



**UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA**

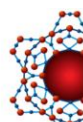
*La Universidad Católica de Loja*

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**“EL ROL DE LA ESTRUCTURA DE LA  
SONDA EN LOS ESTUDIOS DE  
MICROSCOPIA DE EFECTO TÚNEL CON  
POLARIZACIÓN DEL ESPÍN SOBRE  
SUPERFICIES (001) DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ”**

First  
International  
Nanotechnology  
Congress

José Rubén Orellana 7 -II. June 2010, Quito - Ecuador



XVI CONGRESO  
LATINOAMERICANO DE ESTUDIANTES DE  
**INGENIERÍA QUÍMICA**  
III CONAEIQ y III JORNADAS IQ - UTPL  
Biotecnología, Tecnología e Investigación para el Desarrollo de Latinoamérica

Loja - Ecuador  
26 al 31 de julio de 2010



Universität Hamburg

Department  
Physik



4th International Summer School  
Physics of Functional Micro- and Nanostructures  
13-25 September 2010, Hamburg, Germany

*Memoria del proyecto de  
fin de carrera previa a la  
obtención del título de  
Ingeniero Químico*



**Autor:** Junior Israel Villa Quezada  
*jivilla37@gmail.com*

**Director:** Ph.D. Arvids Stashans

Loja, noviembre de 2011



## **CESIÓN DE DERECHOS**

Yo, Junior Israel Villa Quezada, declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 67 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que su parte pertinente textualmente dice: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado que se realicen a través, o con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”.

Loja, noviembre de 2011

Junior Israel Villa Quezada



## **CERTIFICACIÓN**

Ph.D. Arvids Stashans

**DIRECTOR DEL PROYECTO DE FIN DE CARRERA**

CERTIFICA:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “EL ROL DE LA ESTRUCTURA DE LA SONDA EN LOS ESTUDIOS DE MICROSCOPIA DE EFECTO TÚNEL CON POLARIZACIÓN DEL ESPÍN SOBRE SUPERFICIES (001) DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ”, realizado por Junior Israel Villa Quezada, ha sido cuidadosamente revisado, por lo que he podido constatar que cumple con todos los requisitos de fondo y de forma establecidos por la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Técnica Particular de Loja, por lo que autorizo su presentación.

Loja, noviembre de 2011

Ph.D. Arvids Stashans

**DIRECTOR DEL PROYECTO DE FIN DE CARRERA**



## **ACLARATORIA**

El presente trabajo de fin de carrera fue dirigido en su totalidad por el Ph.D. Henry Pinto, ex docente de la UTPL, por esta situación y motivos administrativos; el Ph.D. Arvids Stashans aceptó amablemente ser el tutor de mismo hasta su finalización.



## **AUTORÍA**

Las ideas, resultados, conclusiones y recomendaciones de la presente memoria del proyecto de fin de carrera, son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Junior Israel Villa Quezada



## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a Dios por darme la oportunidad de un día más de vida, para que empiece a soñar con los ojos abiertos y los miedos dormidos, para dar testimonio que las cosas que parecían inalcanzables en un principio se convierten en realidades palpables, eso sí, con esfuerzo, esmero, dedicación y sacrificio.

Agradezco a la Universidad Técnica Particular de Loja por permitirme terminar mis estudios de Ingeniería Química modalidad presencial y del proyecto de fin de carrera, finalizando mis estudios como Mejor Estudiante de mi carrera y representante de los mejores estudiantes de todas las carreras de la UTPL tanto de modalidad presencial como de la modalidad abierta y a distancia en la sesión solemne por sus 40 años de Fundación realizada el 3 de mayo de 2011.

Agradezco por el apoyo magnífico al líder de esta investigación, el Ph.D. Henry P. Pinto, que aunque ya no está trabajando en la UTPL, actualmente trabajando en una Universidad de Estados Unidos, se ha convertido en mi amigo que me ha guiado, compartido sus conocimientos, coadyuvando a terminar este trabajo de interés científico positivamente, quiero expresarle Henry mi inmensa gratitud, ya que su apoyo ha sido incalculable para mí.

Un agradecimiento muy especial a mi director del proyecto de fin de carrera, el Ph.D. Arvids Stashans, por su apoyo incondicional, su modo de ser, amigo quien me ha motivado a esta área de la mecánica cuántica.

Agradezco también al líder del IQA, así como recordar con mucho aprecio al Ph.D. Tomás Zaragoza quien siendo mi director de escuela en ese entonces me escogió para que forme parte de un proyecto internacional en la Planta de Productos Naturales cuando recién ingresaba a esta carrera, así como a todos los que pertenecen al Grupo de Fisicoquímica de Materiales, profesoras y profesores por su apoyo desinteresado hacia mí.



Agradecimientos especiales a los Ph.D: Juan José Novoa – *de la Universidad de Barcelona*, Ricardo Grau Crespo – *de la University College London*, Roland Wiesendanger y Jens Wiebe- *ambos de la Universidad de Hamburgo* y Juan Carlos Idrobo – *de la Universidad de Vanderbilt*, por sus sugerencias y observaciones al presente trabajo.

Agradecer de todo corazón a mi amada familia, a mis padres Rita Quezada y H. Hugo Villa, a mi hermana Andrea Ivannova quienes me inculcaron valores que me continúan ayudando a crecer como persona, decirles gracias por todo el apoyo que me brindaron, por su confianza en que sí lograría llegar a la meta trazada hace 5 años atrás, y por los sacrificios y renuncias que sin titubear gustosos realizaron durante mi estancia universitaria. Mamacita siempre estarás en el pedestal más alto para mí por toda tu entrega incondicional, tu amor, tu dedicación, el cuidarme y guiarme excelentemente para que sea mejor como persona, amigo e hijo. Familia son lo mejor que tengo y que me ha podido pasar.

Dar las gracias a todos mis tíos (as) y demás familiares, a mis amig@s que estuvieron a mi lado cuando preferirían estar en otra parte, compartiendo aquellos momentos que han quedado anotados en mi libro de vida; por supuesto, a mami Clarita y papi Kléver con mis hermanas, que siempre me brindaron su apoyo para que luche por todo lo que fervientemente deseo.

Y aunque es ley que en las cosas de la vida no se llega jamás al final, y que cada etapa prepara otra nueva, ¡Gracias a todos por permitirme compartir con ustedes bellos momentos exitosamente!

## **EL AUTOR**



## DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo de investigación científica a mis padres Rita Quezada y H. Hugo Villa, a mi hermana Andrea Ivannova, y demás familiares que son y serán lo mejor que me ha podido pasar.

*Junior Israel Villa Quezada*



## CONTENIDO

	Pág.
CESIÓN DE DERECHOS.....	ii
CERTIFICACIÓN.....	iii
ACLARATORIA.....	iv
AUTORÍA.....	v
AGRADECIMIENTOS.....	vi
DEDICATORIA.....	viii
CONTENIDO.....	ix
RESUMEN.....	xi
PREFACIO.....	xii
PRESENTACIÓN DE FIN, PROPÓSITO Y COMPONENTES DEL PROYECTO.....	xiv
 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	 1
2. INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD (DFT).....	4
3. INTRODUCCIÓN A LA MICROSCOPIA DE EFECTO TÚNEL CON POLARIZACIÓN DEL ESPÍN (SP-STM) .....	6
4. VASP.....	11
5. PROPIEDADES DE CÁLCULO PARA LA MAGNETITA, USO DE VASP..	13
6. USO DEL PROGRAMA bSKAN PARA LA PRESENTE INVESTIGACIÓN	
6.1. Introducción a bSKAN.....	15
6.2. Idoneidad de implementar bSKAN en el presente trabajo.....	17
7. Procedimiento general realizado usando VASP, bSKAN y Mathematica.....	18
8. RESULTADOS Y ANÁLISIS	
8.1. CÁLCULO DEL BULK DE LA $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	20
8.2. CÁLCULO DE LAS SUPERFICIES (001) DE $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	22
8.3. CÁLCULO DE LAS SONDAS.....	24
8.4. CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS LIBRES DE LAS SUPERFICIES.....	26
8.5. DENSIDAD DE ESTADOS DE LAS CUATRO SUPERFICIES.....	27



<b>8.6. IMÁGENES DE SP-STM TOPOGRÁFICAS USANDO LA SONDA DE W CON UN ÁTOMO DE Fe EN EL ÁPEX SOBRE LAS CUATRO SUPERFICIES ESTUDIADAS</b>	28
8.6.1. Superficie (001)A	28
8.6.2. Superficie (001)B	29
8.6.3. Superficie (001)B1	30
8.6.4. Superficie (001)B2	31
8.6.5. Contraste de los resultados con la imagen experimental	32
<b>9. CONCLUSIONES</b>	33
<b>10. RECOMENDACIONES</b>	34
<b>11. ANEXOS</b>	
<b>11.1. CONCEPTOS ADICIONALES</b>	
11.1.1. Las 14 redes de Bravais	35
11.1.2. Espín electrónico	35
11.1.3. Interacción espín - órbita	36
11.1.4. Densidad de Estados (DOS)	36
11.1.5. Nivel de Fermi	37
11.1.6. Ferromagnetismo (FM), antiferromagnetismo (AFM) y ferrimagnetismo	38
<b>11.2. FORMA DE CALCULAR EL CONJUNTO DE PUNTOS <math>k</math> CON SEPARACIÓN</b>	39
<b>11.3. IMÁGENES DE SP-STM PARA CADA SUPERFICIE- Todas son imágenes teóricas de SP-STM presentadas a continuación para una celda 2x2</b>	
11.3.1. Superficie (001)A de $\text{Fe}_3\text{O}_4$	40
11.3.2. Superficie (001)B de $\text{Fe}_3\text{O}_4$	41
11.3.3. Superficie (001)B1 de $\text{Fe}_3\text{O}_4$	42
11.3.4. Superficie (001)B2 de $\text{Fe}_3\text{O}_4$	43
<b>12. ARTÍCULO</b>	44-50



## RESUMEN

El presente trabajo presenta los resultados de un estudio teórico de microscopía de efecto túnel con polarización del espín (del inglés *spin polarized scanning tunneling microscopy*, SP-STM) sobre cuatro superficies (001) de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) usando una sonda de wolframio (de símbolo químico W) con un átomo de hierro (Fe) en el ápex.

Se ha utilizado el programa VASP (del inglés *Vienna ab-initio simulation package*) para reproducir las propiedades físicas de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Para calcular las corrientes de efecto túnel considerando la polarización del espín (SP) entre la sonda y las superficies, se utiliza el programa bSKAN. El programa bSKAN calcula las corrientes a partir de las funciones de onda (obtenidas previamente usando VASP) tanto de la sonda como de la superficie. Luego se calcularon corrientes variando el ángulo del vector de magnetización (PHI) entre el vector de magnetización de la sonda respecto a la superficie; los ángulos considerados fueron: 0, 45, 90, 120 y 180 grados, para finalmente con estos archivos generados obtener las imágenes de SP-STM con ayuda del programa *Mathematica*.



## PREFACIO

La presente memoria del proyecto de fin de carrera se realizó en el Grupo de Fisicoquímica de Materiales perteneciente al Instituto de Química Aplicada de la Universidad Técnica Particular de Loja quienes permitieron usar el cúmulo de computadoras (denominado en inglés *cluster*) para los cálculos en VASP, también se utilizó el cluster de alto rendimiento (del inglés *high performance cluster*, HPC) de la Universidad Aalto, Helsinki, Finlandia para hacer los cálculos en bSKAN. Todo este trabajo fue liderado por el Ph.D. Henry P. Pinto durante los años 2009 a 2011, teniendo como director del proyecto de fin de carrera al Ph.D. Arvids Stashans.

En el transcurso de la realización de la presente memoria del proyecto de fin de carrera, Junior Villa ha sido galardonado con el primer lugar a mejor póster en el *First International Nanotechnology Congress* dado en Quito, Primer lugar a mejor ponencia en el área de Herramientas Virtuales del XVI Congreso Latinoamericano de Estudiantes de Ingeniería Química dado en Loja; también este trabajo se lo expuso como póster en la 4<sup>ta</sup> Escuela Internacional de Verano en Física de micro- y nanoestructuras funcionales (*4th International Summer School Physics of Functional Micro- and Nanostructures*) en la Universidad de Hamburgo celebrado en Hamburgo, Alemania, después de concursar y ganar una de las 20 becas a nivel mundial para participar de esta escuela de verano. Esta experiencia académica, le permitió: conocer cómo se obtienen las imágenes STM a nivel experimental y compartir lo que estaba haciendo hasta ese momento respecto a este trabajo de investigación que hoy se da a conocer a ustedes como mi memoria del proyecto de fin de carrera; también tuve la magnífica oportunidad de dialogar con el Prof. Dr. Roland Wiesendanger, líder mundial del grupo de métodos de sonda de barrido, quien hizo valiosas observaciones de lo que se estaba realizando hasta ese momento y así como también felicitar por lo que estaba haciendo a nivel teórico. Detallo a continuación información aportada por R. Wiesendanger cuando estuve en Alemania (Tabla 1):

**Tabla 1.** Fuerzas entre la sonda y la superficie

<b>Fuerzas</b>	<b>Origen</b>	<b>Carácter</b>	<b>Posible compensación</b>
Electroestáticas	Interacción de Coulomb entre los electrones de la sonda y la superficie	Rango largo	Voltaje de polarización entre la sonda y la superficie



Magnetoestáticas	Interacción del campo magnético entre la sonda y la superficie	Rango largo	Reorientación de los espines de la sonda y la superficie
Van der Walls	Inducción dipolo-dipolo	Rango largo	Ajuste de los datos
Fuerzas de Intercambio	Intercambio directo, Interacción RKKY*	Rango corto	
Van der Walls interatómicas	Inducción de la interacción dipolo-dipolo	Rango corto	
Interacción química	Superposición electrónica	Rango corto	

\* RKKY, *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*, se refiere al mecanismo de acoplamiento de los momentos magnéticos nucleares o localización inherente a los espines electrónicos de la capa d o f en un metal por medio de una interacción a través de los electrones de conducción.

Todos estos eventos en los que he participado me han permitido conocer a reconocidos científicos de fama mundial quienes me felicitaron y recomendaron hacer ciertos ajustes que me ayudaron a completar el presente trabajo.

Loja, noviembre de 2011

Junior I. Villa Quezada



## **PRESENTACIÓN DE FIN, PROPÓSITO Y COMPONENTES DEL PROYECTO**



### **Fin del trabajo de investigación:**

Explicar desde un nivel mecánico-cuántico las propiedades estructurales y electrónicas de las superficies (001) de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), entendiendo la influencia de la estructura atómica de la sonda (punta metálica) sobre las corrientes de efecto túnel entre estas y las superficies (001) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### **Propósito del trabajo de investigación:**

Aportar a la comunidad científica con un estudio teórico y sistemático de la interpretación de las imágenes de SP-STM entre una sonda de wolframio (W) con un átomo de hierro (Fe) en el ápex sobre superficies (001) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### **Componentes del trabajo de Investigación:**

-  Obtener las imágenes estructurales de las sondas y de las superficies en *Accelrys Materials Studio*.
-  Obtener las imágenes de microscopía de efecto túnel con polarización del espín usando la sonda de W con un átomo de Fe en el ápex sobre superficies (001) de magnetita.



## 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) es un óxido metálico de transición fascinante con prometedoras aplicaciones tecnológicas en espintrónica. Usando el microscopio de efecto túnel con polarización del espín (SP-STM) sobre superficies de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  permite probar y manipular las propiedades magnéticas a escala atómica, lo que trae fascinantes aplicaciones para el almacenamiento de gran cantidad de datos, incrementado por un factor de diez mil en comparación con las unidades de disco duro convencionales<sup>1-4</sup>. Este cristal sufre una transición metal-aislante (del inglés *metal insulator transition*, MIT, también conocida como transición de Verwey para la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) al enfriarse por debajo de la temperatura de Verwey ( $T_V$ ),  $T_V = 121$  K. Por encima de  $T_V$ , presenta una estructura espinel cúbica  $Fd\bar{3}m$ , donde los átomos de oxígeno (O) ocupan los lugares de una red cúbica centrada en las caras (del inglés *face-centered cubic, fcc*); en cambio por debajo de  $T_V$ , la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presenta estructura monoclinica ( $Cc$ ) ya que durante esta MIT la resistividad se reduce en dos órdenes de magnitud con cambios fundamentales de su estructura electrónica implicando un ordenamiento de carga (del inglés *charge ordering*, CO).

Para un mejor entendimiento, la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puede ser descrita como  $\text{Fe}_A^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ , donde los sitios de hierro (Fe) 4 veces coordinados (denominados aquí tipo A) son tetraedrales ( $T_d$ ) y los sitios de Fe 6 veces coordinados (denominados aquí tipo B) son octaédricos ( $O_h$ )<sup>5</sup>. Los estudios más recientes coinciden en que el origen de esta transición es el efecto colectivo entre las repulsiones coulómbicas de los electrones 3d en los sitios tetraédricos del Fe ( $\text{Fe}_A$ ) con las interacciones electrón-fonón induciendo así una distorsión Jahn-Teller de los oxígenos respecto al sitio del  $\text{Fe}_B$  reduciendo consecuentemente la simetría del cristal junto con la formación de una banda de energía

- 
- (1) Pratt, A.; Kurahashi, M.; Sun, X.; Yamauchi, Y.; Adsorbate-induced spin-polarization enhancement of  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ . *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, 44, 064010.
  - (2) Venkateshvaran, D.; Althammer, M.; Nielsen, A.; Geprägs, S.; Ramachandra, M.; Goennenwein, S.; Opel, M.; Gross, R.; Epitaxial  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  thin films: A spintronic material with tunable electrical and magnetic properties. *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 134405
  - (3) Rzhetsky, A. A.; Krichevskov, B. B.; Rata, A.; Chang, C.; Sutarto, R.; Tjeng, L.; Schneider, C. M.; Magnetization-induced second-harmonic generation in epitaxial magnetite thin films  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(100)$  *J. Appl. Phys.* **2006**, 99, 08J702.
  - (4) Eerenstein, W et al., Spin-Polarized Transport across Sharp Antiferromagnetic Boundaries. *Phys. Rev Lett.* **2002**, 88, 247204.
  - (5) Verwey, E. J. W.; Electronic Conduction of Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and its Transition Point at Low Temperatures. *Nature* **1939**, 144, 327



prohibida y acompañada de un ordenamiento de carga <sup>6-8</sup>.

Considerando las superficies, las observaciones experimentales con microscopía de efecto túnel (STM) sobre las superficies (001) de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> revelan una reconstrucción de  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  <sup>9-15</sup>. En la comunidad científica hay un debate activo pues algunos grupos sostienen la existencia de un ordenamiento de carga en la superficie, mientras que otros sugieren que se encuentra en estado semimetálico <sup>16</sup>.

Debido a que la interpretación de las imágenes de STM con resolución atómica que incluyen la polarización del espín son complejas, los modelos computacionales son requeridos. El presente trabajo propone el estudio teórico respaldado en algunas imágenes experimentales de microscopía de efecto túnel con polarización del espín (del inglés *spin polarized scanning tunneling microscopy*, SP-STM), proporcionando imágenes con resolución atómica, entre una sonda de wolframio (W) con un átomo de Fe en el ápex y superficies (001) de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, así como también se proponen otros modelos de sondas que podrían servir para calcular las imágenes de SP-STM en un trabajo a futuro.

