

# Efecte filtre d'espín en complexos de Fe *Spin-filter effect in Fe complexes*

Albert C. Aragonès<sup>1,2,3</sup> i Ismael Díez-Pérez<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universitat de Barcelona. Departament de Química Física

<sup>2</sup> Institut de Bioenginyeria de Catalunya (IBEC)

<sup>3</sup> Centro de Investigación Biomédica en Red en Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina (CIBER-BBN)

**Resum:** En aquest article es presenta un efecte filtre d'espín d'àmbit unimolecular sota condicions de corrent polaritzat. En ell demostrem com en capturar una molècula d'un complex *thermal spin-crossover* de Fe entre dos elèctrodes, quan un d'ells és o bé  $\alpha$  o bé  $\beta$  polaritzat, el darrer cas presenta una conductància com a mínim cent vegades superior respecte al primer. Aquesta és la primera vegada que s'ha pogut estudiar experimentalment un fenomen de filtratge d'espín a temperatura ambient.

**Paraules clau:** Dispositiu unimolecular, complexos *spin-crossover*, STM *break-junction*, filtre d'espín.

**Abstract:** In this article a single-molecule spin-filter effect under polarized current conditions is presented. We demonstrate that, on capturing a molecule with a Fe thermal spin-crossover complex between two electrodes, when one of these is either  $\alpha$  or  $\beta$  polarized, the  $\beta$  polarized electrode is at least one hundred times more conductive than the  $\alpha$  electrode. This is the first time that it has been possible to study a spin-filter phenomenon at room temperature conditions.

**Keywords:** Single-molecule device, spin-crossover complexes, STM break-junction, spin-filter.

## Introducció

**D**es de fa poc més de dues dècades, una nova branca de la física està revolucionant el món de la nanociència i la nanotecnologia: l'espintrònica. Podríem definir-la com l'estudi del corrent elèctric a l'escala de l'electró tenint en consideració, essencialment, l'efecte de l'espín de l'electró associat al seu moment magnètic. En altres paraules, és la capacitat que ens pot portar a detectar i manipular el canvi d'espín electrònic en un material magnètic.

Recentment, s'ha parlat molt de conceptes tan innovadors com els *imants unimoleculars* (o SMM, de l'anglès *single molecular magnets*) o els *díodes moleculars*. Tots ells són termes estudiats per l'espintrònica molecular i han obert un nou món dins la nanotecnologia, atès que han ofert la possibilitat de portar a la nanoescala el comportament de materials o dispositius *bulk* o macroscòpics.

L'objectiu del projecte que es pretén explicar, des de l'inici, fou obtenir un «nanointerruptor espintrònic». Les molècules que al començament es van tenir en consideració foren els SMM, atesa la seva suposada capacitat de filtratge del corrent pola-

ritzat, però van ser descartats, ja que es requereix treballar a baixa temperatura, unes condicions inviablès per a un dispositiu real. Les molècules escollides, representades a la figura 1 ( $[\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCS})_2]$  i  $[\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCSe})_2]$ ), presentaven *thermal spin-crossover*, un fenomen llargament estudiat per l'espintrònica. Aquestes molècules que el presenten poden canviar la configuració d'espín entre alt i baix, si se'ls aplica un treball o una energia. En el nostre cas, aquest canvi té lloc per un canvi de temperatura. Una altra característica bàsica de la molècula escollida és que fa la transició cap a espín alt a temperatura ambient, i precisament aquesta configuració presenta propietats de transport coherent [1] que poden aportar el comportament d'interruptor desitjat, si se'ls injecta un corrent polaritzat.

