

# 肖特基势垒对铁磁/有机半导体结构 自旋注入性质的影响\*

修明霞 任俊峰<sup>†</sup> 王玉梅 原晓波 胡贵超

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2010 年 3 月 22 日收到; 2010 年 7 月 5 日收到修改稿)

理论研究了铁磁/有机半导体肖特基接触时的电流自旋极化注入, 并讨论了电流自旋极化率随界面处肖特基势垒高度、有机半导体层中特殊载流子及其迁移率、界面附近掺杂浓度的变化关系. 通过计算发现, 寻找在势垒区中载流子迁移率比较大的有机半导体材料对实现有效的自旋注入是必要的; 同时还发现, 由于铁磁/有机半导体接触而形成的肖特基势垒不利于自旋注入. 因此要想实现有效的自旋注入, 界面附近必须采用重掺杂来有效减少势垒区的宽度, 且势垒的高度要限制在一定的范围内.

**关键词:** 有机自旋注入, 肖特基势垒, 电流自旋极化率

**PACC:** 7225, 7330, 7525

## 1. 引 言

金属自旋阀中巨磁电阻和隧道磁电阻效应的发现引发了磁存储和磁记录领域的革命, 并由此产生了一门新的学科——自旋电子学<sup>[1, 2]</sup>. 目前, 自旋极化电子在半导体中的有效传输、操纵已基本实现<sup>[3, 4]</sup>. 与无机半导体相比, 有机半导体具有独特的优势, 如易于大面积处理、容易制作薄膜器件; 具有大范围内可调的电性质, 可通过自身调节与接触层形成很好的接触; 有机器件柔韧性好、力学适应性好, 如可弯曲变形. 目前, 有机半导体已在有机发光器件、显示器等方面取得了广泛的应用<sup>[5]</sup>. 除此之外, 有机半导体的自旋-轨道相互作用和超精细相互作用较弱, 因此可有较大的自旋扩散长度, 这使得有机半导体成为自旋电子学的优良候选材料之一<sup>[6]</sup>.

自文献[7, 8]分别发现在齐聚物六噻吩( $T_6$ )和 8-羟基喹啉铝( $Alq_3$ )内的自旋注入与输运以来, 界面效应对有机半导体的自旋注入与输运的影响成为目前有机自旋电子学研究的热点之一. 2008 年,

Dediu 等<sup>[9]</sup>报道了  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Alq_3/Al_2O_3/Co$  结构自旋阀中的自旋极化和输运, 他们在有机半导体和金属电极之间施加一层绝缘的隧穿势垒层, 使自旋注入到有机半导体中的效率大大提高. 2009 年, Zhang 等<sup>[10]</sup>研究了  $Alq_3/Al_2O_3/Co$  结构中的自旋极化注入和输运, 讨论了缓冲层  $Al_2O_3$  的存在对自旋极化注入和输运的影响. 理论方面, Xie 等<sup>[11]</sup>首先从一维紧束缚哈密顿量出发, 建立了一个描述  $Re_{1-x}Sr_xMnO_3$ /有机半导体结构的理论模型并且对体系的基态性质进行了研究, 认为有机半导体中的载流子可以是自旋极化子和不带自旋的双极化子. 文献[12—14]从自旋扩散理论出发, 对有机半导体中的电流自旋极化注入和输运进行了研究. Mi 等<sup>[15]</sup>考虑了电场对自旋注入的影响. 上述这些理论研究都没有考虑实验研究中的关键问题——铁磁层和有机半导体接触时形成的肖特基势垒.

本文从自旋扩散理论出发建立了一个模型, 并对通过反向偏置的肖特基势垒的有机自旋注入进行了研究. 研究中同样假设有机半导体中的载流子为自旋极化子和不带自旋的双极化子两种<sup>[13, 16—18]</sup>, 通过求解相应的自旋连续性方程, 得到

\* 国家自然科学基金(批准号:10904083, 10904084)、山东省优秀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(批准号:J09LA03)资助的课题.

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

了铁磁/有机半导体系统的电流自旋极化率,重点讨论了肖特基势垒的存在对铁磁/有机半导体结构自旋极化注入性质的影响.

