

# 有机自旋阀的磁电阻性质研究\*

任俊峰<sup>†</sup> 王玉梅 原晓波 胡贵超

(山东大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2009 年 11 月 3 日收到; 2009 年 12 月 28 日收到修改稿)

考虑到有机半导体中极化子和双极化子特殊的电荷-自旋关系, 从自旋扩散方程和欧姆定律出发, 理论研究了“铁磁/有机半导体/铁磁”有机自旋阀结构中的磁电阻性质. 计算发现, 磁电阻在数值上随有机半导体层中极化子比率增加而增大, 随有机半导体层厚度的增加而迅速减小. 同时发现自旋相关界面电阻能在很大程度上提高系统的磁电阻. 讨论了铁磁层和有机半导体电导率比率、铁磁层极化率等对系统磁电阻性质的影响.

**关键词:** 磁电阻, 有机自旋电子学, 极化子

**PACC:** 7530V, 7225, 7138

## 1. 引 言

自旋电子学和自旋电子器件是目前凝聚态物理和半导体器件及材料领域非常热的研究课题, 其目的是利用电子的自旋而不是传统的电荷和电流来实现器件的功能<sup>[1-3]</sup>. 自旋注入是把自旋动力学与电子输运集成起来的最为自然的方法, 它不需要用磁场或辐射去激发自旋极化的电子, 而只需要有铁磁电极. 铁磁金属/中间夹层/铁磁金属的三明治结构是实现自旋注入和输运的基本构型. 如果两铁磁材料电极磁矩不同, 那么在外加磁场的作用下它们的磁矩可分别实现平行或反平行排列. 这个简单的三层系统即为自旋阀 (spin valve). 外界磁场变化时, 自旋阀系统的电阻会发生很大的变化, 产生磁电阻效应 (MR, Magnetoresistance). 铁磁金属/中间夹层/铁磁金属结构中的非磁性夹层可选用超导体、金属、半导体以及有机半导体等. 由于半导体材料的信号放大特性以及易于集成的优点, 研究半导体内的自旋注入及自旋极化现象是当前的重点. 有机半导体以其独特的性质成为自旋运输的最佳候选材料之一, 有机自旋电子学的研究也成为目前自旋电子学研究的重要分支<sup>[3]</sup>.

有机自旋阀的 MR 性质是有机自旋电子学研究

的热点之一, 在过去的几年里, 大批有关学科的研究人员开展了一系列研究. 2004 年 Xiong 等人研究了 LSMO/Alq<sub>3</sub>/Co 有机自旋阀中的 MR 性质<sup>[4]</sup>, 重点讨论了界面效应的影响. 2007 年, Santos 等人研究了室温下 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Alq<sub>3</sub>/NiFe 结构的有机磁隧道结中的 MR 效应<sup>[5]</sup>; Bloom 等人研究发现通过改变外加电场和温度, 有机 MR 可在正负之间转换<sup>[6]</sup>. 2008 年, Majumdar 等人研究了电极对有机 MR 效应的影响<sup>[7]</sup>; Dediu 等人研究了 LSMO/Alq<sub>3</sub>/Co 结构的室温 MR 效应, 通过在 Alq<sub>3</sub> 和 Co 之间加一绝缘层阻止了由于有机半导体特殊柔性导致的 Co 向有机层的渗透<sup>[8]</sup>. 2009 年, Drew 等人直接测得了有机自旋阀中的电子自旋扩散长度, 发现有机自旋器件磁电阻及自旋扩散长度与温度密切相关<sup>[9]</sup>. Han 课题组采用  $\pi$  共轭吡咯分子研制了有机自旋阀, 得到较大的室温 MR<sup>[10]</sup>; Pang 等人实验研究了磁性电极对 LSMO/Alq<sub>3</sub>/Co 自旋阀 GMR 效应的影响<sup>[11]</sup>. 理论上, Sheng 等人研究了自旋-轨道相互作用对有机自旋阀 MR 性质的影响<sup>[12]</sup>; Bobbert 等人提出了解释有机自旋阀 MR 效应的双极化子机理<sup>[13]</sup>; Bergeson 等人研究了超精细相互作用引起的 MR 反向<sup>[14]</sup>.