El programa *Accelrys Materials Studio* (AMS) sirvió para generar los modelos atómicos de las superficies de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> haciendo el corte en el plano 001, de este modo se obtuvo los modelos atómicos de cuatro superficies a saber: (001)A, (001)B, (001)B1 y (001)B2; estas superficies presentan una reconstrucción  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  como se reporta en trabajos previos. Se prefirió mostrar las gráficas usando el programa AMS dado que

- 
- (6) Pinto, H. P.; Elliot, S. D.; Mechanism of the Verwey transition in magnetite: Jahn–Teller distortion and charge ordering patterns. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, 18, 10427.
  - (7) Wright, J. P.; Attfield, J. P.; Radaelli, P. G.. Charge ordered structure of magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> below the Verwey transition. *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 214422.
  - (8) Nazarenko, E.; Lorenzo, J. E.; Joly, J.; Hodeau, J. L.; Mannix, D.; Marin, C.; Resonant X-Ray Diffraction Studies on the Charge Ordering in Magnetite. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 056403.
  - (9) Chambers, S.; Thevuthasan, S.; Joyce, S.; *Surf. Sci.* **2000**, 450, 273.
  - (10) Subagyo, A.; Sueoka, K.; Defect-Induced Charge Freezing on Epitaxial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001) Film Surfaces Studied by Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 5447.
  - (11) Mariotto, G.; Murphy, S.; Shvets, I.; *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 245426.
  - (12) Stanka, B.; Hebenstreit, W.; Diebold, U.; Chambers, S.; *Surf. Sci.* **2000**, 448, 49.
  - (13) Jordan, K.; Mariotto, G.; Ceballos, S.; Murphy, S.; Shvets, I.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 290, 1029.
  - (14) Fonin, M et al., *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 104436.
  - (15) Subagyo, A.; Sueoka, K.; Mukasa, K.; *J. Magn. Mater.* **2005**, 290, 1037.
  - (16) Shvets, I. V.; Mariotto, G.; Jordan, K.; Berdunov, N.; Kantor, R.; Murphy, S.; Long-range charge order on the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001) surface. *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 155406.



las imágenes que se obtuvieron fueron de mejor calidad que las producidas por el programa *Visual Molecular Dynamics* (VMD).

Con el programa *Mathematica*, se obtiene las gráficas de las energías de las superficies calculadas con GGA+*U*, de las gráficas de densidad de estados (del inglés *density of states*, DOS) se observa dos líneas de diferente color: la línea roja es la DOS total y la línea azul es la densidad de estados local (del inglés *local density of states*, LDOS) de los átomos de la superficie.

Para obtener las imágenes de SP-STM, se utiliza los archivos de salida de VASP para usarlos como archivos de entrada para el código bSKAN, así finalmente obtenemos los archivos CURRENT para un determinado voltaje, estos archivos CURRENT se interpretaron con el programa *Mathematica*, obteniendo así las imágenes en 3D de SP-STM, la línea de exploración, y la imagen en 2D del mapa de las corrientes a la que corta la línea de exploración.



## 2. INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD (DFT)

Walter Kohn, por su desarrollo de la teoría del funcional de densidad; y John Pople, por su desarrollo de métodos computacionales en química cuántica, ganaron en 1998 el premio Nobel en química<sup>17</sup>.

DFT es un tratamiento completamente mecánico cuántico de la materia condensada y sistemas moleculares, que implica la resolución de la función de onda  $\Psi$  de varios electrones de la ecuación de Schrödinger  $j\hbar\partial_t\Psi = \hat{H}\Psi$ , misma que describe la evolución de un sistema en el tiempo con el operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , aquí  $\hbar$  es la constante de Planck dividida para  $2\pi$  y la unidad imaginaria es  $j = \sqrt{-1}$ . El Hamiltoniano consiste de la energía cinética de los electrones individuales, de los potenciales externos y de los potenciales de interacción. En la aproximación de Born-Oppenheimer las posiciones de los núcleos atómicos se mantienen fijos y el potencial de atracción ion-electrón (ecuación 2.1) se puede definir con facilidad.

$$v_{ion}(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r}-\vec{R}_i|}, \quad (2.1)$$

Donde  $Z_i$  y  $\vec{R}_i$  son los números atómicos y posición de los  $i$ -ésimos átomos respectivamente.

Los costos computacionales de resolver las funciones de onda de electrones serían enormes porque para cada electrón se necesita asignar tres grados de libertad por lo que en sistemas reales con muchos electrones, el número de grados de libertad es prácticamente intratable. Hasta la fecha, una de las más prácticas aproximaciones a este problema es DFT. Equipado con una serie de aproximaciones simplificadoras, las simulaciones pueden llevarse a cabo a nivel atómico en un tiempo razonable. La popularidad de DFT es en gran parte debido a su precisión, rapidez y simplicidad<sup>18</sup>.

Siempre que la posición y los tipos de los núcleos sean conocidos, así como también el número de electrones, un sistema entero puede ser descrito usando el teorema de Hohenberg-Kohn<sup>19</sup>. Más importante aún, afirma que el estado fundamental del sistema es definido por la densidad electrónica  $n(\vec{r})$  que minimiza el siguiente funcional (ecuación 2.2) de la energía total:

$$E_{tot}[n] = \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3\vec{r} + F[n] \quad (2.2)$$



Donde  $v_{ext}$  es el potencial externo y  $F[n]$  es un único funcional sistema-independiente que siempre existe, una expresión de energía alternativa puede ser escrita (ecuación 2.3) como:

$$E_{tot}[n] = \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3\vec{r} + T[n] + E_{xc}[n] + E_H[n] \quad (2.3)$$

Donde la energía cinética  $T$  de un sistema equivalente de electrones que no interaccionan, la energía de intercambio-correlación  $E_{xc}$  es el término más importante que añade toda la complejidad de las interacciones de los electrones pero cuya forma no es conocida y sólo se hacen aproximaciones;  $E_H$  es la energía electrostática de repulsión electrón-electrón también conocida como energía Hartree.

Kohn y Sham <sup>20</sup> consiguieron simplificar la anterior expresión al construir un sistema ficticio de electrones que no interactúan pero cuya densidad es exactamente la misma densidad  $n(\vec{r})$  de los electrones reales. En adición, un potencial  $v_{KS}$  fue introducido y todos los efectos y complejidad de muchos cuerpos fueron introducidos dentro de este, el resultando es un conjunto de N ecuaciones de Schrödinger desacopladas (ecuaciones de sólo un-electrón) que son necesarias para resolver la densidad  $n(\vec{r})$  asociada a un sistema con N electrones. La forma de las ecuaciones un-electrón (ecuación 2.4) es dada por:

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{KS}(\vec{r})\right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Donde  $-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}$  es el operador de la energía cinética,  $m$  es la masa del electrón,  $\varepsilon_i$  son las energías Kohn-Sham (KS), y  $\phi_i$  son los orbitales KS

---

(17) [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1998/index.html#](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/index.html#)

(18) Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, 1253-1266.

(19) Kohn, W.; Hohenberg, P. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.

(20) Kohn, W.; Sham, L. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.



### 3. INTRODUCCIÓN A LA MICROSCOPIA DE EFECTO TÚNEL CON POLARIZACIÓN DEL ESPÍN (SP-STM)

Cuando una sonda o punta metálica se acerca lo suficiente a una superficie (pero no la toca), y dando un voltaje de polarización, existe la probabilidad de que un electrón de la sonda salte a la banda de conducción de la superficie o que un electrón de la banda de valencia de la superficie salte a la banda de conducción de la sonda. Este efecto es puramente cuántico puesto que clásicamente hablando, en el proceso el electrón no tendría la suficiente energía para superar la barrera energética debido al vacío existente entre los dos sistemas; este efecto es bien conocido en la mecánica cuántica y se lo denomina efecto túnel.

Siguiendo el uso de la teoría de Bardeen <sup>21</sup>, la corriente de efecto túnel entre los dos electrodos separados por una barrera aislante (ecuación 3.1) se puede calcular sobre la base de la regla de oro de Fermi:

$$I \propto \int_{-\infty}^{\infty} |M(E)|^2 \rho_T(E - eU) \rho_S(E) [f(E - eU) - f(E)] dE \quad (3.1)$$

Aquí  $f$  es la función de Fermi,  $U$  es el voltaje de polarización aplicado entre los electrodos,  $M$  denota el elemento de la matriz de efecto túnel y  $\rho_{T,S}$  es la DOS de los electrodos primero y segundo. En el límite de baja temperatura y una polarización baja (ecuación 3.2) se consigue:

$$\frac{dI}{dU} \propto |M|^2 \rho_T(E_F) \rho_S(E_F) \quad (3.2)$$

Usualmente, se asume que la corriente de efecto túnel está dominado por los estados electrónicos tipo s, ya que estos estados poseen el mayor elemento de la matriz de efecto túnel  $|M|^2$ , sin embargo, la polarización del espín de los estados tipo s en los metales de transición ferromagnético es muy pequeño y los resultados apenas arrojan una substancial contribución magnética a la corriente de efecto túnel. Por el contrario, la polarización del espín de los estados  $3d$  es significativa, así que no se puede descartar esta posibilidad.

En 1981 Binnig y Rohrer inventaron el microscopio de efecto túnel (STM), esta invención les hizo merecedores al premio Nobel de física en 1986 <sup>22</sup>.

---

(21) Bardeen, J.; Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 6, 57

(22) [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1986/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/)



El STM fue precedido por dos avances tecnológicos: la invención del *topografiner* por Young et al. en 1972 y los experimentos de túnel de electrones por Teague en su tesis de Ph.D. en 1978 <sup>23</sup>. El *topografiner* era un dispositivo que utilizaba un controlador piezoeléctrico para escanear una superficie cuya sonda de aproximadamente 100 nm descansaba encima de la superficie de la muestra. Usando una corriente de emisión de campo inducida por la aplicación de un voltaje positivo de unos pocos kV a la muestra, el *topografiner* podría producir una imagen de la superficie con una resolución lateral de 400 nm. <sup>24</sup>. Los experimentos de Teague demostraron el efecto túnel al vacío entre dos electrodos de oro, a voltajes y espacios de efecto túnel que actualmente son utilizados en los STM. El aparato de Teague permite el ajuste fino de la anchura de la banda de energía prohibida, pero no tienen un mecanismo de escaneo de rastreo <sup>25</sup>. Binnig y Rohrer combinaron estas tecnologías para crear el STM <sup>26</sup>. El STM se utilizó para determinar las posiciones atómicas en Si (111)-7x7, una de las reconstrucciones más complejas, destacando la capacidad de STM para obtener imágenes a escala atómica <sup>27</sup>.

El STM inventado por Binnig y Rohrer <sup>26-29</sup> en la década de los 80's ha revolucionado el campo de la ciencia de superficies. En STM, la carga del electrón es utilizado como portador de información en el proceso de formación de imágenes. La pequeña corriente de efecto túnel entre la sonda y la superficie conductora se utiliza como parámetro de retroalimentación para mover la sonda y la imagen de la superficie con una resolución atómica. Cuando la distancia sonda-muestra es lo suficientemente pequeña (por lo general 5-15 Å) la aplicación de un pequeño voltaje entre la sonda y la muestra lleva a una corriente de efecto túnel mecánico-cuántico. Esta corriente de efecto túnel decae de manera exponencial con el aumento de la distancia sonda-muestra en alrededor de un

---

(23) Chen, C. J.; Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. Oxford University Press, New York, 1993.

(24) Young, R.; Ward, J.; Scire, F.; The topografiner: An instrument for measuring surface microtopography. *Rev. Sci. Instrum.* **1972**, 43, 999-1011

(25) Teague, E. C.; Room temperature gold-vacuum-gold tunneling experiments. Thesis: North Texas University (1978). *Journal of the National Bureau of Standards* **1986**, 91, 171 - 233.

(26) Binnig, G.; Rohrer, H.; Scanning tunneling microscopy. *Helv. Phys. Acta* **1982**, 55, 726-735

(27) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch.; Weibel, E.; Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 57-61.

(28) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E.; 7 × 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 120-123.

(29) Binnig, G.; Rohrer, H.; Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.* **1987**, 59, 615-625.

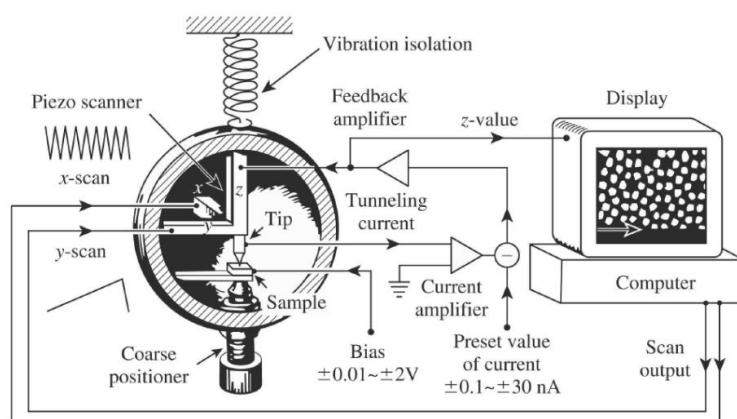


orden de magnitud por Å.

Al mantener la corriente de efecto túnel constante mientras se escanea lateralmente la sonda sobre la superficie de la muestra, se obtienen imágenes topográficas con resolución atómica<sup>26</sup>.

Otra característica de este microscopio es detectar la magnetización local de la superficie debajo del ápex de una sonda, haciéndolo sensible a las corrientes de efecto túnel con espín electrónico, por lo que se obtiene una imagen de la estructura de dominios magnéticos de la muestra con resolución a escala atómica<sup>30</sup>.

En la (Figura 1) se muestra los elementos esenciales de un STM: una sonda unida a un dispositivo piezo conductor, el cual consiste de tres transductores piezoeléctricos mutuamente perpendiculares: *piezo x*, *piezo y*, y *piezo z*; mismos que al aplicar un voltaje, un transductor piezoeléctrico se expande o se contrae, al aplicar un voltaje de diente sierra en el *piezo x* y un voltaje rampa en el *piezo y*, la sonda escanea en el plano *xy*. Utilizando el posicionador grueso y el *piezo z*, la sonda y la muestra se acercan o alejan una fracción de un nanómetro uno del otro. Las funciones de onda de los electrones en la sonda se superponen con las funciones de onda de los electrones de la superficie de la muestra en consecuencia una conductancia túnel finita es generada. La aplicación de un voltaje de polarización entre la sonda y la superficie genera una corriente de efecto túnel<sup>31</sup>.



**Figura 1.** Esquema de la configuración de un STM

(30) Pierce, D. T.; Spin-polarized electron microscopy. *Phys. Scr.* **1988**, 38, 291.

(31) Chen, C. J.; Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, 2<sup>nd</sup> Edition. Oxford University Press, New York, 2008.



La Microscopía de Efecto Túnel con Polarización del Espín (*SP-STM*) es una aplicación especializada del STM que da información detallada de fenómenos magnéticos, abriendo una novedosa aproximación a los procesos estáticos y magneto dinámicos como investigaciones precisas de las paredes de dominio en sistemas ferrimagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos, inclusive actualmente se aplica en estudios de moléculas orgánicas como un medio de transporte para los espines electrónicos<sup>32</sup>.

En SP-STM, el espín de los electrones de efecto túnel es usado como un portador de información adicional para mapear la polarización del espín de la superficie de la muestra. De esta manera, el SP-STM permite tanto obtener la imagen de la topografía y de la estructura magnética de una superficie con una resolución nanométrica lateral. Debido a la fuerte localización de la interacción sonda-muestra, la resolución es superior a la microscopía de fuerza magnética (MFM)<sup>33</sup>.

SP-STM es adecuado para mapear imágenes ferrimagnéticas, ferromagnéticas, así como las superficies antiferromagnéticas permitiendo así el estudio de la DOS del espín, combinándose de esta manera, el magnetismo y la mecánica cuántica moderna de la física de estado de sólidos; esto ha tenido un impacto considerable en el estudio de nanoestructuras magnéticas y ayudará a desarrollar aún más ese campo. Es por esta razón que se ha realizado la presente investigación usando un SP-STM en superficies de magnetita (que es un material ferrimagnético). Se han considerado cuatro superficies (001) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , para predecir con métodos computacionales las imágenes topográficas que se observan experimentalmente y así dar una interpretación exacta.

Actualmente el grupo de métodos de sonda de barrido de la Universidad de Hamburgo, Alemania está investigando con un SP-STM los semiconductores III-V con dopantes magnéticos; también para estudiar la evolución en el tiempo de la magnetización de monocapas de nanoislas magnéticas con anisotropía uniaxial depositado sobre un sustrato metálico no magnético, si estas islas consisten de sólo un tipo de átomos, los mismos son superparamagnéticos. Esto significa, que su magnetización cambia aleatoriamente entre dos orientaciones debido a la agitación térmica. Se ha demostrado

---

(32) Sanvito, S.; Surface science: Seeing the spin through. *Nature* **2010**, 467, 664–665

(33) Bode, M; Spin-polarized scanning tunnelling microscopy. *Rep. Prog. Phys.* **2003**, 66, 523–582



por primera vez, que la corriente de polarización del espín (SP) fluye entre la sonda y la nanoisla, este avance puede ser usado para cambiar la magnetización de la nanoisla en una manera controlada, por lo que este concepto podría abrir la ruta para nuevos conceptos de almacenamiento de datos <sup>34</sup>.