## 2. 模型及公式

与金属和无机半导体接触相同,金属和有机半导体接触后两者的费米能级达到同一水平,有机半导体表面附近的能带发生弯曲,当在金属和有机半导体之间加反向偏压时,电压主要落在有机半导体表面,它通过调节空间电荷区的厚度来吸收电压,结果使有机半导体中的势垒高度随外部电压的变化而变化,整个肖特基势垒能带如图 1 所示. 由于有机半导体中载流子势垒的高度升高,由有机半导体流向金属的载流子显著减少,流过势垒的电流主要是由自金属流向有机半导体的电子流构成,这样电子就被注入到了有机半导体中.

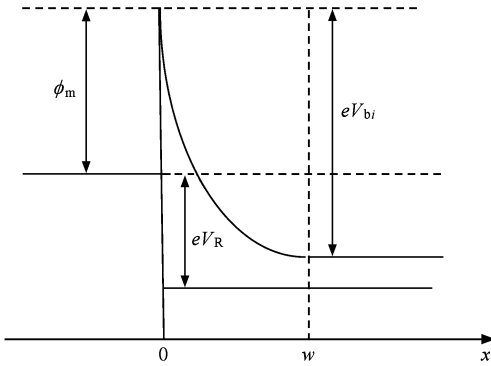


图 1 反向偏置的肖特基势垒

对于简单的一维铁磁/有机半导体结构,设  $x < 0$  为铁磁层区域,  $x \geq 0$  为有机半导体区域,其中界面附近形成的肖特基势垒的宽度为  $w$  (图 1). 穿过系统的电流满足下列微分形式的欧姆定律<sup>[19-23]</sup>:

$$j_s = \sigma_s \frac{\partial(\mu_s/e)}{\partial x}, \quad (1)$$

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

在势垒区中,电导率随着载流子浓度的变化而变化,即

$$\sigma_{\uparrow, \downarrow} = n_{\uparrow, \downarrow} e \bar{\mu}.$$

这里  $\bar{\mu}$  为势垒区中载流子迁移率;  $n_{\uparrow, \downarrow}$  为载流子浓度,且满足

$$n_{\uparrow, \downarrow} = \frac{1}{2} n_i \exp[(e\phi + \mu_{\uparrow, \downarrow})/(k_B T)],$$

其中  $\mu_{\uparrow, \downarrow}$  为自旋相关的电势,  $n_i$  为本征载流子浓度,  $\phi$  为电势. 在势垒区外,有机半导体层内自旋极化子和不带自旋的双极化子部分电导率可以分别写为

$$\sigma_{p\uparrow} = \sigma_{p\downarrow} = \gamma\sigma/2,$$

$$\sigma_{bp} = (1 - \gamma)\sigma,$$

其中  $\sigma$  为有机半导体总电导率,  $\gamma$  为载流子比率; 铁磁层中自旋向上和自旋向下电子电导率分别为

$$\sigma_{FM\uparrow} = (1 + \beta_0)\sigma_{FM}/2,$$

$$\sigma_{FM\downarrow} = (1 - \beta_0)\sigma_{FM}/2,$$

其中  $\sigma_{FM}$  为铁磁层总电导率,  $\beta_0$  为铁磁层磁化率. 势垒区外,电势满足下列自旋扩散方程:

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

势垒区中,存在很大的电场而且电子浓度变化较快,满足下列自旋相关连续性方程<sup>[20, 21]</sup>:

$$\frac{\partial j_{\uparrow}}{\partial x} = -\frac{\partial j_{\downarrow}}{\partial x} = \frac{e(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})}{\tau_s}, \quad (2)$$

其中  $\tau_s$  为自旋弛豫时间. 由方程(1), (2)可以得到势垒区中的自旋电流表达式为

$$j_{\uparrow} - j_{\downarrow} = \frac{\bar{\mu} n_i k_B T}{2} \exp\left(\frac{e\phi}{k_B T}\right) \frac{\partial \Omega}{\partial x}. \quad (3)$$

这里

$$\Omega = \exp\left(\frac{\mu_{\uparrow}}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{\mu_{\downarrow}}{k_B T}\right),$$

电势分布可由泊松方程得出,

$$\phi(x) = \phi(0) + \frac{eN_d}{\varepsilon} wx - \frac{1}{2} \frac{eN_d}{\varepsilon} wx^2,$$

