

Autoreferat: POLISH VERSION

1. Imię i nazwisko: Carmine Autieri

2. Stopnie naukowe:

- 25 Maja 2012. Doktorat z fizyki na Università degli Studi di Salerno (Włochy) ze stopniem 5/5. Praca doktorska pt. **Interplay of spin-orbital correlations and structural distortions in Ru- and Cr- based perovskite systems** w grupie prof. C. Noce i dr M. Cuoco. W ramach studiów doktorskich pobyt przez 9 miesięcy w Jülich Forschungszentrum (Niemcy) jako gość w grupie prof. E. Pavarini.
- 28 Października 2008. Magister fizyki na Università degli studi di Salerno (Włochy) ze stopniem 5/5 i wyróżnieniem. Praca magisterska pt. **Extended impurity in Sr_2RuO_4** .
- 14 Września 2006. Licencjat z fizyki na Università degli studi di Salerno (Włochy) ze stopniem 5/5 i wyróżnieniem. Praca licencjacka pt. **Bloch theorem: formulation and applications**.

3. Zatrudnienie:

- 1 Czerwca 2018-Obecnie. Doktor/adiunkt z zaawansowanym doświadczeniem badawczym w "International Centre for Interfacing Magnetism and Superconductivity with Topological Matter"(MagTop), ekspert obliczeń *ab-initio*. Magtop to obecnie wydział Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk (IFPAN). Strona internetowa MagTop to <http://www.magtop.ifpan.edu.pl>
- 1 Maja 2016-14 Lutego 2018. Postdoc w Instytucie SPIN-CNR w UOS L'Aquila/Chieti (Włochy) praca w projekcie MAGISTER (Magnetic Information Storage in Antiferromagnet Spintronic Devices) w grupie dr S. Picozzi. Więcej informacji na <http://nabis.fisi.polimi.it/projects/magister/>.
- 1 Maja 2013-30 Kwietnia 2016. Postdoc w Uppsala University (Szwecja) w grupie prof. B. Sanyal oraz prof. O. Eriksson.
- 1 Maja-4 Lipca 2014/1 Lipca-30 Listopada 2015. Gościnnie w Seagate Company w Derry (UK), praca nad symulacjami związanymi z technologiami prostopadłego nagrywania magnetycznego oraz nagrywania wspomaganego ciepłnie.
- 25 Maja 2012-30 Kwietnia 2013. Postdoc w Jülich Forschungszentrum (Niemcy) w grupie prof. E. Pavarini.

4. Omówienie osiągnięcia naukowego będącego cyklem siedmiu artykułów:

- p1. C. Autieri, M. Cuoco and C. Noce:** Structural and electronic properties of Sr_2RuO_4 - $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ heterostructures. Phys. Rev. B **89**, 075102 (2014). Preprint available at <https://arxiv.org/abs/1211.4739> (IF=3.736).
- p2. C. Autieri and B. Sanyal:** Unusual ferromagnetic YMnO_3 phase in YMnO_3 - $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ heterostructures. New J. Phys. **16**, 113031 (2014). (IF=3.558).
- p3. S. Roy, C. Autieri, B. Sanyal and T. Banerjee:** Interface control of electronic transport across the magnetic phase transition in SrRuO_3 / SrTiO_3 heterointerface. Sci. Rep. **5**, Article number: 15747 (2015). Preprint available at <https://arxiv.org/abs/1511.01933> (IF=5.228).
- p4. C. Autieri:** Antiferromagnetic and xy ferro-orbital order in insulating SrRuO_3 thin films with SrO termination. J. Phys. Condens. Matter. **28(42)**:426004 (2016). (IF=2.649).
- p5. D. J. Groenendijk, C. Autieri, J. Girovsky, M. Carmen Martinez-Velarte, N. Manca, G. Mattoni, A. M. R. V. L. Monteiro, N. Gauquelin, J. Verbeeck, A. F. Otte, M. Gabay, S. Picozzi, and A. D. Caviglia:** Spin-orbit semimetal SrIrO_3 in the two-dimensional limit. Phys. Rev. Lett. **119**, 256403 (2017). Preprint available at <https://arxiv.org/abs/1706.08901>. (IF=8.839).
- p6. M. Asa, G. Vinai, J. L. Hart, C. Autieri, C. Rinaldi, P. Torelli, G. Panaccione, M. L. Taheri, S. Picozzi and M. Cantoni:** Interdiffusion-driven synthesis of cubic Chromium (III) oxide on BaTiO_3 . Phys. Rev. Materials **2**, 033401 (2018). (IF=2.926).
- p7. M. Asa, C. Autieri, C. Barone C. Mauro, S. Picozzi, S. Pagano and M. Cantoni:** Disclosing antiferromagnetism in tetragonal Cr_2O_3 by electrical measurements. Phys. Rev. B **100**, 174423 (2019). Preprint available at <https://arxiv.org/abs/1911.02596> (IF=3.736).

Nowe fazy tlenków metali przejściowych

Spis treści

- I. Wstęp
- II. Metody obliczeniowe
- III. Przejścia metal-izolator w ultracienkich warstwach SrMO_3 ($M=\text{Ru}, \text{Ir}$)
- IV. Właściwości strukturalne, elektroniczne i magnetyczne na styku tlenków rutenu opartych na Sr
- V. Przesunięcie pionowe na stykach tlenków
- VI. Zdefektowana faza tetragonalna tlenków chromu
- VII. Ostateczne podsumowanie

I. WSTĘP

Istnieje wiele dowodów, że powierzchnie i styki między różnymi stanami elektronowymi i porządkami kwantowymi są źródłem nowych zjawisk fizycznych¹. Zainteresowanie tym obszarem badawczym wskazuje zarówno na fundamentalną fizykę, jak i na duży potencjał aplikacyjny układów opartych na heterostrukturach z nowymi funkcjami w zależności od ich składników.

Możemy mieć nowe fazy strukturalne, elektroniczne, magnetyczne, ferroelektryczne, nadprzewodzące i topologiczne po jednej ze stron styku lub właściwości, które żyją tylko na styku, np. bariera Schottky'ego lub dwu wymiarowy gaz elektronowy². Co więcej, możemy mieć sprzężenie różnych stopni swobody po dwóch różnych stronach styku³, prowadzących np do efektu magnetoelektrycznego⁴. Możemy mieć różne rodzaje efektu bliskości, gdzie jeden materiał może indukować porządek kwantowy po drugiej stronie styku. Złamanie symetrii inwersji może prowadzić do efektu Rashby, nominalnie nieobecnego w objętościowej próbce materiału. Wreszcie jedną z ważnych cech jest orientacja styku dla materiałów wielowarstwowych. Z tego powodu należy zwrócić uwagę na chemiczne właściwości styku, które mogą sprzyjać dyfuzji atomowej i, w pewnych warunkach, mogą prowadzić do powstania radykalnie różnych związków w odniesieniu do oryginalnych składników. Zmodyfikowane spinowe, orbitalne, ładunkowe i sieciowe stopnie swobody na styku mogą prowadzić do powstania sztucznych materiałów o nowatorskich właściwościach, otwierając także możliwość tworzenia nowych urządzeń.⁵ Prezentujemy przegląd zjawisk kwantowych zachodzących w dolnej granicy łączności (*ang. connectivity*) w tlenkach metali przejściowych (TMO - *transition metal oxide*) z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT - *density functional theory*).

TMO ze strukturą perowskitową to prototypowe systemy, które mogą być wykorzystywane w tworzeniu styków, interesujących ze względu na dużą różnorodność zjawisk fizycznych mających źródło w korelacjach między elektronowych, od izolatora Motta do niekonwencjonalnego nadprzewodnictwa poprzez różnego rodzaju stany spinowo-ładunkowo-orbitalne o złamanej symetrii⁶. Co więcej, ostatnie osiągnięcia w produkcji styków opartych na TMO pokazują, dlaczego stanowią one wyjątkową okazję do badań, w jaki sposób rekonstrukcja spinowa, ładunkowa i orbitalna na styku może determinować nowe kwantowe stany materii⁷⁻¹³. Z ogólnego punktu widzenia zmniejszona wymiarowość i granica niskiej łączności na styku i powierzchni są z pewnością siłą napędową stabilizującą nowe fazy kwantowe, ze względu na zwiększone korelacje elektroniczne w porównaniu do energii kinetycznej. Z drugiej strony, stopień dopasowania TMO tworzących heterostrukturę, charakter elementów przejściowych i sposób w jaki stykają się one na granicy są źródłem złożoności i szerokiej gamy właściwości fizycznych.

W tym kontekście rodzina Ruddlesden-Popper (RP) $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ rutenianów opartych na Sr, gdzie n jest liczbą warstw BO_2 w komórce elementarnej, oferuje odrębną perspektywę projektowania styków TMO wykonanych z homologicznych pierwiastków chemicznych. W przypadku rutenianów opartych na Sr ($A = \text{Sr}$, $B = \text{Ru}$),^{16,17} zauważalne są efekty magnetyczne¹⁸⁻²¹ w funkcji n . W przypadku irydów opartych na Sr ($A = \text{Sr}$, $B = \text{Ir}$), związki wykazują mniejsze odpychanie kulombowskie, ale znacznie silniejsze sprzężenie spin-orbita. Badaliśmy przejście metal-izolator w ultracienkich warstwach ostatnich członków serii RP SrMO_3 ($M = \text{Ru}, \text{Ir}$), szukając podobieństw i różnic między tymi dwoma przypadkami (**p4-p5**).

Następnie, przechodzimy do styków między dwoma różnymi perowskitami. Przeprowadzamy obliczenia dla supersieci $\text{Sr}_2\text{RuO}_4/\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. Pokazujemy, że takie systemy przejawiają znaczące zmiany strukturalne w obrębie supersieci, co prowadzi do modyfikacji struktury elektronowej w pobliżu poziomu Fermiego. W porównaniu z fazami czystych związków Sr_2RuO_4 i $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, stwierdzamy, że pozycje pików w gęstości stanów blisko poziomu Fermiego ulegają przesunięciu. Następnie, stosując podejście maksymalnie zlokalizowanych funkcji Wanniera, określamy efektywne parametry modelu ciasnego wiązania dla pasm rutenu i wykorzystujemy je do omówienia modyfikacji struktury

elektronowej i kolektywnego zachowania supersieci względem faz objętościowych (**p1**). Stosując tę samą strategię, badamy również styk z SrRuO_3 i SrTiO_3 w różnych seriach RP. Opisujemy naszą teoretyczną propozycję anomalnych właściwości kinematycznego współczynnika transmisji w przejściu ferromagnetycznym (**p3**)

Podczas gdy na styku między dwoma TMO opartymi na Sr, było tylko jedno możliwe zakończenie z powodu obecności warstw SrO po obu stronach styku, w heterostrukturze LSMO/YMO musimy również zbadać wiele możliwych zakończeń styku. Podczas gdy z eksperymentalnego punktu widzenia zwykle możliwe jest ustabilizowanie tylko jednego zakończenia, różne zakończenia mogą wytwarzać różne właściwości. Będziemy badać wzajemne oddziaływanie różnych właściwości magnetycznych po dwóch stronach styku LSMO/YMO (**p2**).

Jako ostatni przykład nowych faz na styku, omówimy nową fazę strukturalną Cr_2O_3 na styku między perowskitem BaTiO_3 a chromem. Cr_2O_3 jest jednym z głównych tlenków chromu i jest stosowany jako zielony pigment. Najbardziej stabilną fazą Cr_2O_3 jest faza korundowa (*ang. corundum phase*). Ta tetragonalna faza tlenku chromu (III), choć niestabilna w objętości, może być syntetyzowana w heterostrukturach epitaksjalnych. Pomimo różnicy strukturalnej w stosunku do zwykłej fazy korundowej $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, wykazujemy zarówno eksperymentalnie, jak i teoretycznie, że właściwości elektroniczne obu faz są w dużej mierze równoważne. Teoretyczne badania za pomocą teorii funkcjonału gęstości przewidują antyferromagnetyczny stan podstawowy dla tego związku o niższej temperaturze krytycznej w oparciu o zmniejszoną łączność względem fazy korundowej. Wykazano eksperymentalnie antyferromagnetyzm do 40 K w ultracienkich warstwach tetragonalnego Cr_2O_3 (**p6-p7**).

Praca jest zorganizowana w następujący sposób. W rozdziale II znajdują się ogólne informacje na temat analizy obliczeniowej. Rozdział III jest poświęcony prezentacji wyników dotyczących przejść metal-izolator opisanych w referencjach **p4-p5**. W Rozdziale IV omawiamy wyniki naszych obliczeń dotyczących właściwości strukturalnych supersieci tlenków rutenu na bazie Sr badanych w referencjach **p1 - p3**, podczas gdy w Roz. V proponujemy możliwe wyjaśnienie przesunięcia czysto pionowego opisanego w referencji **p2**. W Roz. VI, referencje **p6 - p7**, opisujemy nową fazę strukturalną na styku tlenkowym. Wreszcie, Roz. VII podsumowuje nasze wyniki.

II. METODY OBLICZENIOWE

Przeprowadziliśmy obliczenia DFT przy użyciu pakietu VASP²², jeśli nie podano inaczej. Rdzeń i elektrony walencyjne poddano obróbce metodą PAW (Projector Augmented Wave)^{23,24} z odcięciem 400 eV lub wyższym dla bazy fal płaskich z powodu obecności atomów tlenu. Ustaliliśmy parametry sieci do wartości eksperymentalnych i przeprowadziliśmy rozluźnienie wewnętrznych stopni swobody, minimalizując różnicę całkowitej energii poniżej 10^{-5} - 10^{-6} eV jak i wymagając aby pozostałe siły były mniejsze niż 5-20 meV/Å w zależności od wielkości i innych właściwości systemu. W przypadku powierzchni zastosowaliśmy 20 Å próżni. Przyjęliśmy PBE lub PBEsol dla funkcji wymiany-korelacji^{25,26}, aby określić nieznane współrzędne wewnętrzne na stykach i powierzchniach. PBEsol jest uogólnionym przybliżeniem gradientu (GGA)²⁵ zoptymalizowanym do relaksacji strukturalnej w objętościowych związkach. Wykazano, że daje doskonałe wyniki dla TMO opartego na Sr. Wpływ U-Hubbarda na miejsca z metalem przejściowym uwzględniono w podejściu GGA + U²⁷, stosując schemat niezmienniczości obrotowej²⁸. Odpychanie kulombowskie i sprzężenie Hunda można zapisać jako:

$$U_{m,m'} = \sum_{k=0}^{2l} b_k(m, m') F^k$$

$$J_{m,m'} = \sum_{k=0}^{2l} c_k(m, m') F^k$$

gdzie l i m są azymutalną i magnetyczną liczbą kwantową, F^k są całkami Slatera, podczas gdy $b_k(m, m')$ i $c_k(m, m')$ są macierzami numerycznymi.²⁹ Oddziaływanie kulombowskie ustalone zostało jako $U=F^0$ a oddziaływanie Hunda jako $J_H=0.116F^2$ dla orbitali typu d . Podejście Lichtensteina jest obrotowo niezmiennicze i uwzględnia wszystkie wyrazy sumy, podczas gdy inne uproszczone podejścia uwzględniają tylko wyraz $k=0$. Zawsze stosujemy podejście Lichtensteina, ponieważ lepiej opisuje dzielenie multipletów i jest prawie równoważne, z obliczeniowego punktu widzenia, do prostszych podejść. Używamy wartości stałej sprzężenia Hunda $J_H=0,15U$, która jest zgodna z wynikami uzyskanymi przy użyciu przybliżenia *random phase approximation*³⁰.

W przypadku metali magnetycznych GGA+U silnie przeszacowuje moment magnetyczny w stosunku do wyników eksperymentalnych, dlatego zastosowaliśmy LDA do magnetycznych tlenków rutenu na bazie Sr. Odpychanie Coulomba w DFT odsuwa stany elektronowe od poziomu Fermiego. W fazach izolatora otwiera to przerwę, natomiast w przypadku metali odpychanie kulombowskie zwiększa szerokość pasma. Zwiększenie szerokości pasma jest niefizyczne. W rzeczywistości dokładniejsze podejście, takie jak LDA + DMFT, powoduje zmniejszenie szerokości pasma po za-

stosowaniu odpychania kulombowskiego. Dlatego odpychanie kulombowskie w DFT powinno być stosowane ostrożnie i nie powinno być zbyt duże dla faz metalicznych.

Rozważmy kilka szczegółów na temat wyznaczania efektywnego Hamiltonianu ciasnego wiązania w bazie funkcji Wanniera. Istnieją różne sposoby uzyskania funkcji Wanniera dla odpowiednich elektronowych stopni swobody. Jednymi z popularniejszych sposobów są ortogonalizowane rzuty określonych atomowych orbitali na funkcje falowe Blocha, zawinięte orbitale typu muffin-tin jak i maksymalnie zlokalizowane funkcje Wanniera (MLWF-Maximally Localized Wannier Functions). Od tej pory, aby wydobyc charakter pasm elektronicznych na poziomie Fermiego, używamy schematu interpolacji Slatera-Kostera³¹ opartego na metodzie MLWF.^{32,33} Takie podejście stosuje się do wyznaczania elementów macierzowych Hamiltonianu w sieci rzeczywistej na podstawie MLWF. Po uzyskaniu z DFT pasm Blocha konstruuje się MLWF przy użyciu kodu WANNIER90.³⁴ Zaczynamy od początkowego rzutowania na pasma Blocha d -atomowych funkcji bazowych należących do sektora t_{2g} lub e_g i wyśrodkowanych w różnych miejscach metalu przejściowego w komórce elementarnej. Otrzymujemy zestaw d -podobny MLWF dla każdego węzła sieci w różnych komórkach elementarnych analizowanych systemów.

Pokrótkie przedstawiamy główne pojęcia dotyczące procedury MLWF. Zaczniemy od zauważenia, że fale Blocha mogą być wyrażone jako suma Blocha atomowych funkcji bazowych lub funkcji Wanniera. Rzeczywiście, mając grupę N stanów Bloch $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$, która jest odizolowana energetycznie od innych pasm w strefie Brillouina (BZ), można zbudować zestaw N zlokalizowanych funkcji Wanniera $|w_{n\mathbf{R}}\rangle$ powiązanych z wektorem sieciowym $\mathbf{R}$ poprzez uogólnienie następującej transformacji:

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \left(\sum_{m=1}^N U_{mn}^{(\mathbf{k})} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \right) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k}$$

gdzie, $U^{(\mathbf{k})}$ jest unitarną macierzą, która miesza funkcje Blocha w danym $\mathbf{k}$ - wektorze w strefie Brillouina, V to objętość komórki elementarnej, podczas gdy m i n to indeksy pasm. Wybór $U^{(\mathbf{k})}$ określa strukturę orbitali Wanniera. W ref.³² autorzy wykazali, że unikalny zestaw funkcji Wanniera można uzyskać, minimalizując całkowity kwadratowy rozkład orbitali Wanniera wyrażony za pomocą wektora $\mathbf{r}$ poprzez następującą relację $\Omega = \sum_{n=1}^N [\langle \mathbf{r}^2 \rangle_n - \langle \mathbf{r} \rangle_n^2]$ z $\langle O \rangle_n = \langle w_{n0} | O | w_{n0} \rangle$. W przypadku splecionych pasm należy wprowadzić inną unitarną macierz, która uwzględnia dodatkowe pasma Blocha w oknie energetycznym w rozważaniach. Taką macierz uzyskuje się również poprzez zminimalizowanie funkcjonu Ω .³³ Po ustaleniu zestawu MLWFs, odpowiednia macierz Hamiltonianu jest wyznaczona przez transformację unitarną z diagonalnej w bazie Blocha.

Aby wyodrębnić niskoenergetyczne właściwości pasm elektronicznych, zastosowaliśmy schemat interpolacji Slatera-Kostera zaimplementowany w Wannier90.³⁴ W szczególności dopasowaliśmy pasma elektroniczne, aby uzyskać parametry przeskoku i oddziaływania spinowo-orbitalnego. Podejście to zastosowano do określenia Hamiltonianu w sieci rzeczywistej w bazie MLWF oraz do znalezienia powierzchni Fermiego z siatką $50 \times 50 \times 50$ punktów k .

Wynikową reprezentację w sieci rzeczywistej Hamiltonianu w bazie MLWF można wyrazić jako

$$\tilde{H} = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{d}} \sum_{n, m} t_{nm}^{\mathbf{d}} \left(\tilde{c}_{n, \mathbf{R}+\mathbf{d}}^\dagger \tilde{c}_{m, \mathbf{R}} + h.c. \right)$$

gdzie $\tilde{c}_{n, \mathbf{R}}$ niszczy elektron na orbitalu n i w stanie Wanniera $|w_{n\mathbf{R}}\rangle$. Potem, tak jak w podejściu ciasnego wiązania, elementy $t_{nm}^{\mathbf{d}}$ w sieci rzeczywistej można uznać za efektywne amplitudy przeskoku pomiędzy MLWF odseparowanymi na odległość $\mathbf{d}$ związanej z wektorem sieci.

Metoda Wanniera jest naprawdę skuteczna dla TMO, ponieważ stany p tlenu są całkowicie zajęte i nie pokrywają się (lub jedynie słabo przekrywają) z orbitalami d metalu przejściowego. Pozwala to wyodrębnić Hamiltonian dla podsektora t_{2g} lub e_g . W innych klasach materiałów, takich jak pniktydki, minimalny model może być bardzo trudny do wyodrębnienia przy użyciu metody Wanniera.^{35,36}

III. PRZEJŚCIA METAL-IZOLATOR W ULTRACIENKICH WARSTWACH SrMO_3 ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Ir}$)

Dzięki stykowi i inżynierii wykorzystującej napięcia mechaniczne możliwe jest zaplanowanie delikatnej równowagi między konkurującymi skalami energii i kontrolowanie stanu podstawowego złożonych tlenków^{37,38}. W granicy dwuwymiarowej (2D) koordynacja jonów składowych na styku jest zmniejszona, zwykle powodując zmniejszenie szerokości pasma W . Przy grubości krytycznej zależnej od względnej wielkości W i odpychania kulombowskiego U , jest możliwe przejście metal-izolator³⁹. Podejście to zastosowano do badania sterowanego wymiarowością przejścia metal-izolator (MIT- metal-insulator transition) w tlenkach metali przejściowych $3d$, takich jak SrVO_3 i LaNiO_3 , gdzie przejście z fazy metalicznej skorelowanej w objętościowym materiale do izolatora Motta lub statycznie uporządkowanego izolatora

występuje w granicy dwóch wymiarów^{37,40–42}. Ostatnie badanie wykazało podobne przejście metal-izolator również w ultracienkich warstwach rutenianów z mieszanym kationem⁴³ oraz w supersieciach rutenianów na bazie Sr⁴⁴.

Rozważamy tlenki 4d i 5d SrMO_3 ($M = \text{Ru}, \text{Ir}$), które są ostatnimi członkami serii RP. W limicie trzech wymiarów SRO jest wędrownym ferromagnetykiem, podczas gdy SIO jest wąskopasmowym półmetalem graniczącym z przejściem Motta ze względu na połączenie silnego sprzężenia spin-orbita (SOC - *spin-orbit coupling*) i korelacji międzyelektronowych. Badamy zależne od grubości właściwości elektroniczne ultracienkiej warstwy SrMO_3 i odkrywamy przejście z półmetalicznego stanu do skorelowanego stanu izolatora dla grubości poniżej 4 komórek elementarnych dla obu związków. Nasze obliczenia DFT odtwarzają grubość krytyczną przejścia i pokazują, że otwarcie przerwy w ultracienkich warstwach wymaga porządku antyferromagnetycznego. Podczas gdy oba przejścia metal-izolator zależą od szerokości pasma, główne różnice między tymi dwoma przypadkami to rola sprzężenia spin-orbita i odpychania kulombowskiego.

A. Przypadek Ru: rola korelacji elektronowych - p4

Kiedy cienkie warstwy SrRuO_3 są epitaksjalnie hodowane na SrTiO_3 , stwierdzono, że warstwy o grubości mniejszej niż 2 komórki elementarne realizują stan izolatora^{45–47}. Tego przejścia metal-izolator nie obserwuje się w żadnym innym związku rutenianów Sr, ale zachowanie izolacyjne zaobserwowano już w serii izoelektronicznych rutenianów Ca. Rzeczywiście, $\text{Ca}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ ma tendencję do zachowywania się jak izolatory antyferromagnetyczne (AFM), w których atomy Ca po prostu modyfikują zniekształcenia strukturalne prowadzące do stanu izolatora Motta w układzie. Związek Ca_2RuO_4 jest izolatorem Motta, który wykazuje uporządkowanie AFM typu *G* oraz przemianę między metalem a niemetalem zachodzącą jednocześnie ze strukturalną zmianą fazy pierwszego rzędu^{48–50}.

Badamy konkurencję między fazą metalicznego ferromagnetyka a fazą antyferromagnetyka w cienkich warstwach SrRuO_3 . Zmniejszona energia kinetyczna i rekonstrukcja powierzchni mogą doprowadzić system do AFM izolatora Hubbarda. Badamy również właściwości porządku orbitalnego na powierzchni i porównujemy z innym uporządkowaniem orbitalnym znalezionym w rutenatach^{51,52}.

Powierzchnia SrRuO_3 została już przeanalizowana przez Mahadevana *i in.*⁵³ gdzie została opisana faza izolatora. Badamy powierzchnię eksperymentalną z zakończeniem SrO ^{54,55} systemów rutenianów strontu, stosując najlepszy funkcjonal korelacji wymiany dla związku SrRuO_3 ⁵⁶ i proponujemy pewne analogie z rutenianami Ca. Dokładnie badamy właściwości strukturalne, magnetyczne i elektroniczne warstw o grubości 4 komórek elementarnych, porównując wyniki w odniesieniu do innych kwazi-dwu-wymiarowych rutenianów. W innym badaniu analizowano kwantowe uwiązanie elektronów w warstwach SrRuO_3 ⁴⁷. Wyjaśnia to słabość rozwiązania ferromagnetycznego (FM), ale nie może wyjaśnić izolującego stanu AFM.⁵⁷

Optymalizację strukturalną przeprowadzono w przybliżeniu LSDA + *U* osobno dla przypadków ferromagnetycznego (FM) i antyferromagnetycznego. Symulujemy fazę FM i fazę AFM typu *G* i obliczamy różnicę energii ΔE na atom Ru

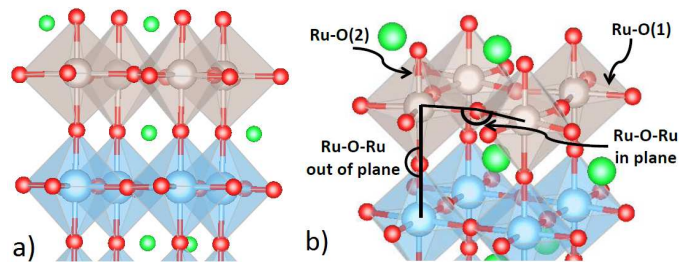
$$\Delta E = E_{AFM} - E_{FM} \quad (1)$$

między tymi dwoma fazami magnetycznymi. W tym rozdziale przedstawiamy właściwości strukturalne i elektronowe objętościowego układu jak i powierzchni. Przed rozważeniem powierzchni analizujemy strukturę elektronową objętościowego SrRuO_3 . Pokazujemy, że jesteśmy w stanie odtworzyć objętościowe właściwości elektronowe w ramach wyżej opisanego schematu obliczeniowego. Po zwiększeniu odpychania kulombowskiego badamy rekonstrukcję powierzchni warstwy o grubości 1 komórki elementarnej w obu fazach magnetycznych. Ponadto porównujemy jedno-komórkową fazę antyferromagnetyczną z objętościowym Ca_2RuO_4 . Zbadaliśmy warstwy SrRuO_3 w funkcji grubości, aby przeanalizować naturę eksperymentalnie obserwowanego przejścia metal-izolator w funkcji liczby warstw.