---

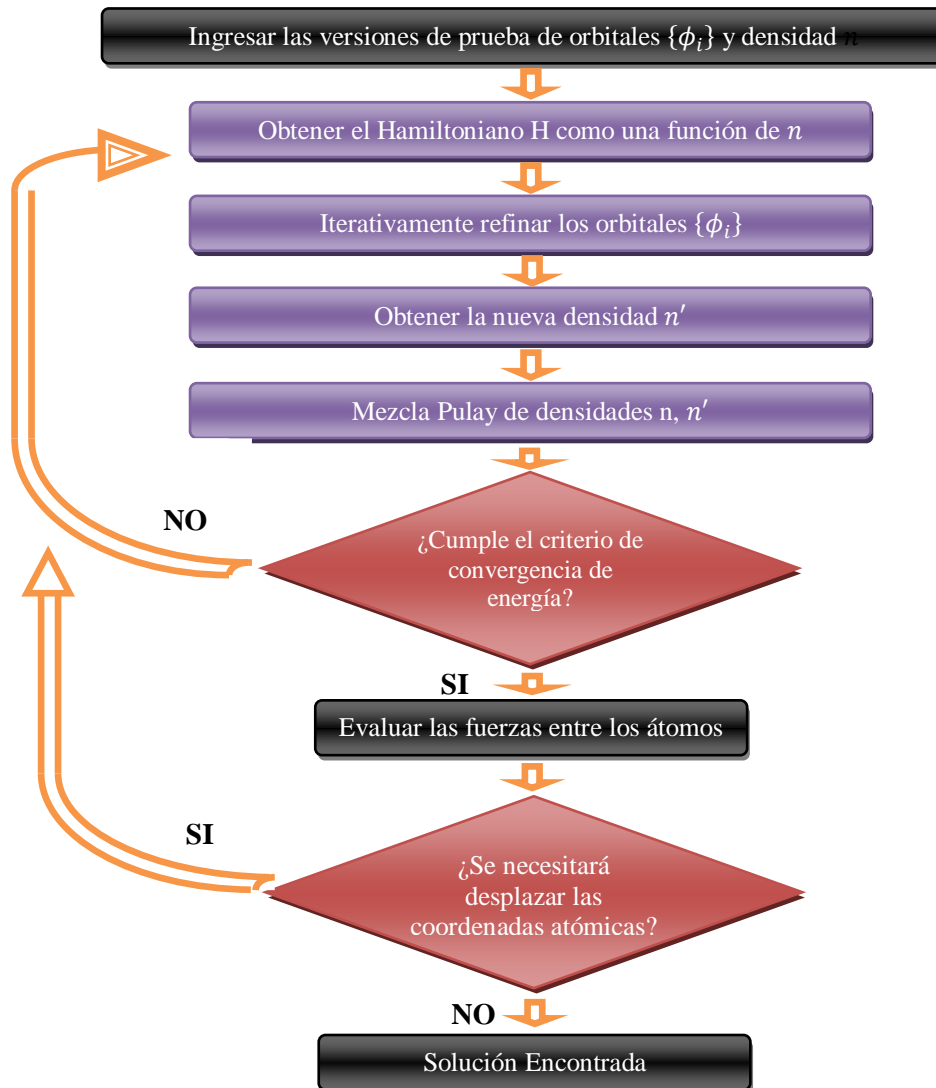
(34) Herzog, G.; Löptien, P.; Zhou, L.; Krause, S.; Meier, F.; Wiebe, J.; Wiesendanger, R.; Spin-polarized scanning tunneling microscopy, poster session of *4th International Summer School "Physics of Functional Micro- and Nanostructures"*; Hamburg(Germany); **2010**



#### 4. VASP

El programa VASP, del inglés *Vienna ab-initio simulation Package* <sup>35</sup>, es un paquete elegante para realizar diversos tipos de simulaciones ab-initio (del latín primeros principios) a nivel mecano cuántico como son: estructura electrónica, cálculos de energías, cálculos de optimización atómica, cálculo de densidades de carga y dinámica molecular (del inglés *molecular dynamics*, MD) entre otros. Los cálculos hacen uso de sofisticados pseudopotenciales tales como son los potenciales de proyección aumentada de onda (del inglés *projector augmented wave*, PAW) y aproximaciones para el término de correlación e intercambio: GGA. A continuación (Esquema 1) se presenta un esquema típico de los cálculos auto-consistentes efectuados en VASP.

**Esquema 1.** Forma de correr usando el código VASP



(35) <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>



La densidad es actualizada usando la mezcla Pulay. La mezcla Pulay es una técnica de extrapolación en el campo de la química cuántica computacional cuyo objetivo es acelerar y estabilizar la convergencia del método auto-consistente Hartree-Fock <sup>36</sup>.

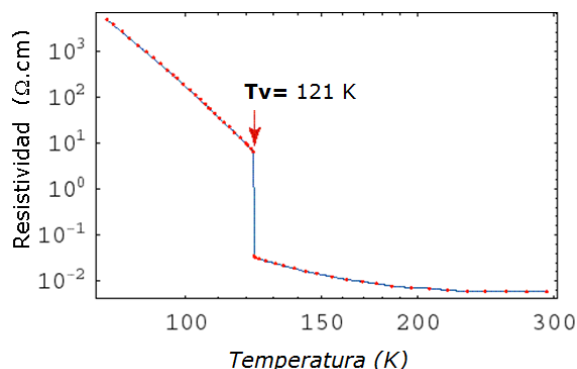
---

(36) Pulay, P.; Convergence acceleration of iterative sequences: The case of SCF iteration. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 73, 393–398.



## 5. PROPIEDADES DE CÁLCULO PARA LA MAGNETITA, USO DE VASP

La magnetita bajo la  $T_V = 121\text{K}$  presenta una estructura monoclinica ( $Cc$ ), en cambio sobre la  $T_V$  presenta una estructura espinel cúbica, donde los átomos de oxígeno (O) ocupan los lugares de una red cúbica centrada en las caras ( $fcc$ ), durante su transición metal- aislante (MIT) la resistividad descende dos órdenes de magnitud <sup>37</sup>, (Figura 2).



**Figura 2.** La resistividad como una función de la temperatura para la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Usando el funcional GGA-PW91, con polarización del espín y debido a que la magnetita es un sistema con electrones fuertemente correlacionados incluir en DFT las interacciones coulómbicas intraatómicas ( $U$ ) es necesario para reproducir las propiedades físicas de este cristal; basado en los resultados anteriores, utilizando una  $U$  de 3.8 eV (GGA +  $U$ ) <sup>6</sup>.

Se ha considerado una  $E_{\text{cut}}$  de 400 eV, un conjunto de puntos  $k$  con separación de  $0.03\text{\AA}^{-1}$  \* con convergencia de energía menor a 1 meV/átomo, la relajación de fuerzas hasta que sean menor a  $0.01\text{ eV \AA}^{-1}$ . <sup>39</sup>

De la estructura espinel obtenida se consideraron cuatro estructuras de superficies (001) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , así como también se reprodujeron dos modelos de sondas (puntas metálicas): la de W con un átomo de Fe en su ápex y la otra sonda formada por W con dos capas de Fe en el ápex, esta última sonda podría ser meritoria de un trabajo a futuro.

---

\* Forma de calcular para obtener este valor. (Ver ANEXO 11.2)

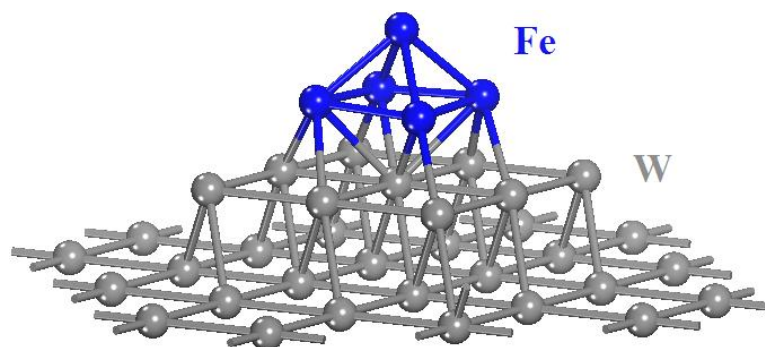
(37) Honig, J. M.; *J. Alloys Compounds* **1995**, 229, 24.

(38) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C.; Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671-6687.

(39) Aragón, R.; Magnetization and exchange in nonstoichiometric magnetite. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 5328.



Se pone a consideración para un trabajo a futuro otro modelo de sonda (Figura 3) que se realizó.



**Figura 3.** Sonda de wolframio (W) con dos capas de hierro (Fe) en el ápex



## 6. Uso del programa bSKAN

### 6.1 Introducción a bSKAN

La versión original de bSKAN fue la versión 1.0 en el año de 1999, versión que ha sido mejorada con el pasar de los años, pasando desde la versión 2.1 en el año 2000, hasta llegar a la versión 3.6 en el año 2005. La versión que se usó en el presente trabajo fue bSKAN 3.6.2 para calcular las corrientes de efecto túnel con el efecto de SP-STM. Esta última versión toma en cuenta el nuevo método teórico basado en el formalismo Keldysh, los cambios en las rutinas de evaluación, reescribe los análisis simétricos y la generación de simetría, trabajando de forma automática. El cálculo del valor por defecto incluye el método estándar de Bardeen (NKELDYSH = -1), las correcciones que dependen de la polarización se calculan con NKELDYSH = 1. La última versión de bSKAN integra los mapas diferenciales y el final del cálculo, la evaluación entonces puede ser realizada con puntos de referencia tomados de los experimentos. Por ejemplo ajustar los valores de I y V (donde I es corriente y V es voltaje) <sup>40</sup>.

Para simular con bSKAN, primero se debe crear un directorio que debe contener los siguientes archivos de entrada: INSCAN, ATIP, WAVSAMPLE, WAVTIP, ASAMPLE, y el texto de comandos (en inglés se denomina *script*); para los cálculos Tersoff-Hamann\* (TH)<sup>41</sup>, no son necesarios los archivos ATIP y WAVTIP, la aproximación TH no incluyen los estados electrónicos de la sonda, por lo que la corriente  $I_{TH}$  se describe (ecuación 6.1.1) como: <sup>42</sup>

$$I_{TH} \propto \left| \left( -\frac{\hbar}{2m} - \frac{eV}{\kappa_T^2 - \kappa_K^2} \right) \psi_k \right|^2 \quad (6.1.1)$$

Donde  $\kappa_{T,K}$  son los vectores de onda de los electrodos en estado T o K,  $e$  es la carga del electrón,  $m$  es la masa del electrón y  $V$  es el voltaje aplicado.

Por lo que, en el presente estudio teórico usando el código bSKAN se tomó en cuenta la polarización del espín (SP), la corriente de efecto túnel entre la sonda y la superficie.

---

\* La aproximación Tersoff-Hamann, presenta una teoría simple para STM que incluye la totalidad de la estructura electrónica detallada de la superficie, la corriente de efecto túnel es proporcional a la LDOS de la superficie a la posición de la sonda, sólo que es relativamente un poco inexacta ya que la sonda es tratada como forma modelo.

(40) Hofer, W. A.; *A Guide to simulation of STM images and spectra from first principles: bSKAN 3.6 2005*, Surface Science Research Centre, The University of Liverpool, United States

(41) Tersoff, J.; Hamann, D. R.; Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* **1985**, 31, 805-813.

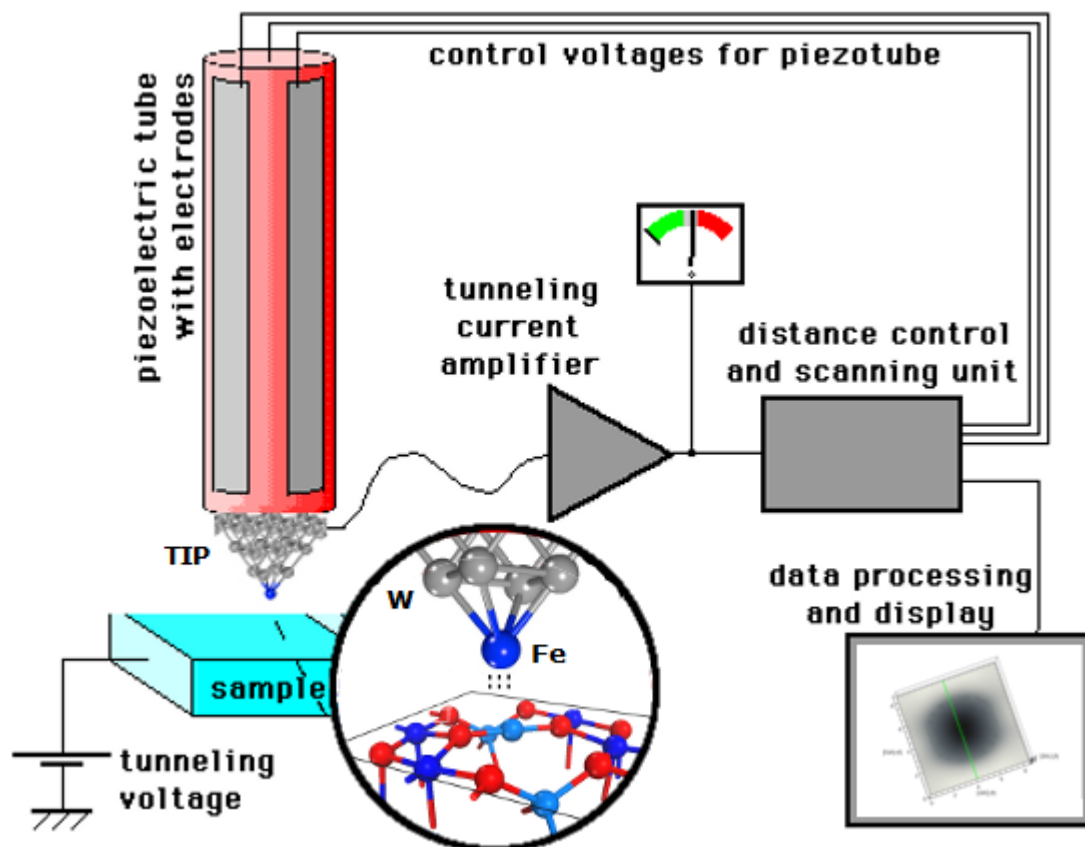
(42) Palotás, K.; Hofer, W. A.; Multiple scattering in a vacuum barrier from real-space wavefunctions. *J. Phys.: Cond. Mat.* **2005**, 17, 2705-2713



Las corrientes se calculan a partir de las funciones de onda tanto de la sonda como de la superficie.

IMPORTANTE: Para saber si se ha simulado bien el cálculo se revisa el archivo de salida OUTSCAN que contiene toda la información detallada del cálculo, ya sea que haya terminado de calcularse o no.

La (Figura 4) muestra un sistema de SP-STM experimental, pero editado de tal forma que muestra la sonda estudiada, un átomo de Fe en el ápex, aplicando una corriente de efecto túnel de  $0.6 \times 10^{-4}$  nA sobre la superficie (001)A; a la sonda se le aplicó un voltaje de 0.5V, se observa también que en el monitor se muestra la imagen topográfica que se obtiene para esta superficie y a estas condiciones, la línea verde sobre la superficie indica la línea de exploración.



**Figura 4.** Equipo SP-STM con la sonda sobre la superficie (001)A estudiada



## 6.2 Idoneidad de implementar bSKAN en el presente trabajo

Hasta ahora, las simulaciones de STM y de espectroscopía de efecto túnel (del inglés scanning tunneling spectroscopy, STS) se han realizado en una amplia variedad de sistemas: metales magnéticos y no-magnéticos, semiconductores, semiconductores con propiedades magnéticas, moléculas en superficies de metal y semiconductores, etc., en todos los casos las simulaciones han logrado interpretar teóricamente las imágenes experimentales<sup>43-47</sup>.

El código bSKAN es actualmente el más rápido y versátil, así como también es el método más preciso disponible<sup>48</sup>. Lo mejor es que bSKAN ha demostrado que ha mejorado la coherencia entre los resultados experimentales con los teóricos, aún mejor, obteniendo mejor resolución de las imágenes<sup>49,50</sup>. Y como las cuatro superficies de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> son ferrimagnéticas se procedió a calcular con bSKAN tomando en consideración la polarización del espín.

- 
- (43) Gao, L.; Ji, W.; Hu, Y. B.; Cheng, Z. H.; Deng, Z. T.; Liu, Q.; Jiang, N.; Lin, X.; Guo, W.; Du, S. X.; Hofer, W. A.; Xie, X. C.; Gao, H.-J.; Site-Specific Kondo Effect at Ambient Temperatures in Iron-Based Molecules. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 106402
- (44) Pinto, H.P.; Enevoldsen, G. H.; Foster, A. S.; Jensen, M. C.; Hofer, W. A.; Hammer, B.; Lauritsen, J. V. ; Besenbacher, F.; Detailed scanning probe microscopy tip models determined from simultaneous atom-resolved AFM and STM studies of the TiO<sub>2</sub>(110) surface. *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 045416.
- (45) Wang, Y.; Kröger, J.; Berndt, R.; Hofer, W. A.; Structural and Electronic Properties of Ultrathin Tin-Phthalocyanine Films on Ag(111) at the Single-Molecule Level. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1261–1265.
- (46) Pinto, H.P.; Enevoldsen, G. H.; Foster, A. S.; Jensen, M. C.; Hofer, W. A.; Hammer, B.; Lauritsen, J. V. ; Besenbacher, F.; Imaging of the Hydrogen Subsurface Site in Rutile TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 136103.
- (47) Pinto, H.P.; Enevoldsen, G. H.; Foster, A. S.; Jensen, M. C.; Hofer, W. A.; Hammer, B.; Lauritsen, J. V. ; Besenbacher, F.; Enevoldsen et al. Reply. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 119604.
- (48) Keeping track of electrons at the nanoscale. SURFACE SCIENCE RESEARCH CENTRE. University of Liverpool. [http://www.liv.ac.uk/ssci/research/keeping\\_track.html](http://www.liv.ac.uk/ssci/research/keeping_track.html).
- (49) Cheng, Z.H.; Du, S.X.; Jiang, N.; Zhang, Y.Y.; Guo, W.; Hofer, W.A.; Gao, H.-J.; High resolution scanning-tunneling-microscopy imaging of individual molecular orbitals by eliminating the effect of surface charge; *Surf. Sci.* **2011**, 605, 415–418
- (50) Pinto, H. P.; Enevoldsen, G. H.; Besenbacher, F.; Lauritsen, J. V.; Foster, A. S.; The role of tip size and orientation, tip-surface relaxations and surface impurities in simultaneous AFM and STM studies on the TiO<sub>2</sub>(110) surface. *Nanotechnology* **2009**, 20, 264020



## **7. Procedimiento general realizado al presente estudio teórico usando VASP, bSKAN y Mathematica**

Después de haber calculado las funciones onda (de archivo WAVECAR) con VASP, se procede a proyectar esas funciones de onda dentro de una sección determinada del vacío que está justo encima de la superficie o del ápex de la sonda, así obtenemos dos archivos separados STM\*, uno para la sonda y otro para la superficie. Para ejecutar los cálculos de las corrientes de efecto túnel al archivo STM de la superficie y de la sonda se los nombra como WAVSAMPLE y WAVTIP respectivamente.

Para obtener los archivos CURAFM, CURFM y CURSAVE es necesario tener en el mismo directorio los archivos: WAVTIP, WAVSAMPLE, INSCAN (contiene todos los parámetros de entrada), ASAMPLE (contiene la posición atómica de los átomos de la superficie), ATIP (contiene la posición atómica de los átomos de la sonda), y un texto de comandos (en inglés se denomina script) para ejecutar las simulaciones utilizando el programa bSKAN.

Para obtener los archivos CURMAT (es el mapa de corrientes en 3D de una simulación, es decir, a cada punto en el espacio dentro del vacío se asigna un valor de corriente) se debe crear un subdirectorio para colocar ahí los archivos: CURAFM (contiene el mapa de las corrientes relacionado a la parte antiferromagnética del sistema acoplado), CURFM (contiene el mapa de las corrientes relacionado a la parte ferromagnética del sistema acoplado), ATIP, ASAMPLE, WAVSAMPLE, WAVTIP, el script y el INSCAN, se modifica el INSCAN para calcular las corrientes variando el ángulo del vector de magnetización de la sonda con respecto a la superficie, los ángulos calculados fueron 0°, 45°, 90°, 120° y 180°, luego de obtener el archivo CURMAT se procede a modificar el INSCAN para que tome en cuenta las corrientes de efecto túnel para finalmente obtener los archivos CURRENT para cada ángulo. El archivo CURRENT contiene el mapa de corrientes en formato CHGCAR y se pueden graficar con ayuda del

---

\* Para obtener los archivos STM, primero se calcula el WAVECAR del sistema completamente relajado tomando en cuenta los parámetros especificados en la pág. 13. Los parámetros se incluyen en el archivo INCAR, el conjunto de puntos  $k$  con separación de  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$  incluido en el archivo KPOINTS (contiene el muestreo de los puntos  $k$  dentro de la zona de Brillouin), el POSCAR (contiene las posiciones de los átomos y la celda unidad en coordenadas fraccionales), el POTCAR (contiene los potenciales para cada tipo de átomo) y el texto de comandos (script).



programa *Mathematica*; por ejemplo, la superficie donde la corriente es constante, está relacionado a la trayectoria que seguiría la sonda en un experimento STM cuando se mantiene constante la corriente.