其中  $N_d$  为掺杂浓度,  $\varepsilon$  为介电常数. 由方程(2)和(3)可得

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2} + (-ax + b) \frac{\partial \Omega}{\partial x} - \frac{\Omega}{\lambda_p^2} = 0, \quad (4)$$

其中  $\lambda_p$  为有机半导体中的自旋扩散长度,  $a$  和  $b$  为常数,

$$a = b/w = \frac{eN_d}{\varepsilon(k_B T/e)}, \quad (5)$$

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{eN_d}(V_{bi} + V_R)}.$$

对方程(4),可设

$$\Omega = (-ax + b)g(z),$$

其中  $z = (-ax + b)^2/(2a)$ , 则方程(4)转化为合流超几何方程形式,

$$zg''(z) + [\gamma' - z]g'(z) - \alpha'g(z) = 0,$$

其中  $\gamma' = \frac{3}{2}$ ,  $\alpha' = \frac{1}{2} + \frac{1}{2a\lambda_p^2}$ . 合流超几何方程具

有以下形式的解:

$$g(z) = \gamma'_1 M(\alpha', \gamma', z) + \gamma'_2 U(\alpha', \gamma', z),$$

其中  $\gamma'_1$  和  $\gamma'_2$  为系数, 可以通过边界条件得到. 通过界面处的电流可以写为

$$j = - \sum \Delta\mu_s / (eR_s) - \mu_{bp} / (2eR_{bp}), \quad (6)$$

其中  $R_s$  为自旋极化载流子的界面电阻,  $R_{bp}$  为相应双极化子部分界面电阻. 定义有机半导体中的电流极化率为

$$\alpha(x) = (j_{p\uparrow} - j_{p\downarrow}) / (j_{p\uparrow} + j_{p\downarrow} + j_{bp}),$$

铁磁层中电流极化率为

$$\alpha(x) = (j_{FM\uparrow} - j_{FM\downarrow}) / (j_{FM\uparrow} + j_{FM\downarrow}).$$

通过解方程(3), (4)和(6), 可得到  $x=0$  和  $x=w$  处的电流自旋极化率表达式

$$\alpha(0) = \frac{\left( \frac{\lambda_{FM}\beta_0}{\sigma_{FM}(1-\beta_0^2)} - \frac{R_{\uparrow} - R_{\downarrow}}{4} \right) h}{\exp\left(\frac{eV_{bi}}{k_B T}\right) + \left( \frac{\lambda_{FM}\beta_0}{\sigma_{FM}(1-\beta_0^2)} + \frac{R_{\uparrow} + R_{\downarrow}}{4} \right) h}, \quad (7)$$

$$\alpha(w) = \frac{\gamma\sigma_p / \sqrt{2\pi a} \bar{\mu} n_i \exp\left(-\frac{eV_{bi}}{k_B T}\right)}{b^2 \Gamma(\alpha') \lambda_p} \times \frac{\left( \frac{1}{w} + b \frac{1}{M} \frac{dM}{dz} \Big|_{x=0} \right) \left\{ \frac{-\lambda_{FM} \alpha(0) - \beta_0}{\sigma_{FM}(1-\beta_0^2)} - \frac{1}{4} [R_{\uparrow} - R_{\downarrow} + \alpha(0)(R_{\uparrow} + R_{\downarrow})] \right\}}{\frac{U}{M} \frac{dM}{dz} \Big|_{x=0} - \frac{dU}{dz} \Big|_{x=0}}, \quad (8)$$

其中

$$h = \frac{1}{w} + b \frac{1}{M} \frac{dM}{dz} \Big|_{x=0} - \frac{\frac{1}{w} \frac{b^2 \Gamma(\alpha')}{\sqrt{2\pi a}} \left( \frac{U}{M^2} \frac{dM}{dz} \Big|_{x=0} - \frac{1}{M} \frac{dU}{dz} \Big|_{x=0} \right)}{\frac{\gamma\sigma_p}{\lambda_p} \frac{\exp\left(-\frac{eV_{bi}}{k_B T}\right)}{\bar{\mu} n_i} + \Gamma(\alpha') \left[ \frac{a}{\sqrt{2\pi a} M} \Big|_{x=0} + \frac{\sqrt{2a}}{\Gamma\left(\frac{1}{2a\lambda_p^2}\right)} \right]}, \quad (9)$$

