

有机自旋电子器件中的自旋界面研究进展

李婧 丁帅帅 胡文平

Research of spinterface in organic spintronic devices

Li Jing Ding Shuai-Shuai Hu Wen-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 067201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211786

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211786>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维有机拓扑绝缘体的研究进展

Research progress of two-dimensional organic topological insulators

物理学报. 2018, 67(23): 238101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181711>

基于光子晶体的有机太阳能电池研究进展

Research progress of organic solar cells based on photonic crystals

物理学报. 2021, 70(12): 128804 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201805>

自旋电子太赫兹源研究进展

Research advances in spintronic terahertz sources

物理学报. 2020, 69(20): 200703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200623>

有机分子吸附和衬底调控锗烯的电子结构

Effects of organic molecule adsorption and substrate on electronic structure of germanene

物理学报. 2021, 70(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201657>

基于超薄发光层及双极性混合间隔层的白光有机发光器件研究

White organic light emitting devices based on ultrathin emitting layer and bipolar hybrid interlayer

物理学报. 2019, 68(1): 017202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181803>

非周期微纳结构增强有机发光二极管光耦合输出的研究进展

Research progress of light out-coupling in organic light-emitting diodes with non-period micro/nanostructures

物理学报. 2018, 67(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181209>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

有机自旋电子器件中的自旋界面研究进展*

李婧¹⁾ 丁帅帅^{1)†} 胡文平^{1)2)‡}

1) (天津大学理学院, 天津市分子光电科学重点实验室, 天津 300072)

2) (天津大学福州联合学院, 福州 350207)

(2021 年 9 月 25 日收到; 2021 年 10 月 28 日收到修改稿)

自旋器件有望实现量子信息存储、传感和计算, 是下一代数据存储和通信的理想器件. 与无机自旋器件相比, 有机自旋器件不仅可以实现传统无机自旋器件的功能, 而且在同一有机自旋器件中会同时测到正负磁电阻信号, 这是因为有机分子与铁磁电极在界面会发生自旋杂化而产生独特的自旋界面. 通过控制自旋界面, 可以改变界面处分子能级展宽和偏移程度, 从而实现对磁电阻信号的可控调制. 有机自旋器件发展迅速, 但仍有一些问题亟待研究, 如对自旋界面进行识别和表征, 以及利用自旋界面对有机自旋信号进行操控等. 针对上述问题, 本文首先综述了有机自旋的基本原理, 通过对比无机有机材料能级结构的差异解释了有机自旋中自旋界面形成的原因, 对于有机自旋中磁电阻信号的增强和反转现象, 利用自旋界面模型中能级展宽和偏移进行了解释; 接着列举了自旋界面的实验识别案例, 如利用对表面敏感的表征技术对自旋界面进行识别以及设计新颖的器件结构验证自旋界面的存在等; 然后汇总了利用自旋界面调制自旋信号的相关工作, 自旋界面的调制可以通过电场调节铁电层的铁电极化、诱导铁磁电极相变、界面化学工程和磁交换相互作用等方式实现; 最后总结了有机自旋界面中仍需解决的问题, 并对有机自旋界面的识别和可控利用进行了展望.

关键词: 有机自旋, 自旋界面, 有机自旋电子学, 磁电阻

PACS: 72.25.Mk, 96.60.Hv, 73.43.Qt, 85.75.-d

DOI: 10.7498/aps.71.20211786

1 引言

人们一度认为有机物是绝缘体, 直到 1977 年 Heeger, MacDiarmid 和 Shirakawa 等^[1]发现一定程度的掺杂可使有机物展现出半导体的性质. 这一发现打开了有机半导体的新局面, 为有机电子学的迅速发展奠定了基础. 1974 年, Aviram 和 Ratner^[2]提出利用单分子制备整流器, 建立了分子结构和电学行为之间的联系. 这预示着未来电子器件中的电子组件有望被分子器件取代, 实现微型化的终端. 对于分子器件的探索一直是微型化器件领域的研

究热点, 尤其是利用分子自旋自由度的自旋电子器件, 在量子计算和存储领域有着巨大的潜力^[3-8]. 自旋电子器件可以调控器件中的自旋电子, 一种典型的自旋电子器件就是自旋阀^[9-12]. 如图 1(a) 所示, 其器件结构为一种类似三明治的结构, 即在两层铁磁 (ferromagnetic, FM) 电极之间夹入一层非磁 (non-ferromagnetic, NM) 材料^[13,14]. 通常情况下, 在外加磁场的作用下, 当两端的铁磁电极磁化方向平行时器件应呈现低电阻状态; 反之, 当两个电极磁化方向反平行时, 器件应呈现高电阻状态 (图 1(b)), 但在有机自旋阀器件中会出现反常的情况, 在这里先借用典型自旋阀器件中电阻的变化对

* 国家自然科学基金 (批准号: 52003190, 21875158, 91833306, 51633006, 51733004) 和国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0204503) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dingshuaishuai@tju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: huwp@tju.edu.cn

其进行简单介绍, 有机自旋阀器件中出现的反常现象在后文详细展开. 当两个电极之间的非磁材料为有机半导体 (organic semiconductor, OSC) 时, 这种器件便称为有机自旋阀 (organic spin valve, OSV), 相关研究领域也被称为有机自旋电子学或分子自旋电子学. 2004 年 Shi 课题组 [15] 首次在垂直有机自旋阀器件 ($\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$)LSMO/Tris (8-hydroxyquinolino) aluminum molecule (Alq_3 , 130 nm)/Co 中观察到了磁电阻 (magnetoresistance, MR) 现象, 在大约 11 K 下测得了高达 40% 负磁电阻. 得益于有机材料的独特优势及特殊的界面效应, 有机自旋阀近年来受到了广泛关注.

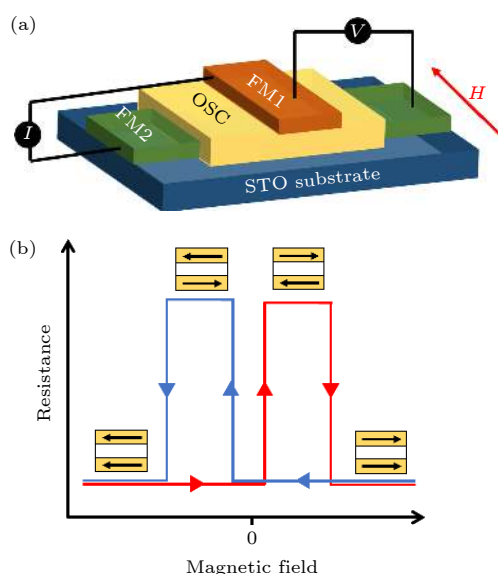


图 1 (a) 有机自旋阀器件示意图; (b) 有机自旋阀器件中随着施加磁场变化的理想磁电阻曲线

Fig. 1. (a) Schematic of organic spin valve device; (b) ideal MR curve when sweeping the applied magnetic field on organic spin valve devices.

在自旋阀中测得磁阻信号的重要条件之一就是需要材料在两铁磁电极之间维持良好的自旋传输, 因而具有长自旋载流子寿命的材料在自旋阀器件中颇有优势, 这一特性为保持和操控自旋信号提供了有利条件. 相比于无机材料, 有机材料具柔性、可大面积制备、成本低、光电特性丰富 [16] 等优点, 有希望用于制备大面积阵列化柔性电子器件 [8,17–21]. 更为重要的是, 有机材料受到的自旋散射作用相对较弱, 并且具有长的自旋载流子寿命 [22]. 有机材料受到自旋-轨道耦合作用 [23] 及超精细相互作用较弱, 相比无机材料具有更长的自旋寿命 [24,25]. 具体来讲, 自旋-轨道耦合的强度与原子序

数的 4 次方 (Z^4) 成正比, 而通常组成有机物的原子如碳、氢等的相对质量更小, 因而受到的自旋-轨道耦合影响较弱; 不仅如此, 因为 C^{12} 核自旋量子数为零, 自旋载流子受到的超精细相互作用的影响也较小 [26]. 从能级结构上看, 无机材料中电子在能带中离域, 而有机材料会分裂为不同的能级. 相对而言, 在有机材料中电荷自旋载流子寿命更长, 可以保持至微秒, 远大于无机半导体的寿命 (皮秒-纳秒量级), 但有机材料较低的迁移率限制了载流子的自旋扩散长度, 约为纳米级 [5,14,27]. 尽管如此, 有机材料具有在分子结构上十分多变的独特优势, 可以通过分子工程来改变有机物的结构, 以实现广泛的功能和特性, 如分子自旋光伏器件 (molecular spin photovoltaic, MSP) 和自旋极化有机发光二极管 (spin-polarized organic light-emitting diode, spin-OLED) 等 [16,28]. 总的来说有机材料具有优异性质, 有望通过优化自旋载流子传输、分子结构修饰来实现多功能有机自旋阀器件 [4,29–31].

有机自旋阀器件的相关研究在飞速发展, 在提升铁磁电极到有机半导体界面的自旋注入效率、增加应用和功能、开发室温条件下的有机自旋阀器件及对界面效应的研究涌现出了很多优秀的研究工作 [32–39]. 其中在提升自旋注入效率方面, Prezioso 等 [34,38] 提出 MR 信号弱的部分原因是注入效率过低, 当使用 AlO_x 代替 Al_2O_3 后在 100 K 条件下 MR 值增大至 22%. 在 Hueso 课题组 [10] 的报道中, 在电极和有机材料浴铜灵 (bathocuproine, BCP) 之间插入各种厚度的 AlO_x 以研究传输机理. 相对厚度较薄的 AlO_x 层允许自旋电子向有机层有效注入, 器件的磁电阻对温度有强的依赖性, 证明在有机层中发生了电荷传输; 而厚 AlO_x 层阻碍了自旋电子从底电极向有机层的注入, AlO_x 层在器件中形成了无机隧穿层, 器件的电阻值非常高, 并且对温度依赖性较弱, 这种情况下只能在薄 BCP 层测得隧穿传输的 MR 信号. Zhang 课题组 [40] 发现将聚合物半导体与惰性半导体共混会显著影响载流子传输和自旋扩散行为, 使得自旋传输长度显著增大. 在探索分子自旋阀功能方面, Hueso 课题组 [33] 将具有光响应性质的材料 F_{16}CuPc (fluorinated copper phthalocyanine, F_{16}CuPc) 引入自旋阀中, 在室温和光激发下器件可以呈现出 4 种不同的电阻态, 成功构筑了一种光响应分子自旋阀器件. 在实现室温自旋器件的研究中, 通常情况下自旋阀的

磁电阻会随着温度的升高而减小, 在室温条件下磁电阻信号迅速减弱. 如向有机自旋阀器件的铁磁电极/有机物界面加入氧化物势垒, 可以更好地保持器件磁电阻. Dediu 等^[13,41]报道了 LSMO/Alq₃/Al₂O₃/Co 自旋器件, 在室温下实现了 0.15% 的磁电阻, 氧化物的插入一定程度上也避免了器件短路. 在有机电子器件中对极性层进行修饰可以降低阳极功函改变注入势垒, 增强在有机半导体中的电子或空穴注入^[42,43]. 在众多优化有机自旋阀器件性能的探索中, 越来越多的研究指出界面起到了关键作用, 因而关注有机自旋阀器件中界面问题变得十分迫切.

