

# 有机 $\text{Co}/\text{Alq}_3/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) 器件磁电阻的温度效应研究\*

秦 伟 张玉滨 解士杰<sup>†</sup>

(山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2009 年 9 月 20 日收到; 2009 年 10 月 11 日收到修改稿)

根据最近关于温度对有机磁电阻影响的实验研究, 利用漂移-扩散方程, 计入温度对极化子迁移率和自旋弛豫时间的影响, 研究了有机半导体中自旋极化率随温度的变化, 进而利用 Julliere 公式给出器件的磁电阻. 发现, 在温度较低的区域磁电阻减小幅度大于温度较高的区域, 磁电阻随温度变化的主要因素为自旋弛豫时间. 最后将计算结果与实验数据作了比较, 得到与实验相符合的结果.

**关键词:** 有机自旋电子学, 极化子, 温度, 磁电阻

**PACC:** 7525, 7225, 9710R, 7570K

## 1. 引 言

自巨磁电阻现象<sup>[1]</sup>发现以来, 自旋电子学在凝聚态领域中越来越受到人们的关注<sup>[2]</sup>. 在过去的几年中, 有机自旋阀和磁场对有机器件性能的影响<sup>[3-6]</sup>进一步激发了人们对此研究的兴趣. 其原因可以归结为有机半导体相对于无机半导体而言在化学上容易合成、易于大面积处理; 由于具有软结构的特征, 有机半导体可以与接触层形成很好的界面接触, 有利于减小界面处的自旋散射; 特别是有机半导体内弱的自旋轨道相互作用和弱的超精细相互作用, 使之具有较长的自旋扩散长度<sup>[7]</sup>. 因此有机半导体的这些独特性质使其在很多方面获得了广泛的应用.

有机自旋电子学作为自旋电子学新的分支领域已经引起了人们足够的重视. 2002 年 Dediu 研究组<sup>[8]</sup>首次报道了室温下有机半导体的自旋注入与输运, 并且在  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{T}_6/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  结构中发现了负磁电阻. 2004 年 Xiong 等人<sup>[9]</sup>合成  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Alq}_3/\text{Co}$  有机自旋阀, 在低温 11 K 下得到了大小为 40% 的负磁电阻, 同时发现温度效应非常明显, 在室温下几乎观测不到磁电阻. 2006 年

Majumdar 等人<sup>[10]</sup>合成的  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{P3HT}/\text{Co}$  有机自旋器件中, 也发现了明显的温度效应, 他们得到在温度为 5 K 和 300 K 下磁电阻大小分别为 80% 和 1.5%. 2008 年 Dediu 等人<sup>[11]</sup>进一步研究了  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Alq}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$  中的温度效应, 他们发现 20 K 时磁电阻大小为 11% 而室温下磁电阻也几乎为零. 以上实验相关的磁电阻随温度的变化情况如图 1 所示, 从实验数据上我们可以直观的看出随着温度的升高磁电阻减小这一明显现象. 关于温度效应, 人们认为<sup>[9]</sup>: 一是温度影响两边铁磁电极的自旋极化率; 再者是影响中间有机半导体层的自旋弛豫时间. 常见的普通铁磁金属, 如 Fe, Co, Ni 的居里温度比较高, 室温下温度影响非常小, 可以忽略. LSMO 的居里温度约 370 K, 但实验上研究发现室温下 LSMO 的表面具有很高的自旋极化率, 仍然可以作为一个近完全极化的电流注入源<sup>[12,13]</sup>. 另外, Xiong 等人<sup>[9]</sup>用居里温度较高的 Fe 代替 LSMO 作为电极, 发现在 11 K 到 300 K 范围内磁电阻随温度的变化情况与 LSMO 作为电极时的相似, 这更进一步说明器件磁电阻受温度影响的决定性因素不在于铁磁电极. 最近 Drew 等人认为器件磁电阻随温度的变化主要是由于有机层内的自旋弛豫<sup>[14]</sup>.