$\lambda_{FM}$  为铁磁层自旋扩散长度. 通过方程(1)和(2)可得到铁磁/有机半导体系统位置相关的电流极化率表达式

$$\alpha(x) = \beta_0 + (\alpha(0) - \beta_0) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{FM}}\right) \quad (x \leq 0),$$

$$\alpha(x) = \frac{\bar{\mu} n_i k_B T}{2j} \exp(e\phi(x)) \frac{\partial \Omega}{\partial x} \quad (0 < x < w),$$

$$\alpha(x) = \alpha(w) \exp\left(-\frac{x-w}{\lambda_p}\right) \quad (x \geq w). \quad (10)$$

### 3. 结果及讨论

首先给出系统电流自旋极化率随肖特基势垒高度的变化关系. 设定温度为  $T=300$  K, 玻尔兹曼

常数  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J · K<sup>-1</sup>, 电子电量  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C, 真空中的介电常数  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F · m<sup>-1</sup>, 有机半导体的介电常数  $\epsilon = 3.6\epsilon_0$ , 本征载流子浓度  $n_i = 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>, 加在系统上的反向偏压  $V_R = 0.05$  V, 铁磁层自旋扩散长度  $\lambda_{FM} = 100$  nm, 有机层的自旋扩散长度  $\lambda_p$  取文献[7]的实验值, 即  $\lambda_p = 200$  nm, 铁磁层的磁化率  $\beta_0 = 0.9$ , 有机半导体层的电导率  $\sigma_p = 0.1$  S · cm<sup>-1</sup>, 铁磁层电导率  $\sigma_{FM} = 1$  S · cm<sup>-1</sup>, 通过系统的电流密度  $j = 10$  A · m<sup>-2</sup>, 界面处有机半导体中的掺杂浓度  $N_d = 5 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, 有机半导体中载流子的迁移率  $\bar{\mu} = 10^{-3}$  cm<sup>2</sup> · V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 有机半导体层中极化子的比率  $\gamma = 0.9$ , 计算所得结果如图2所示. 从图2可以看出, 当界面处肖特基势垒较小时可获得比较大的界面电流自旋

极化率,随着肖特基势垒高度的增加,电流自旋极化率迅速减小,当 $V_{bi}=0.3\text{ V}$ 时,电流自旋极化率几乎为零.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肖特基势垒,因此,在有机半导体中实现大的自旋注入是比较值得期待的.在实验中,可以在铁磁层和有机半导体层之间加一层薄的绝缘层来降低肖特基势垒的高度,从而提高自旋注入效率,获得大的电流自旋极化率.在以下的计算中,为获得明显的电流自旋极化率,我们取一较小的肖特基势垒高度 $eV_{bi}=0.1\text{ eV}$ .从图2还可以看出,当界面电阻自旋相关时,电流自旋极化率在很大程度上可以获得提高,这与文献[13]的结果相似.

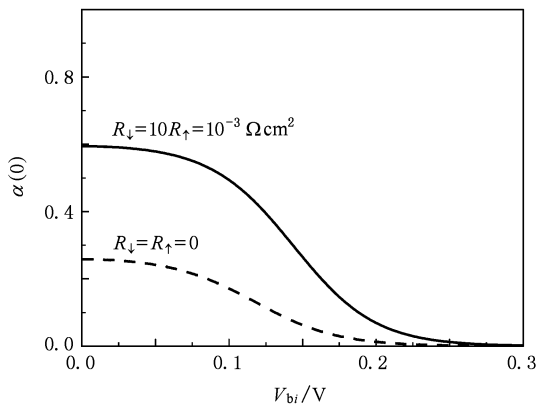


图2 界面处的电流自旋极化率随肖特基势垒高度的变化关系

载流子不同是影响有机半导体内电流自旋极化率的重要因素之一.有机半导体中载流子可以认为是带自旋的单极化子和不带自旋的双极化子两种.图3给出了界面处电流自旋极化率随有机半导体层中极化子比率的变化关系.从图3可以看出,电流自旋极化率随极化子比率的增大而增大,但其变化趋势与不存在肖特基势垒的情况<sup>[13]</sup>相比变得不明显,即肖特基势垒的存在一定程度上削弱了有机半导体中不同载流子因素对有机自旋注入的影响.从图3还可以看出,自旋相关界面电阻劈裂越大,电流自旋极化率就越大,自旋注入越明显.