在有机自旋阀中, 有机分子会与电极发生自旋杂化, 形成独特的自旋界面^[44–46], 在测试中会出现非常特殊的实验现象: 相同材料和结构组成的器件, 其磁电阻变化并不稳定, 有时呈现正磁电阻, 有时呈现负磁电阻^[14,44,46–48]. 2010 年, Barraud 等^[44]构筑了 LSMO/Alq₃/Co 磁性隧道结 (magnetic tunnel junction, MTJ), 磁电阻率超过了 300% 并表现出了负磁响应. 针对这一特殊的实验现象, 他们认为这是由于铁磁电极和有机分子在界面处发生了轨道杂化, 出现了一个新界面即自旋界面, 并提出了相关模型来描述自旋依赖的金属电极和有机分子之间的杂化. 在自旋界面处, 杂化会使得有机分子的态密度 (density of states, DOS) 发生展宽和偏移, 也就意味着界面起到了自旋过滤作用, 从而显著影响有机自旋器件中的自旋信号. 后续针对自旋界面的研究涌现了更多的研究工作, 如 Hueso 课题组^[49]在有机层上方或者下方引入 LiF 实现了磁电阻的正负响应. Zhang 课题组^[23]最近的研究发现在 Co/H₂Pc/Co 器件结构中, 对 MR 响应产生的影响主要是 Co/H₂Pc 界面发生杂化, 显著降低了 Co 电极的磁化强度. Mi 课题组^[50]通过第一性原理计算了 LSMO/T₄/LSMO 和 Co/T₄/LSMO 自旋阀器件的自旋依赖传输特性, 表明具有大空间自旋极化的自旋界面可以帮助实现大的隧穿磁电阻 (tunnelling magnetoresistance, TMR) 信号. Lu 课题组^[51]构筑了基于 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/poly(vinylidene fluoride)(PVDF)/Co 磁性隧道结, 研究发现通过电学切换 PVDF 势垒的铁电极化程度可以改变隧穿磁电阻信号, 实现对自旋界面的操控. 可以预见, 未来对分子自旋态进行的研究会更为深入, 如果能够通过改变自旋界面或操控电极对有机

自旋阀中的自旋电子进行调控, 那么就有望实现量子信息存储、计算并发展下一代数据存储和通信设备.

本综述首先简要介绍了有机自旋阀的工作原理及性能参数; 对比了无机和有机材料的能级结构差别并解释了有机自旋阀中独特的自旋界面效应, 详细介绍了自旋界面模型, 并分析了自旋界面处不同程度的能级展宽和偏移对输出磁电阻信号的影响; 然后介绍了自旋界面的直接表征识别和在器件中存在的证明; 最后详细介绍了近年来利用有机自旋阀器件中自旋界面进行调控和应用的工作及最新研究进展.

2 有机自旋阀与自旋界面

有机自旋阀中出现反常的负磁电阻的现象, 与有机自旋阀中独特的有机/铁磁电极界面分不开. 首先介绍了有机自旋阀的基本原理, 包括磁性隧道结及巨磁阻器件 (giant magnetoresistance, GMR) 的工作原理, 还比较了有机和无机物能级结构的区别, 并解释了铁磁电极与有机物界面发生杂化后磁电阻信号反转的原因, 引入了有机自旋界面模型, 讨论了模型中能级展宽和偏移程度不同而对应得到不同自旋信号的原因.

2.1 有机自旋阀中的基本概念及工作原理

2.1.1 铁磁电极的自旋极化

根据过渡金属铁磁体费米能级处态密度的不同, 电子可以分为自旋向上、自旋向下两个方向. 比如过渡金属 Fe, Co 和 Ni 的 d 带很接近费米能级且能带宽度比离域的 s 带更小, 所以在费米能级处 d 带态密度占主导地位. 离域的 s 带轨道传输电子, d 轨道使得电子呈现铁磁性. 但事实上在费米能级附近 s-d 轨道会发生耦合, 从而 s 电子也可以进行自旋极化传输. 基于过渡金属铁磁体 d 带分裂出的自旋向上和自旋向下的电子不会发生自旋翻转散射的假设, 可以对电极自旋极化程度进行计算, Mott 提出在铁磁体中总的自旋极化程度取决于自旋多子与自旋少子的差, 铁磁电极的净自旋极化值 P 定义为

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}, \quad (1)$$

其中 $N_{\uparrow}$ 和 $N_{\downarrow}$ 分别代表自旋向上和自旋向下电子在费米能级处的态密度.

一般来说对于典型的 3d 铁磁过渡金属其自旋极化值分别为 35% (Co), 40% (Fe) 和 23% (Ni), 此外理论上半金属铁磁电极 LSMO 在居里温度以下可以实现 100% 的自旋极化^[5].

2.1.2 有机自旋阀的工作原理

有机自旋阀器件的测试过程通常为: 先在两端的铁磁电极上施加一个大的正向磁场, 驱使铁磁电极具有相同的磁化方向, 此时体系呈现一个低电阻状态; 随后, 当继续施加磁场到磁场强度小于零后, 具有较小矫顽力的电极将先行扭转磁化方向, 两个电极磁化方向反平行, 此时器件呈现高电阻状态; 当磁场强度继续减小后器件又会呈现低电阻状态; 接下来同样的过程在磁场由正向负扫描方向上重复进行. 在铁磁电极相对磁化方向平行和反平行时器件电阻的相对变化称之为磁电阻^[5,30]:

$$MR = (R_{AP} - R_P)/R_P, \quad (2)$$

式中, R_{AP} 和 R_P 分别代表器件中两铁磁电极处于磁化方向反平行和平行状态的电阻.

2.1.3 磁性隧道结和巨磁阻器件

根据非磁层的不同, 可以分别定义为磁性隧道结和巨磁阻器件.

磁性隧道结: 当两个电极之间为一个薄绝缘层时, 这样的器件称之为磁性隧道结^[50]. 在该类器件中, 自旋电流并不在非磁层传输, 而是在两个电极之间直接隧穿通过绝缘层. Jullière 定义的隧穿磁电阻的计算公式为^[52,53]

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_L P_R}{1 - P_L P_R}, \quad (3)$$

其中 $P_{L(R)} = \frac{N_{L(R)}^\uparrow - N_{L(R)}^\downarrow}{N_{L(R)}^\uparrow + N_{L(R)}^\downarrow}$ 是左 (L) 和右 (R) 电极的自旋极化率.

隧穿磁电阻效应主要取决于两个电极之间的自旋极化, 在这种器件中, 自旋极化率一般只依赖于铁磁金属. 自旋电子传输机理如图 2 所示, 图 2(a) 和图 2(b) 分别为铁磁电极/绝缘层/铁磁电极器件的平行和反平行磁化状态. 图 2(c) 和图 2(d) 分别是电极在平行和反平行状态下的能带结构, 虚线是电子隧穿路径. 当两个铁磁层的自旋电子的子能带平行时, 自旋电子隧穿概率更高, 器件体现出更小的磁阻; 反之, 当电极反平行时, 自旋电子隧穿概率降低, 器件的磁阻更大. 根据 Mott 二流体模型,

器件总电阻可以描述为一个简单的电阻网络模型. 如图 2(e) 和图 2(f) 所示, 在假设自旋向上和自旋向下的电子具有独立传输路径的前提下, 两个铁磁层磁化方向平行时器件呈现较低电阻值, 反平行时器件总电阻值较高^[54,55].

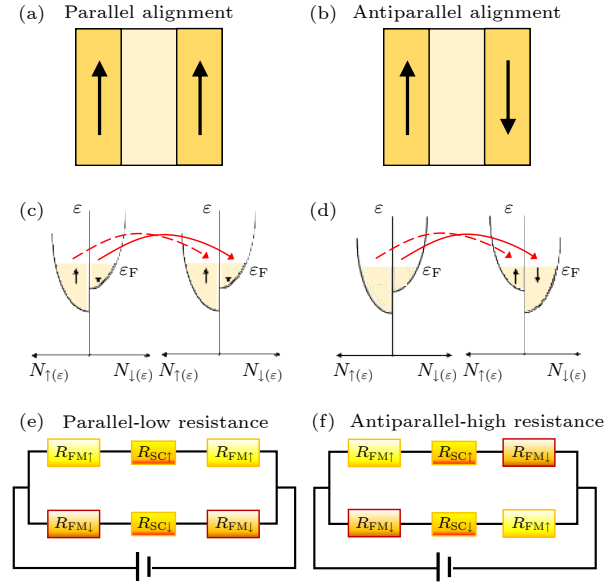


图 2 (a) 和 (b) 磁性隧道结中铁磁电极在平行和反平行磁化状态的结构示意图; (c) 和 (d) 在平行和反平行磁化状态下铁磁层的能带结构; (e) 和 (f) 在磁化方向平行和反平行状态下的双电阻网络模型^[54]

Fig. 2. (a) and (b) Schematics shows different states of ferromagnetic electrode with parallel and antiparallel magnetization in MTJ; (c) and (d) band structure of ferromagnetic layer for parallel and antiparallel magnetization; (e) and (f) two-resistor network model for magnetization of parallel and antiparallel alignment^[54].

巨磁阻器件: 当两个电极之间是非磁导体或半导体, 并且中间层厚度足够厚以至于电子不能通过隧穿传导到另一个电极时, 对应的器件称为自旋阀器件, 测得的信号称为巨磁阻. 自旋电子从一个铁磁电极经由非磁导体或半导体层向另一个铁磁电极传输的过程中, 经过自旋相关散射使得自旋极化率降低, 自旋极化以指数形式衰减, 并且衰减速度与自旋扩散长度相关. 巨磁阻可描述为^[15,54]

$$GMR = \frac{\Delta R}{R_P} = \frac{2P_1 P_2 \exp(-d/\lambda_s)}{1 - P_1 P_2 \exp(-d/\lambda_s)}, \quad (4)$$

其中 λ_s 为自旋扩散长度, d 代表中间层的厚度.

虽然在巨磁阻中引入了很多其他参数, 在假设非磁层中自旋向上和自旋向下的电子独立传输的前提下, 仍可以将其简单描述为一个电阻网络模型.