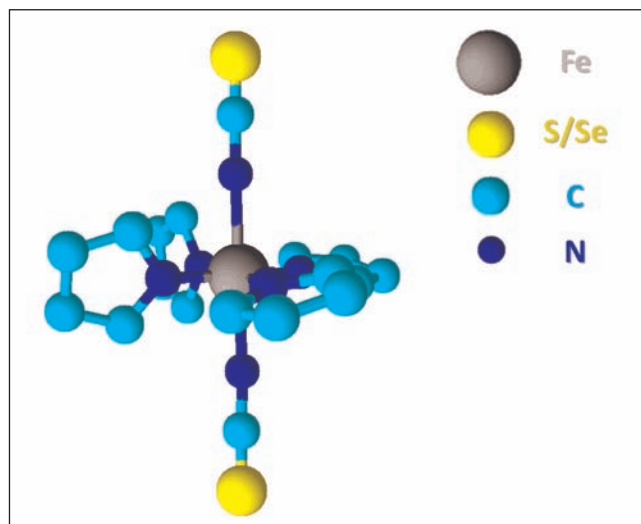


FIGURA 1. Representació de les molècules emprades.

Aquest estudi es farà mitjançant mesures de corrent elèctric, i per tal de realitzar-les, s'emprarà un *set-up* dissenyat per l'electrònica molecular [2], el qual usa un microscopi de rastreig túnel (STM o *scanning tunneling microscope*) per tal de tancar un circuit elèctric unimolecular, constituït per dos elèctrodes (la punta o sonda i el substrat) i la mateixa molècula. Aquests circuits unimoleculars són generats espontàniament atesa l'afinitat dels elèctrodes (normalment, de Au) i la molècula, i també perquè l'STM està modificat per tal que «pesqui» la molècula. Aquest fet està facilitat per dos moviments consecutius que constantment aplica la punta sobre el substrat: un d'aproximació fins al contacte i un de separació total. Per tal d'enregistrar aquesta «pesca molecular», es capturen corbes d'*intensitat* davant de *temps*. Aquestes gràfiques tenen en comú un inici de corrent saturat (elèctrodes en contacte) i un final de corrent zero (elèctrodes separats); posat cas que «pesquin» la molècula, apareixerà un «altiplà o *plateau* de corrent», que correspon a la conductància de la molècula. Les mesures de corrent polaritzat poden ser realitzades si un o ambdós elèctrodes són fets a partir d'un material ferromagnètic i són polaritzats.

## Resultats i discussió

### Caracterització de SAM amb resposta magnètica

Tal com mostra la figura 2, sobre el substrat de Au, la SAM (monocapa autoacoblada, de l'anglès *self-assembled monolayer*) presenta una resposta diamagnètica o paramagnètica

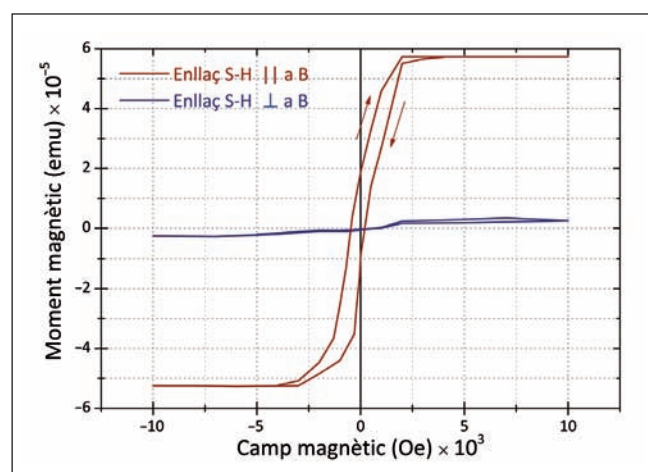


FIGURA 2. Resposta magnètica de la SAM en funció de les dues direccions pel camp aplicat; la contribució diamagnètica ha estat contrarestatada.

en funció de la direcció del camp aplicat, tal com s'ha comprovat en treballs anteriors [3, 4]. Aquesta resposta magnètica al llarg de l'enllaç S–Au és el control per assegurar la polarització del corrent injectat que travessa la molècula.

### Mesures de conductància molecular

A l'inici, per tal de comprovar l'afinitat d'ambdós complexos amb els elèctrodes i la seva conductància, foren realitzades captures de corrent. El complex amb Se mostrava, respecte de l'anàleg amb S, una millor afinitat pels elèctrodes (vegeu la figura 3, panell *b*, on els *steps* són més llargs) i, consegüentment, un increment del corrent d'aproximadament un factor 2. Per aquests motius, el complex amb Se fou l'escollit per procedir amb els experiments de corrent polaritzat.