在本文中,我们假设有机半导体中载流子的迁移率都相同.图4给出了界面处的电流自旋极化率随势垒区中有机体内载流子迁移率的变化关系,自旋相关界面电阻为 $R_{\downarrow} = 10R_{\uparrow} = 10^{-3}\text{ }\Omega\text{cm}^2$ .从图4可以看出,界面处的电流自旋极化率随着迁移率的增加迅速增加,最后趋于一个稳定值.所以,寻找载流子迁移率比较大的有机半导体材料对实现有效

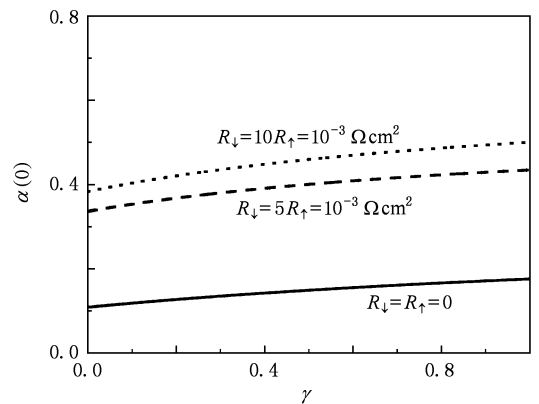


图3 界面处的电流自旋极化率随有机半导体中极化子比率的变化关系

的自旋注入是必要的.

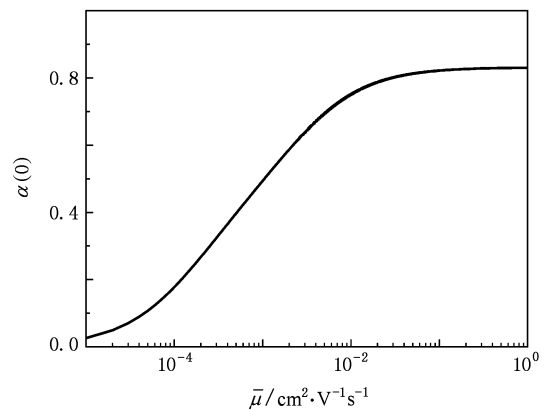


图4 界面处的电流自旋极化率随势垒区中载流子迁移率的变化关系

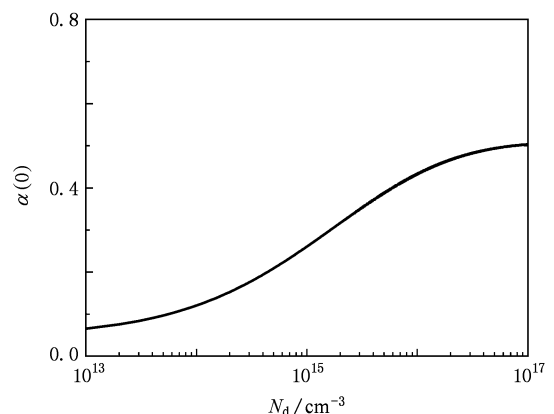


图5 界面处的电流自旋极化率随势垒区中掺杂浓度的变化关系

图5给出了界面处的电流自旋极化率随铁磁/有机半导体界面附近掺杂浓度的变化关系,自旋相关界面电阻为 $R_{\downarrow} = 10R_{\uparrow} = 10^{-3}\text{ }\Omega\text{cm}^2$ .从图5

可以看出,界面处的电流自旋极化率随着掺杂浓度的提高而增大.这一点也容易由(5)式得到.掺杂浓度的提高意味着铁磁层和有机层界面处形成的势垒宽度的减小,因此要想最大程度地提高系统的电流自旋极化率,界面处必须重掺杂.