2.2 自旋界面模型

2.2.1 有机分子的特性

如图 3 所示, 有机材料与无机材料有着完全不同的能级结构, 无机材料具有价带和导带, 电子在其中离域, 而有机材料能级分立, 具有最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)[56]. 有机分子间通过范德瓦耳斯力相互吸引, 根据分子排布的不同可以形成非晶、多晶或单晶. 因为范德瓦耳斯力比共价键和离子键的作用力更弱, 因而有机材料会表现出比无机材料更为柔软的性质[57]. 但有机分子间的轨道重叠通常较小, 阻碍了电子的离域, 因而有机材料导电性较差. 根据轨道的重叠程度不同, 在有机材料中通常有带状传输和跳跃传输两种传输模式[58,59]. 当 π 轨道具有较大重叠时, 电子在能级中离域, 形成准连续态, 此时电子可以通过带状传输, 如 TTF-TCNQ 是带状传输模式[60]. 当重叠程度较弱时, 电子会从一个分子的局域态跳跃到另一个分子上, 即跳跃传输, 这也是大部分有机分子的电荷运输方式, 如 Alq_3 在局域态之间的电子跳跃也可以描述为声子辅助隧穿[57,61].

当有机物靠近电极时, 分子能级会相应发生变化. 以有机物的 LUMO 能级为例, 当有机分子为孤立分子时, LUMO 能级寿命是无限的, 且能级能量是确定的, 与金属电极接触后, 分子能级与金属发生杂化和耦合, 造成能级展宽和偏移. 因为分子能级寿命有限, 并且电荷有一定概率会逃离金属, 这就导致能量 E 不确定, 而引发有限能级展宽 $\Gamma \approx \hbar/\tau$, 其中 Γ 为分子能级展宽值, τ 为分子能级的寿命, $\hbar$ 代表约化普朗克常数. 根据一级近似, 能级展宽宽度与金属的态密度有关. 由于有机分子和

电极之间相互作用和杂化程度不同, 能级展宽的范围从毫电子伏特到电子伏特不等[62]. 此外, 由于与金属的相互作用, 分子能级的能量会从单个分子起始位置 ε_0 偏移至 ε_{eff} . 这一偏移取决于金属的态密度, 也受到界面偶极或镜像力的影响[63].

2.2.2 自旋界面

考虑到有机分子在靠近铁磁电极分子能级会发生偏移和展宽, Barraud 等[44]首次定义了有效电极, 并给出了相应的公式和推导. 这一有效电极应包含铁磁金属和第一层分子层, 界面处有机分子的能级、过渡金属的 3d 能带结构、s 和 d 带以及各向异性等因素都需要考虑在内[46]. 如图 4 所示, 对于铁磁电极来说, 自旋向上和自旋向下的态密度不同 ($D_{\text{FM}}^{\uparrow}(E) \neq D_{\text{FM}}^{\downarrow}(E)$). 因而自旋向上和自旋向下的分子能级将会退简并为两种能量 ($\varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow} \neq \varepsilon_{\text{eff}}^{\downarrow}$), 对应两种不同的展宽宽度 ($\Gamma^{\uparrow} \neq \Gamma^{\downarrow}$). 铁磁金属和分子的耦合会对能级展宽和偏移进行加权, 自旋展宽的加权态密度可以表示为

$$\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}(E) = 2\pi \sum_{i^{\uparrow(\downarrow)}} |V_{i^{\uparrow(\downarrow)}}|^2 \delta(E_i - E), \quad (5)$$

其中 $V_{i^{\uparrow(\downarrow)}}$ 是离散分子态和金属电极的自旋依赖态 $i^{\uparrow(\downarrow)}$ 之间的耦合, $\sum_{i^{\uparrow(\downarrow)}} \delta(E_i - E)$ 是所有态的总和, 并且可以将 $V_{i^{\uparrow(\downarrow)}}$ 看作恒定值 $V_{i^{\uparrow(\downarrow)}} \approx V$, 其展宽程度与铁磁电极的态密度 $\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}(E) \propto D_{\text{FM}}^{\uparrow(\downarrow)}(E)$ 直接相关. 铁磁金属和分子杂化诱导了分子轨道的自旋极化, 发生自旋依赖的展宽和偏移, 展宽和偏移程度取决于铁磁金属和分子之间耦合的特性.

因为金属电极和有机分子之间的相互作用, 需要引入自旋界面来重新定义有效电极, 也就是说新的有效电极由铁磁电极和自旋杂化分子层共同构成. 分子能级的展宽和偏移可以用态密度的洛伦兹分布来描述, 新有效电极的态密度 ($D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)}$) 与自旋

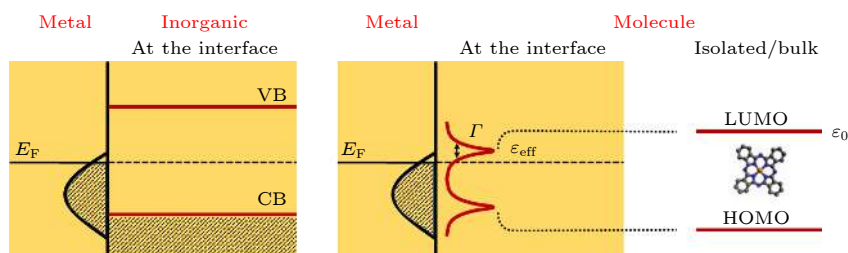


图 3 无机材料和有机材料分子的能级结构示意图, 以及无机和有机材料在接近铁磁电极后能级发生不同变化的示意图[46]

Fig. 3. Schematic diagram of the band structure of inorganic materials and organic materials, and the schematic diagram of the energy difference between inorganic and organic molecule closed to a ferromagnetic electrode[46].

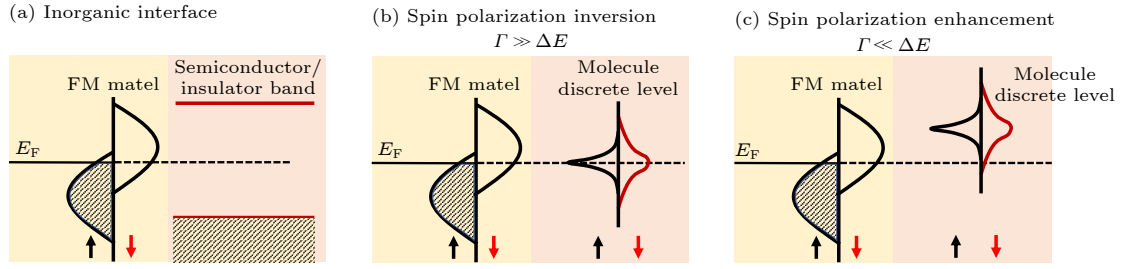


图4 自旋界面的示意图 (a) 无机物和铁磁电极接触界面的导带和价带示意图; (b) 自旋界面处当 $\Gamma \gg \Delta E$ 时会诱导自旋极化的反转; (c) $\Gamma \ll \Delta E$ 时会造成自旋极化增强^[46]

Fig. 4. Schematics of spinterface^[46]: (a) Schematics of conduction and valence band structure at inorganic/FM interface; (b) inverted spin-polarization case of $\Gamma \gg \Delta E$ at the spinterface; (c) enhanced spin-polarization case of $\Gamma \ll \Delta E$ at the interface^[46].

依赖展宽 $\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}$ 和偏移程度 $\varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)}$ 相关:

$$D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)}(E) = \frac{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}/2\pi}{(E - \varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)})^2 + (\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}/2)^2}, \quad (6)$$

其中 $\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}$ 和 $\varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)}$ 是每一个自旋界面的参数, 可以通过计算或者从输运测试中提取. 自旋极化的计算与铁磁电极相似, 不同的是铁磁金属的自旋依赖态密度由有效电极的态密度计算所得, 此时将界面处的自旋极化定义为

$$P_{\text{int}} = \frac{D_{\text{int}}^{\uparrow} - D_{\text{int}}^{\downarrow}}{D_{\text{int}}^{\uparrow} + D_{\text{int}}^{\downarrow}}. \quad (7)$$

分子能级的展宽和偏移程度会显著影响输出的磁电阻信号, 需要分两种情况考虑, 即分子能级的展宽远大于偏移 ($D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)}: \Gamma \gg \Delta E$) 和分子能级的偏移远大于展宽 ($D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)}: \Gamma \ll \Delta E$), 其中 $\Delta E = E_{\text{F}} - \varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)}$.

当 $\Gamma \gg \Delta E$ 时, 如图 4(b) 所示, 对应于较大的能级展宽 Γ , 即在界面处产生了强烈的耦合; 亦或 Γ 很弱, 但由于镜像力或偶极效应使得 $\varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)}$ 趋近于 E_{F} , 则 ΔE 趋近于 0. 此时对应的自旋界面的态密度应改写为 $D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)} \approx \frac{1}{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}}$, 那么 $D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)} \propto \frac{1}{D_{\text{FM}}^{\uparrow(\downarrow)}}$. 由 (7) 式可知, 这将会导致有效的自旋界面态密度与原始的铁磁电极成比例的反转:

$$P_{\text{int}} = -\frac{\Gamma^{\uparrow} - \Gamma^{\downarrow}}{\Gamma^{\uparrow} + \Gamma^{\downarrow}} \approx -\frac{D_{\text{FM}}^{\uparrow} - D_{\text{FM}}^{\downarrow}}{D_{\text{FM}}^{\uparrow} + D_{\text{FM}}^{\downarrow}} = -P_{\text{FM}}. \quad (8)$$

当 $\Gamma \ll \Delta E$ 时, 对应于分子能级只发生轻微偏移, 展宽值 Γ 相比于 ΔE 小到可以忽略. 这种情况可认为是在分子和金属之间产生了弱耦合, 其中展宽值相比于能量偏移值 $\Delta E = E_{\text{F}} - \varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)}$ 来说很小.

此时 $D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)} \approx \frac{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}}{(\Delta E^{\uparrow(\downarrow)})^2}$, $D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)} \propto \frac{D_{\text{FM}}^{\uparrow(\downarrow)}}{(\Delta E^{\uparrow(\downarrow)})^2}$, 有效

自旋界面态密度会维持与原始电极相同的自旋极化方向, 并且态密度大小与 $(\Delta E^{\uparrow(\downarrow)})^2$ 相关. 向 (7) 式中代入近似的 $D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)}$, 可以得到

$$P_{\text{int}} = \frac{\Gamma^{\uparrow}/\Delta E^{\uparrow 2} - \Gamma^{\downarrow}/\Delta E^{\downarrow 2}}{\Gamma^{\uparrow}/\Delta E^{\uparrow 2} + \Gamma^{\downarrow}/\Delta E^{\downarrow 2}} > P_{\text{FM}}. \quad (9)$$

因而相比于原始铁磁电极, 自旋依赖的偏移 $\varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)}$ 起自旋过滤作用, 使得自旋极化增强. 如图 4(c) 所示, 当展宽更小且距金属费米能级更远, 或者展宽更大且距金属费米能级更近时, 可以获得自旋增强效应. 总之通过建立一个简单的模型证明了可以利用界面处的自旋依赖杂化态调制自旋信号.

3 自旋界面的实验研究

铁磁电极和有机分子的界面在自旋器件中至关重要, 研究自旋界面处电子结构和磁学性质对优化自旋极化率和自旋注入势垒有着重要意义. 自旋界面处发生的变化可以通过自旋界面模型来进行理论预测, 也可以从实验上直接观察, 利用对表面敏感的特征可以对界面分子的电导等进行直接表征, 而在器件中可以更有力地证明自旋界面的存在和作用, 如通过改变铁磁电极和分子界面来影响磁电阻信号.