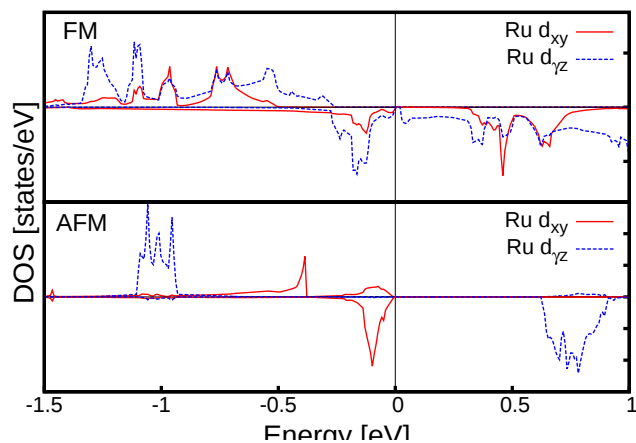
1. Tafla SrRuO_3 o grubości jednej komórki elementarnej

Symulujemy taflę z trzema warstwami SrTiO_3 i jedną warstwą SrRuO_3 . Jeśli nie przeprowadzimy rekonstrukcji powierzchni, rozwiązanie AFM zbiegnie się w fazę metaliczną, która nie jest stanem podstawowym. Dokonując pełnego rozluźnienia pozycji atomowych, znajdujemy silną rekonstrukcję z kurczeniem się warstwy powierzchniowej z powodu nieskoordynowanych atomów powierzchniowych, co stwierdzono również na innych powierzchniach tlenku perowskitu⁵⁸. Co więcej, okazuje się, że atom tlenu zakończenia SrO wychodzi na zewnątrz, jak stwierdzono na powierzchni SrTiO_3 ⁵⁹. Efekty te powodują wyboczenie w warstwie SrO , jak pokazano na rys.1(a). Jest to oczekiwane, biorąc pod uwagę, że wyboczenie warstwy SrO jest bardzo wrażliwe na powierzchnię lub styk⁶⁰. Odległość płaszczyzny tlenu od płaszczyzny strontu na powierzchni wynosi 0,206 Å dla powierzchni AFM i 0,216 Å dla powierzchni FM.

Ta struktura geometryczna warstwy powierzchniowej SrO jest bardzo zbliżona do kwazidwuwymiarowego układu rutenianów Sr i ich heterostruktur⁶⁰. Ponieważ wiązanie Sr-O zmienia się na powierzchni, możemy spodziewać się również modyfikacji kowalencyjności tlenu. Kowalencja odgrywa kluczową rolę, jak wykazano w podobnym związku CaRuO_3 ^{61,62} i wpływa na wartość magnetyzacji.



Rysunek 1: Wyboczenie powierzchni SrO (lewy panel) i definicje wiązań Ru-O i kątów wiązania Ru-O-Ru (prawy panel). Używamy tego samego zapisu kolorów dla atomów użytych na Rys.6.



Rysunek 2: Gęstość stanów d_{xy} (ciągły, czerwony) i d_{yz} (przerywany, niebieski) zrzutowana na warstwę o grubości jednej komórki elementarnej dla FM i AFM SrRuO_3 przy $U=2.7$ eV. Na powierzchni zapełnionym orbitalem jest d_{xy} w mniejszościowym kanale spinowym fazy AFM. Większościowy (mniejszościowy) spin jest reprezentowany w górnej (dolnej) połowie panelu. Gęstość stanów fazy AFM jest podobna do gęstości stanów Ca_2RuO_4 w niskiej temperaturze⁵¹.

Teraz badamy gęstość stanów w pobliżu poziomu Fermiego zrzutowaną na d_{xy} i $d_{yz}=d_{xz}+d_{yz}$ (zobacz Rys. 2). Dwuwymiarowość tej powierzchni o grubości jednej komórki elementarnej wytwarza mniejszą szerokość pasma względem faz objętościowych. Dla fazy ferromagnetycznej stwierdziliśmy typowe, dla $\text{LSDA}+U$ dla SrRuO_3 ⁶³ przy $U=2.0$ eV, zachowanie półmetaliczne z magnetyzacją $2\mu_B$. Natomiast otrzymujemy stan izolatora dla $U=3.4$ eV. Zamiast tego faza AFM jest zawsze izolująca i jest to stan podstawowy dla każdej wartości U . Przy $U=2.7$ eV przerwa w fazie FM jest bardzo mała (około 0,02 eV), podczas gdy w fazie AFM wynosi 0,6 eV. W obu przypadkach region niskoenergetyczny jest zdominowany przez elektrony na orbitalach t_{2g} . W tym układzie elektrony są silnie uwiązane do swojej warstwy^{47,64}, a wpływ elektronów Ti na SrRuO_3 jest znikomy. W fazie FM cały sektor t_{2g} jest wypełniony w większościowym kanale spinowym, a tylko jeden elektron jest obecny w kanale spinowym w dół. W fazie AFM znajdujemy mniejszą szerokość pasma w stosunku do przypadku FM, a mniejsza szerokość pasma zwiększa przerwę pasmową. Pasma d_{xy} na powierzchni jest bardzo wąskie, więc elektrony d_{xy} są bardziej zlokalizowane niż inne elektrony. Niespodziewanie znajdujemy odwrócenie pola krystalicznego względem objętościowego SrRuO_3 ⁵⁷. Zasadniczo, orbital d_{xy} nie przyczynia się do magnetyzacji, podczas gdy dwa pasma d_{yz} są wypełnione w górnym kanale i nie są wypełnione w dolnym kanale. Jest to również nazywane porządkiem xy ferro-orbitalnym i zostało już zaobserwowane w Ca_2RuO_4 (Rys. 2 w referencji⁵¹). Rekonstrukcja strukturalna i wynikająca z niej inwersja pola krystalicznego są fundamentalne dla stabilizacji fazy AFM. Rzeczywiście, supersieć $(\text{SrRuO}_3)_1/(\text{SrTiO}_3)_5$ jest ferromagnetyczna⁶⁴, ponieważ nie ma silnego przegrupowania strukturalnego, ale w przypadku dużych naprężeń supersieć $(\text{SrRuO}_3)_1/(\text{SrTiO}_3)_1$ okazała się antyferromagnetyczna typu G ⁶⁵. W tym przypadku efekt odkształcenia rozciągającego zostaje zastąpiony przez

kurczenie się osi c , ponieważ odkształcenie rozciągające w supersieci i skurczenie na powierzchni mają ten sam wpływ na podstawowy współczynnik c/a .

2. Porównanie pojedynczej warstwy SrRuO_3 i objętościowego związku Ca_2RuO_4

Silne podobieństwo między gęstością stanów pojedynczej warstwy SrRuO_3 a objętościowym Ca_2RuO_4 sugeruje potrzebę zbadania i porównania również innych właściwości obu systemów. W tabeli I podajemy właściwości geometryczne zdefiniowane na Rys. 1 - (b) oraz magnetyzację SrRuO_3 i Ca_2RuO_4 w porównaniu z jednowarstwowym SrRuO_3 . Z powodu złamanej symetrii powierzchnia prezentuje więcej wartości wiązań Ru-O. Po pierwsze, możemy zaobserwować kompresję oktaedronu w pojedynczej warstwie, która sprzyja porządkowi xy ferro-orbitalnemu. Zarówno w przypadku Ca_2RuO_4 , jak i pojedynczej warstwy SrRuO_3 najkrótsze wiązanie to wiązanie Ru-O(2), wiązanie wzdłuż osi c . Zarówno objętościowy związek Ca_2RuO_4 , jak i pojedyncza warstwa SrRuO_3 pokazują wiązania Ru-O(1) równe 2,00Å i Ru-O(2) równe 1,97Å, podczas gdy wiązanie Ru-O w objętościowym SrRuO_3 są równe 1,98Å. Wiązanie między Ru a atomem tlenu na powierzchni wynosi 1,95Å z powodu rekonstrukcji powierzchni. Definiujemy kąt obrotu jako połowę komplementarnego kąta Ru-O-Ru w płaszczyźnie kąta wiązania i podobnie definiujemy kąt pochylenia jako połowę komplementarnego kąta Ru-O-Ru poza płaszczyznę kąta wiązania. Kąt obrotu pojedynczej warstwy SrRuO_3 wynosi 12,6° i bliżej mu do Ca_2RuO_4 względem objętościowego SrRuO_3 . Zamiast tego można przypisać małą wartość kąta pochylenia 1,2° obecności SrTiO_3 , która w objętości ma zerowy kąt pochylenia. Odnotowano również silną rekonstrukcję powierzchni na innych powierzchniach rutenowych, która daje nam duży kąt obrotu wynoszący 12° i niewielkie nachylenie 2,5°⁶⁸. Ze względu na wiele podobieństw z Ca_2RuO_4 interesujące będzie zbadanie, czy również przejście metal-izolator w funkcji temperatury zachodzi w pojedynczej warstwie SrRuO_3 powyżej temperatury pokojowej.

Tablica I: Podajemy właściwości geometryczne oktaedronu dla pojedynczej warstwy w LSDA + U w porównaniu z wynikami eksperymentalnymi dla SrRuO_3 ⁶⁶ i Ca_2RuO_4 ⁶⁷. Rekonstrukcja powierzchni ma znaczący wpływ na taflę jednowarstwową. Jednostką kątów wiązania jest stopień, jednostką długości wiązania jest angstrom, a magnetyzacja jest w magnetonie Bohra.

	SrRuO_3	Single layer	Ca_2RuO_4
długie Ru-O(1)	1.9876	2.0013; 2.0007	2.0182
krótkie Ru-O(1)	1.9809	2.0006; 1.9999	2.0042
Ru-O(2)	1.9835	1.9765; 1.9451	1.9731
Obrót	8.6	12.6	11.9
Przechylenie	8.6	1.2	11.2
Magnetyzacja	1.6	2.0	2.0

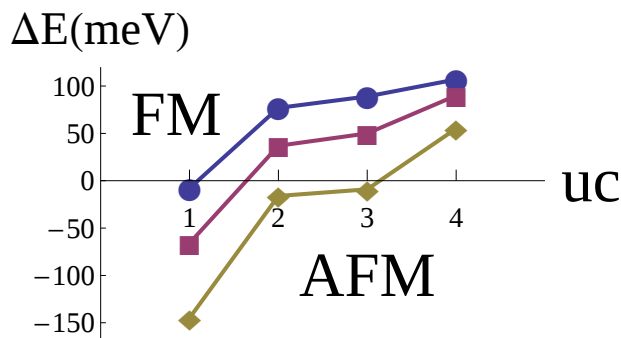
Tablica II: Podajemy właściwości geometryczne układu obliczonego LSDA + U dla eksperymentalnej objętości, teoretycznej objętości, powierzchni z taflą o grubości jednej komórki elementarnej i trzech komórek elementarnych. Pierwsza wartość w ostatniej kolumnie dotyczy warstwy powierzchniowej, środek dotyczy warstwy wewnętrznej, a ostatnia dotyczy warstwy wewnętrznej stykającej się z SrTiO_3 .

	Eksp.	Teoria	1k.e.	3k.e.
$\frac{l-s}{l+s}$ FM	0.0004	0.0004	0.0006	0.0009 / 0.0006 / 0.0005
$\frac{l-s}{l+s}$ AFM	0.0119	0.0097	0.0002	0.0011 / 0.0075 / 0.0092
Obrót FM	10.2	10.5	9.5	9.8 / 10.5 / 9.7
Przechylenie FM	9.9	10.0	4.5	8.7 / 9.3 / 6.2
Obrót AFM	9.7	9.9	12.6	12.6 / 10.2 / 9.6
Przechylenie AFM	12.7	12.7	1.2	8.4 / 11.7 / 6.9

3. Wielowarstwowe taflę

Również w przypadku wielu warstw SrRuO_3 , odnajdujemy strukturalne przegrupowanie na powierzchni z kurczeniem się wzdłuż osi c i zewnętrznego tlenu. Analizujemy szczegółowo przypadek trzech warstw SrRuO_3 . Regiony

SrRuO_3 składają się z warstwy powierzchniowej, warstwy wewnętrznej i warstwy wewnętrznej połączonej z SrTiO_3 . W tabeli II podajemy porównanie właściwości geometrycznych między objętością eksperymentalną, objętością teoretyczną, taflą o grubości 1 komórki elementarnej i o grubości 3 komórek elementarnych. Zniekształcenie Jahn-Tellera tworzy długie (l) i krótkie (s) wiązanie Ru-O w płaszczyźnie ab . Obliczamy wielkość $\frac{l-s}{l+s}$, która wskazuje na siłę efektu Jahn-Tellera. Możemy zauważyć, że we wszystkich przypadkach kąt pochylenia bliżej styku jest zawsze mniejszy niż 7° , ponieważ związek SrTiO_3 woli mieć kąt pochylenia równy zero. W fazie FM efekt Jahn-Tellera rośnie na powierzchni, podczas gdy kąty obrotu i pochylenia zmniejszają się na powierzchni. Sytuacja jest bardziej interesująca w fazie AFM. Efekt Jahn-Tellera na powierzchniach jest zbliżony do fazy FM, ale w objętościowym przypadku i w wewnętrznych warstwach efekt Jahn-Tellera zwiększa się o jeden rząd wielkości. Wynika to ze zmian strukturalnych dla AFM w trójwymiarze. Zawsze mamy dwa równe wiązania i bardzo krótkie wiązanie, ale najkrótsze wiązanie Ru-O nie jest wzdłuż osi c jak w pojedynczej warstwie, ale w płaszczyźnie ab . Ten efekt powoduje również odwrócenie kąta pochylenia i obrotu gdzie kąt nachylenia staje się większy niż kąt obrotu w warstwach objętościowych i wewnętrznych. Dla objętościowego układu nie jesteśmy w stanie odtworzyć kompresji oktaedronu wzdłuż osi c . To zabija porządek ferro-orbitalny xy i hamuje fazę antyferromagnetyczną w objętości. Kąty obrotu na powierzchni są większe niż 12° i są bliżej Ca_2RuO_4 .



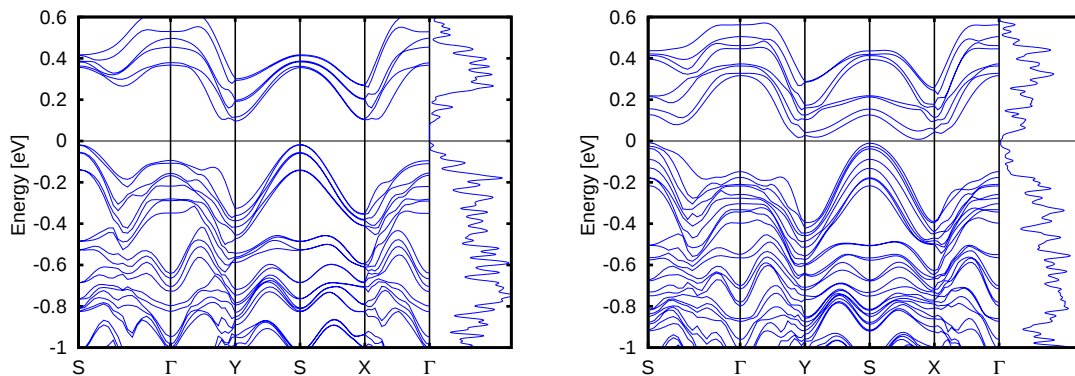
Rysunek 3: Różnice energii na superkomórce między fazą ferromagnetyczną i antyferromagnetyczną w funkcji liczby komórek elementarnych stanowiących grubość dla $U = 2,0$ (koło), $2,7$ (kwadrat) i $3,4$ eV (trójkąt). Narysowane linie są jedynie wskazówką. Widzimy, że pierwsza warstwa ma duży wkład w fazę AFM.

Na Rys. 3 badamy stabilność fazy magnetycznej w funkcji odpychania kulombowskiego i liczby warstw. Liczba warstw jest związana z szerokością pasma. Większa liczba warstw zapewnia szersze pasmo w tym układzie. Faza AFM jest bardzo stabilna na grubości jednej komórki elementarnej i jest to stan podstawowy dla każdej wartości U . Widzimy, że warstwa powierzchniowa ma duży wkład w stabilizację fazy AFM z $\Delta E \approx -150$ meV dla $U=3,4$ eV. Na drugiej komórce elementarnej ΔE skacze do wyższej wartości i ten skok można przypisać utracie porządku orbitalnego. Dla jednej komórki elementarnej mamy porządek ferro-orbitalny xy . Kiedy dodamy więcej warstw SrRuO_3 , porządek orbitalny znika w warstwach wewnętrznych, a system ma tendencję do ferromagnetyzmu. W drugiej i trzeciej komórce elementarnej stan podstawowy zależy od wartości U , ponieważ obie fazy są naprawdę blisko siebie pod względem energii. W czwartej komórce elementarnej faza ferromagnetyczna staje się definitywnie stanem podstawowym dla każdej wartości U zastosowanej w obliczeniach. W przypadku czwartej komórki elementarnej mamy 2 warstwy wewnętrzne niepowiązane z SrTiO_3 . Te warstwy wewnętrzne zdecydowanie wolą być sprzężone ferromagnetycznie, dlatego system z czterema komórkami elementarnymi staje się ferromagnetyczny. Zwiększenie wartości U zwiększa przerwę pasmową i stabilizuje fazę izolatora AFM. Grubość krytyczna zależy od odpychania Coulomba, dla $U = 2,0$ i $2,7$ eV system jest izolatorem tylko dla jednej komórki elementarnej podczas gdy system jest izolatorem do 3 komórek elementarnych dla $U=3,4$ eV.

Ostatecznie przejście metal-izolator pierwszego rzędu, analogiczne do przejścia w Ca_2RuO_4 , powinno mieć temperaturę krytyczną silnie zależną od liczby komórek elementarnych składających się na grubość tafla. Temperatura krytyczna powinna być wyższa dla cieńszych próbek. Ponadto zasugerowano koegzystencję fazy ferromagnetycznej i antyferromagnetycznej⁴⁶ i ta koegzystencja jest zgodna ze scenariuszem teoretycznym opisanym w pracy⁶⁹. Koegzystencja fazy metalicznej i izolującej, podobna do przewidywanej dla powierzchni tlenków rutenatów, została niedawno stwierdzona w Ca_2RuO_4 .⁷⁰

B. Przypadek Ir: rola sprzężenia spin-orbita - p5

SrIrO_3 jest jedynym metalicznym członkiem serii RP irydów strontu $\text{Sr}_n\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$. Na drugim końcu serii kwadruwymiarowy Sr_2IrO_4 ($n=1$) jest izolatorem Motta ze skośnym porządkiem antyferromagnetycznym. Pomimo rozciągniętych orbitali 5d, wąskie, do połowy wypełnione pasma $J_{eff}=1/2$ pojawiają się z powodu silnego oddziaływania spin-orbita ($\approx 0.4/0.5$ eV), i nawet stosunkowo niewielka wartość U wystarcza do wywołania spinowo-orbitalnego stanu podstawowego Motta^{71,72}. W SrIrO_3 efektywne korelacje elektroniczne są mniejsze ze względu na trójwymiarową ośmiościenną sieć współdzielenia narożników⁷³. Jednakże silne sprzężenie spinowo-orbitalne powoduje znaczne zmniejszenie się gęstości stanów na poziomie Fermiego. Wraz z obrotami oktaedrycznymi, które zmniejszają symetrię kryształu, umieszcza to materiał na granicy przejścia Motta i prowadzi do egzotycznego stanu półmetalicznego^{74,75}. Aby zbadać zmiany w strukturze elektronicznej między dwoma końcowymi członami serii RP, poprzednie badania koncentrowały się na różnicowaniu liczby warstw SrIrO_3 w supersieci $[(\text{SrIrO}_3)_m; \text{SrTiO}_3]$ ^{76–80}.



Rysunek 4: Obliczona struktura elektronowa dla 3 komórek elementarnych (lewy panel) i 4 komórek elementarnych (prawy panel) tworzących warstwy SrIrO_3 na tetragonalnym SrTiO_3 z $U = 1,50\text{eV}$. Po prawej: odpowiednio gęstość stanów na superkomórkę w funkcji energii.

Obliczenia DFT przeprowadzono przy użyciu PBEsol dla funkcjonału korelacji wymiany z oddziaływaniem spin-orbita. Uwzględniono efekty Hubbarda U w miejscach Ir i Ti. Aby znaleźć unikalną wartość odpychania kulombowskiego dla stanów Ir 5d, U dostrojono w celu odtworzenia eksperymentalnego zachowania półmetalicznego dla grubości 4 komórek elementarnych. Stosując to podejście, otrzymaliśmy $U = 1,50\text{eV}$, co jest zgodne z typowymi wartościami stosowanymi dla skorelowanych związków Ir⁸¹.

W miarę zmniejszania się grubości warstwy oporność stale rośnie i można wyróżnić dwie różne granice. Dla $t \geq 4$ komórki elementarne warstwy pokazują zachowanie metaliczne (patrz **p5**). Cieńsze warstwy ($t < 4$ komórki elementarnych) wykazują właściwości izolujące. Stąd jest oczywiste, że warstwy SrIrO_3 przechodzą przejście półmetal - izolator pomiędzy grubością 4 a 3 komórki elementarne. Jest to zgodne z pomiarami fotoemisji, które pokazują zanik odcięcia Fermiego poniżej grubości 4 komórek elementarnych i otwarcie przerwy ładunkowej⁸². Dalszy wgląd w anomalne zachowanie w stanie półmetal i strukturę elektronową w pobliżu przejścia metal-izolator uzyskuje się poprzez pomiar lokalnej gęstości stanów w pobliżu energii Fermiego E_F za pomocą pomiarów STS. Charakterystyki przewodności różniczkowej uzyskane w temperaturze 4 K na warstwach o grubości 4, 6 i 10 komórek elementarnych pokazują zachowanie w kształcie litery V z liniową zależnością gęstości stanów zarówno dla stanów zajętych, jak i niezajętych. Dlatego ewolucja gęstości stanów na E_F odzwierciedla zbliżanie się do przejścia metal-izolator, gdzie warstwa o grubości 4 komórek elementarnych jest blisko otwarcia przerwy.

Aby zbadać strukturę elektronową i magnetyczną SrIrO_3 w granicy dwóch wymiarów, wykonujemy obliczenia z pierwszych zasad. Najpierw rozważamy, w jaki sposób ewoluują właściwości objętościowego SrIrO_3 w funkcji U . Dla małego U system przejawia niemagnetyczny stan metaliczny chroniony topologicznie przez symetrię odwrócenia czasu⁸³. Po zwiększeniu U pojawia się pochylony stan metaliczny antyferromagnetyczny typu G (AFM) z wypadkowym momentem magnetycznym w płaszczyźnie⁷⁷. Dalszy wzrost U otwiera przerwę, co prowadzi do stanu izolatora AFM typu G⁸⁴ jak w supersieci $[(\text{SrIrO}_3)_m; \text{SrTiO}_3]$ ⁷⁷. Ponieważ do otwarcia przerwy wymagane są zarówno U , jak i złamanie symetrii odwrócenia w czasie, izolator SrIrO_3 znajduje się w obszarze pośrednim między izolatorem typu Slatera i Motta. Te same wyniki jakościowe uzyskano dla innych związków Ir⁸⁵.

Przy przechodzeniu z objętościowego SrIrO_3 do heterostruktury $\text{SrIrO}_3/\text{SrTiO}_3$ należy uwzględnić naprężenie ściskające, zmniejszenie szerokości pasma i wzrost U . Naprężenie ściskające ($\approx 1\%$) sprzyja metaliczności⁷⁶ z powodu zwiększonej szerokości pasma⁸¹. Pozostałe dwa efekty sprzyjają stanowi izolatora⁸⁶ i są potrzebne do zaobserwowania fazy półmetalicznej lub izolatora w ultracienkich warstwach SrIrO_3 . Zauważmy, że U jest zwykle większe w cienkich

warstwach niż w supersieciach, ponieważ w tych ostatnich oczekuje się, że warstwy SrIrO_3 będą wykazywać relaksację nachylenia ośmiościennego w kierunku wartości objętościowych ustalonych przez nachylenia w warstwach SrTiO_3 ⁸⁷. W naszych obliczeniach skupiliśmy się na zakresie grubości w pobliżu przejścia metal izolator i obliczyliśmy strukturę pasmową dla grubości 3 i 4 komórek elementarnych. Warstwy SrIrO_3 na podłożu SrTiO_3 w geometrii taflí (łącznie z próżnią) dla $U = 1,50\text{eV}$. Wyniki pokazano razem z odpowiednimi gęstościami stanów na Rys. 4(a) i 4 (b). Zmniejszenie szerokości pasma przy przejściu z grubości 4 do 3 komórek elementarnych skutkuje lokalizacją nośników i powoduje przejście ze stanu półmetalicznego do stanu izolatora AFM. Nawet dla pojedynczej warstwy SrIrO_3 na SrTiO_3 okazuje się, że przypadek niemagnetyczny jest metaliczny, a do otwarcia przerwy wymagane jest uporządkowanie AFM⁸². Struktura elektronowa warstwy o grubości 4 komórek elementarnych pokazuje zamknięcie przerwy, zgodnie z STS. W przypadku grubości 3 komórek elementarnych przerwa wynosi 60 meV; dokładna wartość zależy jednak w dużej mierze od wielu efektów, takich jak zniekształcenia oktaedryczne, porządek magnetyczny, odkształcenie, łączność (*connectivity*) i odpychanie kulombowskie. Blisko poziomu Fermiego, gęstość stanów jest zdominowana przez wkłady z orbitali $5d\ t_{2g}$ jak w przypadku SrIrO_3 . Dlatego zmniejszając grubość, zbliżamy się do stanu bliższego $J_{eff}=1/2$ jak w Sr_2IrO_4 .

C. Podsumowanie dla przejść metal-izolator

Podsumowując, określiliśmy właściwości strukturalne, magnetyczne i elektroniczne cienkich warstw SrMO_3 ($M = \text{Ru, Ir}$) hodowanych na podłożu SrTiO_3 o różnej liczbie komórek elementarnych składających się na grubość warstwy. Wykazaliśmy, że SrMO_3 ($M = \text{Ru, Ir}$) można wprowadzić w skorelowany stan izolatora w granicy dwóch wymiarów. W obu przypadkach przejście metal-izolator jest po prostu spowodowane lokalizacją elektronów z powodu zmniejszenia szerokości pasma wraz z pojawieniem się fazy izolatora antyferromagnetycznego typu G . Jednakowoż, odpychanie kulombowskie, oddziaływanie spin-orbita i właściwości strukturalne odgrywają inną rolę w dwóch przypadkach.