图6给出了铁磁/有机半导体系统位置相关的电流自旋极化率分布.自旋相关界面电阻为  $R_{\downarrow} = 10R_{\uparrow} = 10^{-3} \Omega\text{cm}^2$ ,图6中的“×”表示相应的势垒

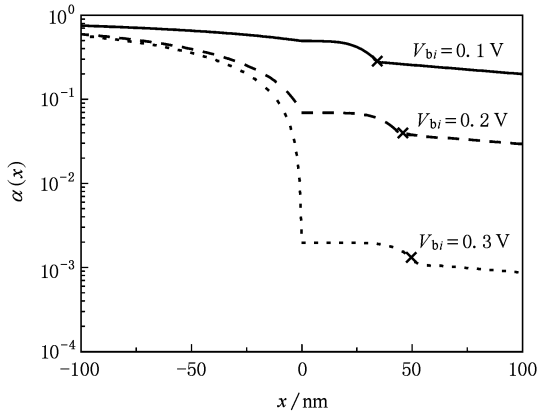


图6 铁磁/有机半导体系统电流自旋极化率位置相关曲线

宽度的位置.从图6可以看出:电流自旋极化率从铁磁层衰减进入到有机半导体层中;肖特基势垒高度越高,对应的势垒宽度就越宽,相应的界面电流自旋极化率也越小.所以,铁磁/有机半导体接触形成的势垒区对自旋注入是很不利的.为了能够实现有效的自旋注入,肖特基势垒的高度要限制在一定的范围内.

## 4. 结 论

本文研究了肖特基势垒对铁磁/有机半导体结构自旋极化性质的影响.通过计算发现,寻找载流子迁移率比较大的有机半导体材料对实现有效的自旋注入是必要的.同时我们还发现,由于铁磁/有机半导体接触而形成的肖特基势垒对自旋注入是很不利的.要想实现有效的自旋注入,肖特基势垒的高度要限制在一定的范围内,且界面附近必须重掺杂,这样可以有效地减少势垒区中势垒的宽度,增加电子隧穿势垒的概率,从而提高自旋注入效率.

- [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] Sanada H, Arata I, Ohno Y, Chen Z, Kayanuma K, Oka Y, Matsukura F, Ohno H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2788
- [4] Orundler D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 6074
- [5] Voss D 2000 *Nature* **407** 442
- [6] Naber W J M, Faez S, Gvan der Wie W 2007 *J. Phys.* **D 40** R205
- [7] Dediu V, Murgia M, Maticotta F C, Taliani C, Barbanera S 2002 *Solid State Commun.* **122** 181
- [8] Xiong Z H, Wu D, Vardeny Z V, Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [9] 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
- [10] Zhang Y Q, Liu X J, Carlegim E, Li F H, Bergenti I, Graziosi P, Dediu V, Fahlman M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 053301
- [11] Xie S J, Ahn K H, Smith D L, Bishop A R, Saxena A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 125202
- [12] Yunus M, Ruden P P, Smith D L 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 103714
- [13] Ren J F, Fu J Y, Liu D S, Mei L M, Xie S J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 074503
- [14] Ren J F, Fu J Y, Liu D S, Xie S J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 188 (in Chinese) [任俊峰、付吉永、刘德胜、解士杰 2004 物理学报 **53** 188]
- [15] Mi Y L, Zhang M, Yan H 2008 *Phys. Lett. A* **372** 6434
- [16] Wang L X, Zhang D C, Liu D S, Han S H, 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]
- [17] Wang L X, Liu D S, Zhang D C, Xie S J, Han S H, Mei L M 2005 *Chin. Phys.* **14** 186
- [18] Liu X J, Gao K, Li Y, Wei J H, Xie S J 2007 *Chin. Phys.* **16** 1
- [19] 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]
- [20] Albrecht J D, Smith D L 2002 *Phys. Rev. B* **66** 113303
- [21] Ruden P P, Smith D L 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 9
- [22] Smith D L, Ruden P P 2008 *Phys. Rev. B* **78** 125202
- [23] Chantis A N, Smith D L 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235317

# Effect of Schottky barrier on spin injection in ferromagnetic/organic semiconductor structure<sup>\*</sup>

Xiu Ming-Xia 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 22 March 2010; revised manuscript received 5 July 2010)

## Abstract

Theoretically we have studied the current spin polarization in the structure of ferromagnetic/organic semiconductor under Schottky contact and discussed its variations with potential barrier height, the special carriers in organic semiconductor layer and the its mobilities, doping concentration near the interface. The calculations show that the high mobilities of the carriers in organic semiconductors are conducive to the spin injection. We also find that a significant depletion region at Schottky contact is highly undesirable for spin injection. For an efficient spin injection, the depletion region near the interface should be heavily doped and the effective barrier height should be restricted within certain range.

**Keywords:** organic spin injection, Schottky barrier, current spin polarization

**PACC:** 7225, 7330, 7525

---

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

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