有很多实验手段可以用于表征自旋界面, 比如自旋极化扫描隧道显微镜/光谱 (spinpolarized-scanning tunneling microscopy/spectroscopy, SP-STM/STS)、X 射线磁圆二色谱 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) 和 X 射线近边吸收精细结构 (near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) 等. 因为酞菁小分子、富勒烯和 Alq_3 等结构较为简单, 所以常被用以研究自旋界面. 如

图 5(a) 所示, 在实验中可以直接观察到自旋极化反转, 他们通过 SP-STM 技术探测了吸附在 Fe 表面的 H_2Pc 分子: H_2Pc 分子是非磁性的, 但当它吸附在 Fe 表面就可以在分子上观察到自旋极化, 且自旋极化的方向与 Fe 电极相反^[64]. 如图 5(b) 所示, 通过 SP-STM 可以直接测量到沉积在 Cr 表面的 C_{60} 分子的自旋依赖的能量偏移, 从光谱计算提取的 TMR 值高达 100%. 在该体系中出现如此大的磁电阻可归因于自旋依赖的展宽和分子轨道的偏移导致自旋极化增强^[65].

如图 5(c)—(h) 所示, Fahlman 课题组^[66] 使用 X 射线光电电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、紫外光电子能谱 (ultraviolet photoelectron spectrometer, UPS)、NEXAFS 和 XMCD 对 Co/TNAP (11, 11, 12, 12-tetracyanonaphtho-2, 6-quinodimethane, TNAP) 界面及 Co/TNAP/OSCs 进行了研究. 通过 UPS 谱 (图 5(c)—(e)) 证明了 TNAP 层有效降低了空穴注入势垒, 并在器件中发现空穴注入增强, 这为通过改变 TNAP 界面层

厚度来改变势垒提供了可能性. 通过比较 UPS 峰的变化证明了在 Co 和 TNAP 之间存在杂化界面态 (hybridized interface states, HIS). XMCD (图 5(f)) 可以定量地描述 TNAP 吸附对表面 Co 原子磁矩的影响. 不仅如此, 他们使用 NEXAFS 表征 (图 5(g)) 得到了与 UPS 测试一致的结论, 在 TNAP/Co 界面通过 N 原子产生了强相互作用, 并且 TNAP 和 Co 之间发生了电荷转移, 前线轨道发生了弱杂化^[66].

在器件中也有非常多的例子表明自旋界面对磁电阻信号存在影响, 比如有在 Co/CoPc/Co 磁性隧道结器件中测得磁电阻信号的反转: 当在磁性隧道结中使用两个对称的 Co 电极时, 根据 Jullière 模型本应为正 MR 值, 但在器件中却可以看到负 TMR 信号输出, 说明只在一个界面处发生了自旋反转. 因此即使是在使用同样电极的器件中, Co/CoPc 和 CoPc/Co 的自旋界面也是完全不同的^[57,64,67]. 还有研究记录了在 LSMO/ Alq_3 /Co 磁性隧道结器件中观察到了高达 300% 的 TMR

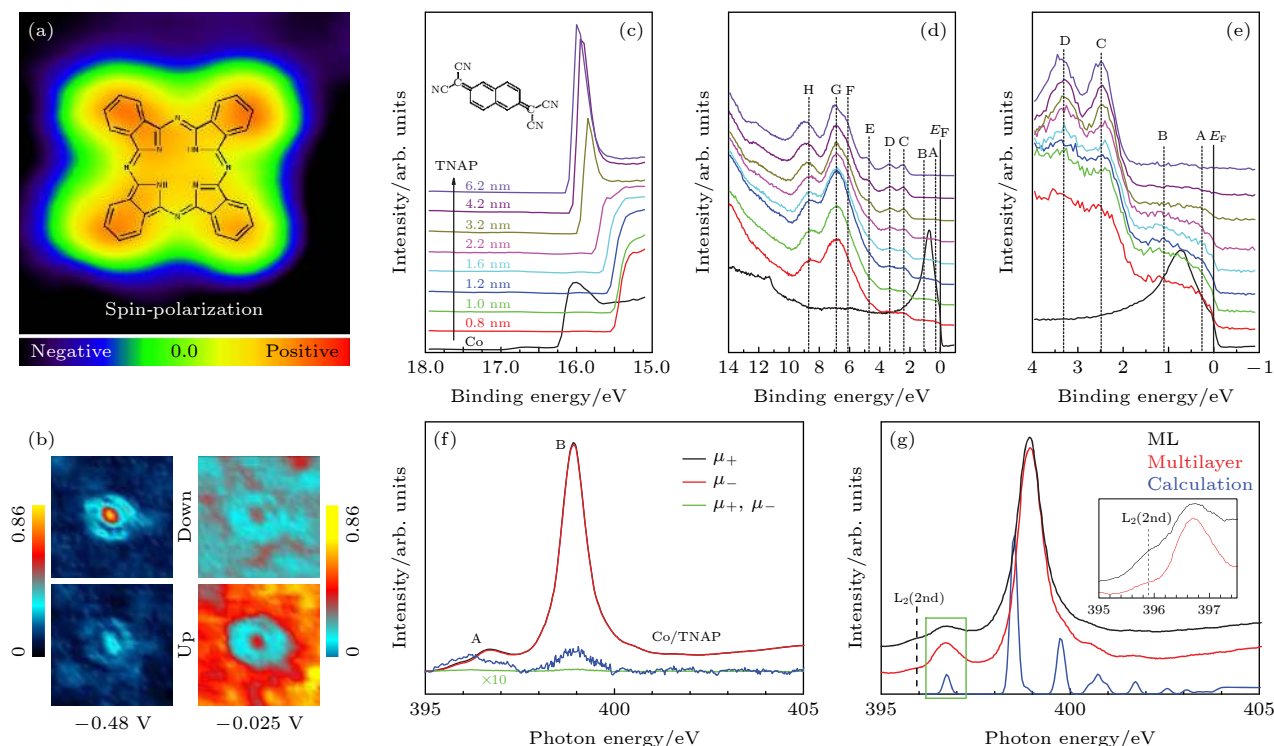


图 5 (a) H_2Pc 吸附在 Fe 上的 SP-STM 图^[64]; (b) 两个吸附在 Cr (001) 表面的 C_{60} 分子上的电导图^[65]; 吸附于 Co 基底上不同厚度 TNAP 的 UPS 图, 其中 (c)—(e) 分别对应 (c) 二次电子截止边、(d) 价带边、(e) 价带的细节谱图; (f) 在 Co 上 TNAP 吸附前后 Co 的 L 边 XMCD 图; (g) 单层和多层 TNAP 在 Co 上 N 元素的 K 边 NEXAFS 图^[66]

Fig. 5. (a) SP-STM image of H_2Pc adsorbed on Fe^[64]. (b) conductance maps measured over two C_{60} molecules adsorbed on Cr (001) surface^[65]. UPS spectra of TNAP with different thickness deposited on Co substrate: (c) Secondary electron cutoff; (d) valence band; (e) detail spectral features of valence band. (f) Co L -edge XMCD results before and after adsorption of TNAP on Co; (g) NEXAFS N K -edge spectra of monolayer and multilayer TNAP on Co^[66].

值. 如果用 Jullière 模型进行预测, 以 LSMO 电极 100% 的自旋极化计算, 在 Alq_3/Co 界面最大自旋极化值约为 60%; 由此推断因为 Alq_3/Co 电极自旋界面的存在, 使得磁电阻信号实现了 300% 的增强^[44]. 文献 [68] 报道了在一端使用非磁电极的 Co (8 nm)/ZMP (40 nm)/Cu(12 nm) 结构中, 自旋依赖的分子轨道发生移动, 自旋界面起自旋过滤作用.

关于自旋界面的影响研究中, 本课题组构筑了结构为 LSMO/P3HT/ AlO_x /Co 的垂直自旋阀器件, 并在同一批器件中观察到了正负磁电阻. 通过分析证明这种磁电阻反转是由 Co 电极和第一个 P3HT 分子层之间的 Co 渗透诱导的自旋相关杂化界面态引起. 如图 6(a) 所示, 即使使用同样的加工工艺, 器件界面处由于 Co 渗透形成的界面态是不可控的. 当引入一个完好的 AlO_x 阻挡层时, 其可以避免 P3HT 与 Co 电极直接接触, 此时 P3HT 层有机分子具有无限寿命和准确的能量离散能级. 与这种情况相对应的是, 当 Co 原子渗透到第一层 P3HT 分子中产生相互作用, 导致 P3HT 分子与 Co 电极耦合形成自旋杂化分子轨道, 从而诱导出具有有限寿命的杂化界面态并发生能级展宽 (图 6(b)). 这一能级变化具有强自旋依赖并且是由分子轨道和铁磁电极 d 轨道的相互作用强度决定的. 当两铁磁电极的磁化方向平行时, 杂化态的有效自旋极化

与 Co 电极相反, 阻碍了自旋多子 (majority spin) 从杂化态注入 LSMO 电极. 反之在反平行的情况下, 会形成更有效的注入, 表现出更低的电阻, 即由于金属/分子界面上的自旋依赖杂化产生负磁电阻现象^[48]. 后续为了避免这种渗透的影响, 本课题组开发了机械转移电极法用以制备自旋阀器件的顶电极, 不仅实现了自旋相关磁电阻信号的可信检测, 而且还可以评估中间层的有效厚度, 避免了由于死层 (dead layer) 和热辐射带来的影响^[69].

在有机电子器件中常用界面极化层来降低阳极功函, 以此增强有机半导体的电子注入. 2014 年 Hueso 课题组^[49]发现通过在有机层上方或者下方引入 LiF 改变器件结构, 可实现 MR 的正负响应. 他们通过简单改变 LiF 层的沉积顺序, 通过构筑 A 器件 Co(8)/ Al_2O_3 (1)/BPhen(10)/LiF(0.9)/ $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (12) (图 7(a)) 和 B 器件 Co(8)/LiF(0.9)/BPhen(10)/ Al_2O_3 (1)/ $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (12) (图 7(b)), 发现在 A 器件中测得正 MR, 而在 B 器件中测得负 MR 值. 如图 7 所示, 他们对比了 Co(8)/ Al_2O_3 (1)/LiF(0.7)/ $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (10), Co(8)/LiF(0.7)/ Al_2O_3 (1)/ $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (10), Co/ Al_2O_3 / $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, Co/CoF₂/ Al_2O_3 / $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 和 Co/ Al_2O_3 /LiF/ $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 等器件, 证明在蒸镀 LiF 的过程中发生了化学反应生成了双氟层. 如图 7(c) 所示, 只有在 LiF 与 Co 直接接触时, 双氟层与底电极之间的磁化会形成反铁磁耦合层, 造成 MR 信号的反转; 并且通过对比实验发现, 在 Co 表面不引入 LiF 或使用 Al_2O_3 将两者隔开时 MR 仍测得正信号. 当顶电极和底电极磁化至饱和, 双氟层与顶电极是磁化反平行的, 而反铁磁材料与顶电极是磁化平行的, 此时器件的电阻最小. 这一研究在器件中观测到了 MR 信号的反转并通过自旋界面解释了其原因, 这一成果为自旋界面的证明和利用提供了新方案^[49].