W SrRuO_3 pokazaliśmy, że tworzenie powierzchni ogólnie prowadzi do kurczenia się osi c z powodu niedostatecznie skoordynowanych atomów tlenu na powierzchni, tlenu na zewnątrz i w konsekwencji odwrócenia pola krystalicznego w powierzchniowej warstwie. Powierzchnia SrRuO_3 wykazuje wiele podobieństw (kąty obrotu, rzutowana gęstość stanów i uporządkowanie ferro-orbitalne d_{xy}) ze związkami Ca_2RuO_4 . Zamiast tego w SrIrO_3 przejście metal izolator jest wspierane przez oddziaływanie spin-orbita, podczas gdy korelacje elektroniczne są mniejsze niż w SrRuO_3 . Bliskość stanu SrIrO_3 do stanu skorelowanego izolatora jest dodatkowo potwierdzona przez pomiary STS, pokazujące gęstość stanów w kształcie litery V podobnie jak w domieszkowanym izolatorze $J_{eff}=\frac{1}{2}$ Motta Sr_2IrO_4 .

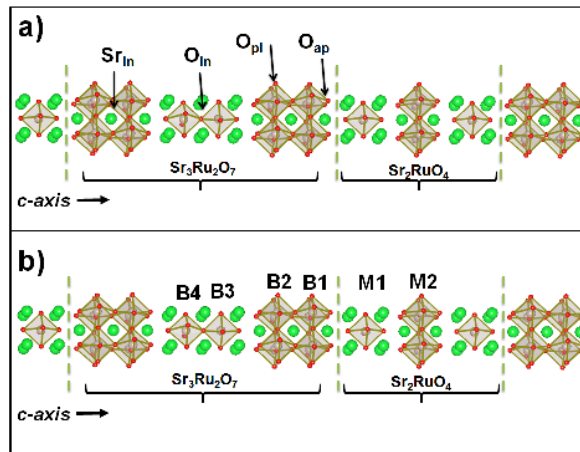
IV. WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE, ELEKTRONOWE I MAGNETYCZNE NA INTERFEJSIE STRONTOWYCH TLENKÓW RUTENU

W poprzedniej części badaliśmy, w jaki sposób powierzchnia zmniejsza szerokość pasm elektronowych i modyfikujemy inne właściwości TMO. W tej części pokazujemy, że również rekonstrukcja strukturalna na granicy faz tlenków metali przejściowych może modyfikować ich właściwości fizyczne z powodu złamania symetrii krystalicznej, wprowadzając przesunięcia atomowe prostopadłe do powierzchni interfejsu i indukując nowe rotacje oktaedrów. Opiszemy tu zmiany, które pojawiają się na interfejsach $\text{Sr}_2\text{RuO}_4/\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ (**p1**) oraz $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ (**p3**). Ponadto prezentujemy konsekwencje tych modyfikacji dla modów zbiorowych i kinetycznego współczynnika transmisji w interfejsie.

A. Przesunięcie VHS na interfejsie $\text{Sr}_2\text{RuO}_4/\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ -p1

Istnieją dwa odkrycia doświadczenia, które wywołały duże zainteresowanie interfejsami tlenków rutenu z rodziny RP. Po pierwsze, obecność punktu eutektycznego w chemicznym diagramie fazowym perowskitów SrRuO pozwala na uzyskanie naturalnych interfejsów w postaci monokrystalicznych mikrometrycznych domen między sąsiadującymi członkami serii. W tym względzie wspominamy, że eutektykę udało się osiągnąć w Sr_2RuO_4 - $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ^{88,89} oraz $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ - $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ ⁹⁰. Badanie zachowań kolektywnych w fazach eutektycznych wskazuje na istotną rolę fizyki interfejsu; ich właściwości nadprzewodzące i magnetyczne okazują się być zupełnie inne w porównaniu z jednorodnymi monokryształami.⁹¹⁻⁹³

Kolejny ważny powód do badania interfejsów z tlenków rutenu na bazie Sr to cienkie warstwy z serii RP od $n=1$ do $n=5$ ^{94,95}, które zostały pomyślnie wyhodowane. Podczas gdy zwykle uzyskuje się stany magnetyczne dla związków z rodziny Sr-RP w formie cienkich warstw, to godne odnotowania jest przygotowanie⁹⁶ nadprzewodzących cienkich warstw Sr_2RuO_4 , gdzie trudność wynika z dużej wrażliwości parowania trypletowego na nieporządek. Tak więc synteza supersieci w oparciu o różne elementy rodziny RP jest w zasadzie zadaniem osiągalnym, zwiększającym zakres badań



Rysunek 5: Etykietowanie atomów w supersieci. O_{pl} to atom tlenu w płaszczyźnie, O_{ap} to tlen apiczny, O_{in} oznacza atom tlenu między płaszczyznami, a Sr_{in} międzypłaszczyznowy atom strontu. Sr_{in} oraz O_{in} są obecne tylko po stronie $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ heterostruktury. Pozostałe atomy strontu są oznaczone jako Sr.

poprzez pełne wykorzystanie różnorodnego charakteru stanów ze złamaną symetrią realizowanych w rodzinie Sr-RP w funkcji n .

Biorąc pod uwagę powyższe motywacje, cel tej podsekcji dotyczy analizy właściwości strukturalnych i elektronicznych supersieci Sr_2RuO_4 - $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. Nacisk kładziemy na struktury supersieci $(\text{Sr}_2\text{RuO}_4)_3$ - $(\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7)_3$ z trzema warstwami obu związków oraz $n=1$ i $n=2$ komórkami elementarnymi w heterostrukturze, odpowiednio. Od tej pory będziemy oznaczać tę strukturę jako oznaczamy jako HET33. Ponieważ układy, które badamy, są paramagnetyczne, wykonujemy spinowo-niespolaryzowane obliczenia z pierwszych zasad korzystając z metod funkcjonału gęstości⁹⁷ przy użyciu pakietu ABINIT.⁹⁸

Najpierw wykonujemy obliczenia zrelaksowanej struktury krystalicznej i widm energetycznych dla faz trójwymiarowych Sr_2RuO_4 i $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, a następnie tą samą procedurę stosujemy dla supersieci. Należy zwrócić uwagę, że standardowe funkcjonały oparte na przybliżeniu lokalnej gęstości mogą mieć tendencję do przeszacowywania objętości dając niedokładny stosunek między osiami c i a .¹⁰¹ Problem ten występuje w analizowanej klasie tlenów rutenu, szczególnie dla fazy trójwymiarowej $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. Tak więc, aby uzyskać dokładniejsze określenie objętości i stałych sieci dla supersieci złożonej z dwóch pierwszych elementów serii RP stosujemy metodę korelacji wymiany Wu i Cohena⁹⁹ zoptymalizowaną pod kątem relaksacji układów trójwymiarowych. W pełni zrelaksowana objętość i pozycje atomowe zostały określone dla konfiguracji trójwymiarowej i supersieci. Dzięki temu możemy szczegółowo badać rolę, jaką odgrywa interfejs określając, w jaki sposób modyfikacje strukturalne wiązań Sr-O i Ru-O wpływają na rozkład elektronowy.

Efektywne parametry modelu ciasnego wiązania dla orbitali $4d$ - t_{2g} na rutenie są następnie otrzymywane metodą maksymalnie zlokalizowanych funkcji Wanniera. Wynik służy do określenia modyfikacji struktury elektronowej supersieci oraz jej związku ze strukturą faz trójwymiarowych. Pozwala to wyodrębnić cechy strukturalne i elektronowe różnych warstw RuO_2 w zależności od charakteru sąsiednich. Na przykład, zmienność pozycji pików w gęstości stanów w pobliżu poziomu Fermiego. Stwierdzamy, że te piki są przesunięte w porównaniu z przypadkiem trójwymiarowym, a balans między renormalizacją szerokości pasma d_{xy} a rozszczepieniem w polu krystalicznym powoduje zmianę położenia osobliwości Van Hove'a (VHS) w supersieci w porównaniu do faz czystych.

1. Własności strukturalne fazy trójwymiarowej i supersieci Sr_2RuO_4 - $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$

Pełna analiza strukturalna była przeprowadzona w pracy **p1**. Skupimy się na przemieszczeniu Δz wzdłuż osi c atomów rutenu względem tlenów w płaszczyźnie ab oraz zmianie kąta wiązania Ru-O-Ru. Wyniki są podane w Tabeli III. Możemy z nich wywnioskować dwa różne trendy dla Δz w Sr_2RuO_4 oraz $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. W rzeczy samej, co się tyczy Δz w Sr_2RuO_4 , widzimy że w wewnętrznym regionie struktury HET33 ta wielkość jest zerowa, czyli nie ma zmiany przemieszczenia atomów Ru wzdłuż osi c w porównaniu do fazy czystej. Jednakowoż, na interfejsie pojawia się małe Δz i atom Ru odsuwa się od interfejsu. Co się tyczy $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, Δz jest skończone już na poziomie fazy trójwymiarowej, ale zwiększa się za sprawą interfejsu.

Odnosnie kątów wiązania Ru-O-Ru, nie ma znaczącej zmiany w wewnętrznych warstwach po stronie Sr_2RuO_4

Tablica III: Kąty wiązań Ru-O-Ru i przemieszczenia atomów Ru w kilku badanych przypadkach. Na interfejsie modyfikacja kąta wiązania Ru-O-Ru w Sr_2RuO_4 jest spowodowana przemieszczeniem Ru wzdłuż osi c , nie ma rotacji oktaedrów. Jednostką Δz jest Å.

	Dośw. ^{108,112}	Teoria 3D	Wewn. warstwy RuO_2 w HET33	Interfejs w HET33
Δz w Sr_2RuO_4	0	0	0	0.007
Δz w $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$	0.017	0.033	0.030	0.037
kąt wiązania Ru-O-Ru w Sr_2RuO_4	180.0°	180.0°	180.0°	179.6°
kąt wiązania Ru-O-Ru w $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$	163.9°	158.1°	157.4°	157.5°

supersieci HET33, chociaż na interfejsie przemieszczenie atomów Ru wzdłuż osi c prowadzi do zmniejszenia kąta wiązania Ru-O-Ru. Sytuacja jest całkowicie różna po stronie $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ heterostruktury. Zaiste, odchylenie od kąta dla fazy czystej jest tu obecne także w regionie wewnętrznym, z amplitudą zależną od wielkości rozważanej supersieci. Jednakowoż, kąt wiązania rośnie względem warstw wewnętrznych w obu przypadkach. Kąt rotacji oktaedrów, który jest równy połowie kąta dopełniającego wiązania Ru-O-Ru, maleje na interfejsie w fazie $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$.

Zmiana położenia atomowych wykazuje tendencję kationów, w obrazie jonowym, do przemieszczania się w kierunku strony Sr_2RuO_4 , podczas gdy aniony przemieszczają się w przeciwnym kierunku, w stronę $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. Zauważamy, że dwa wiązania wzdłuż osi c są silnie zmodyfikowane na interfejsie: zmienia się odległość między rutenem i tlenem apicznym oraz odległość między jonem Sr i tlenem apicznym podczas gdy modyfikacje w płaszczyźnie ab pozostają mniejsze. Na interfejsie między Sr_2RuO_4 i $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ spotykają się dwie różne płaszczyzny SrO. Różne konfiguracje geometryczne płaszczyzn SrO w pobliżu Sr po stronie $n = 2$ oraz w pobliżu O_{ap} po stronie $n = 1$ interfejsu, powodują że pojawia się nowe wiązanie, którego nie ma w fazie trójwymiarowej. Takie wiązanie może prowadzić do rekonstrukcji interfejsu.

2. Supersieć Sr_2RuO_4 - $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$: własności elektronowe

Ustaliliśmy właściwości elektronowe heterostruktury HET33 w celu analizy modyfikacji spektr w porównaniu z fazami trójwymiarowymi, jak również ustalenia związku między zmianami strukturalnymi a dyspersjami elektronowymi. Na podstawie szczegółowej analizy właściwości strukturalnych oczekujemy, że efektywne amplitudy przeskoku i hybrydyzacji dla pasm na poziomie Fermiego są zmienione zarówno ze względu na wielkość jak i charakter. Spodziewana jest również reorganizacja energii stanów $4d$ rutenu ze względu na spłaszczenie lub wydłużenie oktaedrów tlenowych w supersieci.

Należy tu podkreślić, że położenie i natężenie VHS zależy fundamentalnie od dwóch czynników; energii na węźle oraz efektywnych parametrów elektronowych związanych z amplitudami przeskoku Ru-Ru i jest ściśle związane z charakterem dyspersji pasm wokół punktu VHS. W naszym przypadku, osobliwość ta jest położona wewnątrz pasma d_{xy} . Żeby zrozumieć pochodzenie przesunięcia punktu VHS dla Sr_2RuO_4 używamy następującego przybliżonego wzoru na dyspersję pasma d_{xy} :

$$\varepsilon_{xy}(\mathbf{k}) \approx \varepsilon_{xy}^0 + t_{xy,xy}^{100}(\cos k_x + \cos k_y) + 4t_{xy,xy}^{110} \cos k_x \cos k_y,$$

gdzie potencjał chemiczny jest ustalony jako zero. Wziąwszy pod uwagę, że w Sr_2RuO_4 VHS jest w punkcie $(0, \pi)$ lub $(\pi, 0)$ strefy Brillouina, energia VHS ε_{VHS} jest dana wzorem:

$$\varepsilon(0, \pi) = \varepsilon_{VHS} \approx \varepsilon_{xy}^0 + 4|t_{xy,xy}^{110}|,$$

gdzie ε_{xy}^0 zależy od pola krystalicznego a $|t_{xy,xy}^{110}|$ jest odwrotnie proporcjonalne do stałej sieci a oraz wprost proporcjonalne do kosinusa kąta rotacji.³¹ Na przykład, na interfejsie heterostruktury po stronie Sr_2RuO_4 występuje redukcja amplitudy przeskoku względem warstwy wewnętrznej, ale zmiana pola krystalicznego zmierza do zbalansowania tego efektu poprzez zredukowanie różnicy w ε_{VHS} między interfejsem a warstwą wewnętrzną. Możemy oszacować przesunięcie energii VHS porównując parametry supersieci i układu trójwymiarowego. Zatem w przypadku Sr_2RuO_4 redukcja a w heterostrukturze zwiększa $|t_{xy,xy}^{110}|$ i w związku z tym także ε_{VHS} . Jednakowoż, dla układu dwuwarstwowego punkt VHS supersieci jest bliżej poziomu Fermiego niż w układzie trójwymiarowym $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. Ma to związek głównie ze zmianą szerokości pasma d_{xy} oraz rozszczepieniem w polu krystalicznym spowodowanym rotacją i wydłużeniem lub spłaszczeniem oktaedrów.

Spójrzmy na konsekwencje doświadczalne tych wyników. Pierwszy potencjalny związek z doświadczeniem pochodzi z modyfikacji gęstości stanów bliskich poziomowi Fermiego. Otrzymana gęstość stanów dla pasma d_{xy} rutenu na interfejsie

Tablica IV: Efektywne parametry przeskoku wzdłuż kierunku $[lmn]$ oraz potencjał na węźle w eV dla funkcji Wanniera typu t_{2g} dla supersieci $(\text{Sr}_2\text{RuO}_4)_3-(\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7)_3$. Wektor łączący węzły, na których jest przeskoczek, wyrażony jest poprzez trójkę liczb całkowitych $[lmn]$ oraz stałe sieci a i c jako $\mathbf{d} = l\mathbf{a}\mathbf{x} + m\mathbf{a}\mathbf{y} + n\mathbf{c}\mathbf{z}$. Wiązanie w kierunku $00p$ łączy dwa atomy Ru wewnątrz dwuwarstwy po stronie $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ supersieci. B1 i B2 wskazują warstwy RuO_2 wewnątrz dwuwarstwy na interfejsie Sr_2RuO_4 oraz $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. B3 i B4 to wewnętrzne warstwy RuO_2 po stronie $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. M1 i M2 wskazują warstwę interfejsu oraz warstwę wewnętrzną RuO_2 po stronie Sr_2RuO_4 . Rysunek schematyczny struktury i oznaczeń jest pokazany na Rys. 5b.

	Sr ₃ Ru ₂ O ₇										Interfejs		Sr ₂ RuO ₄						
orbital	B4-B3	B3		B3-B2		B2		B2-B1		B1		B1-M1		M1		M1-M2		M2	
[l m n]	[00p]	[000]	[100]	[$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$]		[000]	[100]	[00p]	[000]	[100]	[$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$]		[000]	[100]	[$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$]		[000]	[100]	
xy-xy	-0.015	-0.423	-0.235	0.002/0.001		-0.423	-0.235	-0.016	-0.424	-0.237	0.002		-0.490	-0.380	0.002	-0.491	-0.381		
yz-xy	0	0	±0.001	0.006/0.004/0.003		0	±0.001	0	0	±0.001	0.006/0.005		0	± 0.001	0.006	0	0		
xz-xy	0	0	±0.016	0.006/0.004/0.003		0	±0.016	0	0	±0.020	0.006/0.005		0	0	0.006	0	0		
yz-yz	-0.248	-0.335	-0.008	-0.023/-0.015/-0.011		-0.332	-0.008	-0.244	-0.315	-0.008	-0.021/-0.014		-0.307	-0.039	-0.020	-0.289	-0.039		
yz-xz	0	0	±0.080	-0.025/-0.013/-0.003		0	±0.079	0	0	±0.077	-0.020/-0.009		0	0	-0.015	0	0		
xz-xz	-0.248	-0.335	-0.285	-0.023/-0.015/-0.011		-0.332	-0.285	-0.244	-0.315	-0.277	-0.021/-0.014		-0.307	-0.280	-0.020	-0.289	-0.273		

po stronie Sr_2RuO_4 supersieci okazuje się być większa niż w jednorodnym Sr_2RuO_4 . Stąd, zmniejszenie szerokości pasma d_{xy} w supersieci wskazywałaby na zwiększone korelacje elektronowe na interfejsie. To z kolei może dać tendencję do zwiększenia temperatury przejścia do nadprzewodnictwa, zarówno w ramach mechanizmu Bardeena-Coopera-Schrieffera jak i w przypadku parowania przez korelacje. Co więcej, wzrost gęstości stanów na poziomie Fermiego i zmiana efektywnej szerokości pasma może także prowadzić do niestabilności ferromagnetycznej według mechanizmu Stonera, co oznacza, że supersieć mogłaby wykazywać przejście ferromagnetyczne. Obecnie jedyny reprodukowalny układ eutektyczny, czyli Sr_2RuO_4 - $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$,⁸⁸ może zaoferować możliwość analizowania i porównywania efektów interfejsu między pierwszymi dwoma elementami rodziny RP. Transport elektryczny i pomiary mionowego rezonansu spinowego w tym związku eutektycznym potwierdzają występowanie nadprzewodnictwa z temperaturą krytyczną wyższą niż zaobserwowana w czystym Sr_2RuO_4 , z początkiem około 2.5 K, której pochodzenie można przypisać interfejsowi Sr_2RuO_4 - $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$.⁹¹ Nasze badania zdają się potwierdzać taki scenariusz, chociaż po to, żeby zrozumieć jak nadprzewodnictwo jest modyfikowane na interfejsie potrzebna jest dalsza analiza siły parowania.

Począwszy od wyników analizy metodą funkcjonału gęstości, w celu głębszego zrozumienia różnic we własnościach elektronowych pomiędzy supersiecią a układami trójwymiarowymi Sr_2RuO_4 oraz $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, wyprowadziliśmy efektywny hamiltonian ciasnego wiązania w bazie MLWFs. Istotne parametry przeskoku pomiędzy stanami Wanniera typu t_{2g} dla atomów Ru są podane w Tabeli IV, dla przypadku heterostruktury HET33. Jest to bardziej ogólny przypadek, jako że zawiera nierównoważne wewnętrzne warstwy RuO_2 zarówno dla podukładu Sr_2RuO_4 jak i $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. Począwszy od części $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ heterostruktury zauważamy, że parametry elektronowe są dość jednorodne wewnątrz supersieci co potwierdza małe zmiany w gęstości stanów na interfejsie oraz w wewnętrznych warstwach RuO_2 . W szczególności, mała modyfikacja lokalnego rozszczepienia w polu krystalicznym, rozszczepienia dwuwarstwowego lub szerokości pasma t_{2g} ma tendencję do podążania za zmianami strukturalnymi. Zaiste, jako że oktaedry są spłaszczone w zewnętrznych warstwach RuO_2 na interfejsie (oznaczone jako B1 i B2 na Rys. 5b) względem tych w wewnętrznych warstwach (oznaczonych jako B3 i B4 na Rys. 5b), energia związana ze stanami Wanniera typu d_{yz} jest wypychana w górę podczas gdy dla stanów d_{xy} jest niezmienniona. Zatem, całkowity efekt jest taki, że zredukowane jest rozszczepienie w polu krystalicznym, czyli $\Delta_{cf} = |\varepsilon_{xy}^0 - \varepsilon_{yz}^0|$, na interfejsie względem wewnętrznej części $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ w supersieci. Z drugiej strony, rozszczepienie dwuwarstwowe oraz amplituda przeskoku między stanami t_{2g} dla najbliższych sąsiadów w płaszczyźnie i poza płaszczyzną są praktycznie jednorodne dla całej supersieci z odchyleniami rzędu 2-10 meV. W takim przedziale energii najważniejsza zmiana polega na zwiększeniu amplitudy przeskoku Ru-Ru między stanami γz dla najbliższych sąsiadów kiedy przechodzimy od interfejsu do warstw wewnętrznych. Warto też zauważyć, że amplituda hybrydyzacji między stanami Wanniera xy oraz γz jest większa w warstwach RuO_2 na interfejsie z Sr_2RuO_4 niż w wewnętrznych. Na tym etapie jest także istotne, żeby zanalizować różnice w efektywnym hamiltonianie ciasnego wiązania pomiędzy $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ w supersieci a jednorodnym, trójwymiarowym $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. Patrząc na wyniki strukturalne zauważamy, że ze względu na większy przechył oktaedrów niż w fazie trójwymiarowej, amplituda przeskoku Ru-Ru w płaszczyźnie dla najbliższych sąsiadów pomiędzy stanami xy jest mniejsza w konfiguracji supersieci. Pojawia się także spadek amplitudy przeskoku między stanami γz na rutenie ale to jest spowodowane głównie spłaszczeniem oktaedrów RuO_6 w supersieci. Dystorsja oktaedrów wpływa również na pole krystaliczne i rozszczepienie dwuwarstwowe. Rozszczepienie Δ_{cf} jest ogólnie zmniejszone w supersieci względem fazy trójwymiarowej, nie licząc atomów Ru położonych w zewnętrznych warstwach B1 w interfejsie dwuwarstwowym (cf. Rys. 5b). Amplituda hybrydyzacji między stanami Wanniera xy i γz , będąca istotnym parametrem ustalającym różnicę między strukturami elektronowymi Sr_2RuO_4 i

$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, jest podwojona na interfejsie w supersieci względem jednorodnego $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$.

Rozważmy parametry elektronowe dla jednorodnego Sr_2RuO_4 i supersieci. Zaczynając od rozszczepienia w polu krystalicznym zauważamy, że wydłużenie oktaedrów na interfejsie obniża energię stanów Ru γ_z . Taki stan z kolei prowadzi do zwiększenia amplitudy przeskoku Ru-Ru w płaszczyźnie gdy przesuwamy się od warstw wewnętrznych do interfejsu. Pozostałe parametry modelu ciasnego wiązania respektują ograniczenia wynikające z symetrii tak jak w trójwymiarowej fazie Sr_2RuO_4 . Chociaż obecność reorganizacji strukturalnej na interfejsie Sr_2RuO_4 - $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ prowadzi do spłaszczenia i rotacji oktaedrów, nie ma żadnej innej indukowanej hybrydyzacji między stanami Wanniera typu t_{2g} . Porównanie efektywnego modelu ciasnego wiązania między częścią Sr_2RuO_4 supersieci i jednorodną fazą Sr_2RuO_4 pokazuje, że wewnątrz-płaszczyznowy przeskoc między stanami xy na rutenie jest nieco zredukowany w supersieci i to samo dzieje się z dla stanów γ_z . Stąd, poza renormalizacją szerokości pasma t_{2g} i modyfikacją rozczepienia w polu krystalicznym, struktura elektronowa w Sr_2RuO_4 zachowuje swoje jakościowe cechy, takie jak nesting i obecność punktów VHS. Możemy też zauważyć, że zmiany w amplitudzie przeskoku $t_{xy,xy}^{100}$ dla stanów xy dla najbliższych sąsiadów mogą być zrozumiane poprzez kąt wiązania Ru-O-Ru. Jako żywo, kąt wiązania Ru-O-Ru na interfejsie maleje dla Sr_2RuO_4 , w porównaniu do wewnętrznych warstw (cf. Tabela III). Na koniec, zauważamy, że złamana symetria lustrzana na interfejsie Sr_2RuO_4 indukuję hybrydyzację między orbitalami d_{xy} i d_{yz} w kierunku [100], jak można wywnioskować z Tabeli IV. Warto nadmienić, że ta modyfikacja struktury elektronowej w obecności sprzężenia spin-orbita okazała się grać istotną rolę w parowaniu trypletowym w pobliżu powierzchni lub interfejsu Sr_2RuO_4 .¹¹⁵

B. Kontrola interfejsu przy przejściu przez magnetyczną przemianę fazową w warstwie $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ -p3

Poprzez pomiar transportu w nanoskali można badać złożone korelacje w interfejsie między SrRuO_3 na półprzewodniku Nb: SrTiO_3 (Nb:STO). Zasadniczo technika ta pozwala nam badać dowolny układ, którego właściwości elektronowe są podatne na przemiany fazowe zależne od temperatury, jednocześnie umożliwiając badanie jego jednorodności na takich głęboko leżących interfejsach z półprzewodnikiem w nanoskali. Jest to ważne podejście w przypadku układów takich jak złożone tlenki, w których niewielkie zmiany właściwości geometrycznych wraz z grubością lub temperaturą mogą powodować duże zmiany właściwości elektrycznych i magnetycznych. Przeprowadziliśmy systematyczne badania doświadczalne, aby zrozumieć wpływ grubości i temperatury na transport elektronowy cienkich warstw SrRuO_3 z Nb:STO i obserwować wzrost wielkości rzędu transmisji w tym układzie, przechodząc przez ferromagnetyczne przejście fazowe. Zaskakujące jest jednak to, że wzrost ten wynika większej transmisji na interfejsie między SrRuO_3 a Nb: SrTiO_3 , a nie w samym SrRuO_3 , i przejawia się jako dwie różne długości transportu w temperaturze pokojowej i poniżej $T_C=160\text{ K}$ ¹²⁶. Łączymy te odkrycia z obliczeniami teorii funkcjonału gęstości, aby ilościowo zrozumieć wpływ rekonstrukcji interfejsu, zniekształceń oktaedrycznych i rozszczepienia wymiany, na strukturę pasmową cienkich warstw SrRuO_3 i na transport elektronowy.