有机半导体中载流子为具有不同电荷-自旋关系的极化子或者双极化子等“元激发”, 这些“准粒

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10904083, 10904084, 10847151), 山东省中青年科学家科研奖励基金 (批准号: BS2009CL008, 2007BS01017) 和山东省高等学校科技奖励计划项目 (批准号: J09LA03) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: renjf@sdu.edu.cn

子”对有机器件电流自旋极化性质的影响可从自旋扩散理论出发进行研究<sup>[15-21]</sup>. 本文在我们前期工作基础上考虑到有机半导体中极化子和双极化子的共存, 从自旋扩散理论出发深入讨论了有机自旋阀的 MR 性质.

## 2. 模型和公式

考虑简单的一维铁磁/有机半导体/铁磁有机自旋阀结构,  $x < 0$  和  $x > x_0$  为铁磁层区域, 中间为有机半导体层, 其长度为  $x_0$ . 假设两铁磁层完全对称, 其磁化方向可平行或反平行排列. 铁磁层中的载流子假设为自旋极化的电子(空穴将会得到同样的结果). 注入到有机层的自旋极化电子完全转换为带自旋的极化子和不带自旋的双极化子两种载流子, 且假设有机半导体中自旋极化子浓度  $n_p$  和不带自旋的双极化子浓度  $n_{bp}$  以一定比率  $\gamma$  稳定存在,  $\gamma = n_p / (n_p + n_{bp})$ . 有机半导体层中存在三个载流子通道: 自旋向上的单极化子, 自旋向下的单极化子和不带自旋的双极化子. 当电流穿过第二个有机半导体/铁磁界面时, 极化子和双极化子又完全转换为铁磁层中的电子.

铁磁层中的自旋极化电子和有机半导体层中的自旋极化子的电化学势  $\mu_s$  ( $s = \uparrow, \downarrow$ ) 满足自旋扩散方程,

$$\frac{\partial^2(\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow})}{\partial x^2} = \frac{\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}}{\lambda^2}, \quad (1)$$

$\lambda$  为自旋扩散长度, 铁磁层中记为  $\lambda_{FM}$ , 有机层中记为  $\lambda_p$ . 电化学势之差  $(\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow})$  在铁磁层中按指数形式衰减, 在  $\pm \infty$  处为零, 即  $\mu_{\uparrow}(\pm \infty) =$

$\mu_{\downarrow}(\pm \infty)$ .