有关电极相变在有机自旋阀中的作用逐渐受到关注. 其中 Fe_3O_4 电极有着独特的 Verwey 转变温度 (Verwey transition temperature, T_v), 最近本课题组在有机自旋阀 Fe_3O_4 /P3HT/Co 结构 (图 8(a)) 中发现, 当器件温度为 T_v 时, MR 信号呈现极大值 (图 8(b)). 磁电阻变化与 Fe_3O_4 电极本身的磁响应行为是一致的. 这一发现为 Verwey 转变影响磁响应行为提供了有力的证明, 并为有机自旋阀的发展注入了新的活力. 通过对 Fe_3O_4 电极本身性质的表征发现, 从高温立方相到低温单斜相

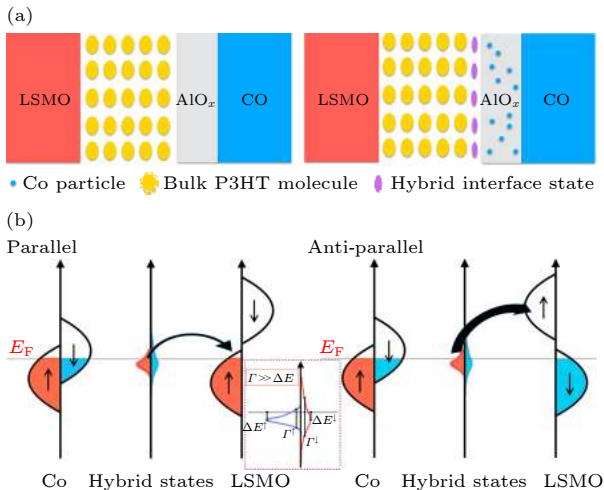


图 6 (a) AlO_x 绝缘层对 Co 渗透的阻挡作用及渗透的 Co 和 P3HT 间形成自旋界面的示意图; (b) LSMO/P3HT/ AlO_x /Co 器件中自旋依赖电子隧穿过程示意图^[48]

Fig. 6. (a) Schematic drawing of blocking effect for the insulated AlO_x to penetrated Co, and the formation of spin-interface between penetrated Co and P3HT molecular; (b) schematics of spin-dependent electron tunneling in LSMO/P3HT/ AlO_x /Co junction^[48].

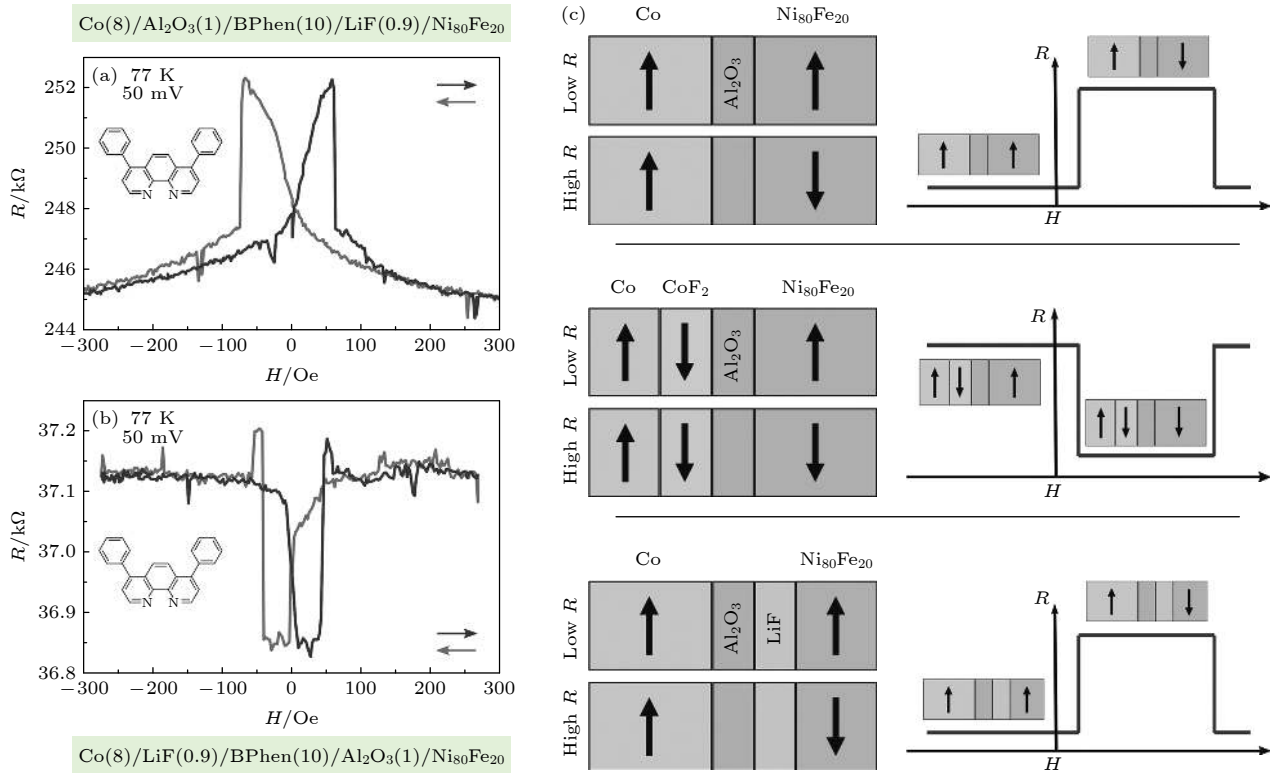


图 7 (a) 和 (b) 分别为器件 A 和器件 B 的磁输运测试; (c) 无 LiF 层、具有反铁磁双氟层和 LiF 沉积在氧化铝上的器件结构以及对应的磁电阻信号示意图^[49]

Fig. 7. (a) and (b) Magnetotransport measurements of device A and device B, respectively; (c) schematics of devices with no LiF layer, an anti-ferromagnetic difluoride layer and LiF deposited on an alumina and their respective MR curves^[49].

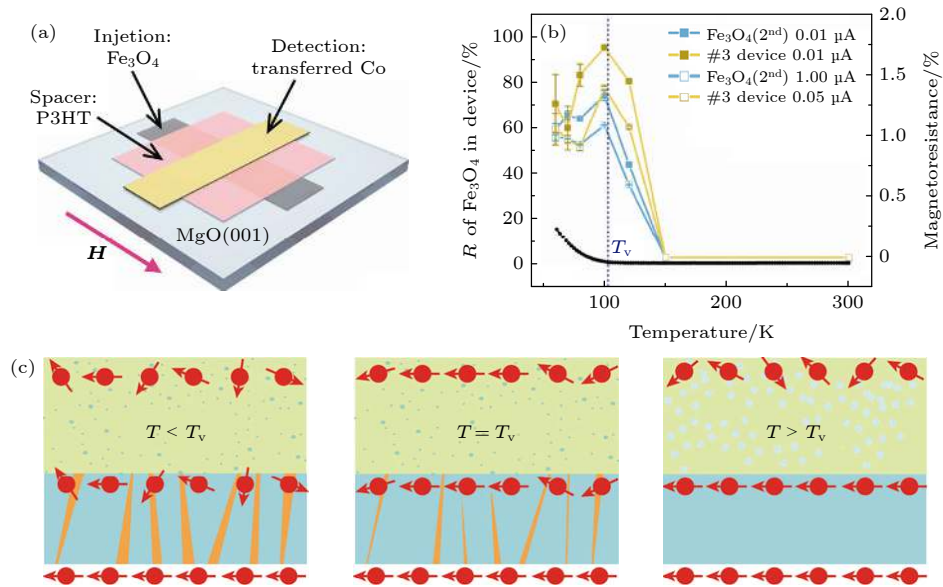


图 8 (a) Fe₃O₄/P3HT/Co 有机自旋阀器件示意图; (b) 不同电流下 Fe₃O₄/P3HT/Co 有机自旋阀器件和 Fe₃O₄ 电极 MR 值与温度的关系; (c) 不同温度下孪晶界对自旋注入调制过程的模型图^[70]

Fig. 8. (a) Schematic of organic spin valve device of Fe₃O₄/P3HT/Co; (b) relationship between MR ratio and temperature for Fe₃O₄/P3HT/Co OSV device and Fe₃O₄ electrode at different bias current; (c) model of twin boundary-modulated spin injection at different temperature^[70].

的结构转变过程致使磁致伸缩常数和磁晶各向异性增大, T_v 附近矫顽力和磁滞回线发生显著变化.

并通过对比实验发现在 Verwey 转变处的自旋极化增强有利于在 T_v 处 MR 值的最大化. MR 受到

很多因素影响,首先在有机半导体中温度升高自旋散射会增强,MR响应会降低;其次在这一体系中 T_v 以下的孪晶界的存在也会对自旋信号进行散射,从而影响MR信号.综合以上两种因素,结合示意图8(c),推测MR在 T_v 附近可以测到最大值是由较高的自旋电流以及较低的孪晶界诱导的自旋散射共同决定.这一研究成果为通过控制孪晶界来调控自旋注入提供了新证据^[70].

4 自旋界面相关的应用研究

近年来,有机自旋器件研究取得了一些重要进展,在有机自旋阀中不仅可以观测到MR信号反转及增强,并且越来越多的研究发现,通过调控自旋界面或者通过改变电极的相组成可以实现对有

机自旋阀信号的直接操控.