### Mesures de conductància molecular amb corrent polaritzat

El corrent polaritzat fou injectat des del substrat de Au i mesurat sota condicions de polarització per l'elèctrode de Ni. Tal com es pot veure a la figura 4, tot i injectar corrent en ambdós casos, només en un d'aquests (Ni  $\beta$ -polaritzat) s'aprecia corrent (figura 4, traç gris). En la figura 4, el traç blau mostra l'efecte de filtratge sota condicions  $\alpha$ -polaritzades de Ni, ja que no s'aprecia cap pic de conductància en l'histograma, fet que suggereix que la conductància ha de ser d'un rang inferior al límit de detecció de l'instrument ( $<10^{-6} G_0$ ).

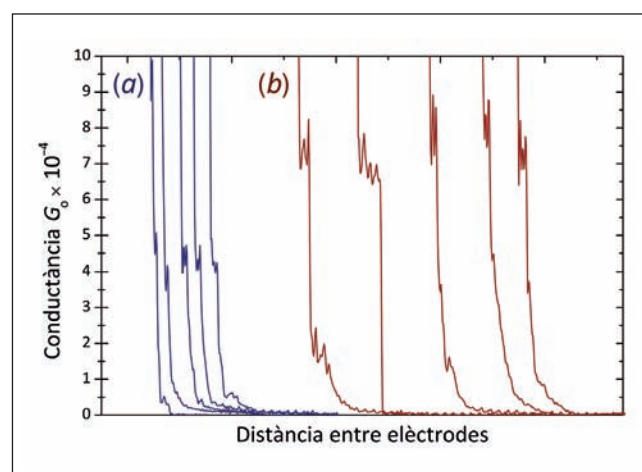


FIGURA 3. Exemples de captures de corrent per una molècula emprant el complex (a)  $[Fe(tzpy)_2(NCS)_2]$  i el (b)  $[Fe(tzpy)_2(NCSe)_2]$ .

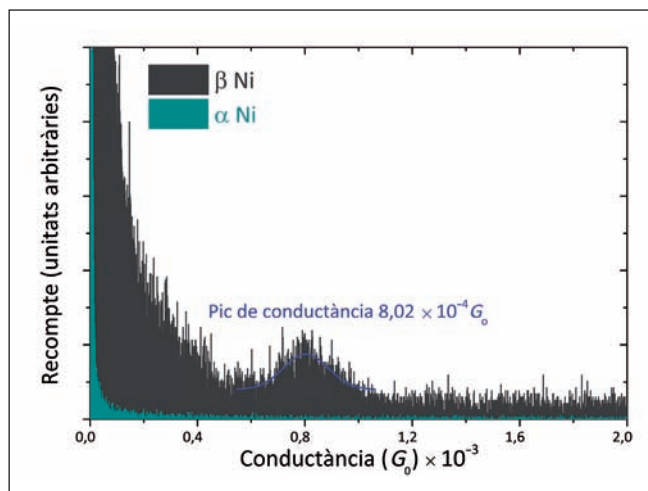


FIGURA 4. Histogrames per als dos casos de polarització pel Ni (indicat al gràfic) on s'observa l'efecte filtre d'espín.

Retornant al model de nanointerruptor espintrònic, podríem associar-lo a un estat obert (0) sota condicions  $\alpha$ -polaritzades i a un estat tancat (1) quan el Ni està  $\beta$ -polaritzat.

El fenomen observat podríem resumir-lo com un efecte filtre d'espín a causa de la magnetoresistència derivada de la injecció d'un corrent polaritzat preferencial (deguda a la SAM), conformat amb la polarització d'una punta ferromagnètica polaritzada paral·lelament o antiparal·lelament al corrent. El model proposat per la polarització preferencial del corrent deguda a la SAM és l'anomenat *efecte Rashba* [5, 6]. Aquest efecte es basa en la separació de les bandes d'espín en dos sistemes bidimensionals de matèria condensada (heteroestructures i nivells energètics superficials), a causa d'un camp elèctric net i un acoblament espín-òrbita. La separació de bandes a causa de l'efecte Zeeman genera un desequilibri energètic d'espín que polaritza permanentment la superfície i, consegüentment, el corrent que la travessa.