不考虑电场的影响, 通过系统的电流假设满足微分形式的欧姆定律

$$j_s = -\sigma_s \frac{\partial(\mu_s/e)}{\partial x},$$

$$j_{bp} = -\sigma_{bp} \frac{\partial(\mu_{bp}/(2e))}{\partial x}. \quad (2)$$

铁磁层中的电流为  $j = j_{FM\uparrow} + j_{FM\downarrow}$ , 有机层中电流为  $j = j_{p\uparrow} + j_{p\downarrow} + j_{bp}$ ,  $j_{bp}$  表示由双极化子部分贡献的电流. 有机层中的电流自旋极化率定义为  $\alpha(x) = (j_{p\uparrow} - j_{p\downarrow}) / (j_{p\uparrow} + j_{p\downarrow} + j_{bp})$ , 铁磁层中的电流自旋极化率定义为  $\alpha(x) = (j_{\uparrow} - j_{\downarrow}) / (j_{\uparrow} + j_{\downarrow})$ , 则有关系  $j_{p\uparrow} = j(\gamma + \alpha(x))/2$ ,  $j_{p\downarrow} = j(\gamma - \alpha(x))/2$ ,  $j_{FM\uparrow} = j(1 + \alpha(x))/2$ ,  $j_{FM\downarrow} = j(1 - \alpha(x))/2$ . (2) 式中  $\sigma_s$  为自旋载流子(铁磁层中的自旋极化电子和有机半导体层中的自旋极化子)的电导率,  $\sigma_{bp}$  为双极化子的电导率. 铁磁层和有机层电导率存在关系  $\sigma_{FM\uparrow} = \sigma_{FM}(1 + \beta_0)/2$ ,  $\sigma_{FM\downarrow} = \sigma_{FM}(1 - \beta_0)/2$ ,  $\sigma_{p\uparrow} = \sigma_{p\downarrow} = \sigma\gamma/2$ ,  $\sigma_{bp} = \sigma(1 - \gamma)$ , 其中  $\beta_0$  为铁磁层自旋极化率,  $\sigma_{FM}$  为铁磁层的总电导率,  $\sigma$  为有机半导体总电导率.

有机自旋阀的两个界面处电流都满足连续性条件

$$j = -\sum_s (\Delta\mu_s/e)/R_s - (\mu_{bp}/(2e))/R_{bp}, \quad (3)$$

其中  $R_s$  和  $R_{bp}$  为相应的自旋载流子和不带自旋载流子(有机半导体中的双极化子)的界面电阻.

联合(1), (2) 和(3)式, 可以得到此有机自旋阀界面处的电流自旋极化率  $\alpha_0$  及位置相关解析表达式

$$\alpha_0 = \frac{4\beta_0 \cdot \frac{\lambda_{FM}}{\sigma_{FM}} + (1 - \beta_0^2) \cdot (R_{\downarrow} - R_{\uparrow})}{\frac{4}{\gamma} \cdot \frac{\lambda_p}{\sigma} \cdot \frac{1 \mp e^{-x_0/\lambda_p}}{1 \pm e^{-x_0/\lambda_p}} \cdot (1 - \beta_0^2) + 4 \frac{\lambda_{FM}}{\sigma_{FM}} + (R_{\downarrow} + R_{\uparrow}) \cdot (1 - \beta_0^2)}, \quad (4)$$

$$\alpha(x) = \begin{cases} \beta_0 + [\alpha_0 - \beta_0] \cdot e^{x/\lambda_{FM}}, & x < 0, \\ \frac{\alpha_0}{1 \pm e^{-x_0/\lambda_p}} \cdot (e^{-x/\lambda_p} + e^{(x-x_0)/\lambda_p}), & 0 \leq x < x_0, \\ \pm \beta_0 \pm [\alpha_0 - \beta_0] \cdot e^{-(x-x_0)/\lambda_{FM}}, & x \geq x_0, \end{cases} \quad (5)$$

式中的“ $\mp$ ”及“ $\pm$ ”分别都对应两铁磁层磁化平行排列或反平行排列. 将电流自旋极化率表达式代入(2)式中可以求得系统电化学势表达式

$$\mu_{FM\uparrow}(x) = -\frac{ejx}{\sigma_{FM}} - \frac{ej\lambda_{FM}}{\sigma_{FM}} \frac{\alpha_0 - \beta_0}{1 + \beta_0} (e^{x/\lambda_{FM}} - 1), \quad x < 0,$$

$$\begin{aligned} \mu_{p\uparrow}(x) &= -\frac{ejx}{\sigma} - \frac{ej\lambda_p\alpha_0}{\gamma\sigma} \\ &\times \left[ \frac{-(e^{-x/\lambda_p} - 1) \pm e^{-x_0/\lambda_p}(e^{x/\lambda_p} - 1)}{1 \pm e^{-x_0/\lambda_p}} \right] \\ &+ \Delta\mu_{\uparrow}(0), \quad 0 \leq x < x_0, \\ \mu_{FM2\uparrow}(x) &= -\frac{ej(x-x_0)}{\sigma_{FM}} \\ &\pm \frac{ej\lambda_{FM}\alpha_0 - \beta_0}{\sigma_{FM}} (e^{-(x-x_0)/\lambda_{FM}} - 1) \\ &+ \mu_{p\uparrow}(x_0) + \Delta\mu_{\uparrow}(x_0), \quad x \geq x_0. \end{aligned} \quad (6)$$

