

有机分子在铁磁界面处的自旋极化研究

伊丁 武镇 杨柳 戴瑛 解士杰

Spin-polarization of organic molecules at the ferromagnetic surface

Yi Ding Wu Zhen Yang Liu Dai Ying Xie Shi-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 187305 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.187305

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187305>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

第一性原理的广义梯度近似+U方法的纤锌矿 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 极化特性与 $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O/ZnO$ 界面能带偏差研究

Polarization properties of wurtzite structure $Zn_{1-x}Mg_xO$ and band offset at $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O/ZnO$ interfaces: A GGA+U investigation

物理学报.2015, 64(18): 187304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187304>

类特异材料半导体复合结构中的电子 Tamm 态

Electronic Tamm states of metamaterial-like semiconductor composite structures

物理学报.2015, 64(10): 107302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107302>

基于混合周期栅网结构的频率选择表面设计研究

Design and study of frequency selective surface based on hybrid period metallic mesh

物理学报.2015, 64(6): 067302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067302>

拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 中层堆垛效应的第一性原理研究

Stacking effects in topological insulator Bi_2Se_3 : a first-principles study

物理学报.2014, 63(18): 187303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187303>

InAlN 材料表面态性质研究

Surface states of InAlN film grown by MOCVD

物理学报.2013, 62(17): 177302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.177302>

专题: 计算物理的近期发展和应用

有机分子在铁磁界面处的自旋极化研究*

伊丁 武镇 杨柳 戴瑛 解士杰†

(山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2015年4月15日收到; 2015年6月15日收到修改稿)

采用第一性原理计算的方法, 通过改变有机苯分子与密排六方 Co(0001) 面之间的不同接触方式, 研究了多种接触构型下有机分子界面的自旋极化. 计算发现, Co 原子的 3d 电子与苯的 C 原子的 2p 电子之间存在耦合, 导致费米能级处上下两种自旋的态密度不再相等, 苯分子自旋简并解除, 出现明显的自旋极化. 自旋极化度随着分子与 Co 电极距离的变化, 呈现出反转的特性.

关键词: 有机铁磁界面, 自旋极化, 吸附, 第一性原理**PACS:** 73.20.-r, 72.25.-b, 68.43.Bc, 71.15.Mb**DOI:** 10.7498/aps.64.187305

1 引言

基于有机材料的(自旋)电子器件在过去几十年得到了迅速的发展^[1,2]. 有机自旋阀是将非磁的有机薄膜作为夹层置于两铁磁电极之间, 形成类似三明治结构的一种功能器件, 由于在其中观测到了明显的磁电阻效应而引起人们的广泛关注^[3,4]. 磁电阻效应与铁磁层向有机层的自旋极化注入以及自旋载流子在有机层中的输运两个过程都有密切关系. 与传统的无机半导体材料相比, 有机半导体材料具有更长的自旋相干长度. 这是因为有机材料主要由碳、氢、氧、氮等轻元素组成, 这就导致了与原子序数直接相关的自旋-轨道耦合作用非常弱^[1]. 此外, 有机层由于其软的特性, 不存在与金属电极接触界面处的晶格匹配问题^[5]. 因此, 有机材料被认为是自旋注入和输运的理想材料.

一般认为, 当两侧铁磁电极的磁化方向相同时, 器件的磁电阻较低; 而当其相反时, 磁电阻较高. 通过调整外加磁场, 对于具有不同矫顽力的铁磁电极, 可以实现两侧电极的自旋极化同向或反向^[6]. 2004年, Xiong等^[6]研究了 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3/\text{Alq}_3/\text{Co}$ 这样一个有机自旋阀器