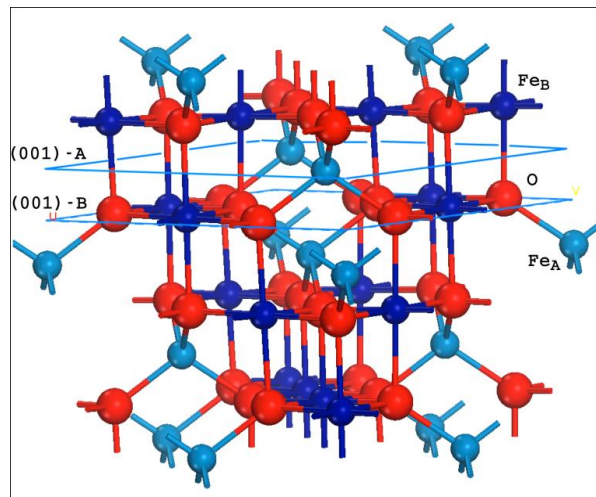
## 8. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 8.1. CÁLCULO DEL BULK DE LA $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Para la magnetita,  $\text{Fe}_A^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$  (Figura 5), según los estudios de rayos-x de alta resolución y la difracción de neutrones <sup>7</sup>, la celda primitiva está conformada por 14 átomos. Esta celda primitiva pasará a formar la celda unidad cúbica perfecta,  $Fd\bar{3}m$ , formada por 56 átomos; con la cual se procedió a calcular en VASP, tomando en cuenta la aproximación del gradiente generalizado (GGA), implementando la polarización del espín, en DFT usando el funcional PW91 y, tomando en cuenta las correcciones coulómbicas intraatómicas ( $U$ ) que son necesarias para reproducir las propiedades físicas de este cristal, debido a que la magnetita es un sistema con electrones fuertemente correlacionados. Basado en los resultados anteriores, se utilizó una  $U$  de 3.8eV (GGA +  $U$ ). <sup>6</sup>

El número de puntos  $k$  y la energía de corte,  $E_{cut}$ , que se utiliza para converger la energía a un valor menor de 1meV/átomo se la hace solo para la celda primitiva, esos mismos parámetros después se usaron para las cuatro superficies estudiadas. O sea, una  $E_{cut}$  de 400eV, una red de puntos  $k$  de 4x4x1 con un conjunto de puntos  $k$  con separación de  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ .

Todos estos cálculos se hicieron a una T igual a 0K.



**Figura 5.** Estructura de las superficies (001) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Los átomos de O, hierro tipo B ( $\text{Fe}_B$ ), hierro tipo A ( $\text{Fe}_A$ ) son representados por los puntos rojo, azul y celeste respectivamente. Momento magnético =  $4\mu_B/\text{f.u.}$ , constante de red cristalina  $a=8.446\text{\AA}$ . *Reproducido con permiso de H. Pinto, Tesis doctoral* Copyright (2006).



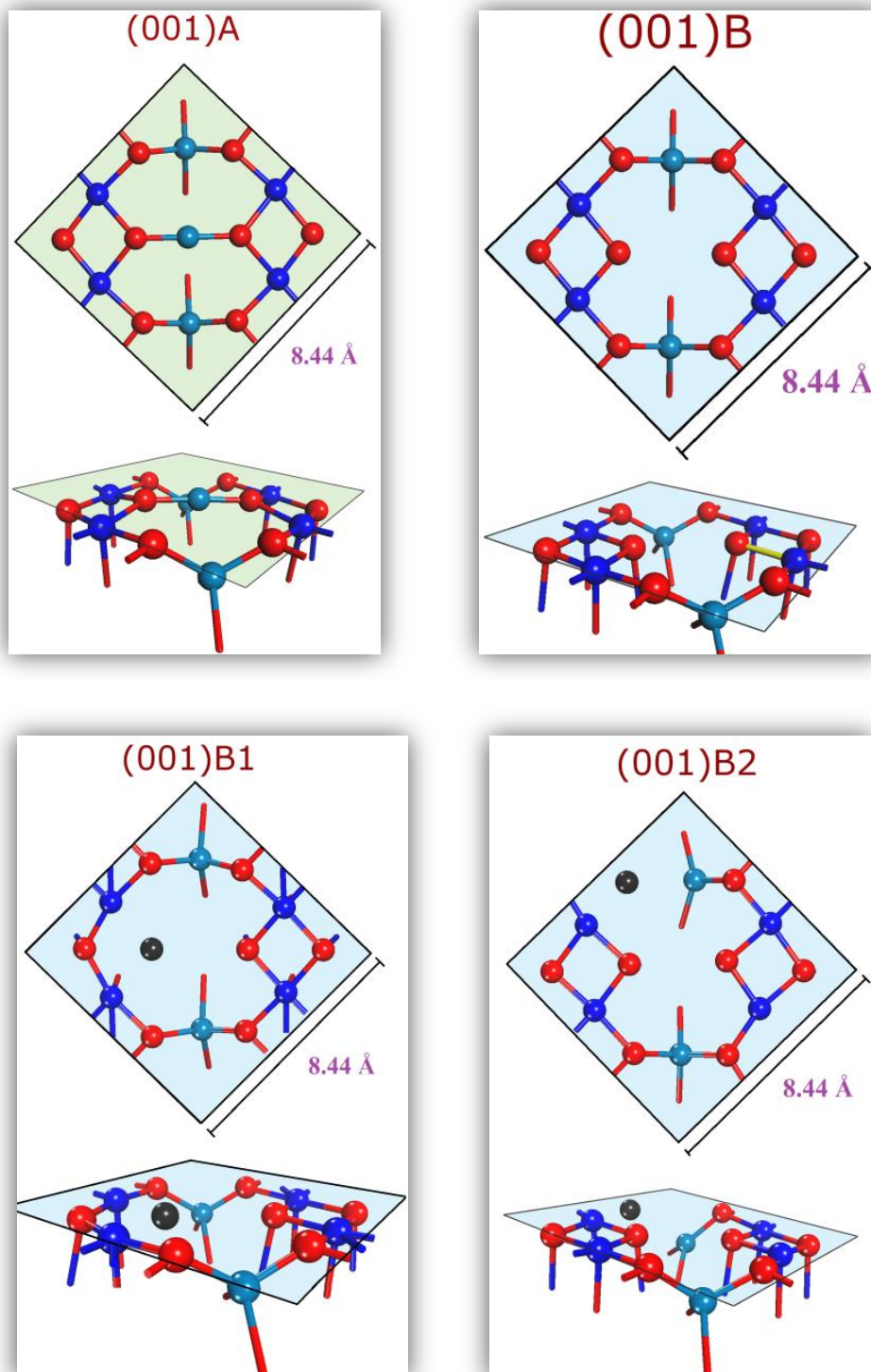
La estructura espinel (Figura 5), muestra ser cúbica perfecta y no monocónica como era de esperarse dada la propiedad de la magnetita, la razón es sencilla, los cálculos de la estructura espinel y posteriormente graficados con el programa *Accelrys Materials Studio* fueron realizados tomando en cuenta todas las posiciones de todos los átomos correspondiente a una temperatura mayor de 120K.

Nótese que en la Figura 5 que el  $\text{Fe}_B$  está seis veces coordinado, formando sitios octaédricos ( $O_h$ ), El  $\text{Fe}_A$  se encuentra cuatro veces coordinado formando sitios tetraédricos ( $T_h$ ).



## 8.2 CÁLCULO DE LAS SUPERFICIES (001) DE $\text{Fe}_3\text{O}_4$

A partir de la estructura espinel (Figura 5), se procedió a construir los bloques utilizados para modelar las cuatro superficies (Figura 6).



**Figura 6.** Presenta las cuatro superficies (001) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  estudiadas. Para cada superficie: una vista de arriba hacia abajo, y otra vista de la superficie en perspectiva.

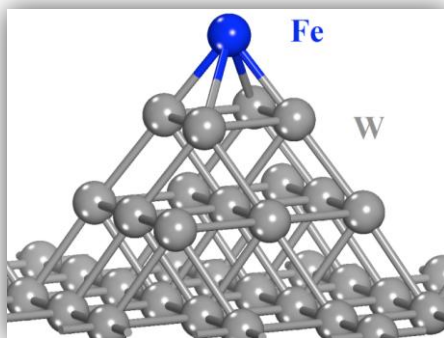


Se consideró cuatro posibles arreglos de  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ , con una red cristalina constante  $a=8.446 \text{ \AA}$ , mismas que se describen a continuación: para la superficie (001)A estructurada por 56 átomos se le extrae el  $\text{Fe}_A$  obteniendo la superficie (001)B, misma que está estructurada por 54 átomos de la cual se obtendrán dos superficies: las superficies (001)B1 y la (001)B2 estructuradas por 52 átomos, a estas dos últimas superficies se les ha extraído un átomo de oxígeno (O) provocando una vacancia de oxígeno con respecto a la superficie de la (001)B en sitios no-equivalentes. A todas estas cuatro superficies se les aplicó un voltaje de polarización entre la superficie y la sonda de wolframio (W) con un átomo de Fe en el ápex.



### 8.3 CÁLCULO DE LAS SONDAS

Para la sonda con dos capas de Fe y la otra sonda de wolframio (W) con un átomo de Fe en el ápex (Figuras 3 y 7, respectivamente), se hicieron los cálculos de estructura electrónica y optimización utilizando un conjunto de puntos  $k$  con separación de  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ; esto equivale a una red de puntos  $k$   $4 \times 5 \times 1$  y  $3 \times 4 \times 1$  para la sonda con un átomo de Fe y dos capas de Fe en el ápex respectivamente.



**Figura 7.** Sonda con que se calculó las corrientes de efecto túnel tomando en cuenta la polarización del espín entre la superficie y esta sonda.

Por motivo de tiempo y complejidad computacional, sólo la sonda mostrada (Figura 7) con un átomo de Fe en el ápex fue utilizada para cálculos posteriores, pero se calculó la estructura electrónica de las estructuras totalmente relajadas de ambas sondas.

En Tabla 2 se muestra el resultado de los cálculos de estructura electrónica de las sondas completamente relajadas; específicamente se indica la magnetización en cada átomo para las dos sondas.

**Tabla 2.** Valores de la magnetización para cada orbital atómico de cada átomo para las dos sondas reportadas usando VASP

Para la sonda de W con un átomo de Fe					Para la sonda de W con dos capas de Fe				
Átomo	s	p	d	Total	Átomo	s	p	d	Total
W	0.002	0.006	0.082	0.090	W	-0.001	-0.003	-0.039	-0.042
W	0.002	0.007	0.083	0.092	W	-0.001	-0.002	-0.036	-0.039
W	0.004	0.001	0.080	0.085	W	0.027	0.008	0.374	0.409
W	-0.000	0.000	-0.000	-0.000	W	-0.000	-0.001	-0.025	-0.026
W	-0.000	0.002	-0.004	-0.002	W	-0.002	-0.001	-0.062	-0.065
W	-0.001	0.001	0.003	0.003	W	-0.000	-0.001	-0.018	-0.019
W	0.000	0.002	0.023	0.025	W	0.001	-0.004	-0.007	-0.009



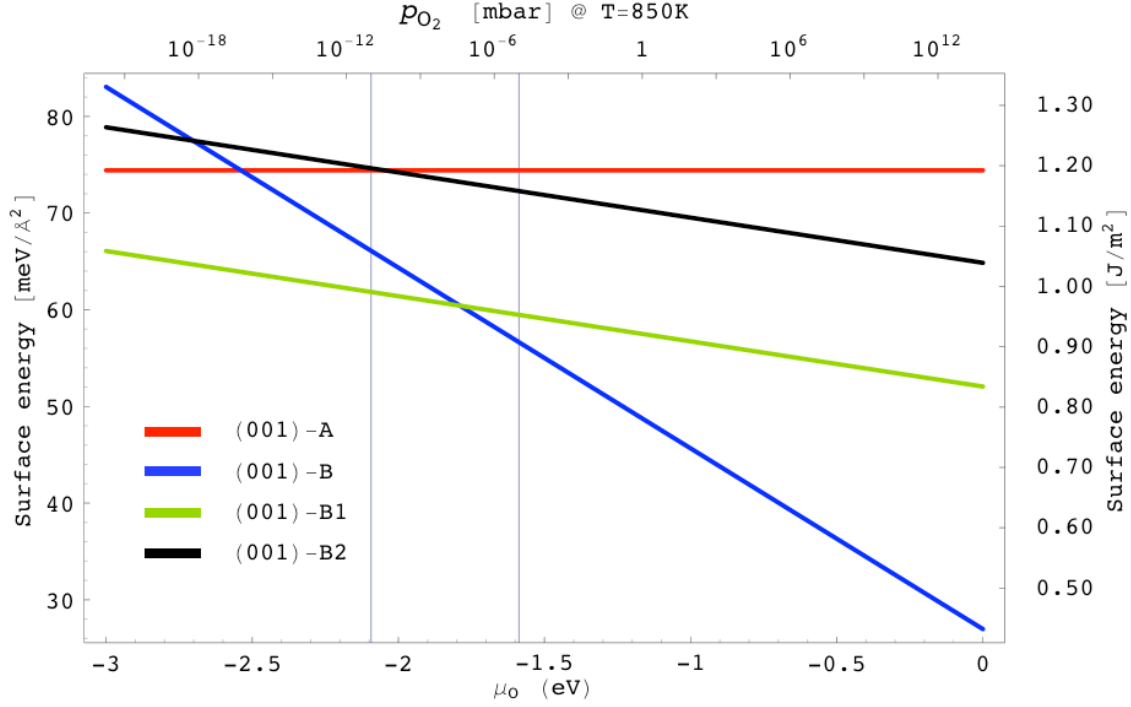
W	-0.002	-0.002	-0.001	-0.005	W	0.003	-0.004	0.030	0.029
W	0.001	0.001	0.019	0.020	W	0.031	0.014	0.461	0.506
W	0.002	0.007	0.036	0.046	W	-0.004	-0.010	-0.097	-0.110
W	0.003	0.021	0.079	0.102	W	0.012	0.009	0.252	0.272
W	-0.003	0.002	-0.012	-0.013	W	0.008	0.015	0.063	0.086
W	-0.003	0.001	-0.014	-0.015	W	0.008	0.015	0.069	0.092
W	-0.002	-0.004	0.034	0.029	W	0.001	0.005	0.125	0.131
W	0.002	0.003	0.034	0.039	W	0.008	0.017	0.146	0.171
W	0.003	0.021	0.078	0.102	W	0.012	0.009	0.249	0.269
W	-0.003	0.002	-0.012	-0.013	W	0.008	0.015	0.063	0.087
W	-0.003	0.001	-0.014	-0.015	W	0.008	0.015	0.070	0.093
W	-0.002	-0.004	0.034	0.029	W	0.001	0.005	0.124	0.130
W	-0.002	-0.003	-0.011	-0.016	Fe	-0.018	0.014	-2.136	-2.139
W	0.004	-0.017	0.064	0.050	Fe	-0.024	0.010	-2.613	-2.628
W	-0.002	-0.003	-0.010	-0.015	Fe	-0.018	0.014	-2.140	-2.143
W	0.004	-0.017	0.064	0.050	Fe	-0.024	0.010	-2.615	-2.629
Fe	0.049	0.001	2.506	2.556	Fe	-0.021	0.004	-2.841	-2.857
-----					-----				
Total	0.107	0.053	6.238	6.398	Total	0.036	0.323	-21.137	-20.778

Al analizar los resultados de la Tabla 2, se observa que para la primera sonda de W con un átomo de Fe en el ápex, el Fe induce una leve magnetización en los átomos más cercanos de W (fíjese en el valor de  $\approx 0.1 \mu_B$  inducido), así que la sonda es levemente FM. De la misma manera para la segunda sonda se observa que la presencia de las dos capas de Fe ha inducido claramente magnetismo a las capas de W más cercanas a las capas de Fe (fíjese que ha inducido una magnetización de hasta  $\approx 0.5 \mu_B$  en un W), por esto ésta sonda se ha convertido en FM.



## 8.4 CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS LIBRES DE LAS SUPERFICIES

Se presenta el cálculo de las energías libres de las cuatro superficies con la geometría relajada (Figura 8). Las dos líneas verticales de color azul delimitan el rango de las presiones típicas para el oxígeno (O), o sea, de  $10^{-11}$  a  $10^{-5}$  mBar a la temperatura aproximada de 850K. Estas condiciones son típicas en la preparación de muestras para experimentos STM.



**Figura 8.** Energías de las cuatro superficies relajadas computarizadas con GGA+*U*.

Las superficies (001)A y (001)B2, dentro del rango de presiones típicas, se muestran energéticamente menos estables, por lo que se analiza que las superficies (001)B y (001)B1 son las superficies más energéticamente estables. Este resultado es acorde a los cálculos computarizados con GGA para la  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  <sup>6, 51, 52</sup>.

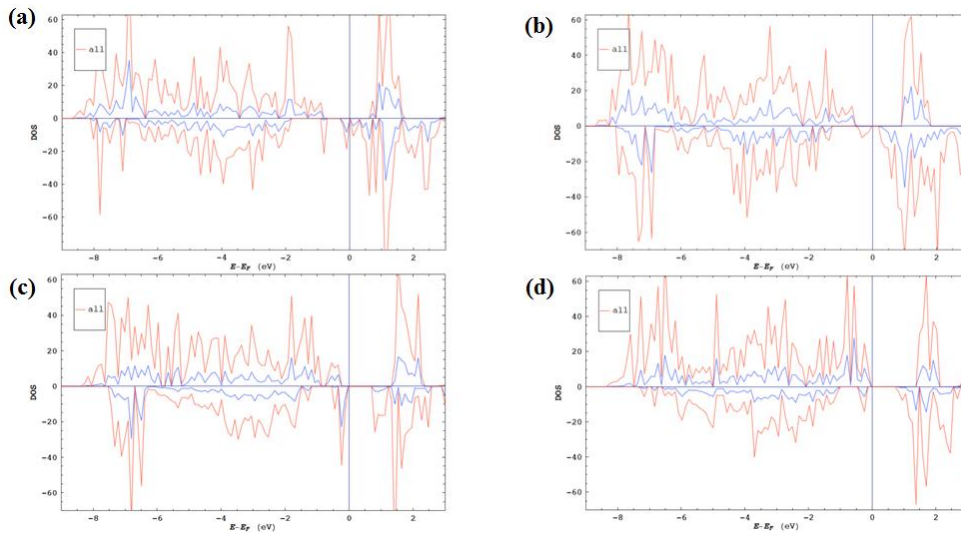
(51) Pentcheva, R et al.; Jahn-Teller Stabilization of a “Polar” Metal Oxide Surface:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 126101.

(52) Cheng, C.; Structure and magnetic properties of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  surface: Ab initio studies. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 052401.



## 8.5 DENSIDAD DE ESTADOS (DOS) DE LAS CUATRO SUPERFICIES

A continuación se muestra la densidad de estados para las cuatro superficies, la línea vertical indica el nivel de Fermi ( $E_F$ ), ver Figura 9. La densidad de estados (DOS) totales la línea de color rojo, mientras que la densidad de estados de los átomos en la superficie está dada por la línea de color azul, El  $E_F$  está ubicado con el valor de 0 por conveniencia, lo importante es la posición de los niveles vacíos respecto al último nivel ocupado, por lo que en el grafico de DOS en el eje de las x se coloca  $E-E_F$ , así para 0 corresponde al nivel más alto ocupado. Los valores positivos y negativos de la DOS corresponden al espín arriba y espín abajo respectivamente.