通过系统的电势,我们可以分别得到两铁磁层自旋极化方向平行排列和反平行排列时的电阻  $R_{par}$  和  $R_{anti}$ , 即

$$R_{anti,par} = \frac{\mu_{0\ anti,par}(-\lambda_{FM}) - \mu_{0\ anti,par}(x_0 + \lambda_{FM})}{e \cdot j}, \quad (7)$$

这里  $\mu_0$  是自旋无关的电势. 系统磁电阻定义为

$$MR = \frac{\Delta R}{R_{anti}} = \frac{R_{anti} - R_{par}}{R_{anti}}. \quad (8)$$

### 3. 结果与讨论

铁磁金属和有机半导体的电导率匹配问题对有机自旋器件的电流自旋极化性质影响非常大. 我们首先给出有机自旋阀 MR 性质随有机半导体电导率的变化关系. 所取参数如下: 铁磁/有机界面电阻  $R_{\downarrow} = R_{\uparrow} = 0$ , 铁磁层自旋扩散长度  $\lambda_{FM} = 100$  nm, 铁磁层电导率  $\sigma_{FM} = 1 (\Omega\text{cm})^{-1}$ , 铁磁层极化率  $\beta_0 = 0.9$ , 有机层自旋扩散长度  $\lambda_p = 200$  nm, 有机层厚度  $x_0 = 100$  nm. 计算结果如图 1 所示, 实线代表有机层极化子比率  $\gamma = 0.1$ , 虚线代表  $\gamma = 0.9$ . 从图 1 中可以看出, 当  $\sigma$  远小于  $\sigma_{FM}$  时, MR 很小, 如  $\sigma = 0.01\sigma_{FM}$  时, 即使有机层具有比较大的极化子比率, 如  $\gamma = 0.9$ , 系统 MR 也很小, 仅约为 0.027, 随着  $\sigma$  的增大, MR 迅速增大. 通过计算还发现, 当  $\sigma \rightarrow \sigma_{FM}$  时, MR 显著增大, 同铁磁/无机半导体/铁磁系统磁电阻性质相似. 因此电导率匹配或者比较大的有机半导体电导率有利于在有机自旋阀中获得较大的磁电阻效应. 在以下计算中取有机层电导率为  $\sigma = 0.1 (\Omega\text{cm})^{-1}$ .