1. Zależna od grubości i temperatury transmisja BEEM

Wyhodowano wysokiej jakości warstwy SrRuO_3 o różnej grubości $d_{\text{SrRuO}_3} = 6, 8, 9$ i 10 jednostek komórek elementarnych (u.c.) na podłożach Nb:STO. Pomiar transportu w nanoskali został wykonany metodą balistycznej mikroskopii emisyjnej elektronów (BEEM), która wykorzystuje skaningowy mikroskop tunelowy (STM) do wtryskiwania gorących elektronów o energii wyższej niż energia Fermiego (E_F). Kontakt elektryczny między tipem STM a SrRuO_3 mierzy prąd tunelowy. Gorące elektrony przemieszczają się przez metalową podstawę, aby dotrzeć do interfejsu metal-półprzewodnik (M-S); jeśli ich energia jest wystarczająca do pokonania bariery Schottky'ego, mogą wnikać w pasma przewodnictwa półprzewodnika.¹²³ Gdy rozprzestrzeniają się przez cienkie warstwy SrRuO_3 , ulegają rozproszeniu, co wpływa na zmierzony prąd.

Chmura gorących elektronów podlega elastycznemu i nieelastycznemu rozpraszaniu podczas transmisji przez metalową podstawę SrRuO_3 . W tym procesie rozkład pędu na interfejsie M-S jest poszerzony w porównaniu z interfejsem wtrysku, przyczyniając się do zmniejszenia prądu BEEM (I_B)¹²⁷. Efekty te stają się bardziej wyraźne wraz ze wzrostem grubości podstawy. Znormalizowana transmisja BEEM ma charakter wykładniczy opisany przez¹²⁸:

$$\frac{I_B}{I_T} = C \times \exp \left[-\frac{d_{\text{SrRuO}_3}}{\lambda_{\text{SrRuO}_3}(E)} \right] \quad (2)$$

gdzie $\lambda_{\text{SrRuO}_3}(E)$ jest zależną od energii długością absorpcji gorącego elektronu, I_B to zebrany prąd BEEM, I_T to wstrzyknięty prąd tunelowy, a C jest współczynnikiem transmisji kinematycznej związanym z transportem elektronów przez interfejs MS. Transmisja dla wszystkich grubości warstw jest niska do pewnego napięcia polaryzacji, powyżej

którego transmisja gwałtownie wzrasta. Ta charakterystyczna wartość napięcia odpowiada lokalnej wysokości bariery Schottky'ego (SBH) na interfejsie M-S. Wartość SBH w przypadku paramagnetycznym wynosi 1.13 ± 0.03 eV¹²⁹. Pasuje ona dobrze do naszych wcześniej otrzymanych wartości dla takiego interfejsu¹³⁰. Wraz ze wzrostem grubości warstw SrRuO₃, lokalna SBH otrzymana z pomiarów na warstwach o różnych grubościach okazuje się być taka sama.

Transport elektronowy przez ferromagnetyczne przejście fazowe w cienkich warstwach SrRuO₃ badano na jego interfejsie z Nb:STO, na tym samym zestawie urządzeń, wykonując podobne pomiary BEEM w temperaturze 120 K. Podobnie do naszych wcześniejszych obserwacji, transmisja BEEM stopniowo maleje wraz ze wzrostem grubości warstw. Stwierdzamy, że transmisja gorących elektronów wzrasta o rząd wielkości w porównaniu z odpowiadającymi im wartościami przy 300 K. Wartość SBH otrzymana przy 120 K, w tych interfejsach, wynosi 1.14 eV, czyli tyle samo, co w fazie paramagnetycznej. Można zatem bezpiecznie wykluczyć pochodzenie zwiększone transmisji BEEM w SrRuO₃ przy 120 K, ze względu na różnice w SBH przy przekraczaniu magnetycznego przejścia fazowego.

2. Wpływ interfejsu i grubości warstw na transport elektronowy.

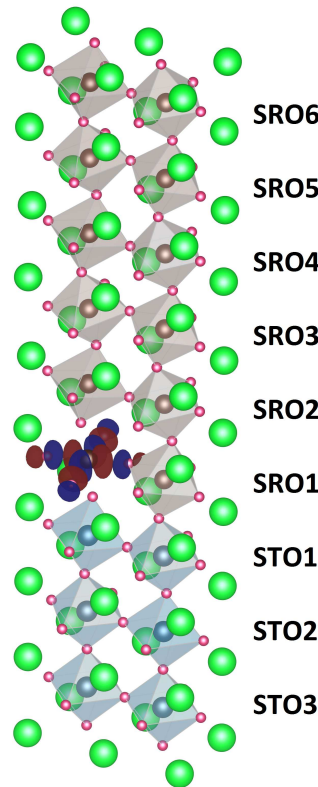
Wykładnicze dopasowanie zależności energii transmisji BEEM dla różnych grubości warstw SrRuO₃ pozwala nam otrzymać (zależną od energii) skalę długości transportu znaną jako długość absorpcji (Równanie 2). Powyżej E_F transmisja gorących elektronów w warstwach SrRuO₃ jest głównie regulowana przez nieelastyczne rozpraszanie, wynikające z dostępności zwiększonej przestrzeni fazowej dla gorących elektronów do rozpadu^{131,132}. Otrzymana długość absorpcji nośników odzwierciedla połączone skutki rozproszenia nieelastycznego, elastycznego i quasi-elastycznego. Ekstrapolacja danych dla zerowej grubości SrRuO₃ pokazuje transmisję wyższą o dwa rzędy wielkości na interfejsie dla ferromagnetycznego SrRuO₃. Tak zwiększone transmisji interfejsu nie zaobserwowano wcześniej w innych układach metalicznych za pomocą BEEM. Wykładnicze dopasowanie przy użyciu równania 2, daje długość absorpcji 1.6 u.c. w fazie paramagnetycznej i 0.88 u.c. w fazie ferromagnetycznej. Stwierdzamy, że długość absorpcji nieznacznie maleje wraz ze wzrostem energii, co jest zgodne ze wzrostem gęstości stanów (DOS) przy wyższych energiach. Zaskakujące jest to, że pomimo zwiększonej transmisji w fazie ferromagnetycznej, długość absorpcji w SrRuO₃ jest krótsza, dla wszystkich energii w temperaturze 120 K, niż w temperaturze pokojowej (RT). Tę pozorną zagadkę można wyjaśnić naszymi obliczeniami *ab-initio*, biorąc pod uwagę cechy geometryczne i struktury elektronowej na styku SrRuO₃ i SrTiO₃ wraz z quasi-cząstkową renormalizacją długości absorpcji.

3. Rozważania *ab-initio* interfejsów SrRuO₃/SrTiO₃(001)

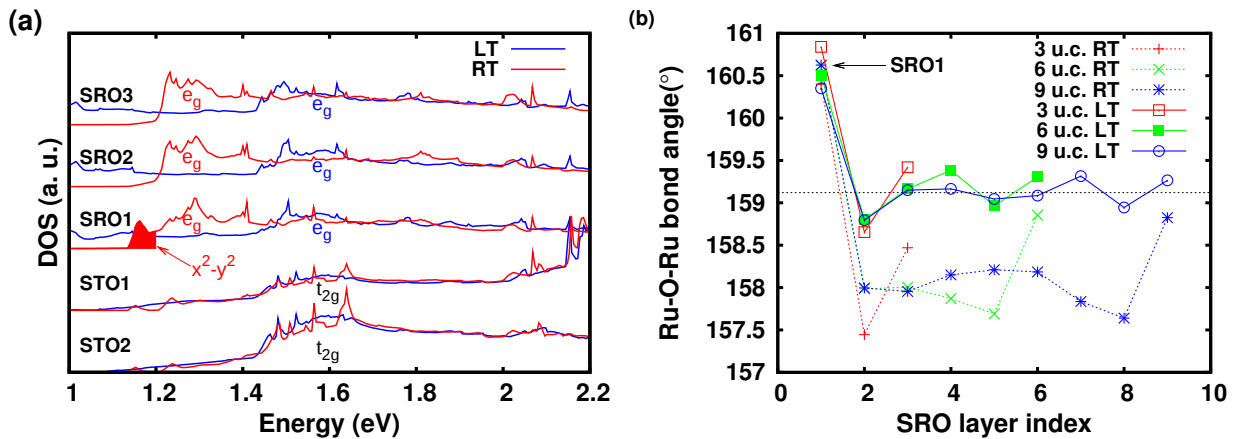
Przeprowadziliśmy obliczenia *ab-initio* metodą funkcjonału gęstości ze szczególnym naciskiem na skorelowanie właściwości strukturalnych i elektronicznych na interfejsie z transmisją BEEM, aby zrozumieć źródło zmiany długości tłumienia przy 120 K i RT. Aby symulować cienkie warstwy SrRuO₃ wyhodowane na podłożach z SrTiO₃(001), ustalamy parametr sieci a do wartości doświadczalnej substratu SrTiO₃. Rozważamy 3, 6 i 9 komórek elementarnych SrRuO₃ w niskotemperaturowych fazach ferromagnetycznych i paramagnetycznych w temperaturze pokojowej. Ponieważ trudno jest zasymulować fazę paramagnetyczną z nieuporządkowanymi momentami lokalnymi w naszej technice obliczeniowej, badamy fazę niemagnetyczną jako fazę RT i ferromagnetyczną w 0 K jako fazę LT (niskotemperaturową). Na Rys. 6 pokazujemy superkomórkę z 6 warstwami SrRuO₃ na 3 warstwach SrTiO₃. W poniższych dyskusjach będziemy postępować zgodnie z notacją pokazaną na Ryc. 6, gdzie oznaczamy STOL (lub SROL) z $L = 1, 2, \dots$ L -tą warstwę of interfejsu SrTiO₃/SrRuO₃.

4. Zmiana właściwości elektronowych i strukturalnych interfejsu w LT i RT

Aby zrozumieć obserwowane doświadczalnie zwiększenie transmisji interfejsu w temperaturze 120 K i RT, obliczamy struktury elektronowe i geometryczne interfejsów SrRuO₃/SrTiO₃. Patrząc na właściwości geometryczne i magnetyczne, możemy podzielić cienkie warstwy SrRuO₃ na trzy regiony wzdłuż osi c : powierzchnię, warstwę wewnętrzną i region styku. Otrzymane gęstości stanów SrRuO₃ wraz z SrTiO₃ pokazano na Rys. 7-(a) dla 9 u.c. SrRuO₃ w fazie ferromagnetycznej LT i fazach niemagnetycznych RT. Zaobserwowano, że pomiędzy 1 eV a 2.2 eV, DOS w SrRuO₃ jest zdominowana przez elektrony e_g , podczas gdy w SrTiO₃, elektrony t_{2g} dominują z większą DOS między 1.2 a 1.4 eV w fazie niemagnetycznej.



Rysunek 6: Widok układu z boku i obliczona długość absorpcji. (a) Widok z 3 warstwami SrTiO_3 i 6 warstwami SrRuO_3 . Atomy Sr, O, Ru i Ti są pokazane odpowiednio jako zielone, fuksja, szare i niebieskie kule. W warstwie SRO1 pokazujemy funkcję Wanniera odpowiadającą orbitalowi x^2-y^2 , gdzie kontury czerwony i niebieski dotyczą powierzchni o identycznych wartościach absolutnych funkcji, ale o przeciwnych znakach.



Rysunek 7: Niedopasowanie elektronowe i strukturalne na interfejsie. (a) DOS zrzutowana na warstwę (spin w górę + spin w dół) bliżej interfejsu od STO2 do SRO3 dla 9 komórek elementarnych (u.c.). Faza LT (RT) jest pokazana na niebiesko (czerwono). Zacieniowany DOS poniżej 1.2 eV w warstwie RT SRO1 ma charakter $x^2 - y^2$. Zakres energii wynosi od 1.0 eV do 2.2 eV. (b) Kąt wiązania Ru-O-Ru w płaszczyźnie ab w zależności od indeksu warstwy dla faz LT (linie ciągłe) i RT (linie przerywane). Czerwona, zielona i niebieska linia reprezentują odpowiednio przypadki 3 u.c., 6 u.c. i 9 u.c.. Czarna przerywana linia to wynik dla fazy trójwymiarowej LT, obliczonej w dla tej samej objętości. Wielkości dla warstwy SRO1 są oznaczone strzałką.

Rozszczepienie wymiany stanów e_g daje mniejszą DOS przy LT między 1.2 a 1.4 eV. Podczas gdy obserwujemy różnice między fazami LT i RT we wszystkich warstwach SRO, warstwa SRO1 na interfejsie wymaga dodatkowej uwagi. Wyraźną cechę symetrii $d_{x^2-y^2}$ (zaznaczoną zacienionym obszarem) obserwuje się dla fazy RT w warstwie

SRO1 wraz z renormalizacją gęstości stanów e_g między 1.2 a 1.3 eV. Otrzymane parametry przeskoku, na przykład dla 6 u.c. w RT to 580 meV między orbitalami $x^2 - y^2$ (odpowiednia funkcja Wanniera pokazana na Rys. 7) w warstwie SRO1 i 540-543 meV dla innych warstw. Niewątpliwie też, niedopasowanie przeskoku między interfejsem (575 meV) a warstwami wewnętrznymi (554-561 meV) jest zmniejszone w LT. Dlatego możemy wyraźnie stwierdzić, że niedopasowanie między interfejsem a warstwami wewnętrznymi jest większe w RT. Ponadto, z obliczeń wynika również, że niedopasowanie stanów elektronowych na interfejsie między SrRuO_3 i SrTiO_3 jest większe w RT niż w LT. Takie efekty związane z elastycznym rozproszeniem prowadzą do zmniejszenia transmisji BEEM w RT. Wszystkie te różnice w strukturze elektronowej dwóch faz silnie sugerują znaczenie kinematycznego współczynnika transmisji C w równaniu (2), który wpływa na transmisję BEEM w fazach LT i RT.

Różnica w charakterystyce interfejsu dla faz LT i RT jest dość widoczna również we właściwościach strukturalnych, co pokazano na Rys. 7-(b). W przypadku układu o rozsądnej grubości (w naszym przypadku 9 u.c.) można ilościowo zidentyfikować powierzchnię, warstwy wewnętrzne i obszary styku poprzez wartość kąta wiązania Ru-O-Ru w płaszczyźnie ab wzdłuż osi c , jak pokazano na Rys. 7-(b). Dla przypadku 9 u.c. istnieje duży obszar warstw wewnętrznych (właściwości podobne do fazy trójwymiarowej), podczas gdy ten obszar nie jest wyraźnie obserwowany dla 3 u.c.. Ze względu na rekonstrukcję interfejsu warstwa interfejsu SRO1 charakteryzuje się kątem wiązania Ru-O-Ru w płaszczyźnie o wartości między wartościami dla faz trójwymiarowych SrRuO_3 i SrTiO_3 . Właściwości warstw wewnętrznych są bliższe fazom trójwymiarowym. Na powierzchni zawsze uzyskujemy kąt wiązania większy niż w objętości. Oprócz ogólnych różnic między kątami wiązania dla różnych obszarów układu, można poczynić też ważną obserwację dotyczącą kątów wiązania dla faz LT i RT.

Wyraźnie widać, że różnica kąta wiązania między SRO1 i innymi warstwami SRO jest większa dla fazy RT w porównaniu z fazą LT. Na przykład dla 6 u.c., różnica w kącie wiązania między SRO1 i SRO5 wynosi 1.5° dla fazy LT, podczas gdy dla fazy RT wynosi 3.0° (Rys. 7-(b)). Wpływa to na przeskok elektronów (jak wynika z obliczonych parametrów przeskoku wspomnianych powyżej), a zatem na właściwości transportowe na interfejsach i kinematyczny współczynnik transmisji. Dlatego możemy stwierdzić, że różnice w geometrii i strukturach elektronowych między SRO1 i innymi warstwami SRO są mniej dramatyczne w fazie LT w porównaniu z fazą RT, co może prowadzić do zwiększonej transmisji gorących elektronów przez interfejs w LT. Większe niedopasowanie w RT między interfejsem a warstwami wewnętrznymi powoduje, że kinematyczny współczynnik transmisji (współczynnik C w równaniu (2)) będzie mniejszy dla fazy RT. Taki znaczący wpływ zmian geometrycznych i strukturalnych na granicy faz, prowadzący do silnych charakterystyk transportowych w magnetycznym przejściu fazowym, jest niezwykle odkryciem, którego nie zaobserwowano wcześniej w żadnej heterostrukturze tlenkowej.

C. Podsumowanie dla interfejsów rutenowych

Ustaliliśmy, w jaki sposób interfejs zmienia właściwości strukturalne i elektronowe dla różnego typu supersieci rutenowych. W Sr_2RuO_4 - $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, przesunięcie atomów i rotacje oktaedów zmieniają pozycję VHS wpływającą na DOS i właściwości modów kolektywnych, podczas gdy w SrRuO_3 / SrTiO_3 wzajemne oddziaływanie między dystorsjami oktaedrycznymi, szerokością pasma i magnetyzmem wytwarza różne współczynniki transmisji kinematycznej w interfejsie.

Bardziej szczegółowo, wykazaliśmy, że ze względu na różną symetrię i rozmiar elementów $n=1$ and $n=2$, przeorganizowanie pozycji atomowej ma miejsce zarówno w warstwach RuO_2 , jak i SrO . Oktaedry RuO_6 w interfejsie Sr_2RuO_4 - $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ stają się wydłużone po stronie Sr_2RuO_4 i spłaszczone wzdłuż osi c po stronie $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, w porównaniu do wewnętrznych warstw.

Kolejną interesującą cechą jest obserwacja zmiany niewspółosiowości atomów Sr w stosunku do atomów O w blokach SrO w interfejsie Sr_2RuO_4 - $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. Wpływa to na kąt wiązania Ru-O-Ru co skutkuje mniej wyraźnym obrotem oktaedów $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ i przesunięciem atomu Ru w stosunku do płaszczyzny tlenu po stronie Sr_2RuO_4 . Jeśli chodzi o strukturę elektronową, dowiadujemy się, że parametry elektronowe supersieci są dość jednolite i wykazują niewielkie różnice między interfejsem i wewnętrznymi pasmami Ru. Ponadto dozwolone symetrią przeskoki elektronowe w supersieci są analogiczne do tych w fazach jednorodnych Sr_2RuO_4 i $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, przy czym główną różnicą jest wartość amplitudy.

Przebadaliśmy transmisję BEEM przez cienkie warstwy SrRuO_3 o różnych grubościach, zetknięte z SrTiO_3 , w obecności magnetycznego przejścia fazowego. Wzrostowi transmisji BEEM przy 120 K w porównaniu do RT towarzyszy zaskakujące odwrócenie długości absorpcji. Nasze obliczenia z pierwszych zasad wskazują na silną rekonstrukcję geometryczną na interfejsach, przejawiającą się w zmianie kąta wiązania Ru-O-Ru, wraz z wyraźnymi zmianami w strukturach elektronowych orbitali d rutenu, które są silnie zależne od faz magnetycznych. W związku z tym uświadomiono sobie znaczenie współczynnika transmisji dla wyjaśnienia doświadczalnie obserwowanych transmisji BEEM. Co

więcej, uwzględnienie zależnej od temperatury wagi kwazicząstek do obliczenia długości absorpcji prawidłowo opisuje pomiar w temperaturze 120 K i temperaturze pokojowej.

V. PRZESUNIĘCIE PIONOWE HISTEREZY NA MIĘDZYWIERZCHNIACH TLENKÓW

Polaryzacja wymienna jest jednym z wielu zjawisk wynikających ze sprzężenia między dwoma różnymi stanami magnetycznymi,¹³³ zwykle między fazą antyferromagnetyczną i ferromagnetyczną. W heterostrukturach z perowskitów oddziaływania magnetyczne są szczególnie fascynujące, ponieważ mogą prowadzić do ferromagnetyzmu międzywierzchni dwóch antyferromagnetyków lub między antyferromagnetykiem a paramagnetykiem.¹³⁴ Konkurujące oddziaływania magnetyczne, które powodują efekty bliskości, takie jak wymiana polaryzacyjna, znalazły zastosowanie technologiczne w czujnikach magnetorezystywnych, jednak jego mikroskopijne pochodzenie często budzi dyskusje, szczególnie w odniesieniu do konfiguracji wiązań na międzywierzchni.

Romboedryczny YMnO_3 jest ferroelektrycznym antyferromagnetykiem z $T_{\text{FE}} = 30 \text{ K}$ i $T_{\text{N}} = 42 \text{ K}$. Właściwości ferroelektryczne cienkich warstw YMnO_3 wskazują na występowanie współistnienia cykloidalnych i antyferromagnetycznych uporządkowań typu E^{135} lub współmiernego uporządkowania antyferromagnetycznego typu E^{135} w niskich temperaturach. Romboedryczny YMnO_3 jest również energetycznie zbliżony do antyferromagnetycznego uporządkowania typu A .¹³⁷ Ponieważ właściwości magnetyczne YMnO_3 wynikają z współzawodnictwa różnych uporządkowań magnetycznych, kuszące jest spekulowanie, że międzywierzchnie mogłyby modyfikować to uporządkowanie, a także właściwości elektronowe i strukturalne.

Heterostruktury magnetyczne wykazujące poziome przesunięcie pętli histerezy wzdłuż osi pola były powszechnie obserwowane dla układów dwuwarstwowych^{117, 138}. Z kolei niezbyt często obserwowanym efektem sprzężenia wymiany na międzywierzchni AFM / FM jest przesunięcie wzdłuż osi namagnesowania tj. przesunięcie pionowe.¹³⁹ Badania magnetyczne struktur warstwowych FeF_2/Co i CoO/Fe ^{140,141} metodami rentgenowskim, które pozwalają na określenie roli poszczególnych pierwiastków, potwierdziły istnienie tego przesunięcia i ujawniły jego związek z konkretnymi nieskompensowanymi momentami magnetycznymi w antyferromagnetyku. Przesunięcie pionowe jest nieodwracalnym namagnesowaniem warstwy nieferromagnetycznej¹⁴². Powstało więc pytanie o jego korelacji z polem polaryzacji wymiennej, ale nie można było przekonująco doświadczać na nie odpowiedzieć ze względu na wyjątkowo małe wielkości przesunięcia pionowego. Badanie międzywierzchni heteroepitaksjalnych z YMnO_3 i słabego anizotropowego ferromagnetyka $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) wykazało niezwykle duże przesunięcie pionowe. Wykazano również, że to przesunięcie w pionie było skorelowane z przesunięciem w poziomie^{143,144}: większemu przesunięciu w poziomie odpowiadało mniejsze przesunięcie w pionie lub odwrotnie, jak w innych układach¹⁴⁵. W nanocząstkach Fe o strukturze rdzeń/powłoka duże wartości polaryzacji wymiennej i przesunięcia pionowego przypisano zamrożonym momentom nanocząstek w powłoce w fazie przypominającej szkło spinowe.¹⁴⁶ Jednak przesunięcie w poziomie w YMnO_3

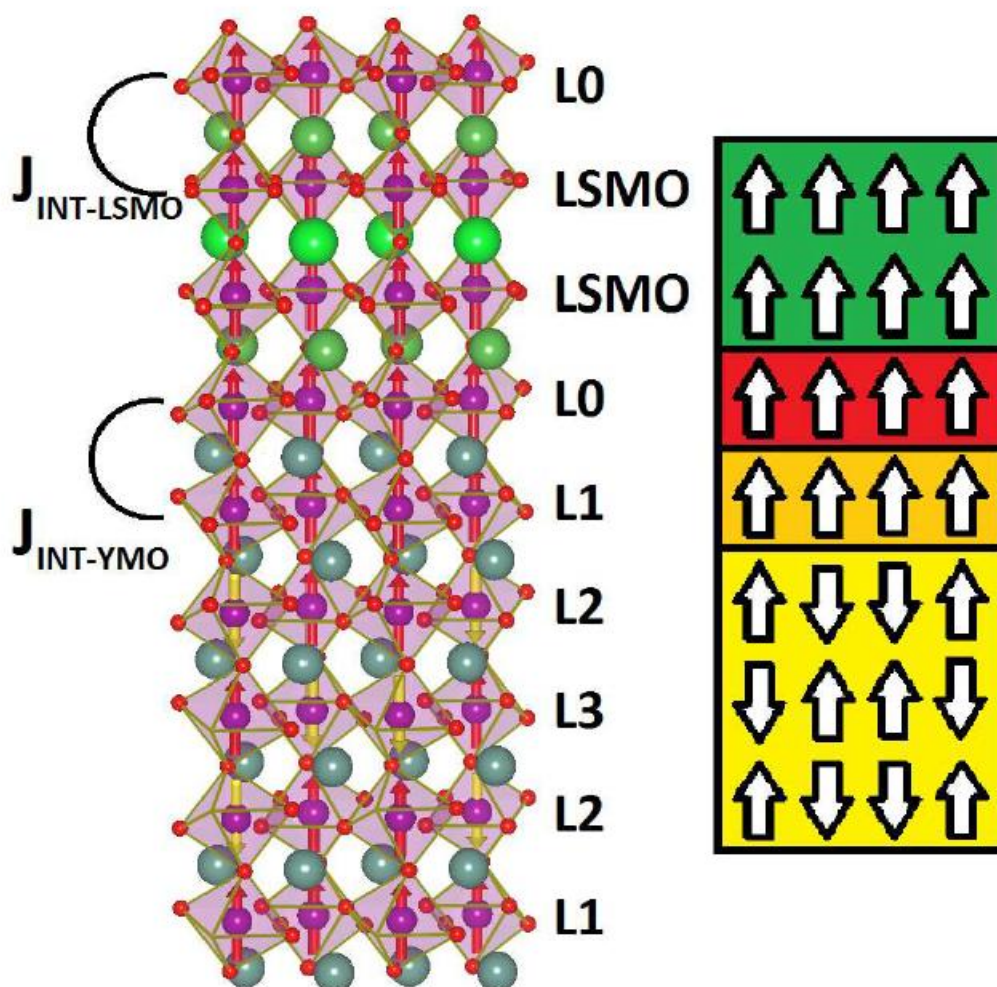
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ jest nieznaczne w porównaniu z przesunięciem pionowym. W niektórych przypadkach przesunięcie pionowe współistnieje z przesunięciem poziomym^{147, 148}, ale $\text{YMnO}_3/\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ zasadniczo pokazuje czyste przesunięcie pionowe w pętli histerezy. Heterostruktura to jest więc brakującym elementem w fenomenologii międzywierzchni magnetycznych i może być kluczowym punktem w zrozumieniu zjawisk tam występujących. W tym rozdziale skupiamy się na sprzężeniu między antyferromagnetycznym YMnO_3 i ferromagnetycznym $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ¹⁴⁹, aby zrozumieć, jaka jest specyfika tego układu w tworzeniu czystego przesunięcia pionowego. Więcej wyników znajduje się w artykule p2.

A. Obliczenia heterostruktur $\text{YMnO}_3/\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ z pierwszych zasad -p2

Najpierw badamy strukturalne i magnetyczne właściwości heterostruktur z dwiema warstwami YMnO_3 , dwiema warstwami LSMO, a więc i z dwiema międzywierzchniami. Ponadto, korzystając z wyników tej heterostruktury, bardziej szczegółowo analizujemy właściwości większej superkomórki z pięcioma warstwami YMnO_3 .