如图9(a)所示,2016年,Lu课题组^[51]构筑了基于 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSMO)/PVDF/Co的有机多铁材料隧道结(multiferroic tunnel junctions, MFTJ),其中作为隧穿层的PVDF是通过旋涂法制备的.研究发现隧穿磁电阻信号可以通过电学切换PVDF势垒的铁电极化来改变隧穿磁电阻信号.PVDF势垒的铁电特性可以通过压电响应力显微镜(piezoresponse force microscopy, PFM)来表征(图9(b)),先在PVDF表面 $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ 范围施加了一个+4 V的电压,随后在 $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ 范围施加了-4 V的电压,在PFM图中施加负偏压后可以明显看到极化转变.研究发现PVDF磁化来自永久偶极和由短程范德瓦耳斯相互作用协同的分子链长程旋转.如图9(c),当PVDF被极化为

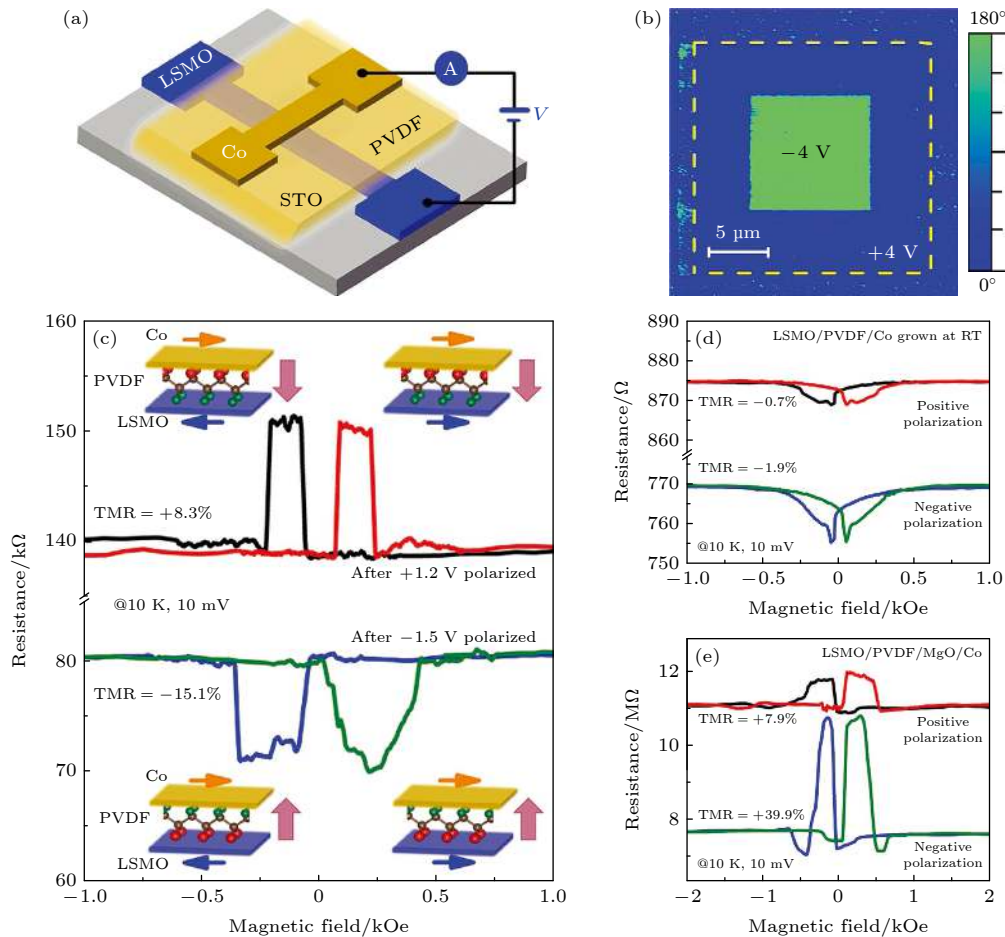


图9 (a) LSMO/PVDF/Co器件示意图; (b) 在PVDF表面测得的PFM相图; (c) 极化后器件所测得的隧穿磁电阻信号; (d) 在10 mV, 10 K条件下测得LSMO/PVDF/Co器件的隧穿磁电阻; (e) 在10 mV, 10 K条件下测得LSMO/PVDF/MgO/Co器件的隧穿磁电阻^[51]

Fig. 9. (a) Schematic of LSMO/PVDF/Co device; (b) PFM phase image measured on the PVDF surface; (c) tunneling magnetoresistance measured after polarizing the device; (d) tunneling magnetoresistance of a LSMO/PVDF/Co device measured under 10 mV at 10 K; (e) tunneling magnetoresistance of a LSMO/PVDF/MgO/Co device measured under 10 mV at 10 K^[51].

向下或者向上状态时,在同样的偏压下,可以观测到正 TMR 响应 (+8.3%) 或者负 TMR 响应 (-15.1%),并且可以明显看出,器件经过两种不同的电压极化后在平行状态下的电阻显著不同,且达到了 75% 的隧穿电阻 (tunneling electroresistance, TER) 信号,也就意味着在不同的磁性或铁电状态可以实现 4 种不同的电阻状态. 即当 PVDF 自旋极化反转时 TMR 信号会随之改变,证明在 PVDF/Co 界面的自旋极化可以通过 PVDF 的铁电极化实现控制. 这项工作还在不同的极化电压、偏压和温度下验证了 PVDF 极化对 TMR 的调控,说明可以通过控制 PVDF 势垒的铁电极化来影响和调控 TMR. 因为 Co 层的矫顽力总是大于 LSMO 层,因而反平行平台宽度主要受到 PVDF/Co 界面层矫顽力的影响,所以可以证明是通过 PVDF/Co 界面来控制 TMR 信号. 为了说明自旋界面的影响, Lu 课题组还对比了 LSMO/PVDF/Co (图 9(d)) 和 LSMO/PVDF/MgO/Co (图 9(e)) 两种器件结构,发现加入 MgO 层后不再存在 PVDF/Co 自旋

界面,无法操控 TMR 信号的正负,进一步证明了 PVDF/Co 自旋界面的存在和作用. 通过使用铁电有机势垒实现的 MFTJ 功能,有望用于发展多级数据存储器件 [51].

Shen 课题组 [71] 在铁磁电极和有机物之间加入了薄层铁电界面层 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (PZT) 来调控有机自旋阀的电阻, PZT 层可以诱导强的界面偶极并在有机层和铁磁电极之间诱导内建电场,器件结构如图 10(a) 所示. 自旋阀的磁电阻强烈依赖于偏压的变化,偏压与铁电层的极性相关,当铁电层的电极化反转时,磁电阻信号也会发生改变. 如图 10(b) 和图 10(c) 所示,当施加一个正预设电压 (initial voltage, V_{MAX}) 会导致 MR 向负偏移,而施加负预设电压会使 MR 向正偏移,偏移值为 ΔV . 偏移程度与 PZT 层的电致回滞行为紧密相关,并随预设电压的增大而增大. 通过与不加 PZT 层的器件 LSMO/ Alq_3 /Co, LSMO/STO/ Alq_3 /Co 相比,确认了电致回滞行为是由于 PZT 层的存在. 如图 10(d) 为出现正负 MR 响应对应电极方向的

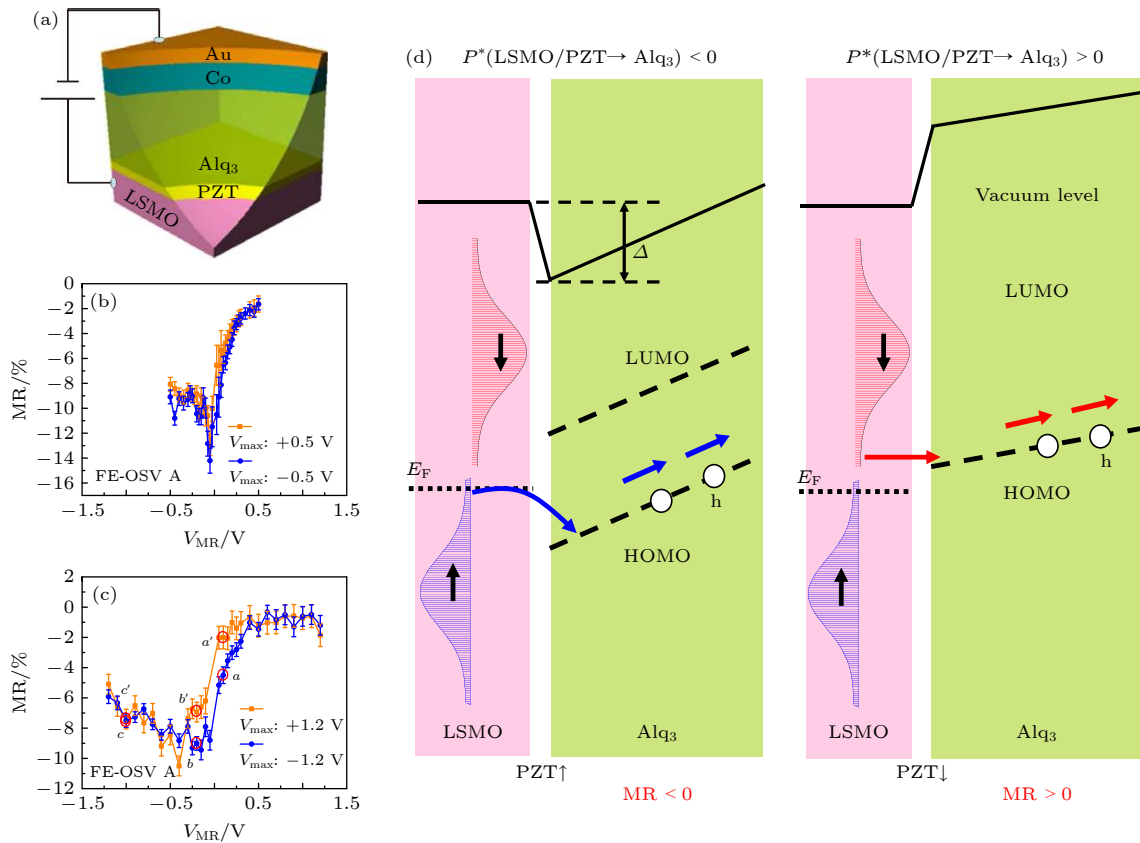


图 10 (a) Au/Co/Alq₃/PZT/LSMO 有机自旋阀的器件示意图; (b) 和 (c) 施加不同预设电压后 MR 的偏移; (d) 当 PZT 的电极化向上和向下时器件的能级关系示意图 [71]

Fig. 10. (a) Schematic of a Au/Co/Alq₃/PZT/LSMO organic spin valve device; (b) and (c) MR shift after applying different ramping voltage; (d) the energy relationship schematic of device when the electric polarization of the PZT is "up" and "down" [71].

示意图, MR 信号反转可从 Alq_3 和 LSMO 之间的相对能级位置进行分析. 因为 PZT 电极化产生了偶极矩, 所以施加于 Alq_3 层的有效电压等效于 $V_{\text{MR}} + \Delta$, 其中 Δ 是由 PZT 剩余偶极矩造成的真空能级偏移. 由于 Alq_3 的 HOMO 和 LSMO 与 Co 电极之间的能量差更小, 因而主要需要考虑空穴传输. 当 PZT 层的极化层方向指向上或为零, 空穴从 LSMO 一端注入到 Alq_3 , 也就是说 $P^*(\text{LSMO}/\text{PZT} \rightarrow \text{Alq}_3) < 0$ 对应于负的 MR 响应; 当 PZT 层的极化指向下, Alq_3 的 HOMO 会因 PZT 层的偶极矩而向上漂移, 此时具有相反自旋态的 LSMO 可以进行自旋注入, 所以 $P^*(\text{LSMO}/\text{PZT} \rightarrow \text{Alq}_3) > 0$, 即 P^* 改变了方向并呈现正 MR 响应 [71].

