

自旋注入有机物的扩散理论^{*}

任俊峰 付吉永 刘德胜 解士杰[†]

(山东大学物理与微电子学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2003 年 10 月 17 日收到, 2004 年 4 月 5 日收到修改稿)

根据自旋注入半导体的相关理论, 考虑到有机体内可能同时含有带自旋的单极化子和不带自旋的双极化子两种载流子, 从扩散理论和欧姆定律出发, 建立了自旋注入有机体的唯象模型. 通过计算发现, 适当选择铁磁层极化率或两层的电导率可以使得有机层内电流具有高的自旋极化. 进一步研究了单极化子浓度等因素对注入电流极化的影响.

关键词: 自旋电子学, 自旋注入, 有机聚合物, 极化子

PACC: 6114R, 7525, 7360R, 7210D

1. 引 言

自从巨磁电阻 (GMR, giant magneto resistance)^[1-3]现象发现以来, 磁电子学或自旋电子学在凝聚态物理和微电子学中受到人们越来越大的重视. 电子自旋注入和相关的输运过程是当前感兴趣和广泛被研究的课题. 其中自旋注入包括从铁磁金属到超导体^[4]、铁磁金属到一般金属^[5]、铁磁金属到非磁性半导体^[6], 以及磁性半导体到非磁性半导体^[7]和自旋注入有机物等. 随有机发光器件 (OLED, organic light emitting diodes) 的研制成功和应用, 在有机材料内实现自旋极化输运将是自旋电子学的下一个研究热点. 研究“铁磁层/有机层”结构的自旋注入, 对进一步理解有机材料的物理性质, 探讨其在自旋电子学及生命系统中的功能和应用, 具有重要的指导意义.

2002 年, Dediu 研究组首次报道了有机体中的自旋注入和输运^[8]. 他们采用庞磁阻 (CMR, colossal magneto resistance) 材料 $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ (RE 为稀土元素) 作极化电子给体, 有机层采用齐分子聚合物六噻吩 T_6 (sexithienyl). 实验发现了负磁电阻 (NMR, negative magneto resistance), 表明有机体内存在自旋极化注入, 两电极之间的输运电流是自旋极化的. Dediu 的工作是在有机半导体中实现自旋极化注入

和相关输运的第一个有力证据. 随后 Xie 等人对“CMR/聚合物”系统的基态进行了初步研究, 强调了聚合物中自陷态如极化子和双极化子等不同自旋态载流子的重要性^[9].

虽然有机材料的一些物理现象类似于无机半导体材料, 但它们之间有本质的区别. 一般而言, 无机半导体具有刚性的晶格和能带结构, 电子态倾向于扩展性, 而有机材料具有低维特征, 其晶格和能带结构具有“软”性, 即掺杂或外界条件的改变很容易导致结构的再构^[10]. 无机半导体内的载流子是携带 1/2 自旋的电子或空穴, 而有机材料内的载流子可以是电子-晶格相互作用导致的自陷态元激发, 如高分子聚合物中的极化子和双极化子, 它们具有不同的电荷-自旋关系^[11, 12]. 因此, 准确把握有机材料内的自旋注入与输运十分复杂, 即使假设有机材料内的载流子携带自旋, 它的扩散系数、迁移率等与无机半导体材料相比也有很大差异. 本文试图从自旋注入半导体的相关理论出发, 结合有机材料的具体特征, 初步探讨自旋注入有机材料内的电流极化现象.

2. 模型与公式

考虑铁磁层/有机层/铁磁层的三明治结构, 自旋极化电子从铁磁层注入有机层. Smith 等人^[13]曾研究了铁磁层/半导体层结构的电流极化现象.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 90103034 和 10074040) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xsj@sdu.edu.cn

Schmidt 等人^[14-17]研究了铁磁层/半导体层/铁磁层三明治结构的电流极化现象,其基本图像是将系统内的极化电流分成自旋向上和向下两部分,通过建立相应的扩散方程,给出半导体层内的电流极化特性.有机材料内,载流子以单极化子和双极化子的形式存在.有关有机材料中极化子和双极化子的稳定性问题一直存在争论,从能量角度考虑一般认为双极化子优于两个单极化子的产生.单极化子携带 1/2 自旋,双极化子不携带自旋.因此对极化电流有贡献的只是单极化子部分.铁磁层中无穷远电流极化率是固定的,假设将其分为两部分:注入有机层后形成极化子的电流和形成双极化子的电流,整个系统的电路结构可用图 1 示意.