**Figura 9.** DOS de las cuatro superficies

Del análisis de la Figura 9: para **(a)**, superficie (001)A, el sistema es semimetálico con una definida polarización del espín abajo que provienen de los estados 3d del Fe más superficial; para **(b)**, superficie (001)B, muestra una abertura de la banda de energía prohibida (del inglés *band gap*, BG) de 0.18 eV por lo que deja de ser semimetálico, aquí también aparece una polarización definida de espín abajo; para **(c)**, superficie (001)B1, muestra también una abertura de la banda de energía prohibida de 0.7eV con polarización espín abajo para los estados ocupados más altos; para **(d)**, la superficie (001)B2, muestra una abertura de la banda de energía prohibida de 0.7eV pero en este caso los estados más altos ocupados tienen una mezcla de polarización de espín arriba y abajo.

Estos resultados sugieren que en el experimento, se observaría una superficie aislante (B o B1 según el cálculo de energías libres de la superficie) con una polarización definida.

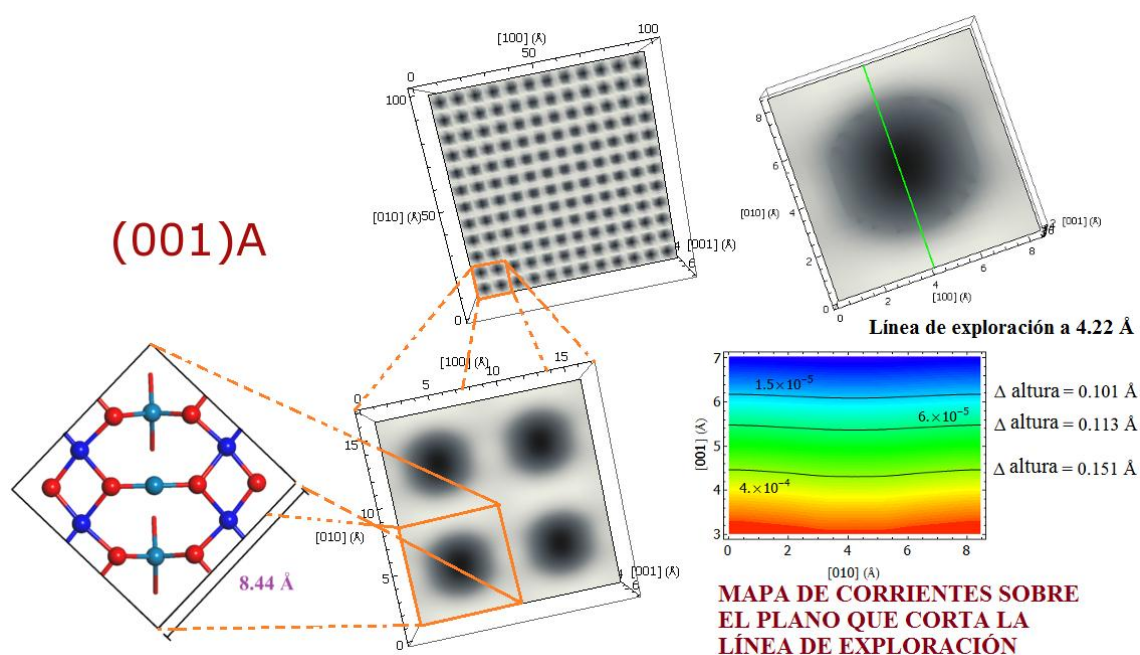


## 8.6 IMÁGENES DE SP-STM TOPOGRÁFICAS USANDO LA SONDA DE W CON UN ÁTOMO DE Fe EN EL ÁPEX SOBRE LAS CUATRO SUPERFICIES ESTUDIADAS

Se ha asumido que el ápex de la sonda no cambia la estructura electrónica de la superficie, eso si es que el ápex está a una distancia mayor de de 5 Å de la superficie que es el caso en experimentos de STM con resolución atómica. La distancia que para el presente estudio es de 8 Å.

### 8.6.1 Superficie (001)A

Fórmula Química  $\rightarrow (\text{Fe}_A)_8(\text{Fe}_B)_{16}\text{O}_{32}$ , celda unidad formada por 56 átomos. El cálculo de la corriente de efecto túnel entre la sonda y la superficie tiene como condiciones iniciales un voltaje de polarización de 0.5, el espacio donde se calculó las corrientes de efecto túnel entre el ápex de la sonda y la superficie (Figura 10) fue de 8 Å (4Å de la superficie+4Å de la sonda=8 Å).



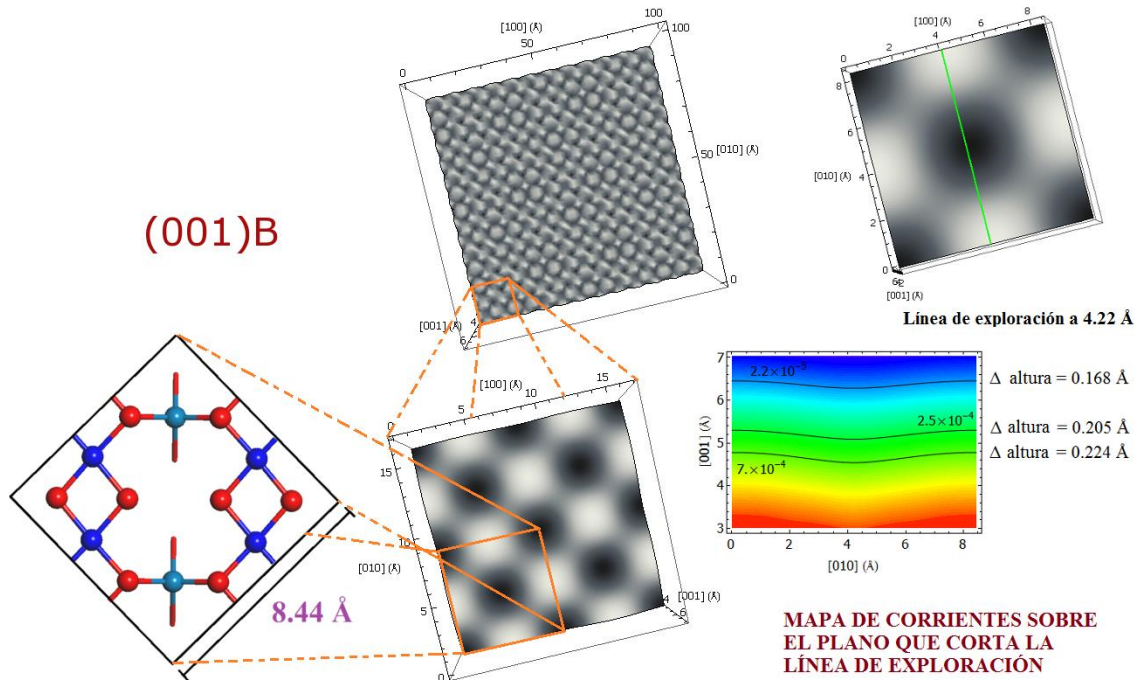
**Figura 10.** Imágenes de SP-STM para la superficie (001)A de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Una corriente de  $6 \times 10^{-5}$  nA donde se muestra la ubicación de los átomos de la superficie, la línea de exploración a 4.22 Å y el mapa de las corrientes en el plano que corta la línea verde (línea de exploración).

Después de contrastar todas las imágenes de SP-STM para cada ángulo del vector de magnetización (PHI): 0°, 45°, 90°, 120° y 180° (Ver ANEXO 11.3.1). Se observa que no varían las imágenes cuando se varía el PHI.



### 8.6.2 Superficie (001)B

Fórmula química  $\rightarrow (\text{Fe}_A)_6(\text{Fe}_B)_{16}\text{O}_{32}$ , celda unidad formada por 54 átomos. El cálculo de la corriente de efecto túnel entre la sonda y la superficie tiene como condiciones iniciales un voltaje de polarización de 0.5, el espacio donde se calculó las corrientes de efecto túnel entre el ápex de la sonda y la superficie (Figura 11) fue de 8 Å (4Å de la superficie+4Å de la sonda=8 Å).



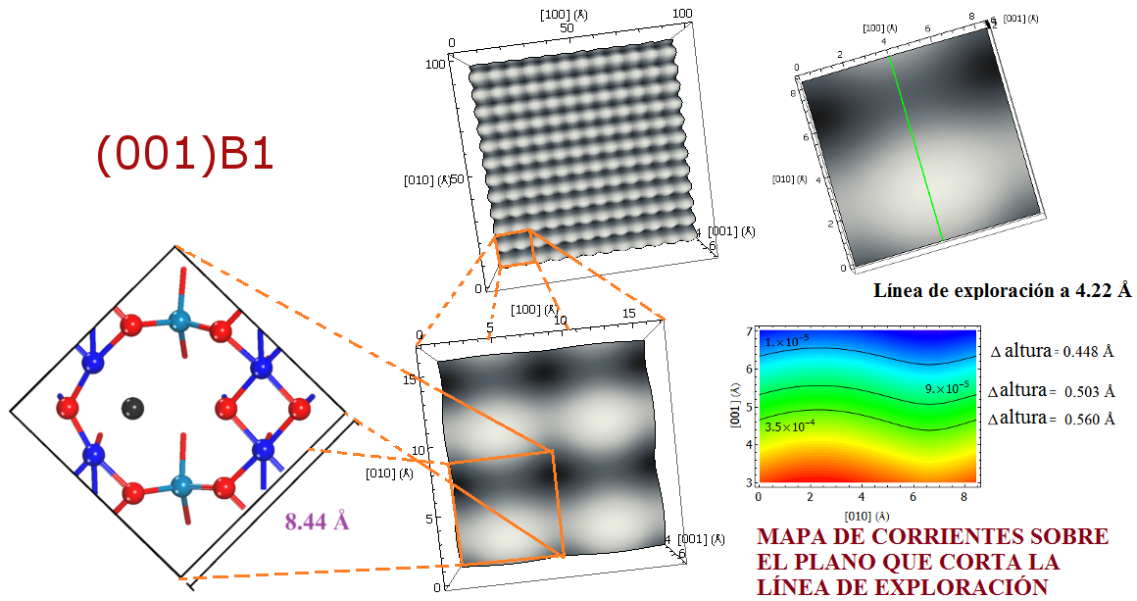
**Figura 11.** Imágenes de SP-STM para la superficie (001)B de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Una corriente de  $2.5 \times 10^{-4}$  nA donde se muestra la ubicación de los átomos de esa superficie, la línea de exploración a 4.22Å y el mapa de las corrientes en el plano que corta la línea verde (línea de exploración)

Después de contrastar todas las imágenes de SP-STM para cada PHI: 0°, 45°, 90°, 120° y 180° (Ver ANEXO 11.3.2.) Se observa no varían las imágenes cuando se varía el PHI.



### 8.6.3 Superficie (001)B1

Fórmula química  $\rightarrow (\text{Fe}_\text{A})_6(\text{Fe}_\text{B})_{16}\text{O}_{30}$ , celda unidad formada por 52 átomos. El cálculo de la corriente de efecto túnel entre la sonda y la superficie tiene como condiciones iniciales un voltaje de polarización de 0.5, el espacio donde se calculó las corrientes de efecto túnel entre el ápex de la sonda y la superficie (Figura 12) fue de 8 Å (4Å de la superficie+4Å de la sonda=8 Å).



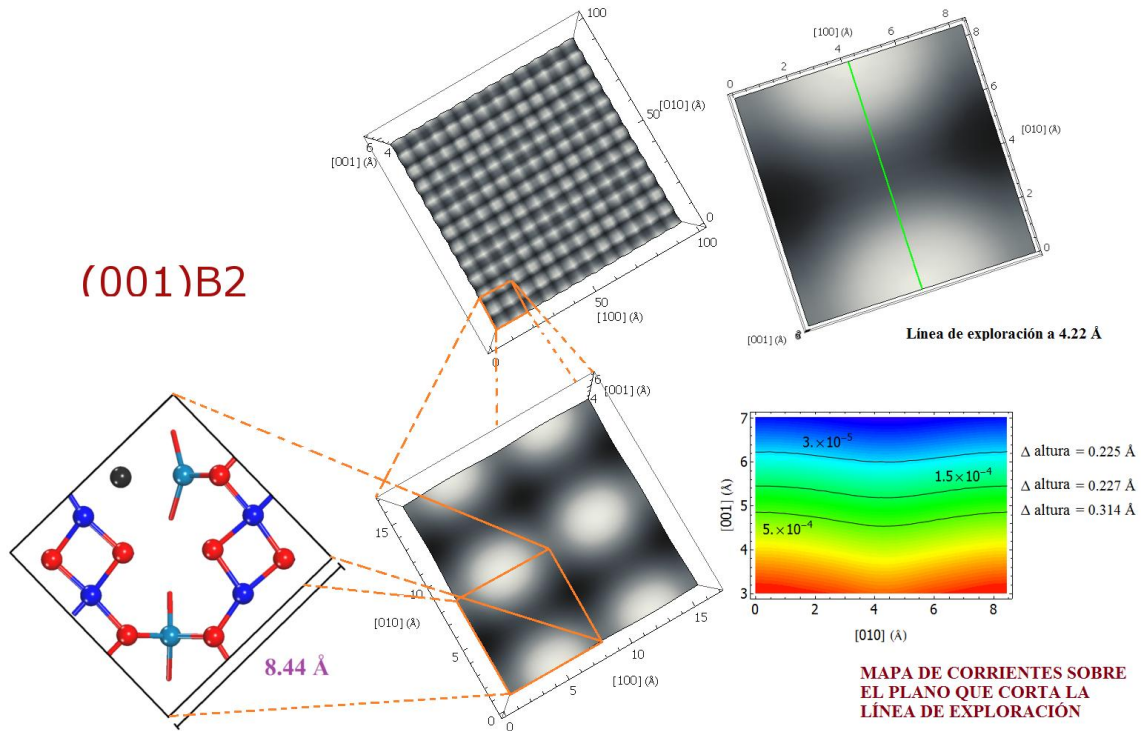
**Figura 12.** Imágenes de SP-STM para la superficie (001)B1 de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Una corriente de  $9 \times 10^{-5} \text{ nA}$  donde se muestra la ubicación de los átomos de esa superficie, la línea de exploración a 4.22 Å y el mapa de las corrientes en el plano que corta la línea verde (línea de exploración)

Después de contrastar todas las imágenes de SP-STM para cada PHI: 0°, 45°, 90°, 120° y 180° (Ver ANEXO 11.3.3). Se observa que no varían las imágenes cuando se varía el PHI.



#### 8.6.4. Superficie (001)B2

Fórmula química  $\rightarrow (\text{Fe}_\text{A})_6(\text{Fe}_\text{B})_{16}\text{O}_{30}$ , celda unidad formada por 52 átomos. El cálculo de la corriente de efecto túnel entre la sonda y la superficie tiene como condiciones iniciales un voltaje de polarización de 1.0, el espacio donde se calculó las corrientes de efecto túnel entre el ápex de la sonda y la superficie (Figura 13) fue de 8 Å (4Å de la superficie+4Å de la sonda=8 Å).

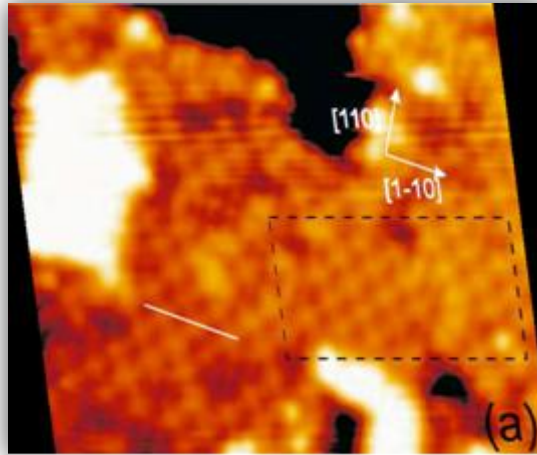


**Figura 13.** Imágenes de SP-STM para la superficie (001)B2 de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Una corriente de  $1.5 \times 10^{-5}$  nA donde se muestra la ubicación de los átomos de esa superficie, la línea de exploración a 4.22 Å y el mapa de las corrientes en el plano que corta la línea verde (línea de exploración)

Después de contrastar todas las imágenes de SP-STM para cada PHI: 0°, 45°, 90°, 120° y 180° (Ver ANEXO 11.3.4). Se observa que no varían las imágenes cuando se varía el PHI.



### 8.6.5 Contraste de los resultados con la imagen experimental



**Figura 14.** Imagen experimental de STM. Reproducida con permiso de Jordan, K et. al. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 290, 1029, Copyright (2006) by Elsevier. **Referencia 13**

De acuerdo a las imágenes de SP-STM de las cuatro superficies calculadas y contrastadas con las imágenes experimentales corresponden: Ref. 14 para la superficie (001)A, Ref.13 para la superficie (001)B, Ref. 11 para la superficie (001)B1 y Ref. 12 para la superficie (001)B2. Sólo la imagen de la superficie (001)B (Figura11) se diferencia de las demás, ya que todas las imágenes de SP-STM de las otras superficies se parecen más a la de la Figura 14; en definitiva la sonda no distingue entre una superficie de otra. Esto conduce a dejar importantes conclusiones.



## 9. CONCLUSIONES

- ✓ El modelo de la sonda de wolframio (W) con un átomo de hierro (Fe) presenta un leve ferromagnetismo, ya que hay una magnetización apreciable en los átomos de W más cercanos al Fe.
- ✓ El modelo de la sonda de W con dos capas de Fe es ferromagnético (FM): los resultados indican que los átomos de W cerca de las dos capas de Fe tienen magnetización apreciable y con un momento magnético que convierte a la sonda en FM.
- ✓ El cálculo del GGA+ $U$  de las energías libres de las superficies predicen que las superficies (001)B y (001)B1 son las más estables para el rango de presiones de  $O_2$  de más de  $10^{-12}$  mBar a  $T=850K$ .
- ✓ La simulación de las superficies (001)B1 y (001)B2 presentan espín abajo localizado alrededor de la vacancia de oxígeno.
- ✓ El ángulo de magnetización ( $\Phi$ ) entre la superficie y la sonda de W con un átomo de Fe en el ápex no afectó las imágenes de SP-STM para cada superficie.
- ✓ El resultado de las imágenes topográficas de SP-STM con una sonda de W con un átomo de Fe en el ápex no puede diferenciar las diferentes superficies de magnetita; esto experimentalmente implicaría que si se utiliza una sonda de W y esta se contamina con un átomo de Fe de la superficie de  $Fe_3O_4$ , esta sonda sería de poca utilidad debido a la limitación de distinguir entre diferentes superficies magnéticas, ya que las simulaciones sugieren que el SP-STM con esta sonda sólo reproducen un tipo de imágenes de  $Fe_3O_4$ .