1. Supersieci: właściwości strukturalne

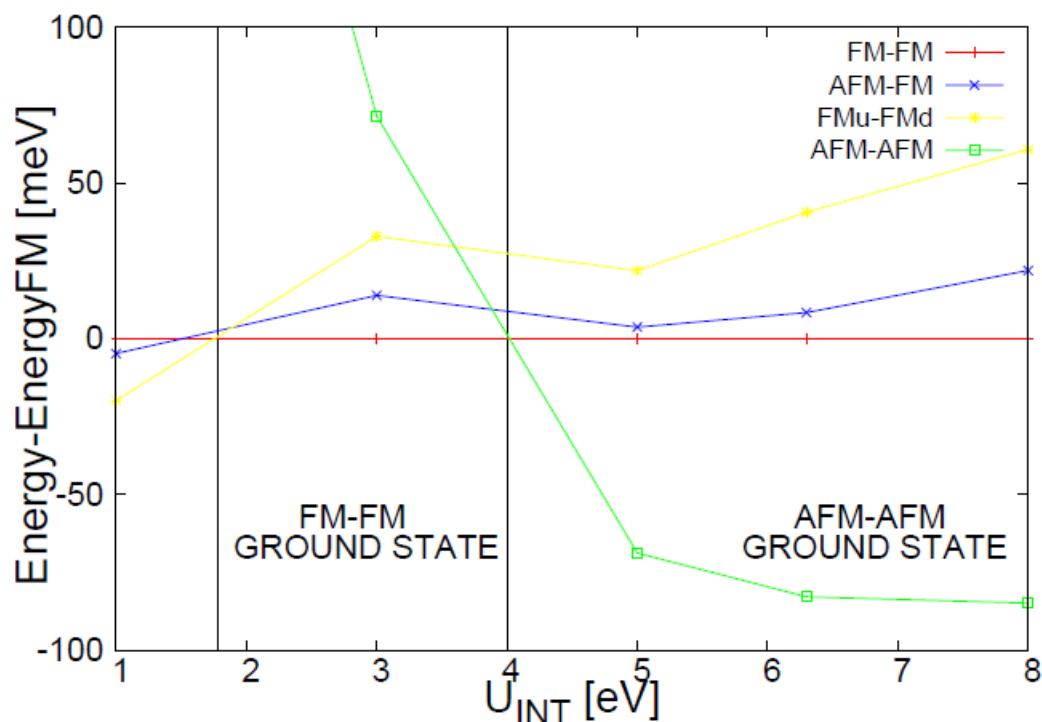
Użyliśmy wartości doświadczalnych¹³⁶ parametrów sieci YMnO_3 w płaszczyźnie superkomórki. Dla osi c wybrano wartość objętościową, a na interfejsie zastosowano średnią separację poza płaszczyznę między YMnO_3 i LSMO, aby uzyskać całkowitą wartość c superkomórki. Dla heterostruktury zastosowane zostaną następujące oznaczenia, definiujemy L0 jako warstwę interfejsu i L1 jako pierwszą warstwę sąsiadującą. W superkomórce z pięcioma warstwami YMnO_3 , druga i trzecia sąsiednia międzywierzchnia jest oznaczona odpowiednio jako L2 i L3, jak pokazano na rys. 8.



Rys. 8: Geometria stanu podstawowego i struktura magnetyczna heterostruktury LSMO/YMO z 5 warstwami YMnO₃ (po lewej) i odpowiedni schematyczny obraz przedstawiający różne obszary i ich konfiguracje magnetyczne (po prawej). Pokazano oktahedry MnO₆ z czerwonymi (żółtymi) strzałkami wskazującymi momenty w górę (w dół) na atomach Mn. Dla uproszczenia nie pokazujemy kierunku moment w płaszczyźnie ab. Atomy Y, La i Sr są pokazane jako ciemnoniebieskie, ciemnozielone i jasnozielone kule. $J_{\text{INT-YMO}}$ ($J_{\text{INT-LSMO}}$) jest efektywną superwymianą magnetyczną wzdłuż osi c między interfejsami atomów Mn i atomami Mn warstwy L1 (LSMO).

Przede wszystkim badamy mniejszą superkomórkę z dwiema warstwami YMnO₃. W naszym modelu mamy warstwę YO, warstwę MnO₂ i kolejną warstwę La_{1-x}Sr_xO, które zamykają klatkę wokół oktahedru MnO₆. Jednak dokładny skład chemiczny warstwy La_{1-x}Sr_xO na międzywierzchni jest nieznan. Obliczyliśmy energie dla różnych faz magnetycznych i różnych parametrów odpychania kulombowskiego U_{INT} (odpychanie kulombowskie dla międzywierzchni). Najbardziej stabilna konfiguracja jest z warstwami LaO i warstwami SrO, co jest zgodne z podobnymi wynikami dla innych rodzajów superkomórek^{150, 151}, a międzywierzchnia z tylko atomami La ma zawsze najniższą energię. Dlatego na międzywierzchni mamy oktahedry MnO₆ zamknięte w klatce z Y z jednej strony i La z drugiej. Prawdopodobnie atomy La są energetycznie uprzywilejowane, ponieważ ich promienie atomowe są bardzo podobne do promieni Y. Ponieważ Y i La są elektronicznie równoważne,

na międzywierzchni nie występuje domieszkowanie ładunków ani podwójna wymiana. Zatem warstwa pośrednia może być metalowa lub izolacyjna w zależności od fazy magnetycznej. Z drugiej strony wewnętrzne warstwy LSMO będą zawsze metaliczne ze względu na obecność Sr, która wytwarza domieszkowanie ładunkiem.



Rys. 9: Energie całkowite faz magnetycznych $\text{YMnO}_3/\text{LSMO}$ z 6 warstwami w funkcji energii odpychania kulombowskiego na międzywierzchni U_{INT} . Podajemy różnicę między jedną fazą magnetyczną a rozwiązaniem w pełni ferromagnetycznym. Rozwiązaniem w pełni ferromagnetycznym jest stan podstawowy między 1,8 a 4,0 eV.

Zakładając warstwę LaO na międzywierzchni, podajemy wyniki dla superkomórki z 5 warstwami YMnO_3 przy $U_{INT} = 2$ eV i $U_{INT} = 3$ eV z magnetycznym stanem podstawowym podanym na rys. 8, gdzie U_{INT} jest odpychaniem kulombowskim dla międzywierzchni. Magnetyczny stan podstawowy, omówiony w następnym podrozdziale, składa się z warstw ferromagnetycznych na międzywierzchni (L0) i pierwszej warstwy YMnO_3 (L1). Stwierdzamy, że właściwości strukturalne warstwy interfejsu L0 są pośrednie między YMnO_3 i LSMO.

2. Supersieci: właściwości magnetyczne

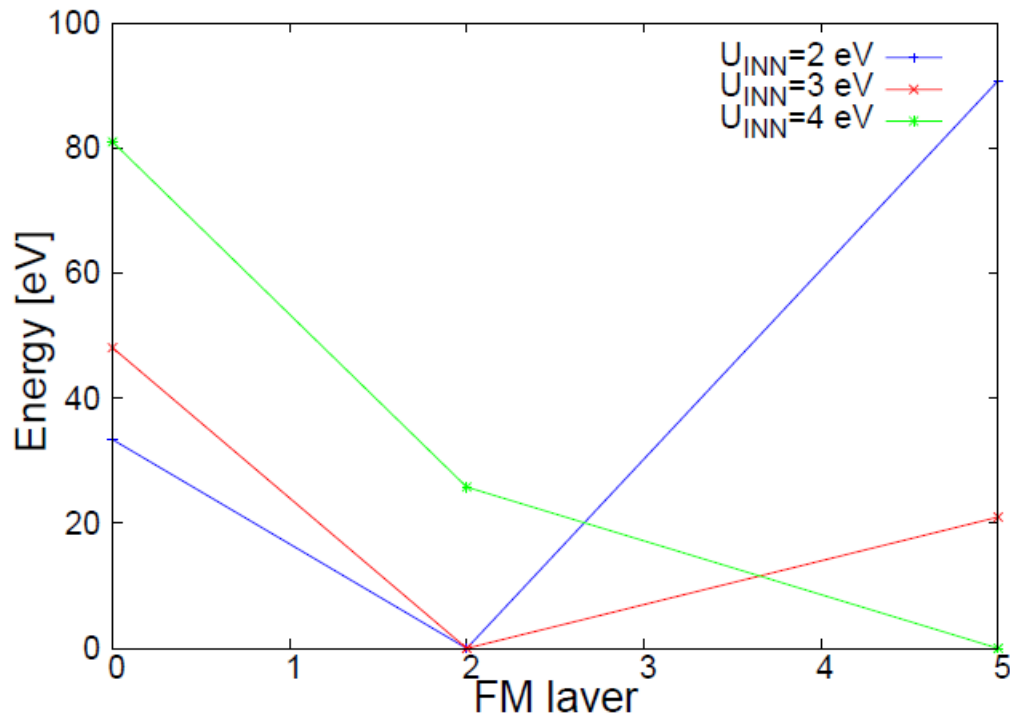
Oprócz najbardziej stabilnych faz magnetycznych na międzywierzchni badano również fazy magnetyczne typu G, typu A i typu E. Konfiguracja spinu to $3d^4$ zgodnie z regułą Hunda zarówno dla międzywierzchni, jak i wewnętrznych warstw YMnO_3 niezależnie od fazy magnetycznej, podczas gdy jest to $3d^{3,5}$ w LSMO z powodu domieszkowania akceptorami Sr.

Podajemy energię jako funkcję U_{INT} na rys. 9 dla różnych faz magnetycznych. Cztery następujące fazy magnetyczne mają energie bliskie stanu podstawowego:

1. faza w pełni ferromagnetyczna (FM-FM)
2. antyferromagnetyczny typ E w YMnO_3 i ferromagnetyczna faza w LSMO i międzywierzchnia (AFM-FM)
3. ferromagnetyczna ze spinem do góry w YMnO_3 i ferromagnetyczna ze spinem w dół w LSMO i międzywierzchnia ($\text{FM}_u\text{-FM}_d$)
4. antyferromagnetyczny typ E w YMnO_3 i antyferromagnetyczny typ A w LSMO i międzywierzchnia (AFM-AFM)

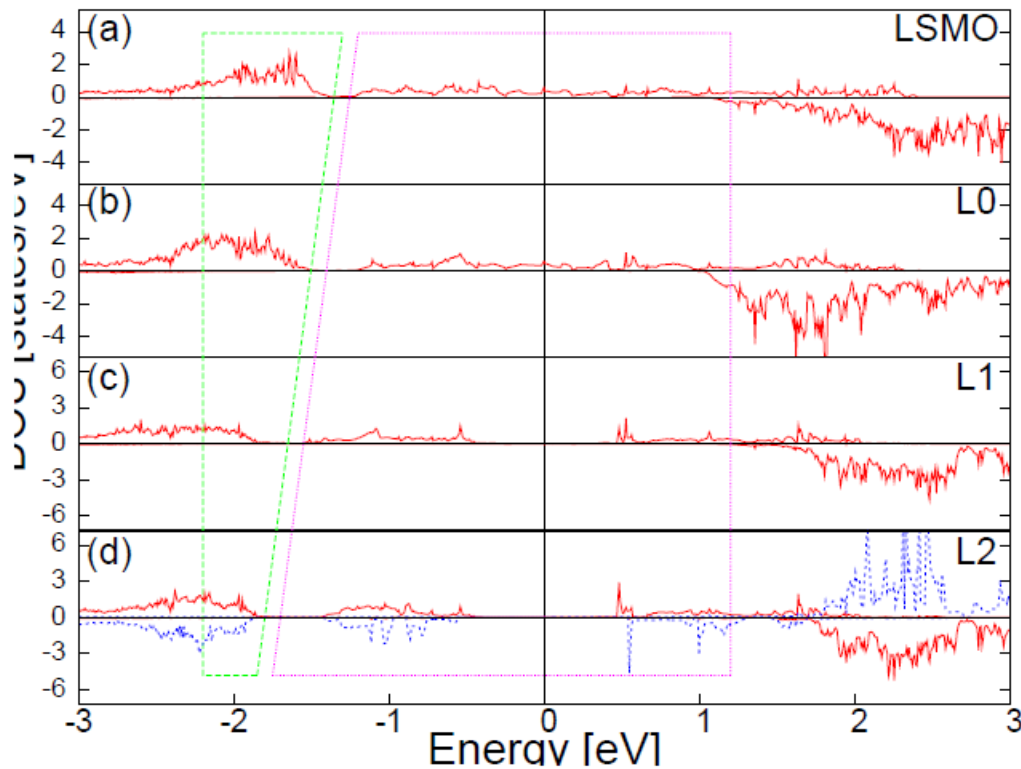
Stwierdzamy, że w zakresie typowych wartości U_{INT} dla tego układu (między 1,8 a 4,1 eV) heterostruktura jest całkowicie ferromagnetyczna również w YMnO_3 . Powyżej 4.1 eV znajdujemy rozwiązanie typu E w YMnO_3 i rozwiązanie typu A w LSMO.

Pamiętamy, że heterostruktura jest romboedryczna. Zamiast tego objętościowy LSMO jest pseudokubiczny i nie wykazuje żadnej niestabilności względem porządku magnetycznego typu A. Wreszcie, przy bardzo niskich wartościach U_{INT} mamy ferromagnetyczny YMnO_3 o przeciwnych momentach w odniesieniu do ferromagnetycznego LSMO i międzywierzchni. Co ciekawe, stan podstawowy w przypadku typ AFM E w YMnO_3 i FM LSMO oraz międzywierzchni nie jest sumą dwóch objętościowych stanów podstawowych. Chociaż U_{INT} jest lokalną właściwością warstwy międzywierzchni, możemy zauważyć, że wpływa ona na właściwości całej heterostruktury, determinując zmianę właściwości magnetycznych. Niewielka zmiana U_{INT} może również wpływać na właściwości magnetyczne na dużych odległościach.



Rys. 10: Energia całkowita jako funkcja liczby ferromagnetycznych warstw YMnO_3 dla heterostruktury z pięcioma warstwami YMnO_3 . Energia stanu podstawowego jest przyjęta jako zero. W konfiguracji bez warstw FM mamy pięć warstw AFM typu E. W konfiguracji z dwiema warstwami FM mamy dwie ferromagnetyczne warstwy L1. W konfiguracji z pięcioma warstwami FM heterostruktura jest w pełni ferromagnetyczna.

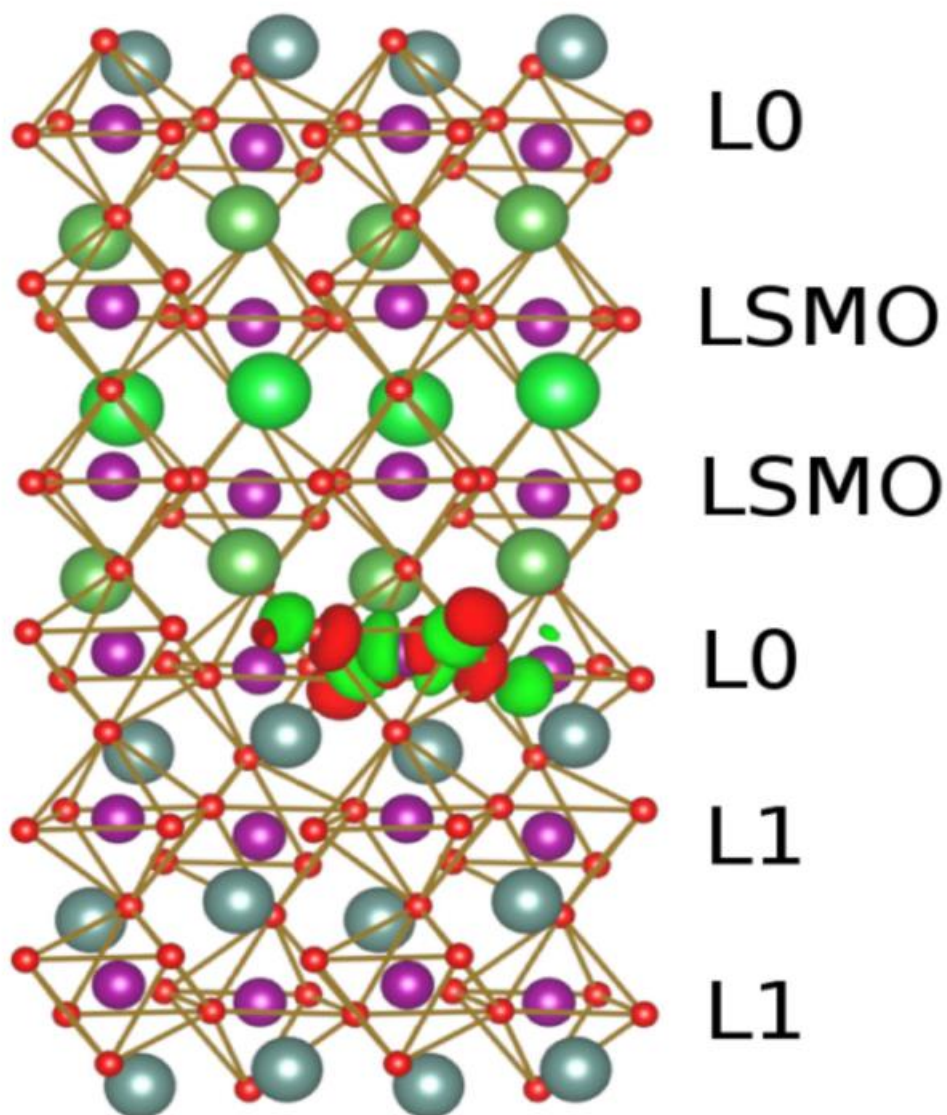
Kiedy analizujemy większą superkomórkę z pięcioma warstwami YMnO_3 , mamy jakościowo podobne wyniki. Aby zbadać, w jaki sposób ferromagnetyzm przenika głęboko w obszar YMnO_3 , analizujemy właściwości magnetyczne jako funkcję U_{INT} na rys. 10. Dwie warstwy ferromagnetyczne dla $U_{\text{INT}} = 2-3 \text{ eV}$ są obecne w stanie podstawowym. Te dwie warstwy ferromagnetyczne odpowiadają dwóm warstwom L1 na rys. 8. Gdy $U_{\text{INT}} = 4 \text{ eV}$, wszystkie pięć warstw YMnO_3 staje się ferromagnetyczne. Podsumowując, w dwóch różnych superkomórkach oraz w typowym zakresie odpychania kulombowskiego dla tego układu, pierwsza sąsiadująca warstwa międzywierzchni jest ferromagnetyczna. Jest to zgodne z zaobserwowanymi kilkoma nanometrami warstwy ferromagnetycznej na złączu $\text{YMnO}_3/\text{LSMO}$.¹⁴⁴ YMnO_3 wykazuje indukowany międzywierzchnią ferromagnetyzm, podobnie jak w innych systemach perowskitów na granicy różnych uporządkowań magnetycznych^{117, 152}. Obliczamy również parametry nadwymiany dla superkomórki z pięcioma warstwami YMnO_3 i otrzymujemy $J_{\text{INT}} - \text{LSMO} = -39 \text{ meV}$, dlatego istnieje silne sprzężenie między interfejsem a LSMO. Zamiast tego sprzężenie $J_{\text{INT-YMO}}$ między L0 i L1 jest zaledwie $-1,2 \text{ meV}$. Ponadto proponujemy następujący argument, aby dodatkowo poprzeć nasze wnioski. Pokażemy, że faza ferromagnetyczna YMnO_3 ma większą szerokość pasma w stosunku do fazy antyferromagnetycznej. Faza LSMO ma również dużą szerokość pasma i może hybrydyzować z YMnO_3 , zwiększając szerokość pasma i faworyzując fazę ferromagnetyczną.



Rys. 11: DOS dla poszczególnych warstw supersieci z pięcioma warstwami YMnO₃. Energia Fermiego jest ustawiona na zero. Udział spinu górę (w dół) jest pokazany na dodatniej (ujemnej) osi y. Panel (a), (b), (c), (d) pokazuje odpowiednio lokalne DOS atomów Mn w warstwie LSMO, L0, L1 i L2. DOS warstwy L3 jest bardzo podobny do L2. Cały system wykazuje półmetaliczne zachowanie. Ciągła czerwona (przerywana niebieska) linia reprezentuje DOS atomów Mn, gdzie większość spinów jest w górę (w dół). Wskazujemy na rycinie obszar, w którym główny udział orbitali w DOS dla spinu większościowego to t_{2g} (zielona linia przerywana) i e_g . (Różowa linia przerywana).

3. Supersieci: właściwości elektronowe

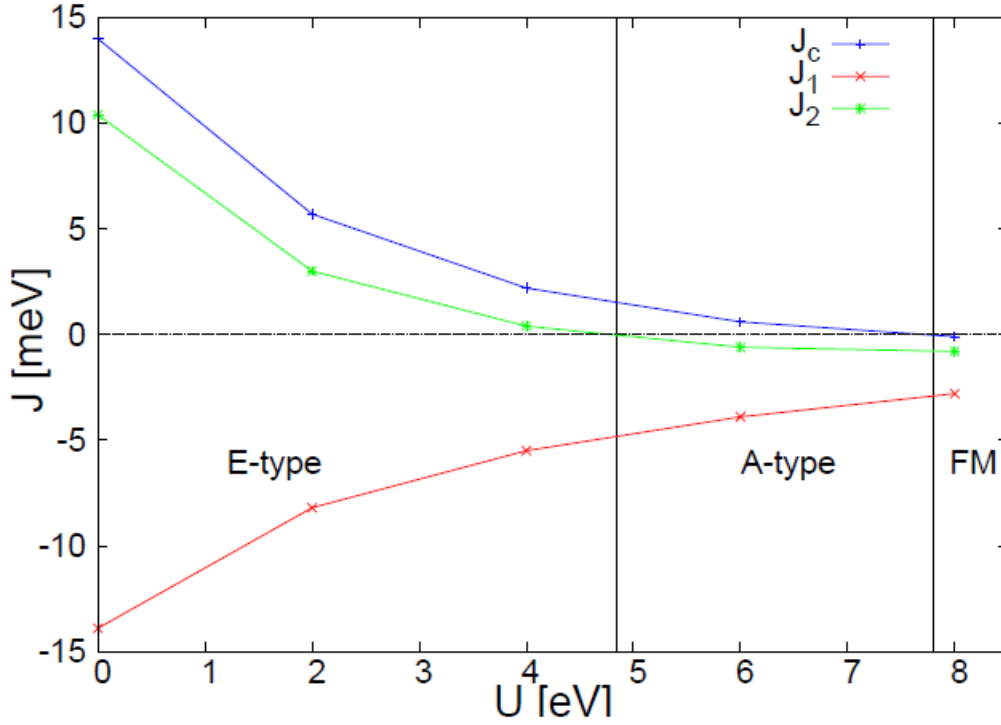
Obliczyliśmy DOS dla heterostruktury pokazanej na rys. 11. Zgodnie z oczekiwaniami, obszar LSMO wykazuje zachowanie metaliczne [rys. 11- (a)]. W warstwie L0 mamy trzy elektrony na orbitalu t_{2g} i jeden elektron na orbitalu e_g . W warstwie L0 istnieją metaliczne pasma na poziomie Fermiego [rys. 11- (b)]. Co ciekawe, najbardziej obsadzony orbital e_g to x^2-y^2 , jak pokazano na rys. 12, chociaż warstwa jest metaliczna, to także orbital $3z^2-r^2$ daje nam silny wkład w DOS na poziomie Fermiego. Jest to jednak całkowicie odmienne od YMnO₃, gdzie najbardziej obsadzony orbital ma charakter $3z^2-r^2$ w objętości i heterostrukturze zarówno w fazach FM, jak i AFM. Warstwa pośrednia jest półmetalem, podczas gdy obie warstwy FM i AFM YMnO₃ są izolatorami, co zaobserwowano w lokalnym DOS tych atomów odpowiednio na rys. 11- (c) i rys. 11- (d). Elektrony na atomach z większościowymi spinami w dół są bardziej zlokalizowane, a szerokość pasma jest mniejsza.



Rys. 12: Obsadzone orbitale Wanniera typu e_g Mn na międzywierzchni dla heterostruktury z dwiema warstwami YMnO_3 . Orbital ma charakter $x^2 - y^2$.

B. Objętościowy YMnO_3

W poprzednim podrozdziale omówiliśmy nietypową fazę FM w YMnO_3 . Aby lepiej zrozumieć tę nową fazę, badamy i porównujemy fazy FM i AFM. Rozważmy trzy pseudokubiczne osie wzdłuż kierunków Mn-Mn dla YMnO_3 . Istnieją trzy nierównoważne kierunki dla YMnO_3 , które nazywane są 1, 2 i c. Wzdłuż kierunku 1 sprzężenie jest ferromagnetyczne, podczas gdy wzdłuż kierunków 2 i c jest antyferromagnetyczne.



Rys. 13: Efektywna nadwymiana w YMnO₃ dla doświadczalnych położań atomów jako funkcja U . Mamy trzy niezależne wartości J . Jeśli J jest ujemne, mamy sprzężenie FM, jeśli J jest dodatnie, mamy sprzężenie AFM. Gdy J_1 jest ujemne, a pozostałe są dodatnie, mamy magnetyzm typu E. Kiedy J_1 i J_2 są ujemne, a J_c jest dodatnie, mamy magnetyzm typu A. Wreszcie, gdy wszystkie są ujemne, mamy fazę FM.

Możemy zmapować nasz system YMnO₃ w modelu Heisenberga:

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i \cdot S_j, \quad (3)$$

gdzie suma jest po parach sąsiednich spinów. Podajemy na rys. 13 wartości nadwymiany magnetycznej J_{ij} jako funkcji U i ze stałym stosunkiem między sprzężeniem Hunda a odpychaniem kulombowskim $J_H/U = 0,15$. W zależności od wartości U mamy trzy fazy magnetyczne: typ E przy niskim U , typ A przy pośrednim U i FM przy wysokim U . Wyniki są zgodne z ref. 153. Eksperymentalna faza magnetyczna jest odtwarzana dla $U < 4$ eV. Faza ferromagnetyczna YMnO₃ ma tę samą grupę symetrii dla fazy diamagnetycznej (Pbnm). W tej nowej fazie odzyskujemy symetrię inwersji.

Elektrony są bardziej zlokalizowane w fazie typu AFM E niż w fazie FM. JT zmniejsza się w fazie FM, a $(l-s) / (l+s)$ zmienia się z 0,077 w typie E do 0,067 w fazie FM. Uporządkowanie orbitalne wynosi $3l^2-r^2$ w obu fazach magnetycznych, a parametry przeskoku nie są modyfikowane.