在理论方面, Xie 等人<sup>[15]</sup>针对铁磁/聚合物结构

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB929204 和 2010CB923402), 国家自然科学基金 (批准号: 10874100) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: xsj@sdu.edu.cn

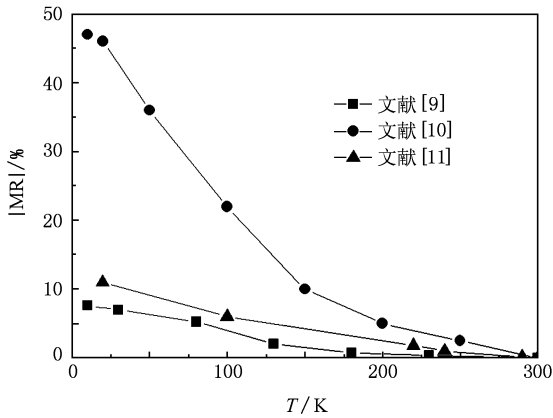


图1 文献[9,10,11]所给出的磁电阻随温度的变化情况,中间层厚度分别为195 nm,150 nm,150 nm

提出一个量子模型并研究了聚合物内的电荷自旋密度分布以及极化子与双极化子等自陷态在聚合物内的输运. Yu 等人<sup>[16]</sup>研究了弱磁场对铁磁/聚合物/铁磁结构自旋输运过程的影响. 任俊峰等人<sup>[17,18]</sup>利用自旋相关的电势扩散方程,研究了铁磁/有机半导体/铁磁结构的自旋极化注入与输运,并且分析了极化子与双极化子相互转化对自旋极化的影响<sup>[19]</sup>. 到目前为止,理论上探讨温度对磁电阻影响的工作很少. 我们认为影响器件磁电阻的物理量主要有两方面:一是温度对迁移率的影响<sup>[20,21]</sup>改变有机半导体内的自旋输运;二是温度对自旋弛豫时间的影响,有机半导体 Alq<sub>3</sub> 内自旋弛豫时间随温度的变化已在实验上测到<sup>[22]</sup>.

有机半导体包括小分子材料和高分子材料,本文以 Alq<sub>3</sub> 为例,研究温度对有机半导体中极化子自旋弛豫时间和迁移率的影响,利用漂移扩散方程得出有机半导体内的自旋极化分布情况,并且通过 Julliere 公式计算器件的磁电阻,其温度效应通过迁移率和自旋弛豫时间来体现.

## 2. 模型与公式

考虑到 Co/Alq<sub>3</sub>/LSMO 器件的结构,由于其制备条件不同,Co 与 Alq<sub>3</sub> 界面会形成不同厚度的扩散层. 但是最近的实验发现,控制实验条件可以使 Co 与 Alq<sub>3</sub> 形成良好界面,基本观测不到 Co 向 Alq<sub>3</sub> 层内渗透<sup>[23,24]</sup>. 因此本文没有考虑 Co 在 Alq<sub>3</sub> 层内的扩散. 由于矫顽力不同,Co 和 LSMO 电极的磁化方向可以在外界磁场的调节下处于平行和反平行

状态. 当自旋极化的电子从铁磁电极 Co 注入到 Alq<sub>3</sub> 后,它们将在有机层中以极化子的形式输运,由于极化子的空间局域性及较大的有效质量,其输运过程可以采用经典的漂移扩散方程来描述. 极化子的自旋弛豫时间  $\tau_s$  为<sup>[7]</sup>

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{\tau_{\uparrow\downarrow}} + \frac{1}{\tau_{\downarrow\uparrow}}, \quad (1)$$

自旋翻转时间  $\tau_{\uparrow\downarrow}$  表示自旋向上的极化子翻转为自旋向下的极化子所用的平均时间, $\tau_{\downarrow\uparrow}$  表示相反的过程. 我们可以假定  $\tau_{\uparrow\downarrow} = \tau_{\downarrow\uparrow} = 2\tau_s$ . 由于这种翻转关联到自旋的动能,因此  $\tau_s$  是一个温度相关的量<sup>[14,22]</sup>.

输运过程中,自旋不断发生翻转,这是一个自旋弛豫过程. 自旋向上的和自旋向下的电流密度可以表示为

$$\mathbf{j}_{\uparrow} = \sigma_{\uparrow} \mathbf{E} + eD\nabla n_{\uparrow}, \quad (2a)$$

$$\mathbf{j}_{\downarrow} = \sigma_{\downarrow} \mathbf{E} + eD\nabla n_{\downarrow}, \quad (2b)$$

式中包含有漂移项和扩散项, $\sigma_{\uparrow(\downarrow)}$  表示自旋向上(向下)极化子的电导率,并且  $\sigma_{\uparrow(\downarrow)} = n_{\uparrow(\downarrow)} e\mu$ ,  $\mu$  为极化子的迁移率.  $\mathbf{E}$  为外加电场,  $-e$  为电子的电荷量, $n_{\uparrow(\downarrow)}$  为自旋向上(向下)极化子的浓度, $D$  为极化子的扩散系数,扩散系数  $D$  与迁移率  $\mu$  遵从爱因斯坦关系式  $D = \mu k_B T / e$ .