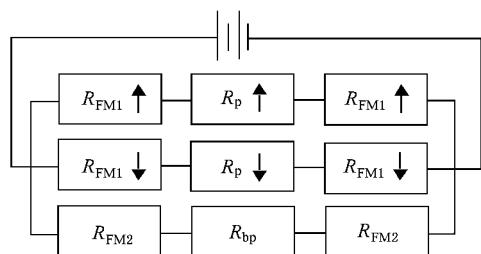


图 1 铁磁层/有机层/铁磁层电路结构示意图

从载流子角度,整个电路可分为两部分:单极化子部分和双极化子部分.设单极化子占所有载流子的比重为 γ ,在铁磁层无穷远处即初始时刻,总电流 $j^0 = j_{\uparrow}^0 + j_{\downarrow}^0$,由自旋向上和向下两部分组成.由于电流进入有机层后将演变成单极化子部分和双极化子部分,再设初始时刻 $j^0 = j_{p\uparrow}^0 + j_{p\downarrow}^0 + j_{bp}$,则得

$$j_{p\uparrow}^0 = j_{\uparrow}^0 - \frac{1-\gamma}{2}j^0, \quad j_{p\downarrow}^0 = j_{\downarrow}^0 - \frac{1-\gamma}{2}j^0. \quad (1)$$

铁磁层内的电流极化率 $\beta_0 = (j_{\uparrow}^0 - j_{\downarrow}^0)/(j_{\uparrow}^0 + j_{\downarrow}^0) = (j_{p\uparrow}^0 - j_{p\downarrow}^0)/j^0$ 可写为

$$\beta_0 = \gamma \frac{j_{p\uparrow}^0 - j_{p\downarrow}^0}{j_{p\uparrow}^0 + j_{p\downarrow}^0} = \gamma\beta_p. \quad (2)$$

对铁磁层内的电阻进行同样考虑,得到总电阻

$R_{FM} = \gamma R_{FM1}$.由图 1 所示电路关系可给出

$$R_{FM1\uparrow} = 2R_{FM1}(1 + \beta_p),$$

$$R_{FM1\downarrow} = 2R_{FM1}(1 - \beta_p).$$

有机层内的电阻与自旋无关,故可认为 $R_{p\uparrow} = R_{p\downarrow} = 2R_p$,极化子部分的电阻 R_p 与总电阻关系为 $R = \gamma R_p$.

电流进入有机层后,自旋极化将会发生变化,总的电流极化率可由欧姆定律给出,即

$$\begin{aligned} \alpha_p &= \frac{j_{p\uparrow} - j_{p\downarrow}}{j_{p\uparrow} + j_{p\downarrow}} = \frac{\frac{V}{2R_{FM1\uparrow} + R_{p\uparrow}} - \frac{V}{2R_{FM1\downarrow} + R_{p\downarrow}}}{\frac{V}{2R_{FM1\uparrow} + R_{p\uparrow}} + \frac{V}{2R_{FM1\downarrow} + R_{p\downarrow}}} \\ &= \frac{1}{\gamma}\beta_0 \frac{2R_{FM}}{R} \frac{1}{\left(\frac{2R_{FM}}{R} + 1\right) - \left(\frac{1}{\gamma}\beta_0\right)^2}. \end{aligned} \quad (3)$$

下面从扩散方程出发,再给出有机层内的电流极化率.对于铁磁层/有机层结构,假设有机层内极化子的自旋扩散长度远远大于有机层厚度,因此,可以认为有机层内带自旋的单极化子处于稳定的状态,故电流极化率在有机层内是一定的,不随位置而变化.