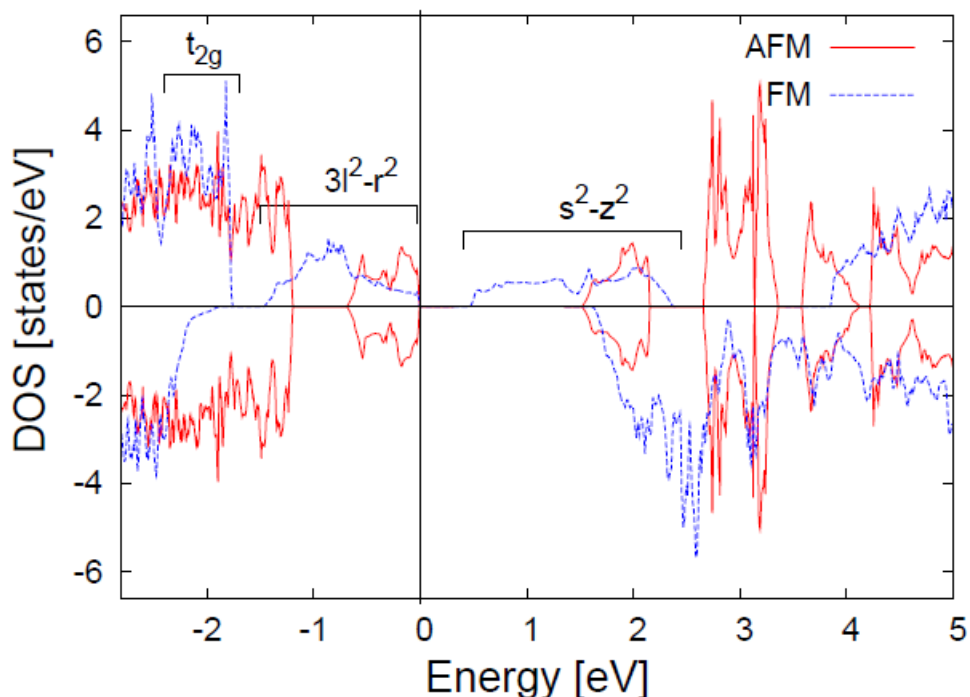
TABELA V: Parametry przeskoku w YMnO₃ w bazie orbitali e_g dla położań doświadczalnych. Bazę stanowi: $|x^2 - y^2, 1\rangle$, $|x^2 - y^2, 2\rangle$, $|3z^2 - r^2, 1\rangle$ i $|3z^2 - r^2, 2\rangle$. Całki przeskoku t_{ij}^{pq} odpowiadają przejściom z węzła i oraz orbity p do sąsiedniego węzła j i orbitala q . Wektor łączący to $T = lx + my + nz$, gdzie wektory x , y i z

łączą dwa pierwsze sąsiadujące atomy Mn; całki przeskoku są zestawione w tabeli dla najbliższego i drugiego sąsiada wzdłuż dwóch silnie różnych osi a i b . Podajemy energie p i q orbitali x^2-y^2 i $3z^2-r^2$ w notacji hoppingowej oraz wewnątrz węłowe energie korelacji Δ . Wszystkie energie są we meV.

	ε_p	ε_q	Δ^1	Δ^2
	1591	2019	438	438
	Pierwsi sąsiedzi			
Kierunek	$t_{p,p}^{1,2}$	$t_{p,q}^{1,2}$	$t_{q,p}^{1,2}$	$t_{q,q}^{1,2}$
1	-243	203	137	-109
2	-244	-138	-203	-112
c	-53	-79	-79	-307
	Drudzy sąsiedzi			
Kierunek	$t_{p,p}^{1,2}$	$t_{p,q}^{1,2}$	$t_{q,p}^{1,2}$	$t_{q,q}^{1,2}$
a	16	6	5	-6
b	59	3	4	-28

2. Parametry przeskoku

Niskoenergetyczną fizykę YMnO_3 można uchwycić przez stany e_g . Obliczamy parametry przeskoku dla struktury pasma niskoenergetycznego w bazie funkcji Wanniera typu e_g . Parametry przeskoku fazy niemagnetycznej dla rozmaitości e_g podano w tabeli V. Przeskakiwanie w płaszczyźnie ab jest całkiem podobne, niewielkie różnice powstają z różnych kątów wiązania i odległości Mn-Mn. W idealnej tetragonalnej symetrii powinniśmy otrzymać $|t_{1,2}|_{pq}$ wzdłuż kierunku 1 równego $|t_{1,2}|_{qp}$ wzdłuż kierunku 2. Znajdujemy duże wartości $t_{1,2} = -243$ meV pomiędzy funkcjami Wanniera typu x^2-y^2 w płaszczyźnie ab , i mamy przeskakiwanie między funkcjami Wanniera typu $3z^2-r^2$ wzdłuż kierunku c , otrzymując -307 meV. Te wartości parametrów są zgodne z wartościami dla innych Mn-perowskitów. Zauważamy, że przeskoczek do drugiego sąsiada jest silnie asymetryczny wzdłuż dwóch kierunków a i b . Wykazano, że uporządkowanie orbitalne ma charakter $3l^2-r^2$ i biorąc pod uwagę większą wartość b , ładunek atomów Mn układa się w kierunku b . Jest to główny powód, dla którego parametry przeskoku są większe wzdłuż osi b , tworząc dużą anizotropię w płaszczyźnie.



Rys. 14: Całkowity DOS na jednostkę chemiczną dla YMnO_3 w fazie typu E (czerwona linia ciągła) i FM (niebieska linia przerywana). Zero energii odpowiada poziomowi Fermiego. Wkład spinowców większościowych (mniejszościowych) pokazano na dodatniej (ujemnej) osi y . Wskazujemy też główne wkłady orbitalne w DOS dla spinów większościowych w fazie FM.

3. Właściwości elektronowe

Badamy właściwości elektronowe faz AFM i FM objętościowego YMnO₃. Pokazujemy wpływ zjawiska Jahn-Tellera i zmiany symetrii na DOS w fazie FM. Obie fazy magnetyczne wykazują charakter izolacyjny (patrz rys. 14). W przypadku AFM mamy t_{2g} przy 1 eV poniżej poziomu Fermiego, podczas gdy w przypadku FM znajdują się 2 eV poniżej poziomu Fermiego. Zamiast klasycznego orbitalu e_g mamy ich liniową kombinację. W obu fazach magnetycznych mamy orbitale $3l^2-r^2$ tuż poniżej poziomu Fermiego s^2-z^2 tuż powyżej poziomu Fermiego, jak już wiadomo¹⁵⁴ dla fazy AFM. W przypadku FM szerokość pasma jest większa, ponieważ elektrony są bardziej zdelokalizowane.

4. Anizotropia magnetokrystaliczna

Ponieważ pole magnetyczne w przypadku doświadczalnym jest przykładane do płaszczyzny ab , jesteśmy zainteresowani badaniem anizotropii dla tej samej sytuacji. Dla ferromagnetycznej fazy Pbnm wzór na energię anizotropii E_A w płaszczyźnie ab ma postać

$$E_A(\varphi) = K_2 \cos^2 \varphi + K_4 \cos^4 \varphi \quad (4)$$

gdzie φ jest kątem między osią a a magnetyzacją w płaszczyźnie ab . Ponieważ oś twarda znajduje się wzdłuż osi c , możemy pominąć ją w wyrażeniu (4) dla energii anizotropii. Nasza obliczona wartość ab -*initio* anizotropii magnetokrystalicznej w fazie ferromagnetycznej wynosi $K_2 = 0,561$ meV¹⁴⁴ na jednostkę wzoru dla składnika wiodącego. Wartość anizotropii wyższego rzędu K_4 podano również w tabeli VI i stwierdzono, że jest ona nieistotna. Ponieważ wartość K_2 jest dodatnia, oś łatwa znajduje się wzdłuż osi b , gdy $\varphi = 90^\circ$. Nasza obliczona wartość K_2 jest dość duża w porównaniu z wartościami znalezionymi w literaturze¹⁵⁵, a także jest o dwa rzędy wielkości większa niż zwykłe stałe magnetokrystaliczne. Ta duża wartość pochodzi ze znacznej anizotropii $b/a = 1,111$ między parametrami sieci w połączeniu z uporządkowaniem orbitalnym $3l^2-r^2$.

TABELA VI: Stałe anizotropii magnetokrystalicznej dla YMnO₃ w całkowicie ferromagnetycznej fazie objętościowej.

	K_2	K_4
meV/(na jedn. chemiczną)	0.561 160	0.008 2
$10^4 \text{ J/m}^3 = 10^5 \text{ erg/cm}^3$		

Aby zasymulować histerezę, musimy wziąć pod uwagę oddziaływanie układu magnetycznego z zewnętrznym polem magnetycznym. Wpływ pola magnetycznego na energię jest reprezentowany przez energię E_H Zeemana, która jest wyrażana jako:

$$E_H(\varphi) = -MH \cos(\varphi - \varphi_F) \quad (5)$$

gdzie φ_F jest kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego H , a $\varphi - \varphi_F$ jest kątem między polem magnetycznym a momentem magnetycznym M . W tym przypadku nie bierzemy pod uwagę anizotropii interfejsu i kształtu. Nasz obliczony całkowity moment magnetyczny $M = M_{\text{spin}} + M_{\text{orbital}}$ wynosi $M = 3,62 \mu_B$ na atom Mn. Dodając równania (4) i (5), otrzymujemy wyrażenie na energię całkowitą jako

$$E(\varphi) = K_2 \cos^2 \varphi - MH \cos(\varphi - \varphi_F) \quad (6)$$

Dla $\varphi_F = 90^\circ$ istnieje tylko jedno stabilne rozwiązanie dla $H > H_C = 2K_2/M$, które jest polem koercji w tym przypadku granicznym. W tym prostym modelu to krytyczne pole magnetyczne pokrywa się z polem anizotropii magnetycznej, czyli polem magnetycznym potrzebnym do nasycenia magnetyzacji wzdłuż osi twardej. Wykorzystując energię całkowitą (6) obliczamy histerezę dla YMnO_3 . Stwierdzono, że pole koercji H_C jest rzędu $2\text{--}5 \times 10^4$ Oe, podczas gdy w eksperymencie dotyczącym heterostruktury $\text{YMnO}_3/\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ¹⁴³ pole magnetyczne wynosiło do $0,5 \times 10^4$ Oe. W naszym badaniu pole anizotropii magnetycznej wynosi $5,4 \times 10^4$ Oe.

W LSMO wyrażenie dla anizotropii magnetokrystalicznej to

$$E(\theta) = K^{\text{LSMO}} \sin^2 \theta \quad (7)$$

gdzie θ jest kątem między kierunkiem magnesowania a kierunkiem [001]. Bardzo mała anizotropia $K^{\text{LSMO}} = 0,18 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ została zmierzona w LSMO¹⁵⁶. Zgodnie z równaniem (7) oś łatwa znajduje się wzdłuż osi c , a osie twarde znajdują się w płaszczyźnie ab . Jednak na złączu mamy strukturę romboedryczną LSMO i dlatego oczekujemy małej anizotropii magnetokrystalicznej o innej łatwej osi. Jednak pomijamy ten efekt i uważamy płaszczyznę łatwych osi za płaszczyznę ab , jak sugerują to eksperymenty.

C. Pętle histerezy dla dwóch niezależnych faz ferromagnetycznych

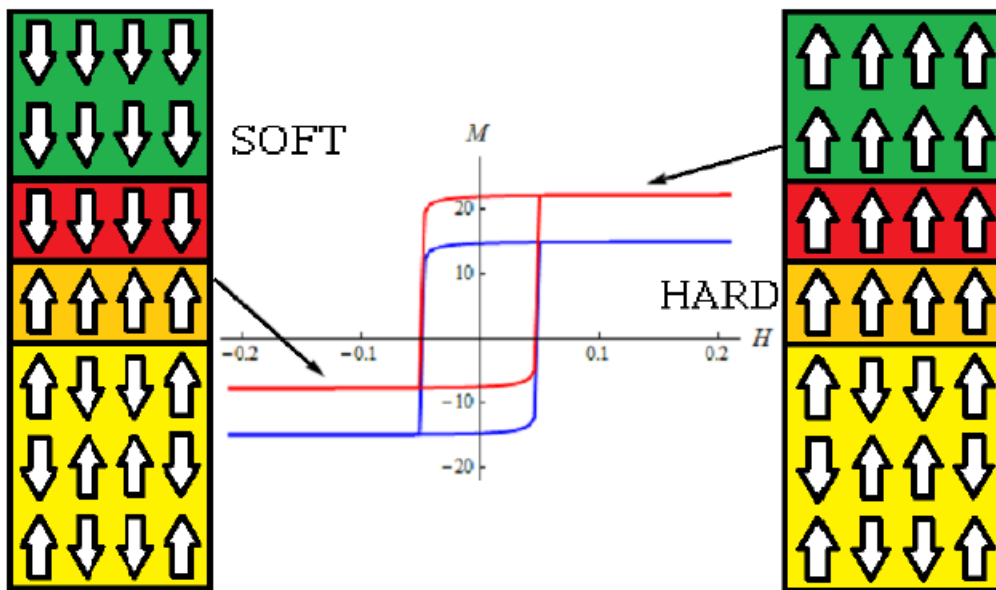
W ref. 143, eksperymentalnie stwierdzono przesunięcie pionowe histerezy w heterostrukturach $\text{YMnO}_3/\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ przy 10 K i to przesunięcie w pionie przypisuje się właściwościom rozcieńczonego stanu antyferromagnetycznego w polu magnetycznym. Jednak właściwości rozcieńczonego stanu antyferromagnetycznego zanikają w niskiej temperaturze w objętościowym YMnO_3 i ma miejsce faza AFM typu E.¹³⁶ Zamiast tego wytłumaczenie dużego przesunięcia pionowego można przypisać rozdyfundowanej warstwie ferromagnetycznej na międzywierzchni złożonej również z niezwyklej fazy ferromagnetycznej YMnO_3 . Wykazaliśmy, że warstwa YMnO_3 L1 w pobliżu międzywierzchni staje się ferromagnetyczna. Dlatego efekt przesunięcia m_{shift} można wytłumaczyć dużą koercją ferromagnetycznego YMnO_3 . Pole magnetyczne użyte do odwrócenia spinu w ferromagnetycznym LSMO jest zbyt małe, aby odwrócić spin w ferromagnetycznym YMnO_3 .

Mówiąc dokładniej, warstwa FM YMnO_3 jest twardym ferromagnetykiem słabo ferromagnetycznie sprzężonym z międzywierzchnią i LSMO. Obszar złożony z interfejsu i LSMO to miękki

ferromagnetyk. Załóżmy, że ferromagnetyczny YMnO_3 jest magnetycznie oddzielony od interfejsu. Całkowitą energię układu można zapisać w następujący sposób:

$$E(\varphi_S, \varphi_H) = n_S(K^S \cos^2 \varphi_S - M^S H \cos(\varphi_S - \varphi_F)) + n_H(K^H \cos^2 \varphi_H - M^H H \cos(\varphi_H - \varphi_F)) \quad (8)$$

jako suma energii miękkiego ferromagnetyka (S) i twardego ferromagnetyka (H). n_S i n_H oznaczają odpowiednio liczbę atomów w miękkich i twardych obszarach ferromagnetycznych. Gdy przykładane jest stosunkowo małe pole magnetyczne, twardy ferromagnetyk nie odwraca się, gdy pole magnetyczne jest przykładane w przeciwnym kierunku określając przesunięcie magnetyzacji. Konfiguracja magnetyczna pochodząca z równania (8) jest pokazana na rys. 15. Przesunięcie m jest namagnesowaniem przypiętego momentu magnetycznego w obszarze AFM. Jeśli porównamy nasze wyniki z wartościami eksperymentalnymi przesunięcia pionowego, zauważymy, że faza FM heterostrukury powinna składać się z kilku warstw pośrednich YMnO_3 w przybliżeniu do ostrej międzywierzchni. Wydaje się, że istotna przy określaniu m_{shift} jest szorstkość międzywierzchni, która nie jest tutaj brana pod uwagę. Duża chropowatość daje nam dużą ferromagnetyczną rozdyfundowaną warstwę, a zatem duże przesunięcie m , jak zaobserwowano eksperymentalnie.¹⁴³ Innym ważnym czynnikiem jest słabe połączenie między warstwami L0 i L1, które pozwala na obrót warstwy L0, unikając wpływu na warstwę L1.



Rys 15: Mikroskopowy mechanizm czystego przesunięcia pionowego. Dodatni kierunek pola magnetycznego to kierunek obniżania pola. Konfiguracje magnetyczne pokazano z polem magnetycznym w kierunku dodatnim (ujemnym) po prawej (lewej) stronie. Twarda warstwa ferromagnetyczna (pokazana na pomarańczowo) nie odwraca spinu, gdy małe pole magnetyczne zostanie przyłożone w kierunku ujemnym. Wyniki są uzyskiwane przy użyciu $K_2S = 0,002$ meV i pokazują pętlę histerezy bez twardego ferromagnetyka (niebieska linia) i z twardego ferromagnetyka (czerwona linia). Schematyczne konfiguracje magnetyczne są spójne z rys. 8. Jednostką zewnętrznego pola magnetycznego jest Tesla wzdłuż osi poziomej i dowolna jednostka wzdłuż osi pionowej reprezentująca magnetyzację.

Osobliwością tego systemu jest słaba polaryzacja wymienna. Zmniejszone przesunięcie poziome wynikające ze słabego odchylenia wymiany można przypisać słabemu sprzężeniu między obracającą się fazą FM (L0) a fazą AFM (L2). Rzeczywiście, polaryzacja wymienna jest proporcjonalna do sprzężenia magnetycznego między tymi fazami.¹⁵⁷ Jest to oddziaływanie wymiany drugich sąsiadów, a zatem prowadzi do słabego sprzężenia wymiany. Duże przesunięcie pionowe wynika z dużej wartości przyczepionego momentu magnetycznego w obszarze AFM, a zatem sprzężenie magnetyczne między AFM i FM jest słabe. Duże przesunięcie w pionie wiąże się z niewielką polaryzacją wymienną, gdy tworzenie przyczepionych momentów magnetycznych niszczy uporządkowanie antyferromagnetyczne. Aby jednocześnie występował duży moment magnetyczny i duża polaryzacja wymienna, potrzebujemy momentu magnetycznego netto w fazie AFM i fazy AFM silnie sprzężonej z fazą FM. Obserwuje się to w innych układach, w których moment magnetyczny netto jest dostarczany przez nieliniowe struktury magnetyczne w fazie AFM lub w ferrimagnetycznym^{147,148}.

Zjawisko czystego przesunięcia pionowego jest realizowane głównie z powodu trzech powodów. Po pierwsze potrzebujemy warstwy FM po stronie AFM międzywierzchni. Po drugie, ta warstwa FM powinna być słabo sprzężona magnetycznie ze stroną FM interfejsu. Na koniec potrzebujemy dużej magnetokrystalicznej anizotropii warstwy FM względem strony FM interfejsu. Pierwsze dwa warunki są możliwe tylko wtedy, gdy mamy fazy A i fazy FM energetycznie zbliżone do stanu podstawowego, jak w przypadku YMnO_3 (pokazane na rys. 13). Trzecim potrzebnym warunkiem jest silnie anizotropowy system opisany powyżej.

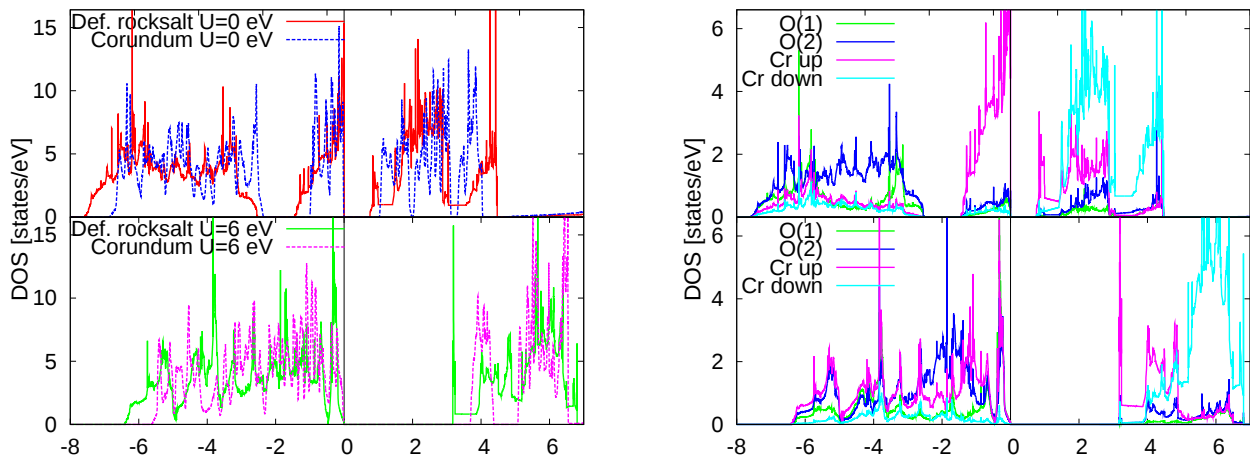
D. Podsumowanie: przesunięcia pionowe w heterostrukturach $\text{YMnO}_3/\text{LSMO}$

Podsumowując, za pomocą teorii funkcjonału gęstości określiliśmy strukturalne, elektronowe i magnetyczne właściwości heterostruktur $\text{YMnO}_3/\text{LSMO}$. Stwierdzamy, że najbardziej stabilna konfiguracja strukturalna ma warstwę LaO po stronie LSMO heterostruktury. Warstwa międzywierzchniowa wykazuje półmetaliczne zachowanie ferromagnetyczne z regionem LSMO supersieci, a jej DOS wykazuje naturę x^2-y^2 na poziomie Fermiego. Co ciekawe, stwierdzono, że złącze te stabilizuje niezwykle izolującą fazę ferromagnetyczną w warstwie bliższej międzywierzchni po stronie YMnO_3 . Ta niezwykle faza występuje tylko na złączu tych dwóch niepodobnych tlenków i nie występuje w materiale objętościowym.

Faza ferromagnetyczna objętościowego YMnO_3 jest izolująca i posiada mniejszą przerwę energetyczną. Ma inną grupę symetrii (Pbnm) i zmniejszony efekt Jahna-Tellera w porównaniu do zwykłej fazy AFM. Co więcej, nasze obliczone parametry przeskoku w płaszczyźnie ab są wyraźnie różne wzdłuż osi a i b , dając silnie anizotropowy ferromagnetyzm z dużą koercją w płaszczyźnie ab . Dlatego znaleźliśmy silnie anizotropowy ferromagnet na złączu ferromagnetyka izotropowego

(LSMO) z silnie anizotropowym antyferromagnetykiem (YMnO_3). Pokazujemy, że namagnesowanie w tej ferromagnetycznej warstwie YMnO_3 odpowiada za duże przesunięcie pionowe obserwowane w heterostrukturach $\text{YMnO}_3/\text{LSMO}$.¹⁴⁴ Rzeczywiście, stosunkowo małe pole magnetyczne przyłożone do całej heterostruktury może obracać momenty w części LSMO, podczas gdy momenty w YMnO_3 są przypięte z powodu dużej koercji. Ten przypięty moment magnetyczny w YMnO_3 powoduje przesunięcie pionowe m w pętli histerezy. Można zatem stwierdzić, że przesunięcie pionowe wynika z niezerowego namagnesowania warstwy AFM.

Mała wartość polaryzacji wymiennej w $\text{YMnO}_3/\text{LSMO}$ wynika z natury magnetyzmu, w którym nie występuje oddziaływanie magnetyczne najbliższych sąsiadów między obracającym się obszarem ferromagnetycznym LSMO a obszarem warstwy wewnętrznej AFM, która wytwarza polaryzację wymienną. Istniejące słabe oddziaływanie wymiany drugich sąsiadów jest zbyt słaba, aby wywołać jakiegokolwiek znaczące efekty polaryzacji wymiennej. Nasze wnioski wspierają ideę, że przesunięcia poziome i pionowe obserwowane w pętlach histerezy są skorelowane i mają tendencję do wykluczania się, jeśli tworzenie przyczepionych momentów magnetycznych niszczy porządek antyferromagnetyczny. Zatem nasze badania, mówiąc ogólnie, sugerują konieczność nowego spojrzenia na różne inne układy wykazujące wyraźne przesunięcia pionowe.



Rysunek 8: Lewy panel: całkowity elektroniczny DOS dla zdeformowanej soli kuchennej i korundu Cr_2O_3 przy $U = 0$ eV (górny panel) i 6 eV (dolny panel). Prawy panel: elektroniczny DOS rzutowany na stany O(1), O(2), Cr do góry i Cr do dołu dla zdeformowanej soli kuchennej Cr_2O_3 dla $U = 0$ eV (górny panel) i 6 eV (dolny panel). Poziom Fermiego jest ustawiony na zero.

V. MIĘDZYDYFUZJA TLENU NA ŁĄCZU

Możliwość łączenia tlenków metali z warstwami metalicznymi ma fundamentalne znaczenie nie tylko dla mikroelektroniki, ale pozwala także na badanie nowych zjawisk fizycznych, które mogą powstać z kombinacji tlenków funkcyjnych i metali. Wiadomo jednak, że połączenie między metalami reaktywnymi, a tlenkami może stać się niestabilne, w szczególności gdy narażone jest na wysokie obciążenie termiczne.

Co ciekawe, dyfuzja pomiędzy powierzchniami może również prowadzić do tworzenia nowych faz na łączeniu, takich jak metal przejściowy-tlenki, które mogą wykazywać nowe właściwości^{158–163}.

W istocie międzydyfuzja tlenu odgrywa kluczową rolę na styku Fe/BaTiO₃. W zależności od migracji atomów O na interfejsie możemy mieć interfejs ferroelektryczny/ferromagnetyczny¹⁶¹ lub interfejs Fe/FeO z nowymi właściwościami, takimi jak bias wymiany¹⁶², którego nie zaobserwowano bez BaTiO₃.

W tym rozdziale skupiamy się na układzie Cr/BaTiO₃. BaTiO₃ (BTO) to prototypowy tlenek ferroelektryczny ze strukturą perowskitu, szeroko stosowany m.in. do sprzężenia magnetoelektrycznego z metalami^{161,164,165} i tlenkami¹⁶⁶, do urządzeń elektrooporowych¹⁶⁷ z właściwościami pamięci¹⁶⁸, po dedykowane aplikacje wykorzystujące jego właściwości piezoelektryczne, pyroelektryczne i/lub elektrooptyczne¹⁶⁹. Chrom jest wysoce reaktywnym metalem 3d, stosunkowo obficie występującym na Ziemi¹⁷⁰, często stosowanym jako warstwa adhezyjna między metalami szlachetnymi i tlenkami w celu realizacji styków elektrycznych w urządzeniach z mikrowłókien. Ponadto jest antyferromagnetyczny w temperaturze objętościowej Neela wynoszącej 311 K.

A. Zdefektowana faza tetragonalnego tlenku chromu (III)

W pracy **p6** przeprowadzono systematyczne badanie ultracienkich warstw Cr (1-2 nm), hodowanych przez epitaksję wiązki molekularnej i następnie wyżarzanie w różnych temperaturach na podkładach BaTiO₃ (001). Zweryfikowano, że tlenek chromu powstały w wyniku międzydyfuzji tlenu stanowi niecodzienną fazę tetragonalną Cr_2O_3 , która stabilizuje się przez epitaksję na BTO. Omawiamy również, w jaki sposób, pomimo różnych faz strukturalnych, chemiczne i elektroniczne właściwości tetragonalnego tlenku chromu są podobne do tych objętościowych w Cr_2O_3 . Przeprowadziliśmy obliczenia dla $U=0, 3$ i 6 eV, gdzie ta ostatnia wartość jest ogólnie stosowana dla związków skorelowanych jonowo, prezentujących zmniejszoną szerokość pasma elektronów, takich jak tetragonalny Cr_2O_3 . W celu potwierdzenia, porównujemy szerokość pasma t_{2g} tetragonalnego Cr_2O_3 z innymi związkami Cr o oktaedrycznym polu krystalicznym.