## Material i mètodes

Les molècules van ser unides al substrat de Au (111) mitjançant una incubació de la SAM en dissolució etanòlica de baixa concentració (mM) per tal d'evitar una SAM compacta i l'aparició d'agregats. La dissolució es va preparar sota atmosfera inert controlada d'argó per evitar l'oxidació. Tot el material de

vidre es va rentar emprant una dissolució *piranha* ( $H_2O_2$ :Milli-Q, proporció 1:1 en volum). Per tal de polaritzar el corrent, durant unes hores es va aplicar a una punta de Ni un camp magnètic d'1 T provinent d'un imant de NdFeB. L'adquisició de dades i el seu tractament es van realitzar mitjançant una eina LabVIEW dissenyada per nosaltres mateixos *ad hoc*.

Les mostres de corrent *versus* temps es van tractar mitjançant la seva acumulació en histogrames 1D, on es mostren com a recompte (o *counts*) enfront de la conductància.

## Agraïments

Albert C. Aragonès agraeix al Ministeri d'Educació, Cultura i Esport el finançament mitjançant una beca FPU i Ismael Díez-Pérez agraeix el finançament per part del programa Ramón y Cajal (Ministeri d'Economia i Competitivitat) i la beca europea FP7-PEOPLE-2010-RG-277182.

## Referències

- [1] ARAVENA, D.; RUIZ, E. «Coherent transport through spin-crossover single molecules». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 134 (2012), p. 777-779.
- [2] XU, B.; TAO, N. J. «Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions». *Science*, núm. 301 (2003), p. 1221-1223.
- [3] HERNANDO, A.; CRESPO, P.; GARCÍA, M. A.; FERNÁNDEZ PINEL, E.; VENTA, J. de la; FERNÁNDEZ, A.; PENADÉS, S. «Giant magnetic anisotropy at the nanoscale: overcoming the superparamagnetic limit». *Phys. Rev. B*, núm. 74 (2006), p. 52403-52404.
- [4] CARMELI, I.; LEITUS, G.; NAAMAN, R.; REICH, S.; VAGER, Z. «Magnetism induced by the organization of self-assembled monolayers». *J. Chem. Phys.*, núm. 118 (2003), p. 10372-10375.
- [5] KOGA, T.; NITTA, J.; TAKAYANAGI, H.; DATTA, S. «Spin-filter device based on the Rashba effect using a nonmagnetic resonant tunneling diode». *Phys. Rev. Lett.*, núm. 88 (2002), p. 126601-126604.
- [6] WANG, X.; MANCHON, A. «Diffusive spin dynamics in ferromagnetic thin films with a Rashba interaction». *Phys. Rev. Lett.*, núm. 108 (2012), p. 117201-117205.



A. C. Aragonès



I. Díez-Pérez

**Albert C. Aragonès** és llicenciat en química per la Universitat de Barcelona (UB) (especialitat en fisicoquímica). Va cursar un màster en nanociència i nanotecnologia (UB, Facultat de Física). Actualment està fent el doctorat en l'àmbit de l'electrònica i l'espíntrònica molecular a la UB conjuntament amb l'Institut de Bioenginyeria de Catalunya. També s'ha especialitzat en la tècnica de STM a baixa temperatura (LT-STM) a la Universitat de Califòrnia a Davis.

**Ismael Díez-Pérez** és doctor en química per la UB (especialitat en fisicoquímica). Ha realitzat diverses estades a Berkeley i París, on va profunditzar en l'ús de tècniques avançades de SPM combinades amb l'electroquímica de semiconductors. A la Universitat Estatal d'Arizona va col·laborar amb el reconegut doctor Tao i va focalitzar la seva recerca en l'àmbit de l'electrònica molecular. Actualment és investigador principal al Departament de Química Física de la UB i investigador associat a l'Institut de Bioenginyeria de Catalunya, on supervisa diversos projectes enfocats al camp de l'electrònica molecular.