假设每一层内自旋载流子的电化学势 μ_{\uparrow} 与 μ_{\downarrow} 相互独立,在界面附近满足扩散方程

$$\frac{\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}}{\lambda^2} = \frac{\partial^2(\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow})}{\partial x^2} \quad (4)$$

及欧姆定律

$$j_{\eta} = -\sigma_{\eta} \frac{\alpha(\mu_{\eta}/e)}{\partial x}, \quad (5)$$

其中 $\eta = \uparrow, \downarrow$, λ 为自旋扩散长度, σ 为电导率.铁磁层从 $x = -\infty$ 到 $x = 0$,有机层从 $x = 0$ 到 $x = x_0$.

铁磁层/有机层界面处,有

$$j_{\eta}^0 = -\left[G_{\eta}(\Delta\mu_{\eta}/e) + \frac{1}{2}G_{bp}(\Delta\mu_{bp}/e)\right], \quad (6)$$

其中 j_{η}^0 为界面处的电流,包括单极化子和双极化子两种载流子的贡献, G_{η} 和 G_{bp} 为相应的界面电导.

当不考虑界面电阻时,由(6)式可得 $\Delta\mu_{\eta} = 0$,即界面处电化学势是连续的.由于载流子(极化电子)进入有机层后要形成单极化子和双极化子,设单极化子所占比重为 γ ,其中自旋向上单极化子占单极化子总量的 γ_p ,即 $j_{p\uparrow} = \gamma\gamma_p j$.有机层内电流极化率则可以表示为 $\alpha_p = 2\gamma_p - 1$,于是形成单极化子的那部分载流子在铁磁层内的电导率为

$$\sigma_{FM1\uparrow} = \left(\frac{1 + \beta_0}{2} - \frac{1 - \gamma}{2}\right)\sigma_{FM} = \frac{\gamma + \beta_0}{2}\sigma_{FM},$$

$$\sigma_{FM1\downarrow} = \left(\frac{1 - \beta_0}{2} - \frac{1 - \gamma}{2}\right)\sigma_{FM} = \frac{\gamma - \beta_0}{2}\sigma_{FM},$$

而在有机层内是自旋无关的,即 $\sigma_{p\uparrow} = \sigma_{p\downarrow} = \gamma\sigma/2$,其中 σ_{FM} , σ 分别为铁磁层和有机层的总电导率.

对单极化子载流子部分,由(4)式可得

$$\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow} = Ae^{x/\lambda_{FM}}, \quad x < 0,$$

$$\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow} = Be^{-x/x_0}, \quad 0 < x < x_0, \quad (7)$$

又从(5)式得

$$\frac{\alpha(\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow})}{\partial x} = -e \left(\frac{j_{\uparrow}}{\sigma_{\uparrow}} - \frac{j_{\downarrow}}{\sigma_{\downarrow}} \right) = \begin{cases} -\frac{2ej((2\gamma_p - 1)\gamma - \beta_0)\gamma}{\sigma_{FM}(\gamma^2 - \beta_0^2)}, & x < 0, \\ -\frac{2ej}{\sigma}(2\gamma_p - 1), & 0 < x < x_0. \end{cases} \quad (8)$$

联合(6)–(8)式,得

$$\alpha_p = (2\gamma_p - 1) = \frac{1}{\gamma}\beta_0 \frac{\lambda_{FM} \sigma}{\sigma_{FM} x_0} \frac{1}{\left(\frac{\lambda_{FM} \sigma}{\sigma_{FM} x_0} + 1 \right) - \left(\frac{1}{\gamma}\beta_0 \right)^2}. \quad (9)$$

如果作取代 $\frac{\lambda_{FM} \sigma}{\sigma_{FM} x_0} \rightarrow \frac{2R_{FM}}{R}$, 则会发现方程(9)与(3)

完全一样,即从欧姆定律和扩散方程出发求得的电流极化率表达式一致.