W istocie, tetragonalny Cr_2O_3 wykazuje szerokość pasma t_{2g} na poziomie 2.5 eV, która jest niewielka w porównaniu z szerokością pasma 3.5 eV dla CrAs¹⁷¹ lub 5.0 eV dla pierwiastkowego Cr¹⁷². Aby odtworzyć wadliwą strukturę soli kuchennej, zastosowaliśmy superkomórkę ze stałymi sieci $a_{sup}=a/\sqrt{2}$, $b_{sup}=3a_{sup}$ oraz $c_{sup}=c$. W takiej symetrii atomy Cr są równoważne, podczas gdy istnieją dwa rodzaje tlenów, które definiujemy O(1) i O(2). O(1) ma 4 Cr najbliższych sąsiadów w płaszczyźnie ab, podczas gdy O(2) ma 2 Cr najbliższych sąsiadów w płaszczyźnie ab.

1. Wyniki: własności elektroniczne-p6

Aby zrozumieć wpływ wadliwej struktury soli kuchennej na właściwości elektroniczne CrO_x/BTO , obliczenia DFT zostały wykonane przy użyciu informacji strukturalnych wyprowadzonych z XPD i TEM. Zastosowana komórka jednostkowa składa się z sześciu atomów O i czterech atomów Cr, jak sugerowano w literaturze¹⁷³. Zaczynając od pozycji atomowych idealnej struktury soli kuchennej i wykonując relaksacje atomowe *ab-initio*, znajdujemy silne przemieszczenie atomów tlenu. Naładowane atomy O mają tendencję do odsuwania się od dziur Cr w skutek oddziaływań elektrostatycznych. Ostateczna konfiguracja kryształu zdefektowanej soli kuchennej skały skalnej jest przedstawiona na Rys.10. W odróżnieniu od idealnej struktury soli kuchennej obserwujemy octahedr CrO_6 z nierównoważnym wiązaniem Cr-O i kątem wiązań innym niż 90° . Nierównoważne wiązania Cr-O w płaszczyźnie wynoszą 1.948Å i 1.53Å , natomiast odległość Cr-O poza płaszczyznę wynosi 2.054Å . Wartości te są porównywalne z fazą korundową Cr_2O_3 , gdzie odległości Cr-O wynoszą 1.965Å i 2.016Å ¹⁷⁴. Kąty wiązań Cr-O-Cr w płaszczyźnie wynoszą 87.3° , 92.7° i 93.0° , natomiast Cr-O-Cr poza płaszczyznę wynosi 93.8° . Odległości Cr-Cr w płaszczyźnie wynoszą 2.70Å i 2.83Å , natomiast dla odległości poza płaszczyznę wynoszą 2.92Å . W fazie korundowej Cr_2O_3 odległości Cr-Cr wynoszą 2.65Å i 2.89Å , a także są porównywalne z naszymi zoptymalizowanymi wartościami w wadliwej strukturze.

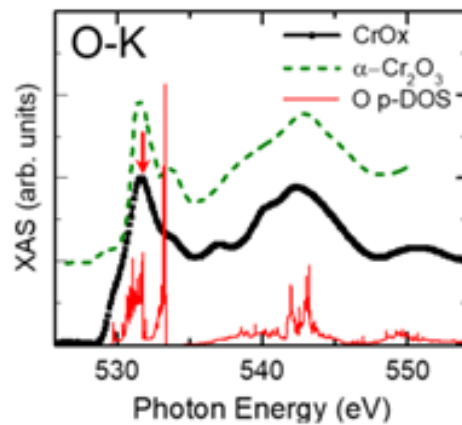
Biorąc pod uwagę tetragonalną grupę przestrzenną *Immm*, to różni się ona silnie od fazy korundowej ze strukturalnego punktu widzenia. Jednak w obu strukturach Cr jest otoczony przez sześć tlenów tworzących octahedr CrO_6 z podobnymi odległościami Cr-O. Dlatego fizyczne zachowanie stanów Cr związane z liczbą koordynacją na poziomie Fermiego powinno być podobne.

Ponadto w obydwu przypadkach mamy zniekształcone octahedrony z polem krystalicznym rozszczepiającym podprzestrzeń stanów d na t_{2g} i e_g . Defekt Cr zmniejsza liczbę koordynacyjną podsieci Cr, co z kolei zmniejsza przepustowość Cr, sprzyjając antyferromagnetycznym stanom nieprzewodzącym, jak w innych związkach metali przejściowych^{175–177}.

W istocie, liczba pierwszych sąsiadów w podsieci Cr wynosi 12 dla struktury soli kuchennej i wynosi 7 w zdefektowanej strukturze soli kuchennej. Ze względu na losowość dziur Cr w strukturze możemy założyć, że każdy atom Cr ma średnio siedmiu pierwszych sąsiadów. Liczba koordynacyjna jest jedną z głównych różnic między strukturą tetragonalną a korundową. Rzeczywiście, liczba pierwszych sąsiadów w podsieci Cr wynosi 5 dla fazy korundowej i 7 dla tetragonalnej fazy Cr_2O_3 . Oktedry są współdzielone narożnie w fazie tetragonalnej, podczas gdy współdzielą powierzchnie i krawędzie jest obecne w fazie korundowej. Na Rys. 8 (a) pokazujemy gęstość stanów (DOS) dla defektywnej soli kuchennej i fazy korundowej dla $U=0$ i 6eV . W obu przypadkach układ wykazuje zachowanie izolacyjne, a region niskoenergetyczny jest zdominowany przez elektrony 3d Cr. Zdefektowana faza soli kamiennej ma mniejszą lukę energetyczną ze względu na zmniejszoną liczbę najbliższych sąsiadów w podsieci Cr. Zgodnie z oczekiwaniami na każdym atomie Cr znajdują się trzy elektrony zajmujące głównie t_{2g} stan spinowy.. Dla $U = 0$ układ przedstawia lukę energetyczną 0.8 eV dla wadliwej fazy soli kuchennej i lukę energetyczną 1.0 eV dla fazy korundowej (patrz rys.8 (a), panel górny). Jak widać na rys.8(b), stany tlenu znajdują się głównie między -7.5 a -2.5 eV od poziomu Fermiego. Zajmowana większość elektronów Cr (Cr up na rys.8 (b)) leży między -1.5 eV a poziomem Fermiego, podczas gdy niezajęte elektrony większości znajdują się między 0.8 a 3.0 eV . Mniejszościowe elektrony (Cr w dół na rys.8 (b)) znajdują się głównie między 1.5 a 4.5 eV . Po zwiększeniu U wielkość przerwy energetycznej wzrasta: dla $U = 0, 3$ i 6 eV przerwa wynosi odpowiednio $0,8, 2,1$ i $3,2\text{ eV}$ dla zdefektowanej struktury soli kuchennej. Z drugiej strony przepustowość prawie nie ulega zmianie. Przerwa pasmowa uszkodzonego skały skalnej jest zawsze mniejsza niż przerwa fazy korundowej, która w przypadku $U = 6\text{ eV}$ wynosi $3,7\text{ eV}$.

Jak widać z dolnego panelu rys.8 (a), przy $U = 6\text{ eV}$, wzrost przerwy energetycznej popycha zajęte stany d w kierunku stanów tlenowych, zwiększając w ten sposób hybrydyzację między stanami d i p. W tym przypadku stany tlenu znajdują się pomiędzy -6.5 , a -1.5 eV . Zajmowana większość elektronów Cr leży głównie między -2.0 eV a poziomem Fermiego, podczas gdy niezajęte większościowe elektrony mają wartość między 3.2 a 5.0 eV . Mniejszościowe elektrony znajdują się głównie między 4.0 i 7.0 eV .

Widma XAS są bardzo podobne do tych korundu $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ¹⁷⁸, co wskazuje na silną analogię w strukturze elektronicznej obu układów. Może być to związane z podobną octahedralną liczbą koordynacją Cr z atomami tlenu, co prowadzi do podobnego rozszczepienia stanów d przez pole krystaliczne. O K XAS pozwala na bezpośrednie porównanie obliczonej struktury elektronicznej z danymi eksperymentalnymi, ponieważ efekty absorpcji nie są obserwowane w absorpcji widma ligandów w metalach przejściowych¹⁸⁰. Z DFT otrzymujemy, że pierwszy pik O K XAS rzeczywiście odpowiada wkładowi 3d do DOS, zaznaczonemu strzałką na pierwszym pikcie z rys.9. Przeciwnie, do przewidywania Cr-L XAS należy zastosować teorię multipletu pola ligandów, abyśmy nie mogli bezpośrednio porównać jej z opartą na DFT-DOS. Przypominamy, że zgodnie z regułami selekcji dipolowej elektrony O 1s mogą być wzbudzone tylko do stanów p gdzie było pokazane, że można znaleźć dobrą zgodność między stanami p tlenu obliczonymi w ramach DFT a widmami absorpcji K tlenu. Rzeczywiście, zasymulowany DOS rzutowany na tlen DOS dla stanów pustych Cr_2O_3 jest przedstawiony na rys.9, znaleziono wyraźną zgodność między O K XAS a przewidywanymi stanami pustymi.



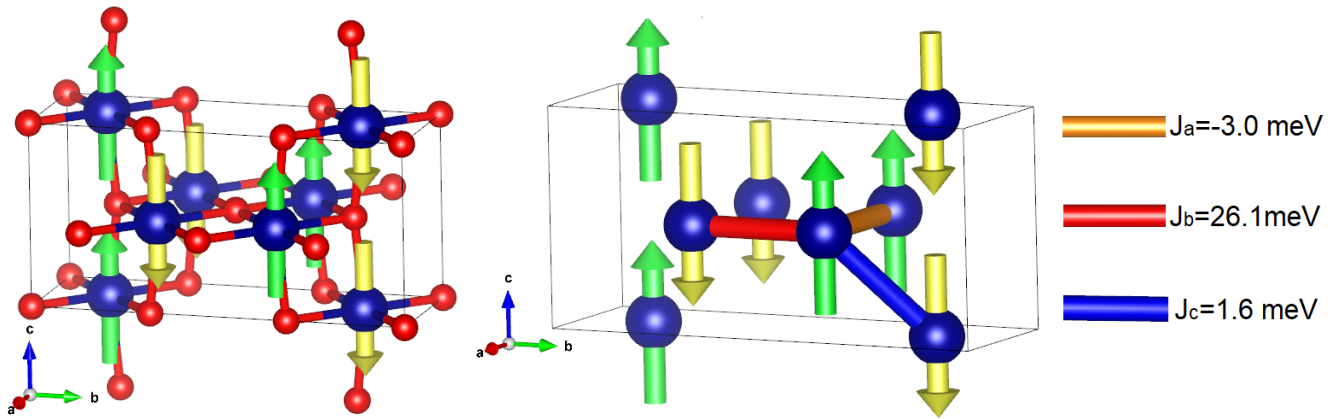
Rysunek 9: XAS na krawędzi O K tlenku Cr na BTO (czarna krzywa) i odniesienie α -Cr₂O₃ (zielona przerywana krzywa)¹⁷⁹. Na czerwono, p-przewidywana gęstość stanów tlenu (DOS) obliczona przy pomocy DFT na zdeformowanej strukturze soli kuchennej Cr₂O₃ jest nałożona, aby pasowała do eksperymentalnych pików.

2. Wyniki: własności magnetyczne zdeformowanego Cr₂O₃-p7

Aby ukazać magnetyczny charakter tego związku, rachunki DFT wykonano dla struktury określonej w¹⁸¹ dla tetragonalnego Cr₂O₃ wyhodowanego na BaTiO₃ i przedstawionego na rys.10 (a). Według naszych obliczeń moment magnetyczny atomów Cr w tetragonalnym Cr₂O₃ wynosi $2.9\mu_B$, bardzo blisko $3\mu_B$, czyli atomowej granicy momentu spinowego Cr³⁺. Przeanalizowaliśmy wszystkie możliwe konfiguracje spinu współliniowego. Magnetyczny stan podstawowy przedstawiono na rysunku 1 (a). Oszacowaliśmy wymianę magnetyczną dla trzech nierównomiernych najbliższych sąsiadów podsieci Cr. Opisyaliśmy interakcje wymiany Cr-Cr w języku klasycznego hamiltonianu Heisenberga ze spinem $S = 1$, w którym i i j indeksują Cr. Podczas gdy spin układu wynosi $S = 3/2$, dla prostoty wymiany magnetyczne są przedstawione dla spinu $S = 1$ oznaczając, że bierzemy pod uwagę tylko najbliższych sąsiadów. W naszej konwencji należy wziąć pod uwagę zarówno J_{ij} , jak i J_{ji} . Symbol $\langle i, j \rangle$ Układ przedstawia wymianę magnetyczną wzdłuż osi a (J_a), wzdłuż osi b (J_b) i atomów o różnych współrzędnych z (J_c), jak pokazano na rysunku 1(b). Obliczyliśmy całkowitą energię trzech możliwych przeciwferromagnetycznych faz kolinearnych z zerowym momentem magnetycznym netto, ponieważ te fazy magnetyczne są najbliższe stanu podstawowego. Na podstawie tych energii oszacowaliśmy stałe wymiany magnetycznej J_b i J_c . Podwoiliśmy komórkę wzdłuż osi a i powtarzamy procedurę, aby uzyskać J_a .

Uzyskaliśmy wymianę ferromagnetyczną wzdłuż osi a , podczas gdy wymiany magnetyczne wzdłuż J_b i J_c są antyferromagnetyczne. Z ilościowego punktu widzenia, $J_b = 26,1$ meV jest dominującą wymianą magnetyczną, podczas gdy inne wkłady dają wynik $J_a = -3,0$ meV i $J_c = 1,6$ meV. Zaczynając od poprzedniego hamiltonianu Heisenberga w równaniu (4), można wyliczyć temperaturę krytyczną w przybliżeniu pola średniego jako $T_C^{MFA} = \frac{S(S+1)}{3} \frac{\sum_{i=1}^n J_{0,i}}{k_B}$, gdzie n jest liczbą pierwszych sąsiadów, a J_{0i} wymiana magnetyczna między atomem Cr i i -tym sąsiadem. Biorąc pod uwagę łączność z rys. 10 (b), mamy $T_C^{MFA} = \frac{2}{3} \frac{S+1}{2S} \frac{J_b + 2J_a + 4J_c}{k_B}$. Używając poprzedniego wyrażenia z wykorzystaniem wartości liczbowych stałych wymiany magnetycznej, temperatura krytyczna w przybliżeniu średniego pola średniego wynosi 205 K dla $S = 1$ i 171 K dla $S = 3/2$.

Biorąc pod uwagę eksperymentalną niepewność pomiarową, pomiar ten potwierdza poprzednie sygnatury antyferromagnetycznego charakteru tetragonalnego Cr₂O₃ z przejściem około 40 K. Zauważmy, że ta wartość jest znacznie mniejsza niż wartość dla objętościowego α -Cr₂O₃ (311 K). Temperatura przejścia przewidywana przez obliczenia *ab-initio* dla fazy tetragonalnej (205 K) jest mniejsza niż temperatura fazy korundowej tylko dlatego, że inna struktura determinuje niższe sprzężenie magnetyczne między atomami Cr z dwóch struktur. Co więcej, ta teoretyczna temperatura krytyczna obliczona w przybliżeniu średniego pola jest ogólnie zawyżona. W rzeczywistości metoda ta działa całkiem dobrze w przypadku dużych wymiarów i dużej liczbie koordynacyjnej. Gdy podsieć magnetyczna wykazuje niską liczbę koordynacyjną jako podsieć Cr w tetragonalnym Cr₂O₃, eksperymentalna temperatura krytyczna może być niższa, jak już wykazano w innych tlenkach o niskiej liczbie koordynacyjnej^{183,184}. Ponadto defekty i niejednorodności związane ze słabą lokalizacją obserwowaną eksperymentalnie za pomocą spektroskopii szumów mogą obniżyć temperaturę przejścia krytycznego w stosunku do idealnego przypadku uwzględnionego w obliczeniach teoretycznych. Wreszcie zaobserwowano obniżenie temperatury przejścia w cienkich filmach dla filmów α -Cr₂O₃, gdy grubość jest porównywalna z długością korelacji spinu cite 50PRBCr. Podobny efekt skalowania o skończonej wielkości może być



Rysunek 10: Lewy panel: magnetyczny stan podstawowy z wyników DFT dla $U = 6$ eV. Spiny do góry (do dołu) są reprezentowane przez zielone (żółte) strzałki. Atomy Cr i O są reprezentowane odpowiednio jako niebieskie i czerwone kulki. Panel prawy: wymiany magnetyczne J_a , J_b i J_c z ich wartościami liczbowymi. Dla lepszej wizualizacji atomy tlenu nie są pokazane.

również obecny w naszych ultracienkich warstwach o tetragonalnym Cr₂O₃.

B. Podsumowanie dla tetragonalnego tlenku chromu (III)

Omówiliśmy chemiczne i strukturalne właściwości cienkich warstw Cr hodowanych na podstawie BaTiO₃. Zaobserwowaliśmy postępujące utlenianie warstwy chromu, co związane było z termicznie aktywowaną migracją tlenu z podłoża. Na podstawie badań eksperymentalnych i teoretycznych znaleźliśmy stan +3 utlenienia chromu. XPD, dyfrakcja elektronów i TEM wykazały zdefektowaną strukturę soli kuchennej, z brakiem jednego na trzy atomy chromu, w celu zachowania stechiometrii (Cr₂O₃). Struktura rośnie w sieć dopasowaną do leżącej poniżej warstwy BaTiO₃. Pomimo różnicy strukturalnej w odniesieniu do fazy korundowej α -Cr₂O₃, wykazaliśmy zarówno eksperymentalnie (XAS), jak i teoretycznie (DFT), że właściwości elektronowe są zasadniczo podobne. Można to przypisać podobnej oktaedrycznej liczbie koordynacyjnej atomów tlenu, co prowadzi do podobnego rozszczepienia stanów d przez pole krystaliczne w dwóch konfiguracjach.

Omówiliśmy właściwości magnetyczne tej tetragonalnej fazy Cr₂O₃ oraz efekty międzyfazowe między warstwą tlenków magnetycznym a sąsiadującą warstwą Pt. Wyniki DFT pokazują, że tetragonalny Cr₂O₃ jest uważany za skorelowany związek o niskiej liczbie koordynacyjnej i przewiduje antyferromagnetyczny stan podstawowy. Na podstawie pomiarów elektrycznych wykazujemy, że na tym interfejsie można zaobserwować znaczące efekty transportu magnetycznego zarówno w konfiguracji pomiaru podłużnego, jak i poprzecznego, wskazując na magnetyczne przejście fazowe przy około 40 K.

VI. PODSUMOWANIE

Przedstawiono wyniki badań nad TMO w granicy niskiej liczby koordynacyjnej. TMO może służyć jako platforma do inżynierii własności elektronicznych, strukturalnych i magnetycznych, w celu wytworzenia nowych egzotycznych faz i nowych własności w transporcie elektronowym w złożonych heterostrukturach tlenkowych. TMO pozwala na kontrole kolektywnych zachowań kwantowych, otwierając nowe możliwości manipulowania elektronowymi, orbitalnymi i spinowymi stopniami swobody poprzez selektywny wybór i dostosowanie ich warst pomiędzy fazami i na powierzchni. Takie podejście do inżynierii międzypowierzchni i powierzchni poprzez łączenie właściwości strukturalnych, elektronicznych i magnetycznych można rozszerzyć na inne systemy materiałowe z obiecującymi perspektywami dla przyszłych elektronowych urządzeń tlenowych i spintronicznych.

¹ H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Nature Mat. **11**, 103 (2012).

- ² Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures, Pavlo Zubko, Stefano Gariglio, Marc Gabay, Philippe Ghosez, Jean-Marc Triscone, Annual Review of Condensed Matter Physics 2:1, 141-165 (2011).
- ³ Magnetism manipulation in ferromagnetic/ferroelectric heterostructures by electric field induced strain, Xiaobin Guo, Dong Li and Li Xi, Chinese Physics B, Volume 27, Number 9 (2018).
- ⁴ Interface-induced phenomena in magnetism, Frances Hellman et al., Rev. Mod. Phys. 89, 025006 (2017).
- ⁵ Interface Characterization and Control of 2D Materials and Heterostructures, Xiaolong Liu Mark C. Hersam, Adv. Mater. 30, 1801586 (2018).
- ⁶ M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- ⁷ J. Heber, Nature **459**, 28-30 (2009).
- ⁸ A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, and H. Y. Hwang, Nature **419**, 378-80 (2002).
- ⁹ A. Gozar, Nature **455**, 782-5 (2008).
- ¹⁰ A. Ohtomo and H. Y. Hwang, Nature **427**, 423-6 (2004).
- ¹¹ N. Nakagawa, H. Y. Hwang, and D. A. Muller, Nature Mater. **5**, 204-9 (2006).
- ¹² Y. Tokura and H. Y. Hwang, Nature Mater. **7**, 694-5 (2008).
- ¹³ E. Dagotto, Science **318**, 1076 (2007).
- ¹⁴ Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, Nature **372**, 532 (1994).
- ¹⁵ S. Ikeda, Y. Maeno, S. Nakatsuji, M. Kosaka, and Y. Uwatoko, Phys. Rev. B **62**, R6089 (2000).
- ¹⁶ R. S. Perry, L. M. Galvin, S. A. Grigera, L. Capogna, A. J. Schofield, A. P. Mackenzie, M. Chiao, S. R. Julian, S. I. Ikeda, S. Nakatsuji, Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. **86**, 2661 (2001).
- ¹⁷ S. A. Grigera, R. S. Perry, A. J. Schofield, M. Chiao, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, S. I. Ikeda, Y. Maeno, A. J. Millis, and A. P. Mackenzie, Science **294**, 329 (2001).
- ¹⁸ G. Cao, L. Balicas, W. H. Song, Y. P. Sun, Y. Xin, V. A. Bondarenko, J. W. Brill, S. Parkin, and X. N. Lin, Phys. Rev. B **68**, 174409 (2003).
- ¹⁹ Z. Q. Mao, M. Zhou, J. Hooper, V. Golub, and C. J. O'Connor, Phys. Rev. Lett. **96**, 077205 (2006).
- ²⁰ R. Gupta, M. Kim, H. Barath, S. L. Cooper, and G. Cao, Phys. Rev. Lett. **96**, 067004 (2006).
- ²¹ P. B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, B. Revaz, and G. Santi, Phys. Rev. B **53**, 4393 (1996).
- ²² G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996).
- ²³ G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- ²⁴ P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- ²⁵ J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- ²⁶ J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).
- ²⁷ V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- ²⁸ A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Densityfunctional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators, Phys. Rev. B **52**, 5467(R) (1995).
- ²⁹ V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I. Liechtenstein, J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997) 767-808.
- ³⁰ L. Vaugier, H. Jiang, and S. Biermann Phys. Rev. B **86**, 165105 (2012).
- ³¹ J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498-1524 (1954).
- ³² N. Marzari and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, 12847 (1997).
- ³³ I. Souza, N. Marzari, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **65**, 035109 (2001).
- ³⁴ A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y. S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, Comput. Phys. Comm. **178**, 685 (2008).
- ³⁵ G. Cuono, C. Autieri, F. Forte, M. T. Mercaldo, A. Romano, A. Avella, and C. Noce, New J. Phys. **21**, 063027 (2019).
- ³⁶ G. Cuono, F. Forte, M. Cuoco, R. Islam, J. Luo, C. Noce, and C. Autieri, Phys. Rev. Mater. **3**, 095004 (2019).
- ³⁷ K. Yoshimatsu, T. Okabe, H. Kumigashira, S. Okamoto, S. Aizaki, A. Fujimori, and M. Oshima, Phys. Rev. Lett. **104**, 147601 (2010).
- ³⁸ P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, and J.-M. Triscone, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **2**, 141 (2011).
- ³⁹ J. Hubbard, Proc. R. Soc. A **276**, 238 (1963).
- ⁴⁰ A. V. Boris, Y. Matiks, E. Benckiser, A. Frano, P. Popovich, V. Hinkov, P. Wochner, M. Castro-Colin, E. Detemple, V. K. Malik, C. Bernhard, T. Prokscha, A. Suter, Z. Salman, E. Morenzoni, G. Cristiani, H.-U. Habermeyer, and B. Keimer, Science **332**, 937 (2011).
- ⁴¹ P. D. C. King, H. I. Wei, Y. F. Nie, M. Uchida, C. Adamo, S. Zhu, X. He, I. Božović, D. G. Schlom, and K. M. Shen, Nat. Nanotechnol. **9**, 443 (2014).
- ⁴² R. Scherwitzl, S. Gariglio, M. Gabay, P. Zubko, M. Gibert, and J.-M. Triscone, Phys. Rev. Lett. **106**, 246403 (2011).
- ⁴³ S. Jana, S. G. Bhat, B. C. Behera, L. Patra, P. S. Anil Kumar, B. R. K. Nanda, D. Samal, Localization Crossover Near Metal-Insulator Transition in Two-Dimension Limit of $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, arXiv:1908.11128 (2019).
- ⁴⁴ Seung Gyo Jeong, Taewon Min, Sungmin Woo, Jiwoong Kim, Yu-Qiao Zhang, Seong Won Cho, Jaeseok Son, Young-Min Kim, Jung Hoon Han, Sungkyun Park, Hu Young Jeong, Hiromichi Ohta, Suyoun Lee, Tae Won Noh, Jaekwang Lee, and Woo Seok Choi Phys. Rev. Lett. **124**, 026401 (2020).
- ⁴⁵ D. Toyota *et al.*, Appl. Phys. Lett. **87** 162508 (2005).
- ⁴⁶ J. Xia *et al.*, Phys. Rev. B **79** 140407(R) (2009).
- ⁴⁷ Y. J. Chang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 057201 (2009).
- ⁴⁸ C. S. Alexander *et al.*, Phys. Rev. B **60**, R8422 (1999).
- ⁴⁹ E. Gorelov, M. Karolak, T. O. Wehling, F. Lechermann, A. I. Liechtenstein, and E. Pavarini, Phys. Rev. Lett. **104**, 226401