## 10. RECOMENDACIONES

- ✓ Siempre tomar en cuenta la polarización del espín para los cálculos sobre superficies de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- ✓ Calcular la corriente de efecto túnel entre el ápex de la sonda con respecto a la superficie a una distancia mayor a  $5\text{\AA}$ .
- ✓ La cantidad de Fe en el ápex puede ser determinante en la detección y diferenciación de la corriente del espín, algo que hace único a SP-STM. Sin embargo eso no significa que otro tipo de contaminación ayude a mejorar la resolución de la sonda, de hecho muchos experimentos en STM se inician primero colisionando la sonda con la superficie.
- ✓ Para futuros trabajos es importante, considerar sondas con más capas de Fe en el ápex o algún cluster de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . También, determinar las corrientes de efecto túnel utilizando sondas hechas de materiales magnéticos como MnNi.

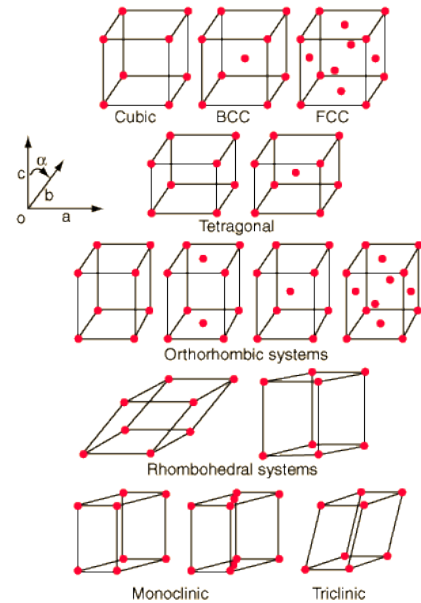


## 11. ANEXOS:

### 11.1. CONCEPTOS ADICIONALES.

#### 11.1.1 Las 14 redes de Bravais

La mayoría de los sólidos tienen arreglos periódicos de los átomos que forman lo que se llama una red cristalina. Los sólidos amorfos y cristales son excepciones. La existencia de la red cristalina implica un grado de simetría en la disposición de la red, y las simetrías existentes se han estudiado ampliamente. Una estructura cristalina es una de las características de los minerales.



#### 11.1.2 Espín electrónico

Empezar diciendo que el espín electrónico  $s=1/2$ , es una propiedad intrínseca de los electrones. Los electrones tienen momento angular intrínseco caracterizado por el número cuántico  $1/2$ . En el patrón de otros momentos angulares cuantizados, esto da un impulso angular total:

$$S = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

El resultado de la estructura fina, la cual es observada corresponde a dos posibilidades para el componente z del momento angular:

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

Esto causa una división de energía, porque el momento magnético del electrón es:

$$\mu_s = -\frac{e}{2m} g S, \quad g: \text{Relación giromagnética}$$

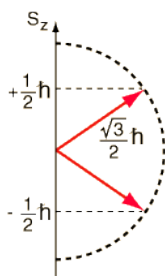
Espín arriba y espín abajo permite dos electrones para cada set de números espaciales cuánticos:  $n, \ell, m_\ell, m_s$

$n$  : Número cuántico principal,  $n = 1, 2, 3, \dots$

$\ell$  : Número cuántico orbital,  $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$

$m_\ell$  : Número cuántico magnético,  $m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, 0, \dots, \ell - 1, \ell$  o  $2\ell + 1$  valores

$m_s$  : Número cuántico espín,  $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$





### **11.1.3 Interacción espín - órbita**

Los niveles de energía de los electrones atómicos se ven afectados por la interacción entre el momento magnético del espín electrónico y del momento angular orbital del electrón. Se puede visualizar como un campo magnético causado por el movimiento orbital de los electrones interactúan con el momento magnético del espín

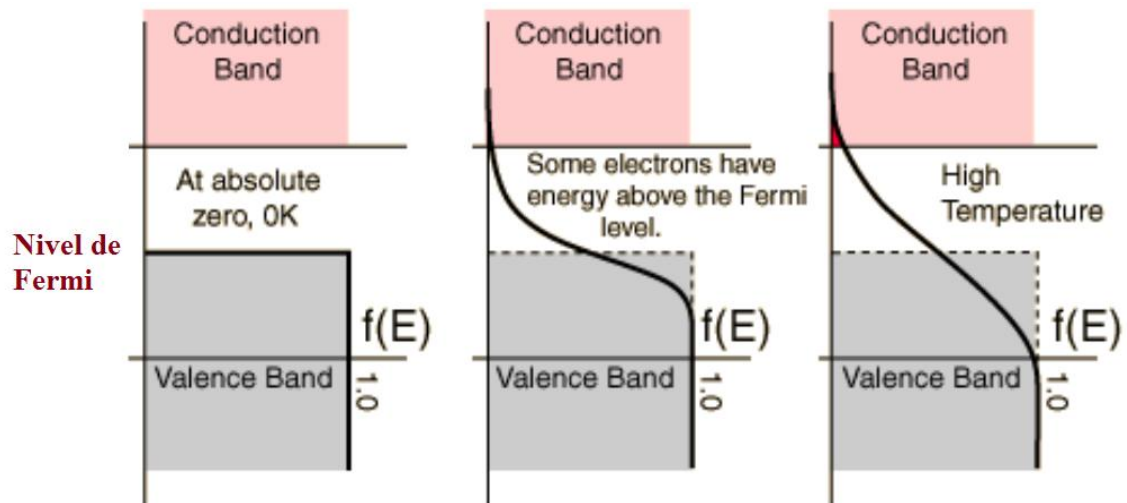
### **11.1.4 Densidad de Estados (DOS)**

La distribución de energía entre las partículas idénticas depende en parte de la cantidad de estados disponibles que hay en un intervalo de energía dada. Esta densidad de estados está en función de la energía, lo que da el número de estados por unidad de volumen en un intervalo de energía. El término "peso estadístico" se utiliza a veces como sinónimos, sobre todo en situaciones en las que los estados disponibles son discretos. Las limitaciones físicas de las partículas determina la forma de la densidad de la función de estados.



### 11.1.5 Nivel de Fermi

**Nivel de Fermi.-** es el término utilizado para describir la parte superior de la recopilación de los niveles de energía de los electrones en el cero absoluto de temperatura, o sea,  $T=0K$ . Este concepto proviene de Fermi-Dirac. Los electrones son fermiones y por el principio de exclusión de Pauli, no pueden existir en un mismo estado energético. Así que en el cero absoluto estos se empaquetan dentro de los estados de menor energía disponible y construyen el "mar de Fermi" de estados de energía electrónicos. El nivel de Fermi es la superficie de ese mar en el cero absoluto, donde no hay electrones que tengan la suficiente energía para elevarse por encima de esa superficie.



Gráfica del link: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/fermi.html>

Ningún electrón puede estar sobre la banda de valencia a  $0K$ . Ya que ninguno de ellos tienen la energía sobre el nivel de Fermi y no hay estados de energía disponibles en la banda de energía prohibida, comportándose este material como aislante

Pocos electrones alcanzan la banda de conducción, comportándose este material como semiconductor

A altas temperaturas, muchos electrones pueden alcanzar la banda de conducción y contribuir a la corriente eléctrica, comportándose este material como conductor



### 11.1.6 Ferromagnetismo (FM), antiferromagnetismo (AFM) y ferrimagnetismo.

#### Ferromagnetismo (FM).

El estado fundamental de este sistema es aquel en el que son paralelos todos los espines, incluso en ausencia de un campo magnético.

Dos características de los materiales ferromagnéticos a continuación:

1. Magnetización espontánea, y
2. La temperatura de orden magnética

La magnetización espontánea es la magnetización de la red que existe dentro de un volumen microscópico uniformemente magnetizado aún en ausencia de un campo. La magnitud de esta magnetización, a 0 K, depende de los momentos magnéticos del espín electrónico.

#### Antiferromagnetismo (AFM).

Si los momentos de la subred A y B por ejemplo, son exactamente iguales pero opuestos, la magnetización neta es cero. Este tipo de ordenamiento magnético se llama antiferromagnetismo ya que los espines son opuestos.

Muchos AFM son metales de transición, se caracteriza por que la magnetización neta es cero, un ejemplo a continuación del MnO, temperatura de transición=610K:

#### Ferrimagnetismo.

Cuando los momentos magnéticos de los iones son diferentes, ofreciendo distinta resistencia a la alineación, al aplicar un campo magnético; como resultado se obtiene una magnetización neta. La magnetita presenta ferrimagnetismo.

El ferrimagnetismo difiere del ferromagnetismo en que los espines de los átomos adyacentes son opuestos. Si los espines adyacentes son iguales y de sentido contrario, el material en conjunto no presenta una magnetización neta ni un campo magnético externo.

Aquí se muestra el comportamiento de los espines para cada material:





## 11.2 FORMA DE CALCULAR EL CONJUNTO DE PUNTOS $k$ CON SEPARACIÓN.

*Para las superficies:* La red de puntos  $k$  es 4x4x1 teniendo un conjunto de puntos  $k$  con separación de  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ :

$$k - \text{point de separación} = \frac{\left(\frac{1}{8.44\text{\AA}}\right)}{4} = 0.03\text{\AA}^{-1}$$

$8.44\text{\AA}$  : es el valor de la red cristalina

4 : es el número de divisiones de la red en el espacio recíproco.

*Para la sonda con un átomo de Fe en el ápex:* red de k-points es 4x5x1 teniendo un conjunto de puntos  $k$  con separación de  $0.02\text{\AA}^{-1}$ :

$$\text{conjunto de puntos } k \text{ con separación} = \frac{\left(\frac{1}{13.53\text{\AA}}\right)}{4} = 0.02\text{\AA}^{-1}$$

*Para la sonda de wolframio (W) con dos capas de hierro (Fe) en el ápex:* red de k-points es 3x4x1 teniendo un conjunto de puntos  $k$  con separación de  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ :

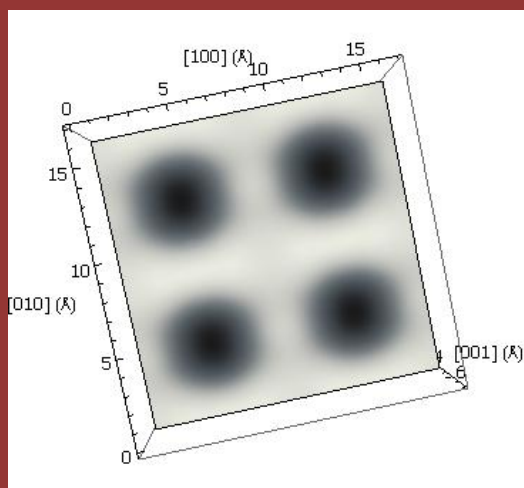
$$\text{conjunto de puntos } k \text{ con separación} = \frac{\left(\frac{1}{13.53\text{\AA}}\right)}{3} = 0.02\text{\AA}^{-1}$$



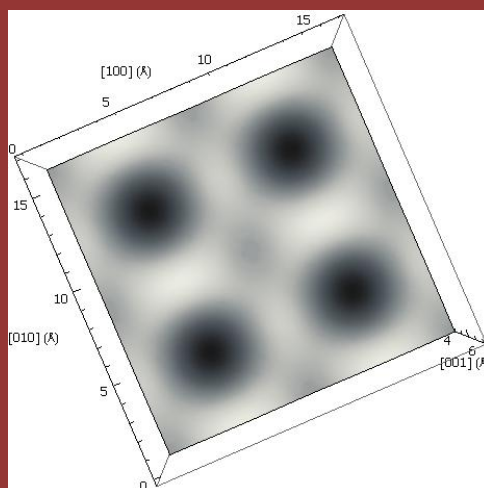
### 11.3 IMÁGENES DE SP-STM PARA CADA SUPERFICIE- Todas son imágenes teóricas de SP-STM presentadas a continuación para una celda 2x2