改变铁磁电极和优化界面可以提高自旋载流子的注入效率, 但实现高注入效率的同时对磁电阻进行操控是比较困难的. 最近, Yang 等 [72] 使用了一种具有显著电子相分离 (electronic phase separation, EPS) 的钙钛矿电极 LPCMO 薄膜 ($(\text{La}_{2/3}\text{Pr}_{1/3})_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, LPCMO), 并将其用于 Alq_3 基有机自旋阀的底电极制备中 (图 11(a)), 在 10 K 条件下实现了 440% 磁电阻响应 (图 11(c)). 电子相分离锰氧化物薄膜是一种特殊的材料, 薄膜中铁磁金属相 (ferromagnetic metallic, FMM) 和反铁磁电荷有序绝缘相 (antiferromagnetic charge ordered insulating, COI) 共存, 这两种相之间可通过改变预设磁场和温度来进行 EPS 调制. 对器件施加预设磁场, 随着预设磁场 (pre-set magnetic, B_{pre}) 的增大, LPCMO 薄膜的导电性也会逐渐增大, 也就是说 FMM 相会逐渐渗透并使器件整体电阻减小. LPCMO-OSV 器件 MR 信号可以调制的原理

是: B_{pre} 可以改变 LPCMO 薄膜的相组成, 而不同比例的 FMM, COI 相边界处会对自旋翻转散射造成不同的影响; 并且在分子/氧化物自旋界面处有大的自旋过滤作用, 因而可以测得不同的 MR 信号. 这一实验证明了可以通过控制磁电极的 EPS 态来改变有机自旋器件中的 MR 响应 [72].

在量子信息存储和计算领域, 利用分子自旋态计算和存储一直是理想的下一代数据存储技术. 目前已经有将单分子磁体、有金属离子的分子用做局域化自旋输运中心载流子来实现存储或逻辑操作的研究. 然而这些分子自旋中心间的电子自旋耦合非常弱, 因而实现量子记忆存储器仍然具有挑战性. Raman 等 [73] 用一种无净自旋的分子 ZMP (zinc methyl phenalenyl) 构筑了一种分子器件. 分子在铁磁电极表面发生杂化形成的有机金属超分子磁性层和铁磁表面的磁交换相互作用改变了界面自旋传输, 在室温下实现了超过 20% 的界面磁电阻 (interface magnetoresistance, IMR). 如图 12 所示, 当器件 (Co/ZMP/Cu) 使用一个铁磁电极 Co 作为磁电极, 另一端为非磁电极 Cu 时, 测得一个小回滞环; 当器件结构为 Cu/ZMP/Cu, 即将底电极也换为 Cu 时就没有磁电阻信号, 这就证明了磁电阻效应是由 Co 电极与一个硬磁层间的切换而产生的, 也就证明是界面效应引起的界面磁电阻效应. 通过理论计算进一步分析了自旋界面的电子结构和磁学性质, 发现铁磁电极和 ZMP 分子界面发生了电荷转移, 并且铁磁电极 d 轨道和分子 p 轨道之间发生了杂化, 生成了新的杂化金属-有机界面态, 这一界面态实现了自旋过滤效应 [68].

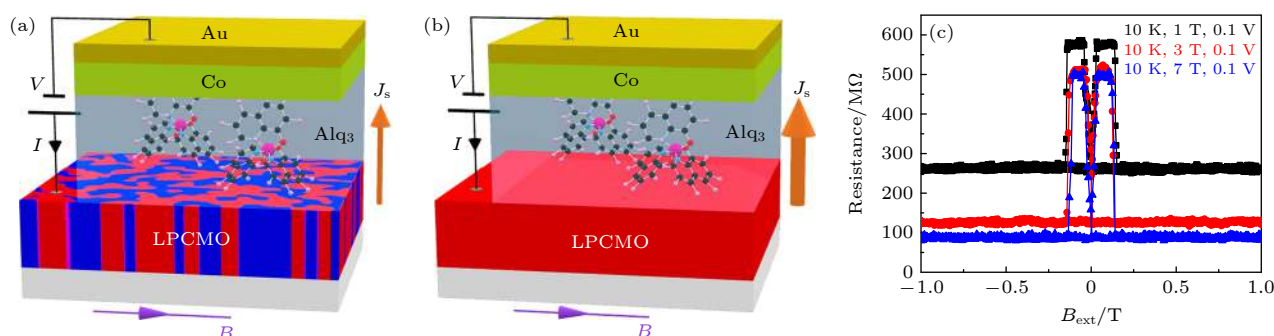


图 11 在 LPCMO 有机自旋阀中 (a) FMM 和 COI 相共存和 (b) 全 FE 相时的 EPS 调制自旋注入示意图; (c) 在 LPCMO 有机自旋阀中不同预设磁场强度下的 MR 信号 [72]

Fig. 11. Illustration of EPS-modulated spin current injection in the LPCMO-OSVs under the co-existed FM/COI phase (a) and fully FM phase (b) of the LPCMO thin film; (c) MR loops of the LPCMO-OSV device under different pre-set magnetic field strength [72].

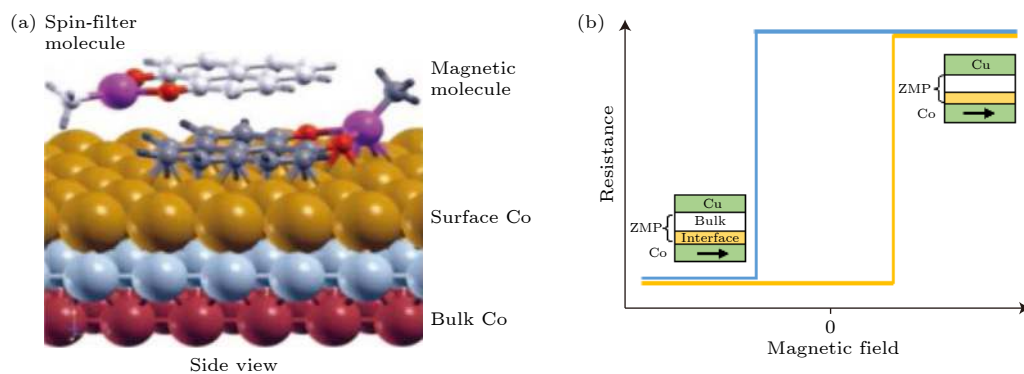


图 12 (a) ZMP 分子化学吸附于 Co 电极的示意图^[4]; (b) 单铁磁电极器件所测得的磁电阻信号^[4]

Fig. 12. (a) Schematic of ZMP molecular chemisorbed on Co ferromagnetic electrode^[4]; (b) magnetoresistance of device with a single ferromagnetic^[4].

5 结 论

本文简述了有机自旋阀的工作原理, 对有机自旋阀中独特的自旋界面影响正负 MR 信号这一特殊实验现象进行了详细的文献总结, 展开讨论了有机材料和无机材料能级结构的差异, 详述了有机材料与铁磁电极之间由于自旋杂化形成的独特的自旋界面, 介绍了自旋界面模型, 并分情况讨论了杂化后能级展宽和偏移的相对程度不同对 MR 信号的影响, 总结了自旋界面相关的实验证明以及在器件中的验证工作, 最后重点介绍了近年来利用有机自旋界面操控自旋信号的研究成果。

总结来说, 有机自旋阀器件中特殊的自旋界面为自旋信号的调控增大了新的维度, 可以通过电极的铁电极化、界面的化学工程、界面插入铁电层、磁交换相互作用等途径改变有机铁磁电极自旋界面的自旋极化, 进而有望实现对 MR 信号的操控。关于自旋界面涌现越来越多的成功研究, 这些研究逐渐拨开了有机自旋电子学中的层层迷雾, 同时也极大地鼓舞了分子科学和自旋电子学的研究。但在这一领域中仍有一些问题亟待解决, 如开发室温条件下高效自旋注入的电极材料, 提高自旋注入效率, 延长自旋载流子寿命, 对接触界面的修饰, 以及应用上通过热激发、光场或者电场来调控器件性能等。利用新颖的表征手段和方法、设计新颖的器件结构以及结合有机分子结构多变的性质, 可以加深对分子和自旋界面现有的理解, 实现丰富的功能, 有利于提升有机自旋器件的相关性能。虽然这一领域取得了非常多的研究成果, 但仍有一些科学问题值得继续研究, 如在薄膜界面处的自旋散射对

自旋弛豫测量会产生怎样影响; 是否可以使用一些对界面敏感的二维金属有机框架材料, 通过捕获和释放客体分子实现具有多重刺激响应的自旋阀器件; 此外, 金属和有机分子之间的自旋依赖杂化态其偏移和展宽程度的调节是否可以通过有机分子的分子工程来实现等。希望通过本综述对自旋界面近年优秀工作的总结能够使读者进一步了解有机自旋阀器件中自旋界面的独特性质, 激发对于有机自旋阀及有机自旋电子学的研究兴趣, 对这一领域起到促进作用。最后, 期待利用有机自旋阀器件的优异特性发展下一代量子信息计算、处理和存储技术。

参考文献

- [1] Chiang C K, Fincher C R, Park Y W, Heeger A J, Shirakawa H, Louis E J, Gau S C, MacDiarmid A G 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 1098
- [2] Aviram A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- [3] Aragonès A C, Aravena D, Cerdá J I, Acís-Castillo Z, Li H, Real J A, Sanz F, Hihath J, Ruiz E, Díez-Pérez I 2016 *Nano Lett.* **16** 218
- [4] Guo L, Gu X, Zhu X, Sun X 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805355
- [5] Devkota J, Geng R G, Subedi R C, Nguyen T D 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 3881
- [6] Xin N, Guan J X, Zhou C G, Chen X J N, Gu C H, Li Y, Ratner M A, Nitzan A, Stoddart J F, Guo X F 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 211
- [7] Gehring P, Thijssen J M, van der Zant H S J 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 381
- [8] Ding S S, Tian Y, Li Y, Zhang H T, Zhou K, Liu J Y, Qin L, Zhang X X, Qiu X H, Dong H L, Zhu D B, Hu W P 2019 *ACS Nano* **13** 9491
- [9] Sun D, Ehrenfreund E, Vally Vardeny Z 2014 *Chem. Commun.* **50** 1781
- [10] Sun X, Gobbi M, Bedoya-Pinto A, Txoperena O, Golmar F, Llopis R, Chuvilin A, Casanova F, Hueso L E 2013 *Nat. Commun.* **4** 2794
- [11] Gobbi M, Golmar F, Llopis R, Casanova F, Hueso L E 2011 *Adv. Mater.* **23** 1609