3. 结果与讨论

下面具体计算有机层电流极化率与各参量之间的关系.图2给出电流极化率 α_p 随极化子比重 γ 的变化.由图2可以看出,随 γ 的增大,有机层内电流极化率 α_p 迅速减小,并趋于稳定.极化率的最大值出现在 $\gamma = \beta_0$ 处.出现这一现象的主要原因是有机层内含有不携带自旋的双极化子,它对电流极化率没有贡献.图3给出其他参数不变时 α_p 与 β_0 的关系.发现在单极化子浓度一定时, α_p 随 β_0 缓慢增加,当 $\beta_0 \rightarrow \gamma$ 时,有机层内的电流极化率迅速增大.

图4给出有机层内 α_p 与有机层厚度 x_0 的关系.很明显,电流极化率 α_p 随有机层厚度 x_0 的增大

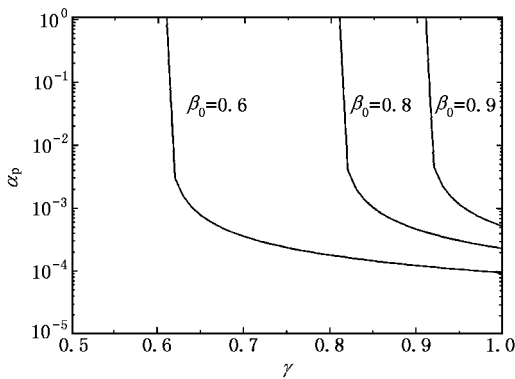


图2 有机层内电流极化率 α_p 随极化子比重 γ 的变化关系 $\sigma_{FM}/\sigma = 100, x_0 = 1\mu\text{m}, \lambda_{FM} = 10\text{nm}$

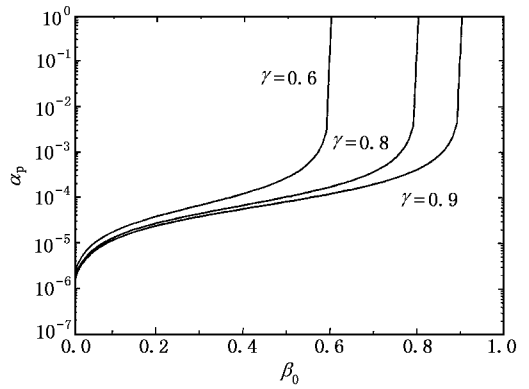


图3 有机层内电流极化率 α_p 随铁磁层 β_0 的变化关系 参数同图2

而减小,最后趋于零.

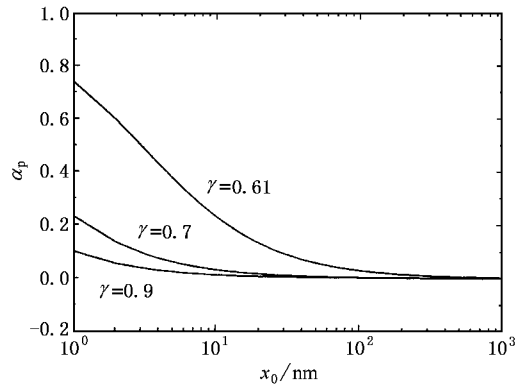


图4 有机层内电流极化率 α_p 随厚度 x_0 的变化关系 $\beta_0 = 0.6$, 参数 σ_{FM}/σ 和 λ_{FM} 同图2

图5给出两层材料的电导率之比 σ_{FM}/σ 对电流极化率 α_p 的影响.由图5可以看出,随两层电导率的接近,有机层内的电流极化率增加.因此,选择电

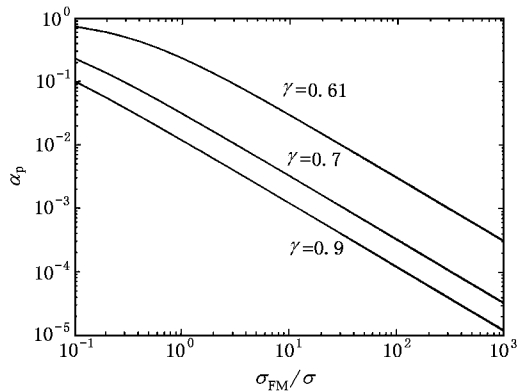


图5 有机层内电流极化率 α_p 随电导率之比 σ_{FM}/σ 的变化关系 $\beta_0 = 0.6$, 参数 x_0 和 λ_{FM} 同图2

导率匹配的两种材料,对于自旋注入是有利的.