#### 11.3.1 Superficie (001)A de $\text{Fe}_3\text{O}_4$

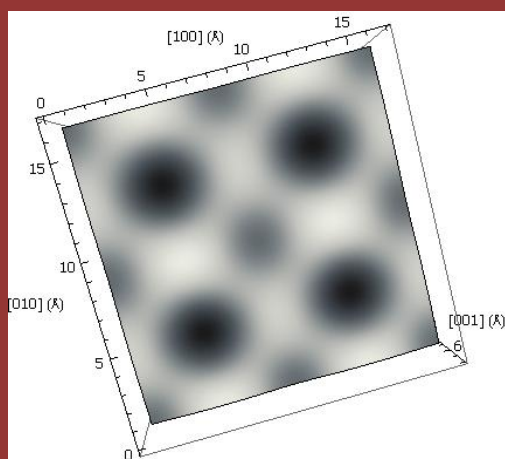
Para un  $\text{PHI}=0^\circ$



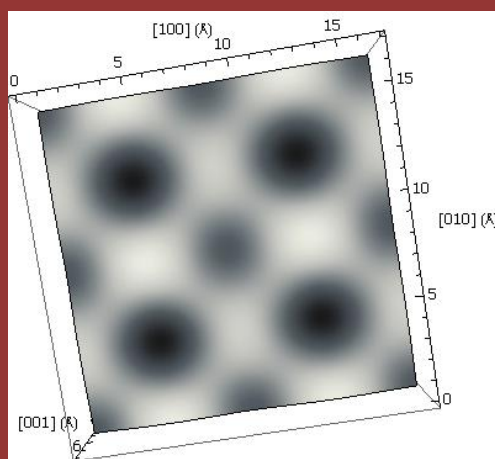
Para un  $\text{PHI}=45^\circ$



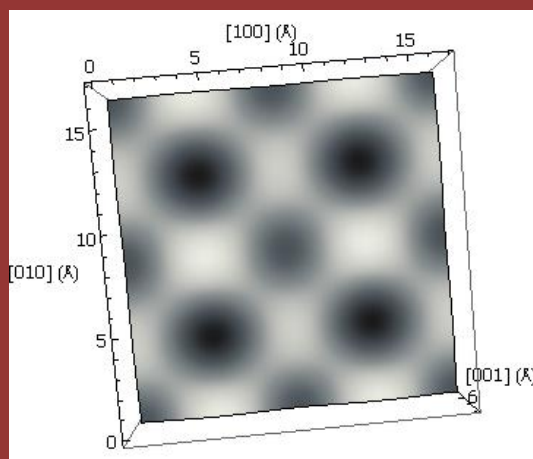
Para un  $\text{PHI}=90^\circ$



Para un  $\text{PHI}=120^\circ$



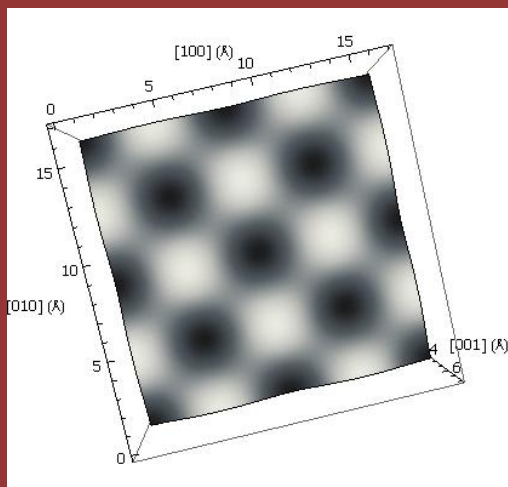
Para un  $\text{PHI}=180^\circ$



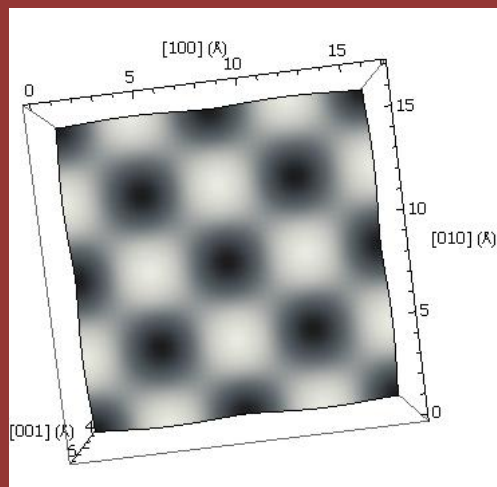


### 11.3.2 Superficie (001)B de $\text{Fe}_3\text{O}_4$

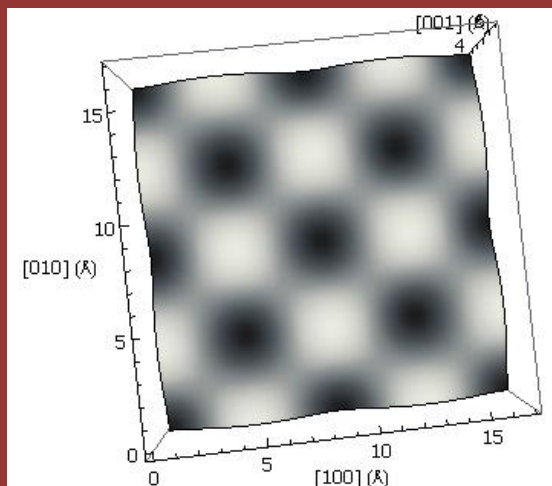
Para un  $\text{PHI}=0^\circ$



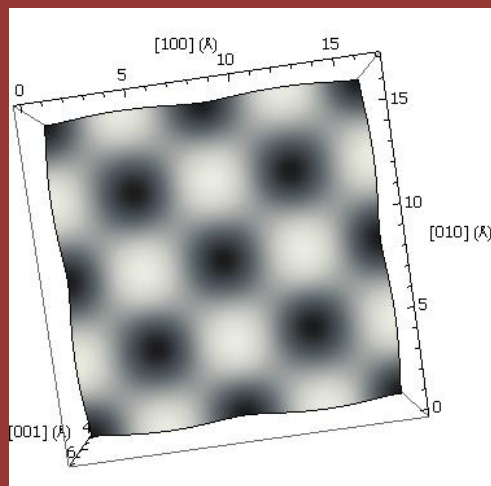
Para un  $\text{PHI}=45^\circ$



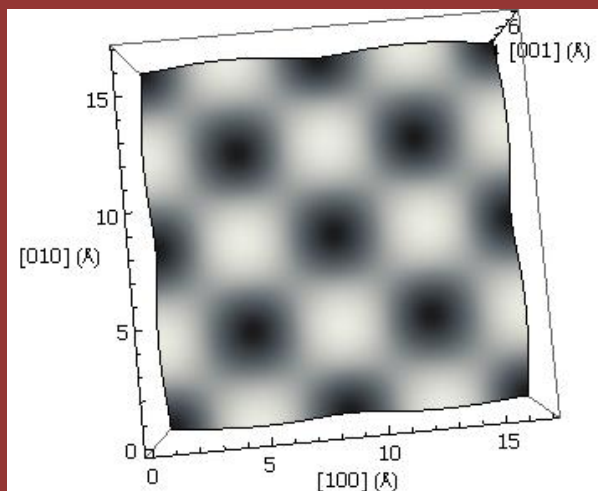
Para un  $\text{PHI}=90^\circ$



Para un  $\text{PHI}=120^\circ$



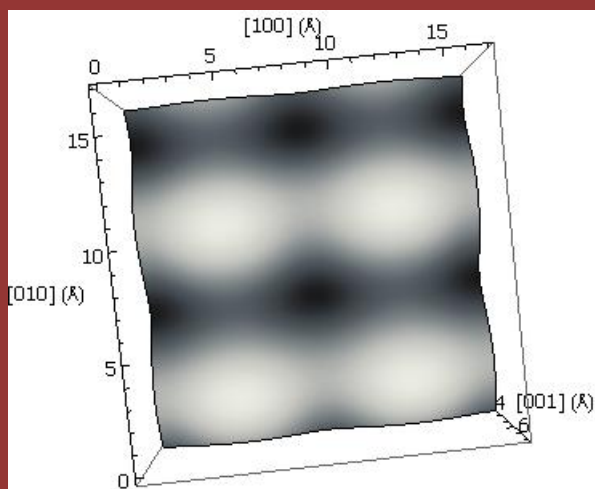
Para un  $\text{PHI}=180^\circ$



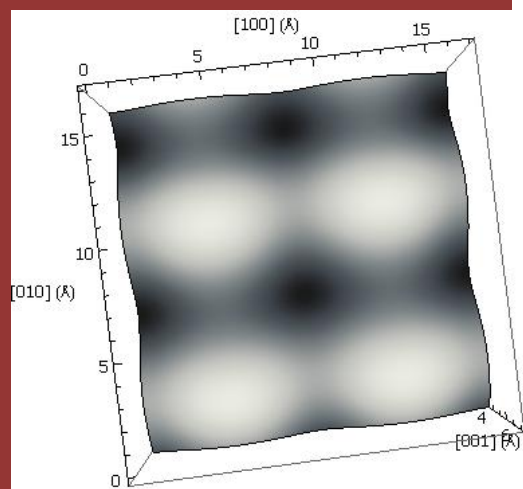


### 11.3.3 Superficie (001)B1 de $\text{Fe}_3\text{O}_4$

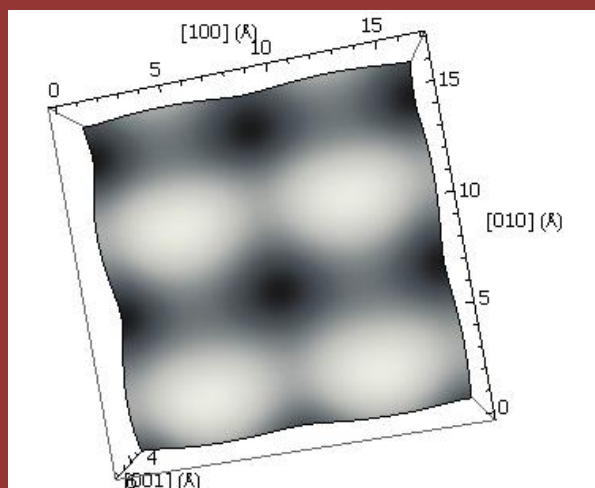
Para un  $\text{PHI}=0^\circ$



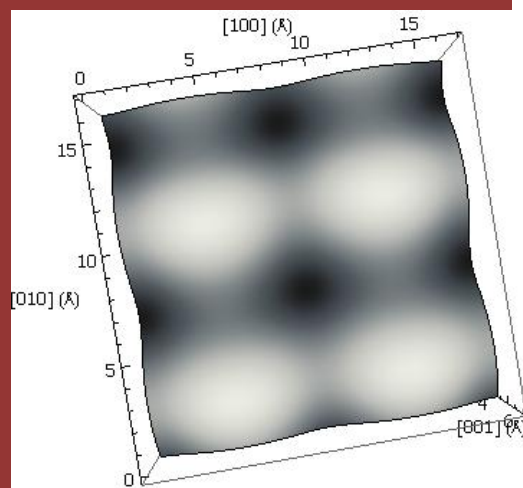
Para un  $\text{PHI}=45^\circ$



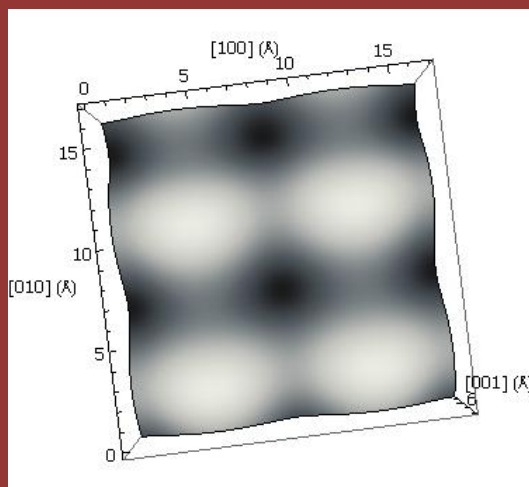
Para un  $\text{PHI}=90^\circ$



Para un  $\text{PHI}=120^\circ$



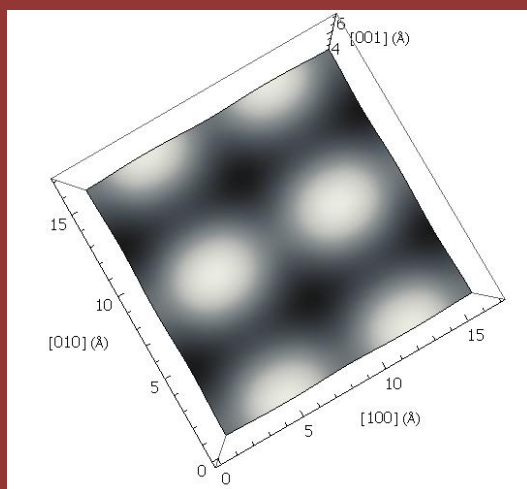
Para un  $\text{PHI}=180^\circ$



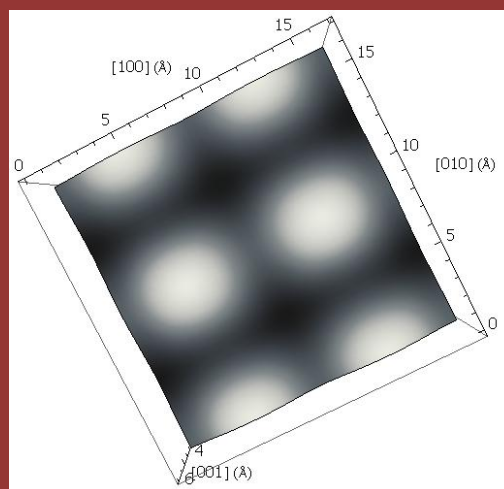


### 11.3.4 Superficie (001)B2 de $\text{Fe}_3\text{O}_4$

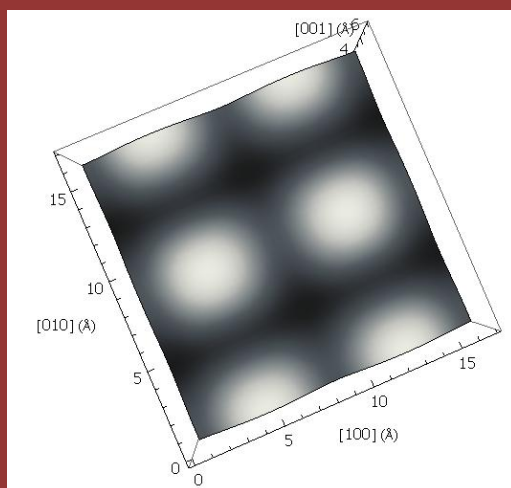
Para un  $\text{PHI}=0^\circ$



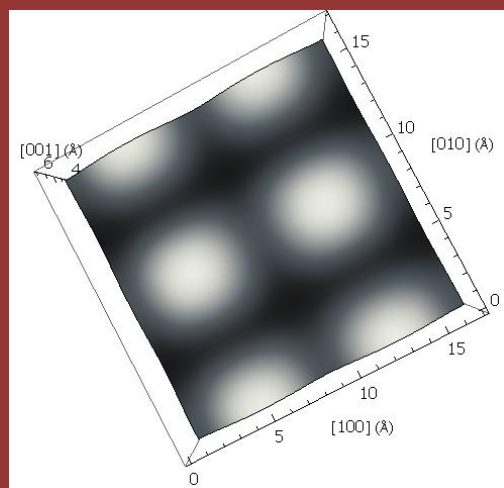
Para un  $\text{PHI}=45^\circ$



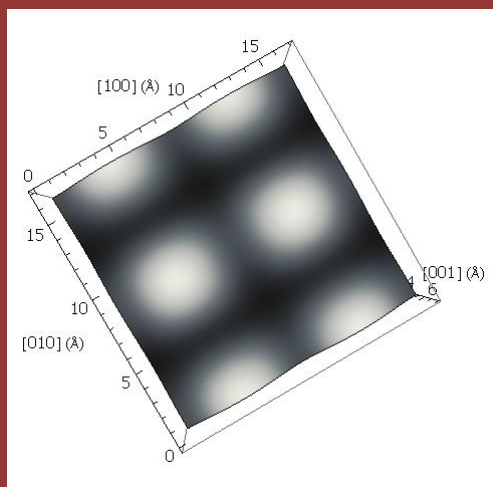
Para un  $\text{PHI}=90^\circ$



Para un  $\text{PHI}=120^\circ$



Para un  $\text{PHI}=180^\circ$





## Role of the tip structure in spin-polarized scanning tunneling microscopy of $\text{Fe}_3\text{O}_4(0\ 0\ 1)$ surfaces

Junior I. Villa,\* Henry P. Pinto and Arvids Stashans

*Grupo de Fisicoquímica, Instituto de Química Aplicada, Universidad Técnica Particular de Loja, Apartado 11-01-608, Loja, Ecuador*

E-mail: jivilla37@gmail.com

*Presented October 07, 2011*

**Abstract:** It presents the results of a theoretical study of scanning tunneling microscope with spin polarization (SP-STM) on surfaces of magnetite (0 0 1) using a tungsten tip with one Fe atom on the apex. The results are analyzing on the light of available experimental data of interest for the scientific community.

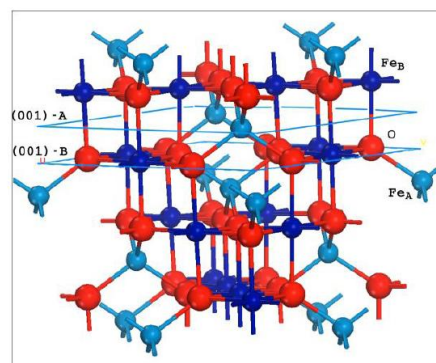
### 1. Introduction.

Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_A^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ ) is a fascinating transition metal oxide (TMO) which presents a characteristic metal insulator transition (MIT) that has been the subject of intensive studies during the past 90 years. E. Verwey was the first to report it [1] and since then this process is called the Verwey transition. This TMO with strongly correlated electrons is a typical Néel ferrimagnet ( $T_N=858\text{ K}$ ) [2] and a promising material for spintronics applications [3]. Magnetite undergoes the Verwey transition [1] at  $T_V=121\text{ K}$  where the high temperature spinel structure ( $Fd\bar{3}m$ ) lowers its symmetry to monoclinic  $Cc$  [4, 5]. During this MIT, the resistivity drops by two orders of magnitude with fundamental changes of its electronic structure involving some charge ordering (CO).

Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) surfaces have attracted the same level of interest as the bulk  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  among the scientific community [6-11]. The capability of atomic-level control of the magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  surfaces via spin polarized scanning tunneling microscopy (SP-STM) could find promising applications in spintronics devices. Based on SP-STM results, charge ordering (CO) or charge freezing has been suggested to occur at  $\text{Fe}_3\text{O}_4(0\ 0\ 1)$  surfaces even at room temperature [11, 12]. The CO has been

attributed-some authors speculate-to some Wigner glass (or crystal) phase at the surface [7, 13].

There are two possible bulk-truncated surfaces of  $\text{Fe}_3\text{O}_4(0\ 0\ 1)$  as sketched (Figure 1). The actual termination of  $\text{Fe}_3\text{O}_4(0\ 0\ 1)$  is also under debate whether this surface is A-terminated [(0 0 1)-A] or B-terminated [(0 0 1)-B] (Figure 1). In one termination, the surface is formed by a monolayer (ML) of only  $\text{Fe}_A$  atoms and in the second one, the surface consists of a ML composed by both  $\text{Fe}_B$  and O atoms.



**Figure 1.** Surface structures of (0 0 1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . The O,  $\text{Fe}_B$  and  $\text{Fe}_A$  atoms are represented by red (grey), blue (black) and light-blue (light-gray) points respectively



These surfaces are polar-based on Tasker's definitions [14] - and so they have to undergo some reconstruction to minimize their surface energy. The auto-compensation criterion for predicting the surface termination on oxides [15] states that the most stable surfaces are those for which the anion (cation)-derived dangling bonds are completely full (empty). This principle has limitations since it does not consider interlayer relaxation or relative stabilities of structurally inequivalent surfaces that are auto-compensated.

The experimental results based on low-energy electron diffraction (LEED) patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (001) surfaces confirm the  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$  reconstructed unit cell [12, 16-18], and this is also supported by several STM experiments on  $\text{Fe}_3\text{O}_4(0\ 0\ 1)$  whose patterns exhibit this reconstruction [8, 11, 12, 16-20]. In the literature, one can find no agreement about the  $\text{Fe}_3\text{O}_4(0\ 0\ 1)$  termination reflecting perhaps that this surface has no universal surface structure. For instance, Chambers *et al.* [8] have proposed a surface terminated in 1/2 ML of  $\text{Fe}_A$  atoms (A-terminated) based on a combination of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and diffraction (XPD) with LEED and STM experiments. On the other hand, the experiments of low-energy He<sup>+</sup>-ion scattering (LEIS) and XPS combined with STM on epitaxial films of  $\text{Fe}_3\text{O}_4(0\ 0\ 1)$  grown on  $\text{MgO}(0\ 0\ 1)$  substrates by Stanka *et al.* [16], suggest that  $\text{Fe}_3\text{O}_4(0\ 0\ 1)$  is B-terminated with one oxygen vacancy per unit cell. The same conclusions were arrived at by Voogt *et al.* suggesting that the oxygen vacancy could be considered as a +2 impurity able to trap conducting electrons [21].

A rather different model was proposed in Refs. [9, 12] where the authors explain their Auger electron spectroscopy (AES), LEED and SP-STM with a (0 0 1)-B unreconstructed surface [12] or a Jahn-Teller instability on the oxygens [9] with the formation of  $\text{Fe}_B^{3+}\text{-Fe}_B^{3+}$  and  $\text{Fe}_B^{2+}\text{-Fe}_B^{2+}$  dimers along the [1 1 0] crystallographic axes. A similar model was proposed by Subagyo *et al.* [11, 19] based on their SP-STM experiments: they suggest a charge localization of  $\text{Fe}_B^{3+}$  and  $\text{Fe}_B^{2+}$  on a (0 0 1)-B1 model - *i.e.*, a B-terminated surface with one oxygen vacancy per  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$  reconstructed unit cell.

This paper shows the GGA+*U* results on the  $\text{Fe}_3\text{O}_4(0\ 0\ 1)$  surface. Using density functional theory with Hubbard *U* on-site corrections (GGA+*U*), we computed the energetics and electronic properties of that surface. In order to

compare our result with available SP-STM experiments, we also computed the spin polarized tunneling currents using multiple scattering theory that considers the magnetization of both surface and tip; thus the simulated SP-STM images include also the atomic structure of the tip. In this way, we simulate the images in the most realistic framework.

To calculate the tunneling current is used bSKAN code, it is based on multiple scattering theory to calculate the tunneling current also considering the spin polarization (SP) between the tip and the surface currents are calculated from the wave functions (previously calculated using VASP code) of both the tip and the surface; bSKAN code is currently the most rapid and versatile, as well as being the most accurate method available [22]. The Currents are then calculated by varying the angle of magnetization (PHI) between the magnetization vector of the tip to the surface, the angles considered were: 0, 45, 90, 120 and 180 degrees.

## 2. Results and Analysis.

### Calculation of the bulk of $\text{Fe}_3\text{O}_4$

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  shows to be a primitive cell composed by 14 atoms or 2 f.u. (f.u.= formula unit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and the unit cell contains 56 atoms, this one ferrimagnetic material presents a structure cubic, the symmetry is described by the  $Fd\bar{3}m$  space group. Using VASP code at T=0K and included: the generalized gradient approximation (GGA), with spin-polarization, inside of DFT using the PW91 functional, and taking into account the intra-atomic Coulomb corrections (*U*) that are necessary to reproduce the physical properties of this crystal, based on previous studies,  $U = 3.8$  eV (GGA + *U*) [23].

The number of *k*-points and energy cutoff,  $E_{cut} < 1\text{meV/atom}$  is made only for the primitive cell, after with these same parameters was used for the four surfaces studied,  $E_{cut} = 400\text{eV}$  and *k*-point separation  $0.03\ \text{\AA}^{-1}$ .

This spinel structure presented (Figure1), show a perfect cube and not monoclinic as expected given the properties of magnetite, the reason is easy, the spinel structure calculated and plotted with help the Accelrys Materials Studio program is take into account all the positions of everything atoms for  $T > 120\text{K}$ . In order to get a good understanding of this structure you could consider the crystal formed by two Fe sub-



systems: the A-type tetrahedrally ( $T_d$ ) and B-type octahedrally ( $O_h$ ) coordinated Fe.

#### Calculation of the $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (0 0 1) surfaces

From the spinel structure (Figure 1) was built the slabs to calculated the 4 surfaces (Figure 2).

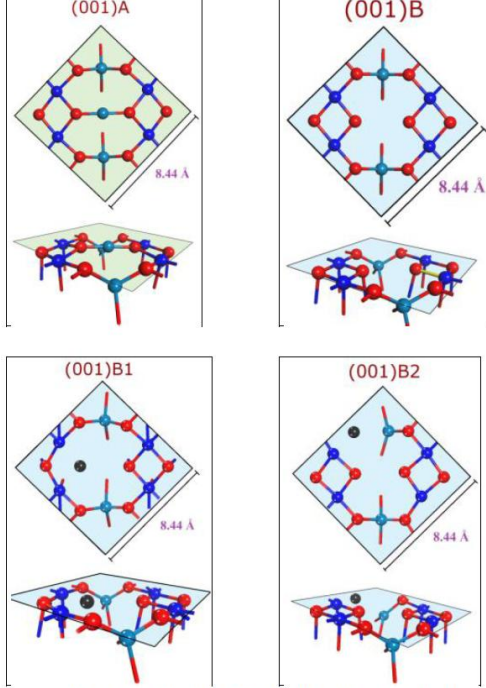


Figure 2. The 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (0 0 1) surfaces studied.

This research considered four arrangements possible ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )  $R45^\circ$  with a constant lattice,  $a = 8446 \text{ \AA}$ , of (001)A surface, 56-atoms removing the  $\text{Fe}_A$  thus is obtained the (001)B surface structured by 54 atoms, the last one will be obtained the (001)B1 and (001)B2 surfaces structured with 52 atoms each surface; the (001)B1 and B2 are surfaces with one oxygen vacancy per unit cell as there are only two non-equivalent O-sites. All these 4 surfaces were applied a bias voltage between the surface and the tungsten (W) tip with a Fe atom at the apex.

#### Calculation of the tips

For W tip with one Fe atom at the apex (Figure 3.1) the  $k$ -points are  $4 \times 5 \times 1$  with  $k$ -point separation  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$  along the  $x$  and  $y$  axes.

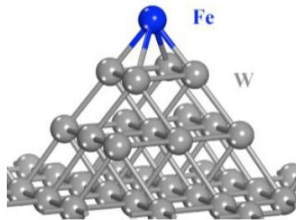


Figure 3.1 Tungsten (W) tip with one Fe atom at the apex

For tungsten (W) tip with two layers of Fe at the apex, (Figure 3.2) the  $k$ -points are  $3 \times 4 \times 1$  with  $k$ -point separation  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$  along the  $x$  and  $y$  axes.