自旋相关的界面电阻能在很大程度上提高有机自旋注入效率. 图 2 给出了有机自旋阀 MR 随自旋向上界面电阻变化关系, 其中自旋向下的界面电

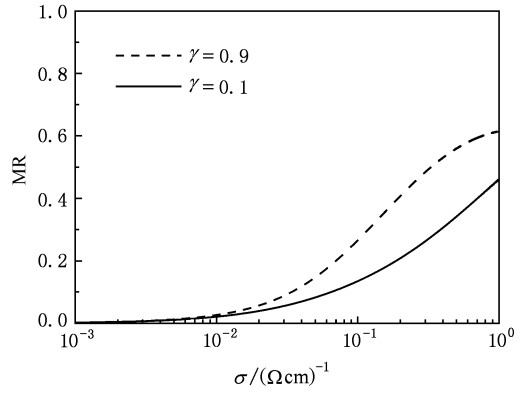


图 1 MR 随有机半导体电导率  $\sigma$  变化关系

阻取为  $R_{\downarrow} = 1.0 \Omega\text{cm}^2$ . 从图中可以看出, 界面电阻的自旋劈裂越大, 系统的 MR 就越大. 如  $R_{\uparrow} = 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$  时 MR 值约为  $R_{\uparrow} = 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$  时 MR 值的 8 倍. MR 随  $R_{\uparrow}$  和  $R_{\downarrow}$  的接近而迅速减小.  $R_{\uparrow} \rightarrow R_{\downarrow}$ , 即界面电阻趋向自旋无关时, 系统 MR 值最小. 有机半导体具有自调节性质, 铁磁/有机半导体接触相对于铁磁/无机半导体接触可具有较小的界面电阻. 界面电阻的自旋相关性可通过在铁磁层和有机半导体层之间插入一薄的绝缘隧穿层或通过掺杂产生. 隧穿大小不仅与势垒形状有关, 还与注入电子性质密切相关, 而电子经过铁磁层后是自旋极化的. 由于有机半导体的自调节功能, 铁磁/有机接触界面处易生成有序单分子层, 因此, 在有机自旋阀中实现大的磁电阻效应是比较值得期待的.

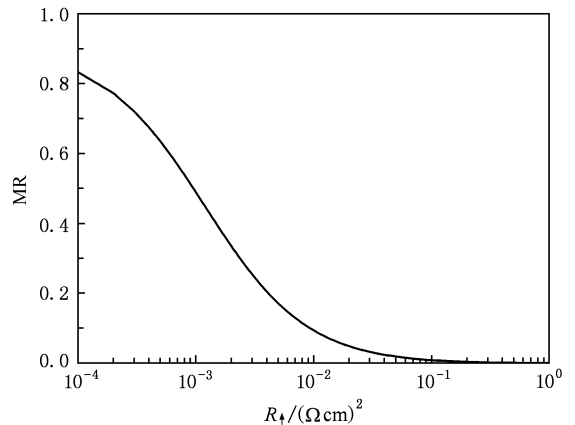


图 2 MR 随自旋向上界面电阻  $R_{\uparrow}$  变化关系 ( $R_{\downarrow} = 1.0 \Omega\text{cm}^2, \gamma = 0.9$ , 其他参数同图 1)

如上所述, 有机半导体中的载流子可以是携带自旋的极化子和不带自旋的双极化子两种, 因此有

机半导体中载流子的选取是影响铁磁/有机半导体/铁磁系统电流自旋极化率的重要因素之一. 图 3 给出了两组不同自旋相关界面电阻情况下系统 MR 值随极化子比率  $\gamma$  的变化关系. 实线代表没有界面电阻的情况, 虚线代表自旋相关界面电阻取值为  $R_{\downarrow} = 100R_{\uparrow} = 10^{-3} \Omega\text{cm}^2$ . 从图中可以看出, MR 在数值上随着有机半导体层中极化子比率的增加而增大, 同时自旋相关界面电阻可以大大提高系统的 MR. 极化子和双极化子同时作为有机半导体中的荷电载流子, 它们之间的比率  $\gamma$  取决于具体不同的有机材料以及外界环境的影响, 如温度和外加电场等. 极化子和双极化子在一定的条件下可以互相转换, 如一个不携带自旋的双极化子可以在光激发下转换为两个携带 1/2 自旋的极化子. 因此寻找容易产生极化子的有机半导体材料对在有机自旋阀中实现大的 MR 效应是必要的.

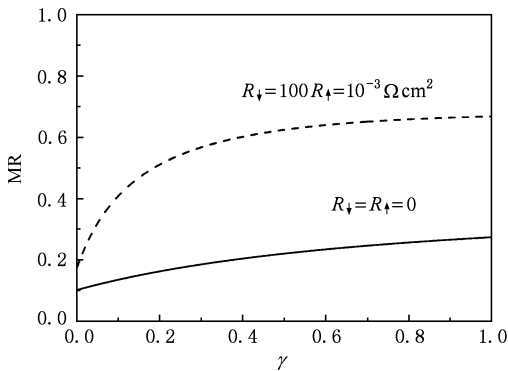


图 3 MR 随极化子比率变化关系 (参数同图 1)

从 Xiong 等人实验中人们已知有机半导体厚度是影响有机器件 MR 的重要因素. 图 4 给出了系统 MR 随有机半导体长度的变化关系. 从图中可以看出, MR 值随着有机半导体层厚度的增加而迅速减小, 并很快趋于零. 当系统存在自旋相关界面电阻时, MR 可以得到很大程度的提高. 因此将有机半导体层的厚度限制在比较小的范围内有利于在实验上获得较大的 MR 值.