(2)式中的极化子浓度满足连续性方程

$$\frac{\partial n_{\uparrow}}{\partial t} = \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{j}_{\uparrow} + \left( -\frac{n_{\uparrow}}{\tau_{\uparrow\downarrow}} + \frac{n_{\downarrow}}{\tau_{\downarrow\uparrow}} \right), \quad (3a)$$

$$\frac{\partial n_{\downarrow}}{\partial t} = \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{j}_{\downarrow} - \left( -\frac{n_{\uparrow}}{\tau_{\uparrow\downarrow}} + \frac{n_{\downarrow}}{\tau_{\downarrow\uparrow}} \right), \quad (3b)$$

其中包含了自旋翻转过程.

将(3)式代入(2)式中,并且在本文中忽略扩散系数和迁移率的自旋相关性,可以得到极化子在垂直层面方向( $x$  方向)的演化方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{\uparrow}}{\partial t} = & \frac{\mu k_B T}{e} \frac{\partial^2 n_{\uparrow}}{\partial x^2} + \mu E \frac{\partial n_{\uparrow}}{\partial x} \\ & + n_{\uparrow} \mu \frac{\partial E}{\partial x} + \left( -\frac{n_{\uparrow}}{\tau_{\uparrow\downarrow}} + \frac{n_{\downarrow}}{\tau_{\downarrow\uparrow}} \right), \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{\downarrow}}{\partial t} = & \frac{\mu k_B T}{e} \frac{\partial^2 n_{\downarrow}}{\partial x^2} + \mu E \frac{\partial n_{\downarrow}}{\partial x} \\ & + n_{\downarrow} \mu \frac{\partial E}{\partial x} - \left( -\frac{n_{\uparrow}}{\tau_{\uparrow\downarrow}} + \frac{n_{\downarrow}}{\tau_{\downarrow\uparrow}} \right). \end{aligned} \quad (4b)$$

通过联立求解(4a),(4b)式,可以得到极化子浓度随温度的依赖关系,再利用自旋极化率

$$P = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) / (n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) \quad (5)$$

和 Julliere 公式

$$MR = 2P_1P_2/(1 + P_1P_2), \quad (6)$$

给出极化子的自旋极化率和磁电阻随温度的变化关系. 其中  $P_1$  为极化子在有机层内输运到  $\text{Alq}_3/\text{LSMO}$  界面附近的自旋极化率,  $P_2$  为 LSMO 电极的自旋极化率.

由于温度会改变极化子的迁移率和自旋弛豫时间, (4) 式中的  $\mu$  和  $\tau$  不再是常数, 而是温度的函数. 文献[20]指出有机半导体内载流子的输运可以认为是一种跳跃过程, 其跳跃时间和在某一点的滞留时间都会受到温度和电场强度的影响, 这种影响将会导致迁移率与温度和电场强度相关, 关系式为<sup>[20,21]</sup>

$$\mu = \mu_0 \exp(- (3\sigma/kT)^2 - 0.78(2 - (\sigma/k_B T)^{3/2})(eaE/\sigma)^{1/2}), \quad (7)$$

式中的  $\mu_0$  为常数,  $k_B$  为波尔兹曼常数,  $\sigma$  为能态密度有效宽度,  $a$  为载流子跳跃时相邻位置间隔.

温度升高将导致载流子的碰撞次数增加, 即波矢散射率增加, 由 E-Y 机理知, 这将会导致自旋弛豫率的增加<sup>[2]</sup>. 因此自旋弛豫时间随温度的升高而变小, 自旋弛豫时间  $\tau_s$  随温度的具体变化我们可以从文献[22]中得到.