- (2010).
- ⁵⁰ X. Ke *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 201102 (2011).
 - ⁵¹ J. H. Jung *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 056403 (2003).
 - ⁵² H.-T. Jeng *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 067002 (2006).
 - ⁵³ K. Gupta, B. Mandal and P. Mahadevan, Phys. Rev. B **90**, 125109 (2014).
 - ⁵⁴ G. Rijnders *et al.*, Appl. Phys. Lett. **84**, 505 (2004).
 - ⁵⁵ R. Matzdorf, Z. Fang, Ismail, Jiandi Zhang, T. Kimura, Y. Tokura, K. Terakura, and E. W. Plummer, Science **289**, 746 (2000).
 - ⁵⁶ Etz C. *et al.* Phys. Rev. B. **86**, 064441 (2012).
 - ⁵⁷ A. T. Zayak *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 094104 (2006).
 - ⁵⁸ M. Shishkin, T. Ziegler, Surf. Sci. **606**, 1078-1087 (2012).
 - ⁵⁹ Z.-Q. Li *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 8075 (1998). M.-Q. Cai *et al.*, J. Chem. Phys **124**, 174701 (2006).
 - ⁶⁰ C. Autieri, M. Cuoco and C. Noce, Phys. Rev. B **89**, 075102 (2014).
 - ⁶¹ K. Maiti, Phys. Rev. B **73**, 235110 (2006).
 - ⁶² A. T. Zayak *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 214410 (2008).
 - ⁶³ J. M. Rondinelli *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 155107 (2008).
 - ⁶⁴ M. Verissimo-Alves *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 107003 (2012).
 - ⁶⁵ M. Gu, Q. Xie, X. Shen, R. Xie, J. Wang, G. Tang, D. Wu, G. P. Zhang, and X. S. Wu, Phys. Rev. Lett. **109**, 157003 (2012).
 - ⁶⁶ C. W. Jones *et al.*, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **45**, 365 (1989).
 - ⁶⁷ O. Friedt. *et al.* Phys. Rev. B **63**, 174432 (2000).
 - ⁶⁸ B. Hu, G. T. McCandless, M. Menard, V. B. Nascimento, J. Y. Chan, E. W. Plummer, and R. Jin, Phys. Rev. B **81**, 184104 (2010).
 - ⁶⁹ C. Autieri, J. Phys.: Condens. Matter **28**, 42 (2016).
 - ⁷⁰ C. Cirillo, V. Granata, G. Avallone, R. Fittipaldi, C. Attanasio, A. Avella, and A. Vecchione, Phys. Rev. B **100**, 235142 (2019).
 - ⁷¹ B. J. Kim, H. Jin, S. J. Moon, J.-Y. Kim, B.-G. Park, C. S. Leem, J. Yu, T.W. Noh, C. Kim, S.-J. Oh *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 076402 (2008).
 - ⁷² B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, and T. Arima, Science **323**, 1329 (2009).
 - ⁷³ J. K. Kawasaki, M. Uchida, H. Paik, D. G. Schlom, and K. M. Shen, Phys. Rev. B **94**, 121104 (2016).
 - ⁷⁴ Y. F. Nie, P. D. C. King, C. H. Kim, M. Uchida, H. I. Wei, B. D. Faeth, J. P. Ruf, J. P. C. Ruff, L. Xie, X. Pan *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 016401 (2015).
 - ⁷⁵ I. Pallecchi, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, E. Gilioli, G. Lamura, F. Telesio, M. R. Cimberle, and D. Marré, J. Phys. Condens. Matter **28**, 065601 (2016).
 - ⁷⁶ K.-H. Kim, H.-S. Kim, and M. J. Han, J. Phys. Condens. Matter **26**, 185501 (2014).
 - ⁷⁷ J. Matsuno, K. Ihara, S. Yamamura, H. Wadati, K. Ishii, V. V. Shankar, H.-Y. Kee, and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **114**, 247209 (2015).
 - ⁷⁸ S. Y. Kim, C. H. Kim, L. J. Sandilands, C. H. Sohn, J. Matsuno, H. Takagi, K.W. Kim, Y. S. Lee, S. J. Moon, and T.W. Noh, Phys. Rev. B **94**, 245113 (2016).
 - ⁷⁹ L. Hao, D. Meyers, C. Frederick, G. Fabbri, J. Yang, N. Traynor, L. Horak, D. Kriegner, Y. Choi, J.-W. Kim, D. Haskel, P. J. Ryan, M. P. M. Dean, and J. Liu, Phys. Rev. Lett. **119**, 027204 (2017).
 - ⁸⁰ D. Meyers, Y. Cao, G. Fabbri, N. J. Robinson, L. Hao, C. Frederick, N. Traynor, J. Yang, J. Lin, M. Upton *et al.*, Scientific Reports **9**, Article number: 4263 (2019).
 - ⁸¹ B. Kim, P. Liu, and C. Franceschini (to be published).
 - ⁸² P. Schütz, D. D. Sante, L. Dudy, J. Gabel, M. Stübinger, M. Kamp, Y. Huang, M. Capone, M.-A. Husanu, V. Strocov, G. Sangiovanni, M. Sing, and R. Claessen, following Letter, Phys. Rev. Lett. **119**, 256404 (2017).
 - ⁸³ H.-S. Kim, Y. Chen, and H.-Y. Kee, Phys. Rev. B **91**, 235103 (2015).
 - ⁸⁴ M. A. Zeb and H.-Y. Kee, Phys. Rev. B **86**, 085149 (2012).
 - ⁸⁵ H. Watanabe, T. Shirakawa, and S. Yunoki, Phys. Rev. B **89**, 165115 (2014).
 - ⁸⁶ C. Autieri, J. Phys. Condens. Matter **28**, 426004 (2016).
 - ⁸⁷ J. Hwang, J. Son, J. Y. Zhang, A. Janotti, C. G. Van deWalle, and S. Stemmer, Phys. Rev. B **87**, 060101 (2013).
 - ⁸⁸ R. Fittipaldi, A. Vecchione, S. Fusanobori, K. Takizawa, H. Yaguchi, J. Hooper, R. S. Perry, and Y. Maeno, J. Cryst. Growth **282**, 152 (2005).
 - ⁸⁹ R. Ciancio, H. Petterson, J. Börjesson, S. Lopatin, R. Fittipaldi, A. Vecchione, S. Kittaka, Y. Maeno, S. Pace, and E. Olsson, Appl. Phys. Lett. **95**, 142507 (2009).
 - ⁹⁰ R. Fittipaldi, D. Sisti, A. Vecchione, S. Pace, Cryst. Growth and Design, **7**, 2495 (2007).
 - ⁹¹ T. Shiroka, R. Fittipaldi, M. Cuoco, R. De Renzi, Y. Maeno, R. J. Lycett, S. Ramos, E. M. Forgan, C. Baines, A. Rost, V. Granata and A. Vecchione, Phys. Rev. B **85**, 134527 (2012).
 - ⁹² J. Hooper, M. Zhou, Z. Q. Mao, Y. Liu, R. S. Perry, and Y. Maeno, Phys. Rev. B **73**, 132510 (2006).
 - ⁹³ R. Fittipaldi, A. Vecchione, R. Ciancio, S. Pace, M. Cuoco, D. Stornaiuolo, D. Born, F. Tafuri, E. Olsson, S. Kittaka, H. Yaguchi, and Y. Maeno, Europhys. Lett. **83**, 27007 (2008).
 - ⁹⁴ M. A. Zurbuchen, Y. Jia, S. Knapp, A. H. Carim, D. G. Schlom, L. Zou, and Y. Liu, Appl. Phys. Lett. **78**, 2351 (2001); M. A. Zurbuchen, Y. Jia, S. Knapp, A. H. Carim, D. G. Schlom, and X. Q. Pan, Appl. Phys. Lett. **83**, 3891 (2003).
 - ⁹⁵ W. Tian, J. H. Haeni, D. G. Schlom, E. Hutchinson, B. L. Sheu, M. M. Rosario, P. Schiffer, Y. Liu, M. A. Zurbuchen, and

- X. Q. Pan, Appl. Phys. Lett. **90**, 022507 (2007).
- ⁹⁶ Y. Krockenberger *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 082502 (2010).
- ⁹⁷ P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964), W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1964).
- ⁹⁸ X. Gonze, G. M. Rignanese, M. Verstraete, J. M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, P. Ghosez, M. Veithen, J. Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. R. Hamann, and D. C. Allan, Zeit. Kristallogr. **220**, 558 (2005).
- ⁹⁹ Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B **73**, 235116 (2006).
- ¹⁰⁰ M. Fuchs, M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. **119**, 67 (1999).
- ¹⁰¹ D. I. Bilk and Ph. Ghosez *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 165107 (2008).
- ¹⁰² M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky, and A. Damascelli, Phys. Rev. Lett. **101**, 026406 (2008).
- ¹⁰³ J. Mravlje, M. Aichhorn, T. Miyake, K. Haule, G. Kotliar, and A. Georges, Phys. Rev. Lett. **106**, 096401 (2011).
- ¹⁰⁴ C. N. Veenstra, Z.-H. Zhu, B. Ludbrook, M. Capsoni, G. Levy, A. Nicolaou, J. A. Rosen, R. Comin, S. Kittaka, Y. Maeno, I. S. Elfimov, and A. Damascelli, Phys. Rev. Lett. **110**, 097004 (2013).
- ¹⁰⁵ T. Oguchi, Phys. Rev. B **51**, 1385 (1995).
- ¹⁰⁶ D. J. Singh, Phys. Rev. B **52**, 1358 (1995).
- ¹⁰⁷ A. Liebsch and A. Lichtenstein, Phys. Rev. Lett. **84**, 1599 (2000).
- ¹⁰⁸ O. Chmaisson, J. D. Jorgensen, H. Shaked, S. Ikeda, and Y. Maeno, Phys. Rev. B **57**, 5067 (1998).
- ¹⁰⁹ A. Tamai, M. P. Allan, J. F. Mercure, W. Meevasana, R. Dunkel, D. H. Lu, R. S. Perry, A. P. Mackenzie, D. J. Singh, Z. X. Shen, and F. Baumberger, Phys. Rev. Lett. **101**, 026407 (2008).
- ¹¹⁰ A. V. Puchkov, Z.-X. Shen, and G. Cao, Phys. Rev. B **58**, 6671 (1998).
- ¹¹¹ D. J. Singh and I. I. Mazin Phys. Rev. B **63**, 165101 (2001).
- ¹¹² Q. Huang J. W. Lynn and R. W. Erwin J. Jarupatrakorn and R. J. Cava Phys. Rev. B **58**, 8515 (1998).
- ¹¹³ C. Piefke and F. Lechermann Phys. Status Solidi B **248**, 2269 (2011).
- ¹¹⁴ X. Gonze, B. Amadon, P. M. Anglade, J. M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G. M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, J. W. Zwanziger, Computer Phys. Comm. **180**, 2582 (2009).
- ¹¹⁵ Y. Yanase, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 044711 (2013).
- ¹¹⁶ C. Autieri, M. Cuoco, and C. Noce, Phys. Rev. B **85**, 075126 (2012).
- ¹¹⁷ M. Gibert, P. Zubko, R. Scherwitzl, J. Iñiguez and J-M Triscone, Nat. Mater. **11**, 195, (2012).
- ¹¹⁸ F. Bern, M. Ziese, I. Vrejoiu, X. Li and P. A. van Aken, New J. Phys. **18**, 053201 (2016).
- ¹¹⁹ U. Lüders *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 241102 R (2009).
- ¹²⁰ B. R. K. Nanda, S. Satpathy, and M. S. Springborg, Phys. Rev. Lett. **98**, 216804 (2007).
- ¹²¹ H. Boschker *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 157207 (2012).
- ¹²² A. Paul, C. Reitinger, C. Autieri, B. Sanyal, W. Kreuzpaintner, J. Jutimoosikm, R. Yimnirun, F. Bern, P. Esquinzi, P. Korelis and P. Böni, Appl. Phys. Lett. **105**, 022409 (2014).
- ¹²³ S. Roy, C. Autieri, B. Sanyal and T. Banerjee. Sci. Rep. **5**, 15747 (2015).
- ¹²⁴ S. R. Lee, M. S. Anwar, Y. J. Shin, M.-C. Lee, Y. Sugimoto, M. Kunieda, S. Yonezawa, Y. Maeno, T. W. Noh. Preprint available at <https://arxiv.org/abs/1609.03010>.
- ¹²⁵ C. Autieri, O. Maistrenko, C. Noce, A. Romano, D. Manske, P. Gentile and M. Cuoco. In manuscript.
- ¹²⁶ G. Koster *et al.*, Rev. Mod. Phys. **84**, 253 (2012).
- ¹²⁷ Parui S., Klandermans P. S., Venkatesan S., Scheu C. & Banerjee T. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 445005 (2013).
- ¹²⁸ Kaiser W. J. & Bell L. D. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1406 (1988).
- ¹²⁹ Rana K. G., Yajima T., Parui S., Kemper A. F., Devereaux T. P., Hikita Y., Hwang H. Y. & Banerjee T. *Sci. Rep.* **3**, 1274 (2013).
- ¹³⁰ Roy S., Kamerbeek A. M., Rana K. G., Parui S. & Banerjee T. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 192909 (2013).
- ¹³¹ Banerjee T., Lodder J. C. & Jansen R. *Phys. Rev. B* **76**, 140407(R) (2007).
- ¹³² Prietsch M. *Phys. Rep.* **253**, 163 (1995).
- ¹³³ J. Nogués and I. K. Schuller, J. Magn. Magn. Mater. **192** 203 (1999).
- ¹³⁴ K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai, Science **280** 1064, (1998).
- ¹³⁵ H. Wadati, J. Okamoto, M. Garganourakis, V. Scagnoli, U. Staub, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, M. Mochizuki, M. Nakamura, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **108**, 047203 (2012).
- ¹³⁶ D. Okuyama, S. Ishiwata, Y. Takahashi, K. Yamauchi, S. Picozzi, K. Sugimoto, H. Sakai, M. Takata, R. Shimano, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **84**, 054440 (2011).
- ¹³⁷ F. Jiménez-Villacorta, J. A. Gallastegui, I. Fina, X. Marti, and J. Fontcuberta, Phys. Rev. B **86**, 024420 (2012).
- ¹³⁸ C. He A. J. Grutter, M. Gu, M. D. Browning, Y. Yakamura, B. J. Kirby, J. A. Borchers, J. W. Kim, M. R. Fitzsimmons, X. Zhai, V. V. Mehta, F. J. Wong, and Y. Suzuki, Phys. Rev. Lett. **109**, 197202 (2012).
- ¹³⁹ J.-I. Hong, T. Leo, D. J. Smith and A. E. Berkowitz, Phys. Rev. Lett. **96**, 117204 (2006).
- ¹⁴⁰ H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, E. Arenholz, S. Maat, A. T. Young, M. Carey, J. Stöhr, Phys. Rev. Lett. **91**, 017203 (2003); H. Ohldag, H. Shi, E. Arenholz, J. Stöhr and D. Lederman, Phys. Rev. Lett. **96**, 027203 (2006).
- ¹⁴¹ M. Gruyters and D. Schmitz, Phys. Rev. Lett. **100**, 077205 (2008).
- ¹⁴² U. Nowak, K. D. Usadel, J. Keller, P. Miltényi, B. Beschoten, and G. Güntherodt, Phys. Rev. B **66**, 014430 (2002).
- ¹⁴³ C. Zandalazini, P. Esquinazi, G. Bridoux, J. Barzola-Quiquia, H. Ohldag and E. Arenholz, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 2892 (2011).

- 144 A. Paul, C. Zandalazini, P. Esquinazi, C. Autieri, B. Sanyal, P. Korelis and P. Böni, *J. Appl. Crystallogr.* **47**, 1054 (2014).
- 145 E. C. Passamania, C. Lariccia, C. Marquesa, J. R. Proveta, A. Y. Takeuchi and F. H. Sanchez, *J. Magn. Mater.* **299**, 11 (2006).
- 146 R. K. Zheng, G. H. Wen, K. K. Fung, and X. X. Zhang, *J. Appl. Phys.* **95**, 5244 (2004).
- 147 J. de la Venta, M. Erekhinsky, Siming Wang, K. G. West, R. Morales, and Ivan K. Schuller, *Phys. Rev. B* **85**, 134447 (2012).
- 148 S. J. Yuan *et al.*, *Phys. Rev. B* **88**, 024413 (2013).
- 149 C. Autieri and B. Sanyal, *New J. Phys.* **16**, 113031 (2014).
- 150 C. Ma, Z. Yang and S. Picozzi *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 7717 (2006).
- 151 G. Colizzi, A. Filippetti, and V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **76**, 064428 (2006).
- 152 A. Hoffmann *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 220406(R) (2002).
- 153 S. Picozzi, K. Yamauchi, G. Bihlmayer and S. Blügel, *Phys. Rev. B* **74**, 094402 (2006).
- 154 K. Yamauchi, F. Freimuth, S. Blügel, and S. Picozzi, *Phys. Rev. B* **78**, 014403 (2008).
- 155 *Landolt-Börnstein*, Vol. III/19a, ed. by H.P.J. Wijn (Springer Berlin 1986).; Cullity, B. D.; Graham, C.D. (2005). *Introduction to Magnetic Materials*.; *Phys. Rev. B* **41**, 11919 (1990).
- 156 Y. Suzuki *et al.*, *J. Appl. Phys.* **83**, 7064 (1998).
- 157 W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).
- 158 C.-G. Duan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 047201 (2006).
- 159 L. Bocher *et al.*, *NanoLett.* 2012, **12**, 376-382.
- 160 S. Valencia *et al.*, *Nat. Mater.* **10**, 753 (2011).
- 161 G. Radaelli *et al.*, Electric control of magnetism at the Fe/BaTiO₃ interface, *Nat. Commun.* 5, 3404 (2014).
- 162 A. Paul *et al.*, Exotic exchange bias at epitaxial ferroelectric ferromagnetic interfaces, *Appl. Phys. Lett.* 105, 022409 (2014).
- 163 S. Hausmann *et al.*, Atomic-scale engineering of ferroelectric ferromagnetic interfaces of epitaxial perovskite films for functional properties, *Sci. Rep.* 7, 10734 (2017).
- 164 C.-G. Duan, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymlal, Predicted Magnetoelectric Effect in Fe/BaTiO₃ Multilayers: Ferroelectric-Control of Magnetism, *Phys. Rev. Lett.* 97, 047201 (2006).
- 165 M. Asa, L. Baldrati, C. Rinaldi, S. Bertoli, G. Radaelli, M. Cantoni, and R. Bertacco, Electric field control of magnetic properties and electron transport in BaTiO₃-based multiferroic heterostructures, *J. Phys.: Condens. Matter* 27, 504004 (2015).
- 166 W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott and N. D. Matur, Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures, *Nat. Mater.* 6, 348 (2007).
- 167 G. Radaelli, D. Gutiérrez, F. Sánchez, R. Bertacco, M. Stengel, and J. Fontcuberta, Large room-temperature electroresistance in dual-modulated ferroelectric tunnel barriers, *Adv. Mater.* 27, 2602 (2015).
- 168 D. J. Kim, H. Lu, S. Ryu, C.-W. Bark, C.-B. Eom, E.Y. Tsymlal, and A. Gruverman, Ferroelectric tunnel memristor, *Nano Lett.* 12, 5697 (2012).
- 169 A. K. Bainand, P. Chand, *Ferroelectrics* (Wiley-VCH, New York, 2017).
- 170 G. B. Haxel, J. B. Hedrick, and G. J. Orris, Rare Earth Elements-Critical Resources for High Technology, U.S. Geological Survey, 087-02 (2005), <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02>.
- 171 C. Autieri and C. Noce, *Philos. Mag.* 97, 3276 (2017).
- 172 A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. A. Persson, *APL Mater.* 1, 11002 (2013).
- 173 X. S. Du, S. Hak, T. Hibma, O. C. Rogojuanu, and B. Struth, X-rays diffraction on a new chromium oxide single-crystal thin film prepared by molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth* 293, 228 (2006).
- 174 G. K. Lewis and H. G. Drickamer, Effect of high pressure on the lattice parameters of Cr₂O₃ and α -Fe₂O₃, *J. Chem. Phys.* 45, 224 (1966).
- 175 C. Autieri, Antiferromagnetic and xy ferro-orbital order in insulating SrRuO₃ thin films with SrO termination, *J. Phys. Condens. Matter* 28, 426004 (2016).
- 176 S. A. Ivanov *et al.*, Polar order and frustrated antiferromagnetism in perovskite Pb₂MnWO₆ single crystals, *Inorg. Chem.* 55, 2791 (2016).
- 177 D. J. Groenendijk *et al.*, Spin-Orbit Semimetal SrIrO₃ in the Two-Dimensional Limit, *Phys. Rev. Lett.* 119, 256403 (2017).
- 178 M. Asa, G. Vinai, J. L. Hart, C. Autieri, C. Rinaldi, P. Torelli, G. Panaccione, M. L. Taheri, S. Picozzi and M. Cantoni: Interdiffusion-driven synthesis of cubic Chromium (III) oxide on BaTiO₃, *Phys. Rev. Materials* 2, 033401 (2018).
- 179 F. M. F. De Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, and H. Petersen, Oxygen 1s x-ray-absorption edges of transition-metal oxides, *Phys. Rev. B* 40, 5715 (1989).
- 180 F. de Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids* (CRC Press, Boca Raton, 2008)
- 181 M. Asa, G. Vinai, J. L. Hart, C. Autieri, C. Rinaldi, P. Torelli, G. Panaccione, M. L. Taheri, S. Picozzi, and M. Cantoni, *Phys. Rev. Mater.* 2, 033401 (2018).
- 182 E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, and P. Bruno, *Phys. Rev. B* 70, 24427 (2004).
- 183 S. A. Ivanov, A. A. Bush, A. I. Stash, K. E. Kamentsev, V. Y. Shkuratov, Y. O. Kvashnin, C. Autieri, I. Di Marco, B. Sanyal, O. Eriksson, P. Nordblad, and R. Mathieu, *Inorg. Chem.* 55, 2791 (2016).
- 184 X. Ming, C. Autieri, K. Yamauchi, and S. Picozzi, *Phys. Rev. B* 96, 205158 (2017).
- 185 S. P. Pati, M. Al-Mahdawi, S. Ye, Y. Shiokawa, T. Nozaki, and M. Sahashi, *Phys. Rev. B* 94, 224417 (2016).

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Po uzyskaniu stopnia doktora:

a) Wykład wprowadzający na temat zastosowania Density Functional Theory w Biplab Sanyal podczas letniej szkoły "Magnetic solotronics in semiconductors and Dirac materials", Como (Włochy), 15-20 Czerwca 2015.

b) Kurs dla studentów studiów doktoranckich na Università degli Studi di Salerno. Tytuł kursu: Density Functional Theory and beyond, concepts and applications, Kwiecień 2017.

c) Wykład "Introduction to the DFT" dla studentów studiów magisterskich na Università degli Studi di Salerno, Kwiecień 2017.

d) Kurs dla studentów studiów doktoranckich na Università degli Studi di Salerno. Tytuł kursu: Magnetism and electronic correlations in density functional theory, Maj 2018.

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej/ In addition to the issues listed in point 1-6, the applicant may provide other information, important from his point of view, regarding his professional career.

I performed all the theoretical calculations for the all papers p1-p7 presented, the band structure calculation for the publication p5. S. Roy author of p3 and A. M. R. V. L. Monteiro author of p5 were experimental Ph.D. students that quitted science and they did not reply to me. Prof. T. Banerjee was Ph.D. supervisor of S. Roy, Prof. T. Banerjee declared that S. Roy contributed just to the experimental part of the paper. Dr. J. Girovsky author of p3 and Prof. Taheri author of p6 did no reply to me.

Wykonałem wszystkie obliczenia teoretyczne dla wszystkich zaprezentowanych prac p1-p7, obliczenia struktury pasmowej dla publikacji p5. S. Roy autor p3 i A. M. R. V. L. Monteiro autor p5 byli doktorantami eksperymentatorami, którzy porzucili naukę i nie odpowiedzieli mi. Prof. T. Banerjee był promotorem doktoratu S. Roy. Prof. T. Banerjee oświadczył, że S. Roy przyczynił się tylko do eksperymentalnej części artykułu. Dr J. Girovsky autor p3 i prof. Taheri autor p6 nie odpowiedzieli mi.

Artykuły wysłane do czasopism recenzowanych i/lub obecnych na arXiv:

a) T. C. van Thiel, J. Fowlie, **C. Autieri**, N. Manca, M. Šiškins, D. Afanasiev, S. Gariglio, and A. D. Caviglia, Bandwidth control of correlated spin-orbit semimetal SrIrO_3 through octahedral connectivity across oxide interfaces. Submitted to ACS Materials Letters (2019).

b) M. Asa, **C. Autieri**, R. Pazzocco, C. Rinaldi, W. Brzezicki, A. Stroppa, M. Cuoco, S. Picozzi, M. Cantoni, Anomalous Hall effect in antiferromagnetic/non-magnetic interfaces. Submitted to Phys. Rev. Lett. Preprint available at <https://arxiv.org/abs/1904.03541>

c) Wen Lei, Xing Ming, Shengli Zhang, Gang Tang, Xiaojun Zheng, Huan Li, Wei Wang and **C. Autieri**, Structural transition, metallization and superconductivity in quasi 2D layered PdS_2 under compression. Submitted to Phys. Rev. B. Preprint available at <https://arxiv.org/abs/2002.09118>

d) D. J. Groenendijk, **C. Autieri**, T. C. van Thiel, W. Brzezicki, P. Barone, N. Gauquelin, J. Verbeeck, A. Filippetti, S. Picozzi, M. Cuoco and A. D. Caviglia, Berry phase engineering at oxide interface. Submitted to Phys. Rev. Research. Preprint available at <https://arxiv.org/abs/1810.05619>

e) Xing Ming, **Carmine Autieri**, Huanfu Zhou, Jiafeng Ma, Xin Tang, Xiaojun Zheng, In-gap states with nearly free electron characteristics in layered structure trivalent iridates. Submitted to J. Phys.: Condens. Mat. Preprint available at <https://arxiv.org/abs/1909.04562>

Zdobyte granty

a) 1 April-31 Grudzień 2012. Uhonorowany stypendium podactorskim Della Riccia (<http://theory.fi.infn.it/casalbuoni/dellariccia/>). Budżet: 12.000 euros.

b) 10 Czerwiec 2017. Uhonorowany grantem SEED przez Institute CNR-SPIN. Stypendium SEED ma na celu wspierać jednoroczne oryginalne projekty badawcze dla młodych uczonych. Budżet: 11.000 euros.

Stipendia

a) Stypendium Carl Tryggers Stiftelse (grant no. CTS 12:419) 1 Maj 2013 - 30 April 2014.

b) Stypendium Carl Tryggers Stiftelse (grant no. CTS 13:413) 1 Maj 2014 - 30 April 2015.

C. Autieri był współpromotorem następujących studentów:

a) Giuseppe Cuono, praca magisterska. Tytuł pracy: Electronic structure and magnetic properties of CrAs

investigated using tight-binding method. Promotor: Prof. C. Noce (Università degli studi di Salerno, Italy).

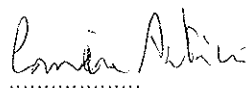
b) Esteban Puyuelo, praca magisterska. Tytuł pracy: A study of atomic diffusion from first principle theory. Promotor: Prof. Dr. B. Sanyal (Uppsala university, Sweden).

c) Giuseppe Cuono, praca doktorska. Tytuł pracy: New features exhibited by transition metal pnictides. Promotor: Prof. C. Noce (Università degli studi di Salerno, Italy).

C. Autieri obecnie jest promotorem pomocniczym następujących doktoratów:

d) Rajibul Islam. Promotor: Prof. Dr. hab. Tomasz Dietl (IFPAN Warsaw, Poland).

e) Ghulam Hussain. Promotor: Prof. Dr. hab. Tomasz Dietl (IFPAN Warsaw, Poland).



(podpis wnioskodawcy)