最后图 5 给出了系统 MR 随铁磁层自旋极化率  $\beta_0$  的变化关系. 很显然, 当有机自旋阀中的两对称铁磁层完全自旋极化, 即铁磁层费米面附近只存在一种自旋的电子 ( $\beta_0 = 1$ ) 时, 则注入有机半导体层的电流将是完全自旋极化的, 系统将获得大的 MR 效应. 从图中还可以看出, 当铁磁层稍微偏离完全自旋极化时, 系统 MR 值迅速下降, 这主要是由于铁磁层和有机半导体层的电导率不匹配造成的. 因此

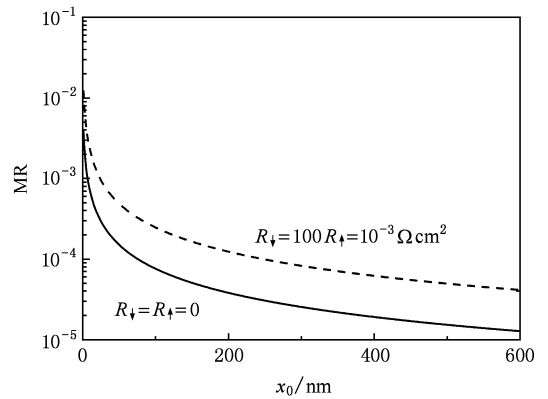


图 4 MR 随有机层厚度  $x_0$  的变化关系 (参数同图 1)

提高铁磁层自旋极化率有助于在有机自旋阀中获得大的 MR 效应. 如在实验中通常采用半金属庞磁电阻材料  $\text{Re}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  作极化电子给体, 其费米面附近只存在一种自旋的电子, 可以实现有效的自旋注入, 获得大的 MR 值.

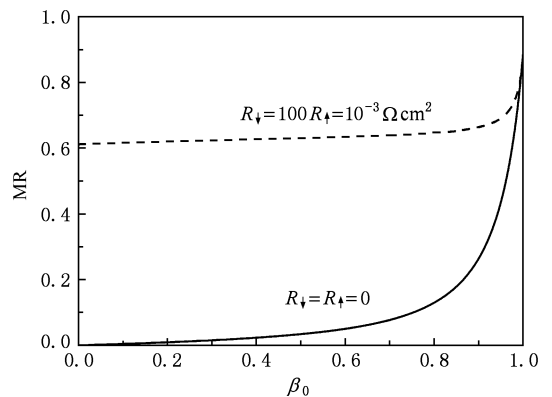


图 5 MR 随铁磁层自旋极化率  $\beta_0$  的变化关系 (参数同图 1)

## 4. 结 论

根据有机自旋器件中的自旋注入与输运实验研究, 我们从欧姆定律和自旋扩散方程出发, 系统研究了铁磁/有机半导体/铁磁有机自旋阀结构中的 MR 效应, 其中有机半导体中的载流子假设为携带自旋的极化子和不携带自旋的双极化子两种. 通过计算发现, 系统 MR 值随有机半导体中极化子比率的增大而增大, 随有机半导体厚度的增大而迅速减小. 自旋相关界面电阻能在很大程度上提高系统的 MR. 匹配的有机半导体电导率、大的铁磁层自旋极化率有利于在有机自旋阀中获得大的 MR 值.