### 3. 结果与讨论

有机半导体的软结构自调节能力可以使其与磁性电极形成良好的界面接触从而有效减少界面的自旋散射<sup>[9,14]</sup>, 并且实验上也发现 Co 与有机小分子半导体界面处, 自旋极化载流子的注入效率接近 100%<sup>[25,26]</sup>. 因此, 我们可以忽略界面处的自旋翻转, 即注入到  $\text{Alq}_3$  中电子的自旋极化率为电极 Co 的自旋极化率, 作为边界条件, 本文取  $P_{\text{Co}} = (n_\uparrow - n_\downarrow)/(n_\uparrow + n_\downarrow) = 0.4$ ,  $\text{Alq}_3$  内迁移率的各个参数取值为<sup>[20,22]</sup>  $\mu_0 = 8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\sigma = 1 \text{ meV}$ ,  $a = 1 \text{ nm}$ , 电场强度  $E = 2 \times 10^4 \text{ V/cm}$ , 铁磁电极 LSMO 的极化率取为  $P_{\text{LSMO}} = 1$ , 中间  $\text{Alq}_3$  层的厚度设为  $x_0$ . 由于极化子在  $\text{Alq}_3$  内输运过程中, 其自旋极化率随着输运距离的增加出现衰减, 因此输运到  $\text{Alq}_3/\text{LSMO}$  界面处,  $\text{Alq}_3$  内极化子的自旋极化率要小于注入时的自旋极化率, 并且输运过程中极化子浓度与温度相关.  $\text{Alq}_3/\text{LSMO}$  界面附近  $\text{Alq}_3$  层内极化子的自旋极化率随温度的变化如图 2 所示. 从图中我们发现, 随着温度的升高此界面处自旋极化率减小. 以中间层厚度  $x_0 = 150 \text{ nm}$  为例, 当温度  $T =$

20 K,  $\text{Alq}_3/\text{LSMO}$  界面附近的自旋极化率为 0.1, 温度  $T = 300 \text{ K}$  自旋极化率接近为零. 通过图 2 还可以看出, 尽管改变了  $\text{Alq}_3$  中间层厚度, 室温下  $\text{Alq}_3/\text{LSMO}$  界面附近  $\text{Alq}_3$  内极化子的自旋极化率基本都衰减为零.

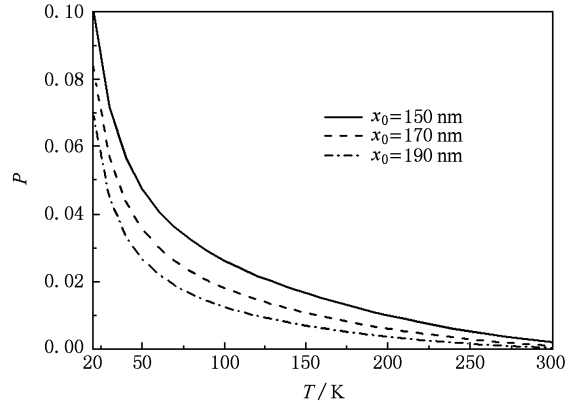


图 2 不同  $\text{Alq}_3$  层厚度,  $\text{Alq}_3/\text{LSMO}$  界面处  $\text{Alq}_3$  层内极化子的自旋极化率随温度的变化

$\text{Co}/\text{Alq}_3/\text{LSMO}$  器件的磁电阻可以通过 Julliere 公式给出. 从图 3 中发现磁电阻随着温度的增加而减小. 在低温区磁电阻随温度的减小幅度较大, 较高的温度区域磁电阻随温度的变化较为平缓. 在温度由 20 K 到 300 K 的范围内, 若器件中间层厚度减小, 则系统的磁电阻增加, 并且在低温区增加幅度大于高温区.

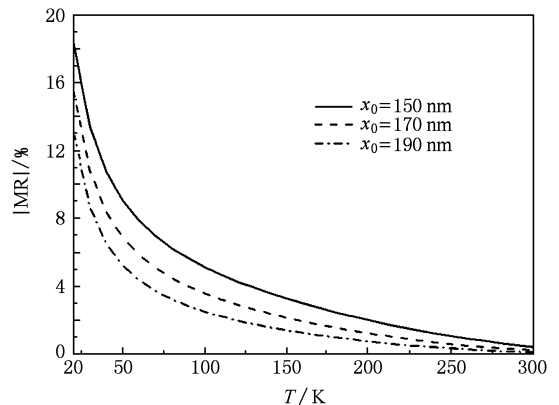


图 3 不同  $\text{Alq}_3$  层厚度的磁电阻随温度变化关系, 参数选取同图 2

如上所述,  $\text{Alq}_3$  内极化子的迁移率和自旋弛豫时间随温度的变化都是影响磁电阻的因素. 图 4 中的实线为同时计入迁移率和自旋弛豫时间的温度效应而产生的对磁电阻的影响. 为进一步认识温度