- [12] Tran T L A, Le T Q, Sanderink J G M, van der Wiel W G, de Jong M P 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1180
- [13] Dediu V A, Hueso L E, Bergenti I, Taliani C 2009 *Nat. Mater.* **8** 707
- [14] Ding S, Tian Y, Hu W 2021 *Nano Res.* **14** 3653
- [15] Xiong Z H, Wu D, Vally Vardeny Z, Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [16] Nguyen T D, Ehrenfreund E, Vardeny Z V 2012 *Science* **337** 204
- [17] Wang C, Fu B, Zhang X, Li R, Dong H, Hu W 2020 *ACS. Central. Sci.* **6** 636
- [18] Zhou K, Dai K, Liu C, Shen C 2020 *SmartMat* **1** e1010
- [19] Yao Y, Chen Y, Wang H, Samorì P 2020 *SmartMat* **1** e1009
- [20] Huang Y, Gong X, Meng Y, Wang Z, Chen X, Li J, Ji D, Wei Z, Li L, Hu W 2021 *Nat. Commun.* **12** 21
- [21] Chow P C Y, Someya T 2020 *Adv. Mater.* **32** 1902045
- [22] Krinichnyi V I, Chemerisov S D, Lebedev Y S 1997 *Phys. Rev. B* **55** 16233
- [23] Zhang X, Tong J, Ruan L, Yao X, Zhou L, Tian F, Qin G 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 11663
- [24] Boehme C, Lupton J M 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 612
- [25] Tsurumi I, Matsui H, Kubo T, Häusermann R, Mitsui C, Okamoto T, Watanabe S, Takeya J 2017 *Nat. Phys.* **13** 994
- [26] Sanvito S 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 3336
- [27] Žutić I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [28] Sun X N, Velez S, Atxabal A, Bedoya-Pinto A, Parui S, Zhu X W, Llopis R, Casanova F, Hueso L E 2017 *Science* **357** 677
- [29] Koplovitz G, Primc D, Ben Dor O, Yochelis S, Rotem D, Porath D, Paltiel Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606748
- [30] Jang H J, Richter C A 2017 *Adv. Mater.* **29** 1602739
- [31] Wang Y, Yao J, Ding S, Guo S, Cui D, Wang X, Yang S, Zhang L, Tian X, Wu D, Jin C, Li R, Hu W 2021 *Sci. China Mater.* **64** 2795
- [32] Kang J, Sangwan V K, Wood J D, Hersam M C 2017 *Accounts. Chem. Res.* **50** 943
- [33] Sun X, Bedoya-Pinto A, Mao Z, Gobbi M, Yan W, Guo Y, Atxabal A, Llopis R, Yu G, Liu Y, Chuvilin A, Casanova F, Hueso L E 2016 *Adv. Mater.* **28** 2609
- [34] Prezioso M, Riminucci A, Graziosi P, Bergenti I, Rakshit R, Cecchini R, Vianelli A, Borgatti F, Haag N, Willis M, Drew A J, Gillin W P, Dediu V A 2013 *Adv. Mater.* **25** 534
- [35] Drew A J, Hoppler J, Schulz L, et al. 2009 *Nat. Mater.* **8** 109
- [36] Cinchetti M, Heimer K, Wüstenberg J P, Andreyev O, Bauer M, Lach S, Ziegler C, Gao Y, Aeschlimann M 2009 *Nat. Mater.* **8** 115
- [37] Lach S, Altenhof A, Tarafder K, Schmitt F, Ali M E, Vogel M, Sauther J, Oppeneer P M, Ziegler C 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 989
- [38] Prezioso M, Riminucci A, Bergenti I, Graziosi P, Brunel D, Dediu V A 2011 *Adv. Mater.* **23** 1371
- [39] Hu B, Wu Y 2007 *Nat. Mater.* **6** 985
- [40] Li T, Xu L, Xiao X, Chen F, Cao L, Wu W, Tong W, Zhang F 2020 *ACS Appl. Mater. Interf.* **12** 2708
- [41] 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
- [42] Heimel G, Romaner L, Zofer E, Bredas J-L 2008 *Accounts. Chem. Res.* **41** 721
- [43] Liu C, Xu Y, Noh Y Y 2015 *Mater. Today* **18** 79
- [44] Barraud C, Seneor P, Mattana R, Fusil S, Bouzehouane K, Deranlot C, Graziosi P, Hueso L, Bergenti I, Dediu V, Petroff F, Fert A 2010 *Nat. Phys.* **6** 615
- [45] Bergenti I, Dediu V 2019 *Nano Mater. Sci.* **1** 149
- [46] Galbiati M, Tatay S, Barraud C, Dediu A V, Petroff F, Mattana R, Seneor P 2014 *MRS Bull.* **39** 602
- [47] Brede J, Wiesendanger R 2012 *Phys. Rev. B* **86** 184423
- [48] Ding S, Tian Y, Li Y, Mi W, Dong H, Zhang X, Hu W, Zhu D 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 15644
- [49] Ciudad D, Gobbi M, Kinane C J, Eich M, Moodera J S, Hueso L E 2014 *Adv. Mater.* **26** 7561
- [50] Han X, Mi W, Wang X 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 4079
- [51] Liang S, Yang H, Yang H, et al. 2016 *Adv. Mater.* **28** 10204
- [52] Naber W J M, Faez S, van der Wiel W G 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** R205
- [53] Julliere M 1975 *Phys. Lett. A* **54** 225
- [54] Vardeny Z V 2010 *Organic Spintronics* (CRC Press) pp112, 140
- [55] Schmidt G, Molenkamp L W 2002 *Semicond. Sci. Tech.* **17** 310
- [56] Köhler A, Bässler H 2015 *Electronic Processes in Organic Semiconductors* (Wiley-VCH) p117
- [57] Marta G 2016 *Molecular Spintronics* (Cham: Springer) pp7–9, 20–21, 32–36
- [58] Ji D Y, Li T, Liu J, Amirjalayer S, Zhong M Z, Zhang Z Y, Huang X H, Wei Z M, Dong H L, Hu W P, Fuchs H 2019 *Nat. Commun.* **10** 1
- [59] Fratini S, Nikolka M, Salleo A, Schweicher G, Sirringhaus H 2020 *Nat. Mater.* **19** 491
- [60] Cohen M J, Coleman L B, Garito A F, Heeger A J 1974 *Phys. Rev. B* **10** 1298
- [61] Berleb S, Brütting W 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 286601
- [62] Vázquez H, Oszwaldowski R, Pou P, Ortega J, Pérez R, Flores F, Kahn A 2004 *Europhys. Lett.* **65** 802
- [63] Perrin M L, Verzijl C J O, Martin C A, Shaikh A J, Elckema R, van Esch J H, van Ruitenbeek J M, Thijssen J M, van der Zant H S J, Dulić D 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 282
- [64] Atodiresei N, Brede J, Lazić P, Caciuc V, Hoffmann G, Wiesendanger R, Blügel S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 066601
- [65] Kawahara S L, Lagoute J, Repain V, Chacon C, Girard Y, Rousset S, Smogunov A, Barreateau C 2012 *Nano Lett.* **12** 4558
- [66] Shi S, Sun Z, Bedoya-Pinto A, Graziosi P, Li X, Liu X, Hueso L, Dediu V A, Luo Y, Fahlman M 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 4812
- [67] Iacovita C, Rastei M V, Heinrich B W, Brumme T, Kortus J, Limot L, Bucher J P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 116602
- [68] Raman K V, Kamerbeek A M, Mukherjee A, Atodiresei N, Sen T K, Lazić P, Caciuc V, Michel R, Stalke D, Mandal S K, Blügel S, Müntzenberg M, Moodera J S 2013 *Nature* **493** 509
- [69] Ding S S, Tian Y, Wang H L, Zhou Z, Mi W B, Ni Z J, Zou Y, Dong H L, Gao H J, Zhu D B, Hu W P 2018 *ACS Nano* **12** 12657
- [70] Ding S S, Tian Y, Liu X, Zou Y, Dong H L, Mi W B, Hu W P 2021 *Nano Res.* **14** 304
- [71] Sun D, Fang M, Xu X, Jiang L, Guo H, Wang Y, Yang W, Yin L, Snijders P C, Ward T Z, Gai Z, Zhang X G, Lee H N, Shen J 2014 *Nat. Commun.* **5** 4396
- [72] Yang W, Shi Q, Miao T, Li Q, Cai P, Liu H, Lin H, Bai Y, Zhu Y, Yu Y, Deng L, Wang W, Yin L, Sun D, Zhang X G, Shen J 2019 *Nat. Commun.* **10** 3877
- [73] Raman K V 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 031101

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Research of spinterface in organic spintronic devices*

Li Jing¹⁾ Ding Shuai-Shuai^{1)†} Hu Wen-Ping^{1)2)‡}¹⁾ (Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)²⁾ (Joint School in Fuzhou, Tianjin University, Fuzhou 350207, China)

(Received 25 September 2021; revised manuscript received 28 October 2021)

Abstract

Spintronics are attractive to the utilization in next-generation quantum-computing and memory. Compared with inorganic spintronics, organic spintronics not only controls the spin degree-of-freedom but also possesses advantages such as chemical tailorability, flexibility, and low-cost fabrication process. Besides, the organic spin valve with a sandwich configuration that is composed of two ferromagnetic electrodes and an organic space layer is one of the classical devices in organic spintronics. Greatly enhanced or inversed magnetoresistance (MR) sign appearing in organic spin valve is induced by the unique interfacial effect an organic semiconductor/ferromagnetic interface. The significant enhancement or inversion of MR is later proved to be caused by the spin-dependent hybridization between molecular and ferromagnetic interface, *i.e.*, the spinterface. The hybridization is ascribed to spin-dependent broadening and shifting of molecular orbitals. The spinterface takes place at one molecular layer when attaching to the surface of ferromagnetic metal. It indicates that the MR response can be modulated artificially in a specific device by converting the nature of spinterface. Despite lots of researches aiming at exploring the mechanism of spinterface, several questions need urgently to be resolved. For instance, the spin polarization, which is difficult to identify and observe with the surface sensitive technique and the inversion or enhancement of MR signal, which is also hard to explain accurately. The solid evidence of spinterface existing in real spintronic device also needs to be further testified. Besides, the precise manipulation of the MR sign by changing the nature of spinterface is quite difficult. According to the above background, this review summarizes the advance in spinterface and prospects future controllable utilization of spinterface. In Section 2, we introduce the basic principle of spintronic device and spinterface. The formation of unique spinterface in organic spin valve is clarified by using the difference in energy level alignment between inorganic and organic materials. Enhancement and inversion of MR sign are related to the broadening and shifting of the molecular level. In Section 3, several examples about identification of spinterface are listed, containing characterization by surface sensitive techniques and identification in real working devices. In Section 4 some methods about the manipulation of spinterface are exhibited, including modulation of ferroelectric organic barrier, interface engineering, regulation of electronic phase separation in ferromagnetic electrodes, etc. Finally, in this review some unresolved questions in spintronics are given, such as multi-functional and room-temperature organic spin valve and improvement of the spin injection efficiency. Spinterface is of great importance for both scientific research and future industrial interest in organic spintronics. The present study paves the way for the further development of novel excellent organic spin valves.

Keywords: organic spin valve, spinterface, organic spintronics, magnetoresistance**PACS:** 72.25.Mk, 96.60.Hv, 73.43.Qt, 85.75.-d**DOI:** 10.7498/aps.71.20211786

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52003190, 21875158, 91833306, 51633006, 51733004) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0204503).

† Corresponding author. E-mail: dingshuaishuai@tju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: huwp@tju.edu.cn