- [1] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, Molnár S V, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [2] Zutic I, Fabian J, Sarma S D 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [3] Naber W J M, Faez S, Gvan der Wie W 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** R205
- [4] Xiong Z H, Wu D, Vardeny Z V, Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [5] Santos T S, Lee J S, Migdal P, Lekshmi I C, Satpati B, Moodera J S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 016601
- [6] Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, Koopmans B 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 257201
- [7] Majumdar S, Huhtinen H, Majumdar H S, Laiho R, Osterbacka R 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 033910
- [8] Dediu V, Hueso L E, Bergenti I, Riminucci A, Borgatti F, Graziosi P, Newby C, Casoli F, De Jong M P, Taliani C, Zhan Y 2008 *Phys. Rev. B* **78** 115203
- [9] Drew A J, Hoppler J, Schulz L, Pratt F L, Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P, Suter A, Morley N A, Malikl V K, Dubroka A, Kim K W, Bouyanfif H, Bourqui F, Bernhard C, Scheuermann R, Nieuwenhuys G J, Prokscha T, Morenzoni E 2009 *Nature Mater.* **8** 109
- [10] Wang T X, Wei H X, Zeng Z M, Han X F, Hong Z M, Shi G Q 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 242505
- [11] Pang Z Y, Chen Y X, Liu T T, Zhang Y P, Xie S J, Yan S S, Han S H 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 1566
- [12] Sheng Y, Nguyen T D, Veeraraghavan G, Mermer O, Wohlgenannt M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035202
- [13] Bobbert P A, Nguyen T D, van Oost F W A, Koopmans B, Wohlgenannt M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 216801
- [14] Bergeson J D, Prigodin V N, Lincoln D M, Epstein A J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 067201
- [15] Ren J F, Fu J Y, Liu D S, Mei L M, Xie S J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 074503
- [16] Ren J F, Zhang Y B, Xie S J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4785 (in Chinese) [任俊峰、张玉滨、解士杰 2007 物理学报 **56** 4785]
- [17] Ren J F, Zhang Y B, Xie S J 2008 *Org. Electron.* **9** 1017
- [18] Zhang Y B, Ren J F, Xie S J 2008 *Org. Electron.* **9** 687
- [19] Zhang Y B, Ren J F, Lei J, Xie S J 2009 *Org. Electron.* **10** 568
- [20] Mi Y L, Zhang M, Yan H 2008 *Phys. Lett. A* **372** 6434
- [21] Zhao J Q, Qiao S Z, Zhang N Y, Xu F Y, Pang Y T, Chen Y 2009 *Curr. Appl. Phys.* **9** 919

## Magnetoresistance effect in an organic spin valve\*

Ren Jun-Feng<sup>†</sup> Wang Yu-Mei Yuan Xiao-Bo Hu Gui-Chao

(College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

(Received 3 November 2009; revised manuscript received 28 December 2009)

### Abstract

Based on the spin diffusion theory and the Ohm's law, we theoretically studied the magnetoresistance (MR) effect in an organic spin valve with structure of ferromagnetic/organic semiconductor/ferromagnetic system, which takes into account the special characteristics of organic semiconductors. Self-trapped states, such as spin polarons as well as spinless bipolarons are assumed to be the main carriers in organic semiconductors. From the calculation, it is found that MR ratio increases with the increasing of the polaron proportion and rapidly decreases with the increasing of the organic layer thickness. MR ratio can be enhanced remarkably when the interfacial resistances are spin related. Effects of the conductivity match and the spin polarization of the ferromagnetic layer on the MR are also discussed.

**Keywords:** magnetoresistance, organic spintronics, polarons

**PACC:** 7530V, 7225, 7138

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10904083, 10904084, and 10847151), the Shandong Distinguished Middle-Aged and Young Scientist Encourage and Reward Foundation (Grant Nos. BS2009CL008, 2007BS01017) and Science and Technology Foundation for Institution of Higher Education of Shandong Province (Grant No. J09LA03).

<sup>†</sup> E-mail: renjf@sdu.edu.cn