效应,我们分别讨论了迁移率和自旋弛豫时间对磁电阻的影响.首先,设迁移率不随温度变化,计算了自旋弛豫时间随温度变化而产生的对磁电阻的影响,如图4中的点虚线所示.从图中可以看出,仅自旋弛豫时间随温度的变化对磁电阻就有较大的影响,并且点虚线与实线的变化比较接近.虚线表示设定自旋弛豫时间不随温度变化,迁移率随温度的变化对磁电阻的影响.发现,仅迁移率随温度变化对磁电阻的影响较小,并且这与实线的变化趋势差异较大.因此我们得出:迁移率随温度的变化虽然会影响器件的磁电阻,但影响磁电阻的决定性因素是自旋弛豫时间.

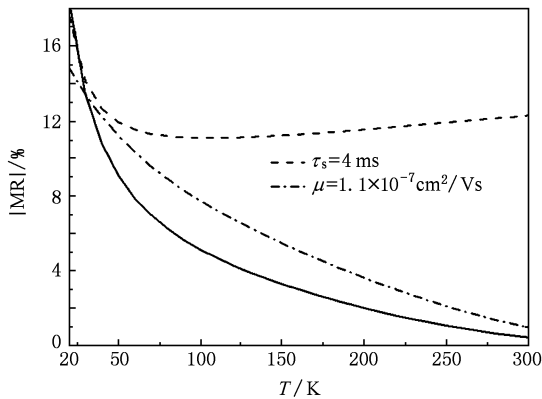


图4 点虚线 $\mu = 1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 与虚线 $\tau_s = 4 \text{ ms}$ 两种情况下磁电阻随温度的变化,其他参数如同图2

为了与实验值做比较,我们选取的与图2相同的参数.图5中实线为器件磁电阻随温度依赖关系的理论计算,黑点表示实验数据<sup>[11]</sup>.虽然我们的简单模型没有包含所有相关铁磁金属向有机半导体的自旋注入,但是理论计算结果与实验有着很好的符合,说明了器件磁电阻大小对自旋弛豫时间的依

赖性.即温度对有机半导体内自旋弛豫时间的影响是改变磁电阻大小的主要因素.

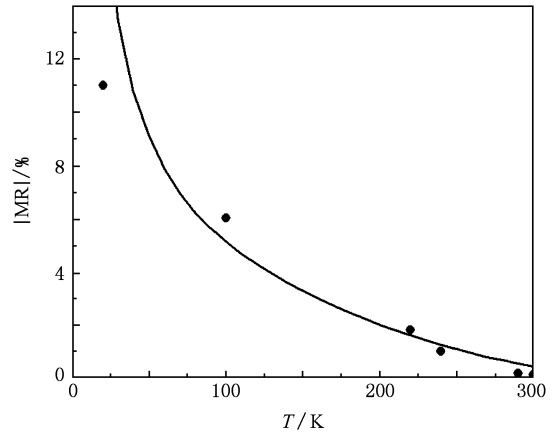


图5 实线为 Co/Alq<sub>3</sub>/LSMO 器件磁电阻随温度变化情况,黑点为实验值<sup>[11]</sup>

## 4. 结 论

本文基于温度对自旋载流子迁移率和自旋弛豫的影响,从漂移扩散方程出发,研究了温度对自旋极化率的影响,并利用 Julliere 公式计算了有机器件的磁电阻,发现磁电阻随温度的升高而变小,低温区的减小速度大于温度较高的区域,室温下的磁电阻都接近零,这与实验上 Alq<sub>3</sub> 器件室温下观察不到磁电阻是一致的<sup>[9,27]</sup>.最后我们将有机器件磁电阻温度依赖关系的理论计算与实验数据进行了比较,得到理论值与实验值较好的拟合,同时我们的研究表明温度对有机自旋弛豫的影响是磁电阻随温度变化的主要因素.