4. 结 论

根据自旋注入半导体的相关理论,考虑到有机材料的具体结构,本文建立了一个简单的电路模型来考察铁磁层/有机层/铁磁层三明治结构中的电流

极化特性,并从扩散方程出发,给出了有机层内电流极化率的表达式.由于有机层内的载流子包含单极化子和双极化子两部分,发现有机材料的自旋注入与无机半导体的情况不同.本文分别考察了铁磁层极化率、单极化子比重、两层电导率、有机层厚度等因素对电流极化的影响.

- [1] Baibich M N , Broto J M , Fert A , Nguyen F D V , Petroff F , Etienne P , Creuzet G , Friederich A and Chazelas J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472
- [2] Bamas J , Fuss A , Camley R , Crunberg P and Zinn W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 8110
- [3] Wolf S A *et al* 2001 *Science* **294** 1488
- [4] Meservey R 1970 *Phys. Rev. Lett.* **25** 1270
- [5] Johnson M and Silsbee R H 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 1790
- [6] Monzon F G , Tang H X and Roukes M L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5022
- [7] Ohno Y , Young D K , Beschoten B , Matsukura F , Ohno H and Awschalom D D 1999 *Nature* **402** 790
- [8] Dediu V , Murgia M , Maticotta F C , Taliani C and Barbanera S 2002 *Solid State Commun.* **122** 181
- [9] Xie S J , Ahn K H , Smith K L , Bishop A R and Saxena A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 125202
- [10] Fu R L *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 94(in Chinese) [傅柔励等 1998 物理学报 **47** 94]
- [11] Wang L X , Liu D S and Xie S J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 362(in Chinese) [王鹿霞、刘德胜、解士杰 2002 物理学报 **51** 362]
- [12] Wang L X , Zhang D C , Liu D S , Han S H and Xie S J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2547(in Chinese) [王鹿霞、张大成、刘德胜、韩圣浩、解士杰 2003 物理学报 **52** 2547]
- [13] Smith D L and Silver R N 2001 *Phys. Rev. B* **64** 45323
- [14] Schmidt G , Molenkamp L W and Bauer G W 2001 *Mater. Sci. Eng. C* **15** 83
- [15] Schmidt G and Molenkamp L W 2001 *Physica E* **9** 202
- [16] Schmidt G , Ferrand D , Molenkamp L W , Filip A T and van Wees B J 2000 *Phys. Rev. B* **62** R4790
- [17] Schmidt G *et al* 2001 *Physica E* **10** 484

Diffusion theory of spin injection into organic polymers^{*}

Ren Jun-Feng Fu Ji-Yong Liu De-Sheng Xie Shi-Jie[†]

(State Key Laboratory of Crystal Materials , School of Physics and Microelectronics , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 17 October 2003 ; revised manuscript received 5 April 2004)

Abstract

Based on the theory of electrical spin injection into semiconductors , by considering the carriers of spin polarons and spinless bipolarons in organic polymers , we suggested a model of spin injection into organic polymers . It was found that a high current polarization can be obtained by adjusting the spin current polarization in the ferromagnetic layer or the conductivities of the ferromagnetic and organic layers . Effect of the proportion of polarons to carriers on the spin current polarization was discussed .

Keywords : spintronics , spin injection , organic polymers , polarons

PACC : 6114R , 7525 , 7360R , 7210D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos.90103034 and 10074040).

[†] Corresponding author. E-mail : xsj@sdu.edu.cn