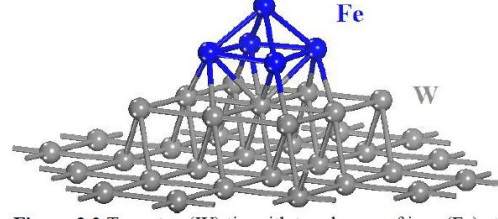


Figure 3.2 Tungsten (W) tip with two layers of iron (Fe) at the apex

By time and computational complexity, only the tip (Figure 3.1) with one Fe atom at the apex was used for further calculations, but was calculated the electronic structure of the two different tips with fully relaxed structures.

Table 1. Magnetization values for each atomic orbital of each atom of the two tips reported using the VASP code

W tip with one Fe atom					W tip with two layers of Fe atoms				
Atom	s	p	d	Total	Atom	s	p	d	Total
W	0.002	0.006	0.082	0.090	W	-0.001	-0.003	-0.039	-0.042
W	0.002	0.007	0.083	0.092	W	-0.001	-0.002	-0.036	-0.039
W	0.004	0.001	0.080	0.085	W	0.027	0.008	0.374	0.409
W	-0.000	0.000	-0.000	-0.000	W	-0.000	-0.001	-0.025	-0.026
W	-0.000	0.002	-0.004	-0.002	W	-0.002	-0.001	-0.062	-0.065
W	-0.001	0.001	0.003	0.003	W	-0.000	-0.001	-0.018	-0.019
W	0.000	0.002	0.023	0.025	W	0.001	-0.004	-0.007	-0.009
W	-0.002	-0.002	-0.001	-0.005	W	0.003	-0.004	0.030	0.029
W	0.001	0.001	0.019	0.020	W	0.031	0.014	0.461	0.506
W	0.002	0.007	0.036	0.046	W	-0.004	-0.010	-0.097	-0.110
W	0.003	0.021	0.079	0.102	W	0.012	0.009	0.252	0.272
W	-0.003	0.002	-0.012	-0.013	W	0.008	0.015	0.063	0.086
W	-0.003	0.001	-0.014	-0.015	W	0.008	0.015	0.069	0.092
W	-0.002	-0.004	0.034	0.029	W	0.001	0.005	0.125	0.131
W	0.002	0.003	0.034	0.039	W	0.008	0.017	0.146	0.171
W	0.003	0.021	0.078	0.102	W	0.012	0.009	0.249	0.269
W	-0.003	0.002	-0.012	-0.013	W	0.008	0.015	0.063	0.087
W	-0.003	0.001	-0.014	-0.015	W	0.008	0.015	0.070	0.093
W	-0.002	-0.004	0.034	0.029	W	0.001	0.005	0.124	0.130
W	-0.002	-0.003	-0.011	-0.016	Fe	-0.018	0.014	-2.136	-2.139
W	0.004	-0.017	0.064	0.050	Fe	-0.024	0.010	-2.613	-2.628
W	-0.002	-0.003	-0.010	-0.015	Fe	-0.018	0.014	-2.140	-2.143
W	0.004	-0.017	0.064	0.050	Fe	-0.024	0.010	-2.615	-2.629
Fe	0.049	0.001	2.506	2.556	Fe	-0.021	0.004	-2.841	-2.857
Total	0.107	0.053	6.238	6.398	Total	0.036	0.323	-21.137	-20.778

Analyzing the results of the Table 1, It shows that for the first tip (Figure 3.1), the Fe atom induces a slight magnetization closest to W atoms (note the value  $\approx 0.1 \mu_B$ ), so this tip is slightly ferromagnetic (FM). Similarly for the second tip (Figure 3.2) is observed that the presence of the two layers of Fe atoms induce magnetism to the W layers closest to the two layers of Fe (note that has a induced magnetization  $\approx 0.5 \mu_B$  in one W atom), so the last tip is FM.

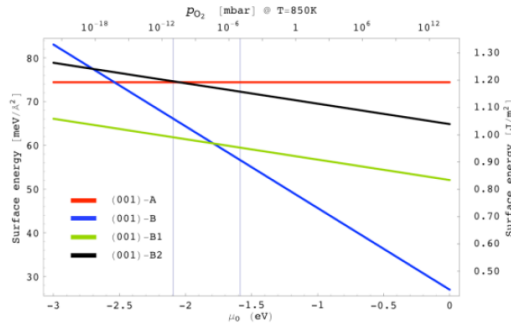
#### Calculation of the surface free energy

Its (Figure 4) presents the calculation of free energies of the 4 surfaces with relaxed geometry. The two vertical lines delimit the blue range of the typical pressures for oxygen (O), from  $10^{-11}$  to  $10^{-5}$  mbar at temperature of about 850K

It presents the calculated GGA+ $U$  surface free energies of the 4 surfaces studied with relaxed



geometry (Figure 4). The two vertical blue lines delimit the range of the typical pressures for oxygen (O), i.e., from  $10^{-11}$  to  $10^{-5}$  mbar at a temperature of about 850K. These conditions are typical in the preparation of samples for STM experiments.



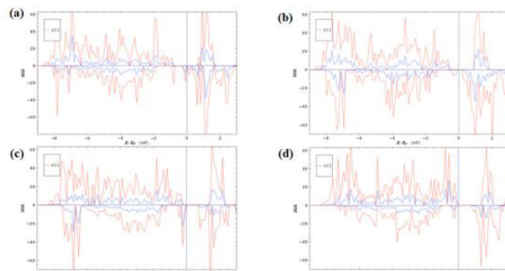
**Figure 4.** Calculated surface energies of the 4 surfaces relaxed with GGA + U.

The results suggest that (001)B and (001)B1 are the most stable surfaces and energetically competitive within the O pressure range ( $10^{-11}$  to  $10^{-5}$  mbar) at 850 K. This result is in agreement with recent GGA computations on  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  [10, 23].

From the Fig. 4. we can see that the pressures are very low is because at the experimental level to make ultra-vacuum, so that the surface itself (001) A and (001) B2 pressures within the range of typical energy are competitive but are less stable, so we believe the surface (001) B and (001) B1 at  $T \approx 850\text{K}$  is energetically stable surfaces typical pressure of O. This result is in agreement with GGA computations on  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$

#### Density of states (DOS) of these 4 surfaces

DOS for these 4 surfaces, the vertical line indicates the Fermi level ( $E_F$ ), see Figure 5. The total density of states (DOS) is indicated with the red-line colored, while the local density of states of the atoms on the surface is given by the blue line.



**Figure 5.** DOS of the 4 surfaces

The  $E_F$  is ubicated with the 0 value only for convenience, the important is the position of the empty levels respect to the last level occupied, in the x-axis of DOS shows  $E-E_F$ , so the 0 value corresponds to highest occupied states. The positive and negative values of DOS correspond to spin up and spin down respectively.

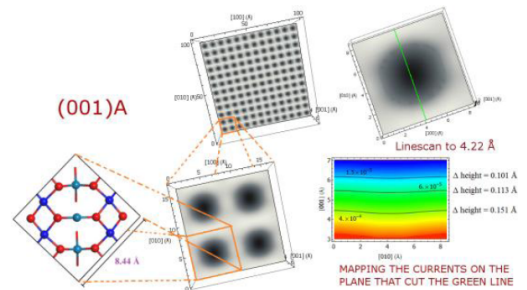
Figure 5: for (a), (001)A surface, the system is semimetallic with a spin-polarization defined with spin-down come from the 3d states of Fe superficial; for (b), (001)B surface, shows an band gap (BG) of 0.18 eV it's no semi-metallic, with a spin-polarization defined with spin-down; for (c), (001)B1 surface, also shows a BG=0.7eV with spin-polarized defined with spin-down to the highest occupied states, for (d), (001)B2 surface, shows a BG=0.7eV but here the highest occupied states has a mixture of spin polarization up and down.

#### SP-STM topographic images using W tip with one Fe atom at the apex on the 4 surfaces studied

If the distance is  $<5 \text{ \AA}$  is assumed that the apex of the tip doesn't change the electronic structure of the surface, because this is the distance in STM experiments with atomic resolution. In this case the distance is  $8 \text{ \AA}$ .

##### (001)A surface.-

Chemical formula  $\rightarrow (\text{Fe}_A)_8(\text{Fe}_B)_{16}\text{O}_{32}$ , unit cell formed by 56 atoms. The calculation of the tunneling current between the tip on the surface has as initial conditions a bias voltage=0.5, the space where tunneling currents calculated between the tip and the surface (Figure 6) was  $8 \text{ \AA}$  ( $4 \text{ \AA}$  of the surface +  $4 \text{ \AA}$  of the tip =  $8 \text{ \AA}$ ).



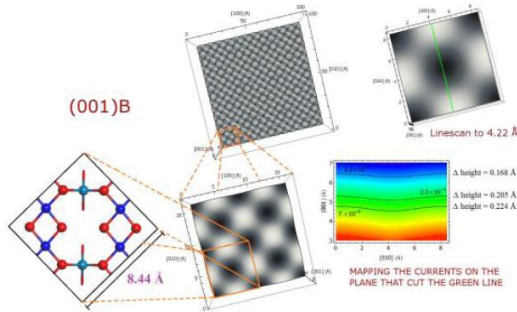
**Figure 6.** SP-STM images for the (001)A surface of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) to a current of  $6 \times 10^{-5} \text{ nA}$ , showing the location of atoms of that surface, the linescan to  $4.22 \text{ \AA}$  and the map of the currents in the plane that cuts the green line (linescan).

##### (001)B surface.-

Chemical formula  $\rightarrow (\text{Fe}_A)_6(\text{Fe}_B)_{16}\text{O}_{32}$ , unit cell formed by 54 atoms. The calculation of the tunneling current between the tip on the surface



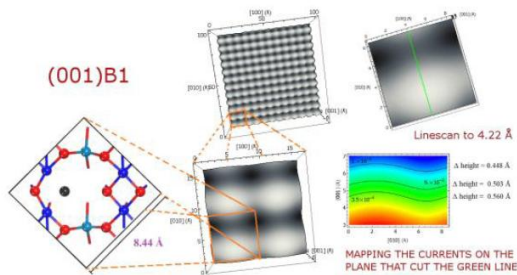
has as initial conditions a bias voltage=0.5, the space where tunneling currents calculated between the tip and the surface (Figure 7) was 8 Å (4Å of the surface + 4Å of the tip = 8 Å).



**Figure 7.** SP-STM images for the (001)B surface of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) to a current of  $2.5 \times 10^{-4}$  nA, showing the location of atoms of that surface, the linescan to 4.22Å and the map of the currents in the plane that cuts the green line (linescan).

#### (001)B1 surface.-

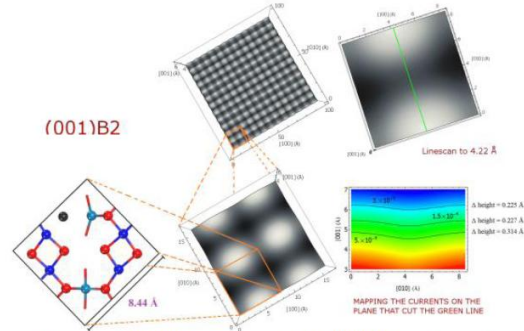
Chemical formula  $\rightarrow (\text{Fe}_A)_6(\text{Fe}_B)_{16}\text{O}_{30}$ , unit cell formed by 52 atoms. The calculation of the tunneling current between the tip on the surface has as initial conditions a bias voltage=0.5, the space where tunneling currents calculated between the tip and the surface (Figure 8) was 8 Å (4Å of the surface + 4Å of the tip = 8 Å).



**Figure 8.** SP-STM images for the (001)B1 surface of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) to a current of  $9 \times 10^{-5}$  nA, showing the location of atoms of that surface, the linescan to 4.22Å and the map of the currents in the plane that cuts the green line (linescan).

#### (001)B2 surface.-

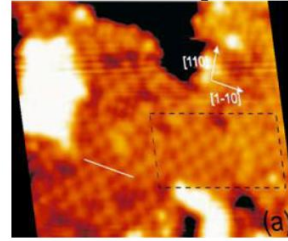
Chemical formula  $\rightarrow (\text{Fe}_A)_6(\text{Fe}_B)_{16}\text{O}_{30}$ , unit cell formed by 52 atoms. The calculation of the tunneling current between the tip on the surface has as initial conditions a bias voltage=1.0, the space where tunneling currents calculated between the tip and the surface (Figure 9) was 8 Å (4Å of the surface + 4Å of the tip = 8 Å).



**Figure 9.** SP-STM images for the (001)B2 surface of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) to a current of  $1.5 \times 10^{-5}$  nA, showing the location of atoms of that surface, the linescan to 4.22Å and the map of the currents in the plane that cuts the green line (linescan).

After of testing with all PHI for each surface: 0 °, 45 °, 90 °, 120 ° and 180 ° it's observed that the images not change when varying the PHI.

#### Contrast the results with experimental image



**Figure 10.** Experimental STM image. Reproduced with permission from Jordan, K., et. al. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005, 290, 1029, Copyright (2006) by Elsevier. Ref. 17

According to the SP-STM images of the four calculated surfaces and compared with the experimental images: Ref. 18 for the (001)A surface, Ref.17 for the (001)B surface, Ref. 12 for the (001)B1 surface and Ref. 16 for the (001)B2 surface. Only the image of the (001)B surface (Figure7), differs from other, because everything else SP-STM images are similar to Figure 10. Fundamentally this tip does not distinguish between the ones surfaces of another.

### 3. Conclusions.

The tip model of tungsten (W) with one iron (Fe) atom has a slightly ferromagnetism, there is an appreciable magnetization in the W atoms closest to the Fe. The model W tip with two layers of Fe atoms is ferromagnetic (FM): The results indicate that W atoms near the two layers of Fe atoms have an appreciable magnetization with a magnetic moment which makes the tip FM. The GGA +  $U$  calculation of the surface free energies predict that the (001) B and (001) B1 surfaces are the most stable for the range of  $\text{O}_2$  pressures of more than  $10^{-12}$  mbar at  $T=850\text{K}$ . The simulation of the (001)B1 and



(001)B2 surfaces have spin-down localized around the oxygen vacancy. The magnetization angle (PHI) between the W tip with a Fe atom at the apex and the surface did not affect the SP-STM images for each surface. The result of the topographical images of SP-STM of W tip with a Fe atom at the apex cannot differentiate the different surfaces of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); this experimentally implies that when using a W tip and this is contaminated with one Fe atom on the surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , this tip would be of little use due to the limitation to distinguish between different magnetic surfaces, because these simulations suggest that the SP-STM with this tip only reproduced one kind of image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### 4. Acknowledgment.

Thanks to: Universidad Técnica Particular de Loja (UTPL), Aalto University, universities that collaborate to provide its computer clusters for the calculations in VASP and bSKAN respectively.

I also acknowledgment to Institute of Applied Chemistry (IQA), Group of Physicochemical for conducting this research.

#### 5. References.

- [1] Verwey, E. J. W.; Electronic Conduction of Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and its Transition Point at Low Temperatures. *Nature* **1939**, 144, 327.
- [2] Néel, L.; Propriétés magnétiques des ferrites; Férrimagnétisme et antiferromagnetismo. *Ann. Phys. (Paris)* **1948**, 3, 137-198.
- [3] Eerenstein, W. *et al.*, Spin-Polarized Transport across Sharp Antiferromagnetic Boundaries. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 247204.
- [4] Iizumi, M.; *et al.*; Structure of Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) below the Verwey Transition Temperature. *Acta Cryst. B* **1982**, 38, 2121.
- [5] Wright, J. P.; Attfield, J. P.; Radaelli, P. G.; Long Range Charge Ordering in Magnetite Below the Verwey Transition. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 266401.
- [6] Wiesendanger, R.; Shvets, I.; Bürgler, D.; Tarrach, G.; Güntherodt, H.; Coey, J.; Gräser, S.; Topographic and Magnetic-Sensitive Scanning Tunneling Microscope Study of Magnetite. *Science* **1992**, 255, 583, ISSN 0036-8075.
- [7] Coey, J. M. D.; Shvets, I. V.; Wiesendanger, R.; Güntherodt, H.-J.; Charge freezing and surface anisotropy on magnetite (001). *J. Appl. Phys.* **1993**, 73, 6742.
- [8] Chambers, S.; Thevuthasan, S.; Joyce, S.; Surface structure of MBE-grown  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  by X-ray photoelectron diffraction and scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* **2000**, 450, 273.
- [9] Shvets, I. V.; Mariotto, G.; Jordan, K.; Berdunov, N.; Kantor, R.; Murphy, S.; Long-range charge order on the  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  surface. *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 155406.
- [10] Pentcheva, R.; Wendler, F.; Meyerheim, H. L.; Moritz, W.; Jedrecy, N.; Scheffler, M.; Jahn-Teller Stabilization of a “Polar” Metal Oxide Surface:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 126101.
- [11] Subagyo, A.; Sueoka, K.; Defect-Induced Charge Freezing on Epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  Film Surfaces Studied by Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 5447.
- [12] Mariotto, G.; Murphy, S.; Shvets, I.; Charge ordering on the surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ . *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 245426.
- [13] Koltun, R.; Herrmann, M.; Guntherodt, G.; Brabers, V.; *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2001**, 73, 49.
- [14] Tasker, P.; The stability of ionic crystal surfaces. *J. of Phys. C: Solid State Physics* **1979**, 12, 4977, ISSN 0022-3719.
- [15] LaFemina, J. P.; *Crit. Rev. Surf. Chem.* **1994**, 3, 297, ISSN 1049-9407.
- [16] Stanka, B.; Hebenstreit, W.; Diebold, U.; Chambers, S.; Surface Reconstructions of  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ . *Surf. Sci.* **2000**, 448, 49.
- [17] Jordan, K.; Mariotto, G.; Ceballos, S.; Murphy, S.; Shvets, I.; Spin polarized STM imaging of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  surface using antiferromagnetic tips. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 290, 1029.
- [18] Fonin, M.; Pentcheva, R.; Dedkov, Y.; Sperlich, M.; Vyalikh, D.; Scheffler, M.; Rudiger, U.; Guntherodt, G.; Surface electronic structure of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ : Evidence of a half-metal to metal transition. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 104436.
- [19] Subagyo, A.; Sueoka, K.; Mukasa, K.; Reconstruction and charge ordering of epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  films. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 290, 1037.
- [20] Jordan, K.; Mariotto, G.; Ceballos, S.; Murphy, S.; Shvets, I.; *unpublish* **2005**.
- [21] Voogt, F. C.; Fujii, T.; Smulders, P. J. M.; Niesen, L.; James, M. A.; Hibma, T.;  $\text{NO}_2$ -assisted molecular-beam epitaxy of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  thin films on  $\text{MgO}(100)$ . *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 11193.
- [22] Pinto, H.P.; Enevoldsen, G. H.; Foster, A. S.; Jensen, M. C.; Hofer, W. A.; Hammer, B.; Lauritsen, J. V.; Besenbacher, F.;



- Enevoldsen et al. Reply.: *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 119604.
- <sup>[23]</sup> Pinto, H. P.; Elliot, S. D.; Mechanism of the Verwey transition in magnetite: Jahn–Teller distortion and charge ordering patterns. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, 18, 10427.
- <sup>[24]</sup> Cheng, C.; Structure and magnetic properties of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  surface: Ab initio studies. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 052401.