[1] Baibich M N, Broto J M, Fert A, Nguyen F D V, Petroff F, Etienne P, Creuzet G, Friederich A, Chazelas J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472

[2] Zutic I, Fabin J, Sarma S D 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323

[3] Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, Koopmans B 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 257201

[4] Majumdar S, Majumdar H S, Aarnio H, Vanderzande D, Laiho R, Österbacka R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 201202

[5] Zhang Z H, Guo W L, Guo Y F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6526 (in Chinese) [张助华、郭万林、郭宇锋 2006 物理学报 **55** 6526]

[6] Wang Z, He Z H, Tang X W, Tao M L, Li G Q, Xiong Z H Y F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2979 (in Chinese) [王 振、何正红、谭兴文、陶敏龙、李国庆、熊祖洪 2007 物理学报 **56** 2979]

[7] Naber W J M, Faez S, Wiel W G 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** R205

[8] Dediu V, Murgia M, Maticotta F C, Talinai C, Barbanera S 2002 *Solid State Commun.* **122** 181

[9] Xiong Z H, Wu D, Vardeny Z V, Shi J 2004 *Nature* **427** 821

[10] Majumdar S, Majumdar H S, Laiho R, Österbacka R 2006 *J. Alloys Compd.* **423** 169

[11] Dediu V, Hueso L E, Bergenti I, Riminucci A, Borgatti F, Graziosi

- P, Newby C, Casoli F, Jong M P D, Taliani C, Zhan Y 2008 *Phys. Rev. B* **78** 115203
- [12] Bowen M, Bibes M, Barthelemy A, Contour J P, Anane A, Lemaître Y, Fert A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 233
- [13] Bergentia I, Dediua V, Arisia E, Cavallinia M, Biscarini F J 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **312** 453
- [14] Drew A J, Hoppler J, Schulz L, Pratt F L, Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P, Suter A, Morley N A, Malik V K, Dubroka A, Kim K W, Bouyanif H, Bourqui F, Bernhard C, Scheuermann R, Nieuwenhuys G J, Prokscha T, Morenzoni E 2009 *Nature Mater.* **8** 109
- [15] Xie S J, Ahn K H, Smith D L, Bishop A R, Saxena A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 125202
- [16] Yu Z G, Berding M A, Krishnamurthy S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 060408
- [17] Ren J F, Fu J Y, Liu D S, Xie S J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3814 (in Chinese) [任俊峰、付吉永、刘德胜、解士杰 2004 物理学报 **53** 3814]
- [18] Ren J F, Zhang Y B, Xie S J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3814 (in Chinese) [任俊峰、张玉滨、解士杰 2004 物理学报 **53** 3814]
- [19] Zhang Y B, Ren J F, Hu G C, Xie S J 2008 *Organic Electronic* **9** 687
- [20] Kwok H, Wu Y L, Sun T P 2006 *IEE Proc. -Circuits Devices Syst.* **153** 124
- [21] Novikov S V, Dunlap D H, Kenker V M, Parris P E, Vannikov A V 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 4472
- [22] Pramanik S, Stefanita C G, Patibandla S, Bandyopadhyay S, Garre K, Harth N, Cahay M 2007 *Nature Nano.* **2** 216
- [23] Xu W H, Brauer J, Szulczewski G, Driver M S, Carusa A N 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 233302
- [24] Liu Y H, Watson S M, Lee T, Gorham G M, Katz H E, Brochers J A, Fairbrother H D, Reich D H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 075312
- [25] Dediu V A, Hueso L E, Bergenti I, Taliani C J 2009 *Nature Mater.* **8** 707
- [26] Cinchetti M, Heimer K, Wüstenberg J P, Andreyev O, Bauer M, Lach S, Ziegler C, Gao Y, Aeschlimann M 2009 *Nature Mater.* **8** 115
- [27] Xu W, Szulczewski G J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 072506

## Study on the temperature effect of magnetoresistance in organic device $\text{Co}/\text{Alq}_3/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) \*

Qin Wei Zhang Yu-Bin Xie Shi-Jie<sup>†</sup>

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

(Received 20 September 2009; revised manuscript received 11 October 2009)

### Abstract

According to the latest experiments about the temperature effect of organic magnetoresistance, we employed a drift-diffusion equation and take into account the temperature influence on mobility and spin relaxation to investigate spin polarization and magnetoresistance of the organic semiconductor device. We found that the magnetoresistance in low temperature region decreases faster than that in high temperature region. The change of magnetoresistance with temperature is mainly dependent on spin relaxation time of organic layer. Finally, the theoretical calculation was compared with experimental data and consistency between them was obtained.

**Keywords:** organic spintronics, polaron, temperature, magnetoresistance

**PACC:** 7525, 7225, 9710R, 7570K

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2009CB929204 and 2010CB923402), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874100).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xsj@sdu.edu.cn