件的磁电阻效应, 但是发现了完全相反的结果, 即两侧电极的自旋极化方向相反时电阻更低. 他们认为这个相反的磁电阻起源于 Co 电极的 3d 电子形成的能带的自旋极化特征, 即费米能级附近的自旋电子与 Co 电极总体的自旋极化方向相反. 这主要是基于注入的自旋极化的电子主要分布在费米能级附近这一事实. 2010年, Atodiresei等^[7,8]采用第一性原理计算的方法研究了有机铁磁界面处的自旋相关性质, 他们发现非磁的有机分子对 Fe(110) 表面具有明显的修饰作用, 它过滤和反转了原本铁磁电极中传导电子的自旋取向. 经过这一修饰, 注入到有机层内部的电子的自旋取向就又与 Fe 电极的自旋极化方向相同了. 这一发现意味着在这样一种机理的影响下, 将会得到与 Xiong等^[6]实验完全相反的结果, 当然 Fe 与 Co 有着不同的能带结构, 也可能产生不同的效果.

人们普遍认为, 界面是影响器件功能的重要因素之一. 无机器件中, 为了得到完好的界面, 一般选取晶格常数匹配的两种材料制备异质结. 而有机器件不受这一限制, 分子的柔软性和分子电极之间的弱相互作用可以使分子较好地吸附(或以成键形式)于金属电极^[9]. 为了

* 国家自然科学基金(批准号: 11174181, 11174180)和高等学校学科创新引智计划(111计划)(批准号: B13029)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xsj@sdu.edu.cn

改善有机自旋器件的功能, Dediu等^[10]在Co和Alq₃之间插入1—2 nm的Al₂O₃绝缘层合成了器件La_xSr_{1-x}MnO₃/Alq₃/Al₂O₃/Co. 在室温下观测到了这个小分子器件明显的磁电阻效应. 因此, 研究分子/电极界面的物理结构对于改善有机分子界面, 提高器件功能具有重要意义.

由于有机分子的柔软性和弱的分子/金属界面耦合, 有机/铁磁界面的构型是复杂而多样化的, 近年来已有一些这方面的研究^[11-13]. 我们知道, 实验上制备有机器件多是以溶液甩膜或低温蒸镀获得, 以免破坏分子的结构, 这就可能使分子与金属电极的接触方式存在随机性, 各种亚稳态的构型都是可以存在的. 因此一般采用第一性原理通过结构优化找到体系能量最低状态之后再进一步研究的做法并不能充分反映这一界面处的复杂情况. 不同的吸附情况都是有可能存在的^[11]. 因此, 关注更多的吸附构型下的自旋极化情况, 而非只研究所谓的结构优化得到的基态构型下的自旋相关性就显得更加具有实际意义.

本文选取benzene/Co有机器件, 采用第一性原理计算方法研究苯分子与密排六方(HCP)Co(0001)面接触形成的界面自旋电子性质, 考虑了几种典型的吸附位. 文章剩余部分结构如下: 第二部分介绍采用的模型和方法, 第三部分是结果和讨论, 最后给出总结.

2 模型与方法

我们选取具有5层原子的HCP Co(0001)面作为苯分子的吸附衬底, 吸附苯分子后的结构顶视图和侧视图见图1. 衬底中较低的三层Co原子固定位置, 并采用HCP Co的实验数据以模拟其体相的结构, 而较高的两层Co原子可以自由进行结构优化以模拟其表面的性质. 由于计算时三个维度上都是周期性的, 我们在垂直吸附面的方向引入了不小于15 Å的真空层用以模拟表面吸附. 对于HCP Co的(0001)面, 第一层原子之间的最近距离为2.51 Å, 而苯的间位原子之间的距离为2.42 Å, 相差仅为3.6%, 因此我们选择了苯分子间位的3个C原子位于第一层最近的3个Co原子的正上方这种顶位吸附方式, 而另外三个C原子可以正好位于第二层Co原子的正上方, 如图1(a), 也可以选择位于两层原子均未填充的空位上方, 如图1(c). 我们将两种吸附构型分别记为T1T2和T1H12, 这

里T1T2指吸附位为第一层和第二层的顶位(top), T1H12指吸附位为第一层的顶位和一二两层共同的穴位(hollow).

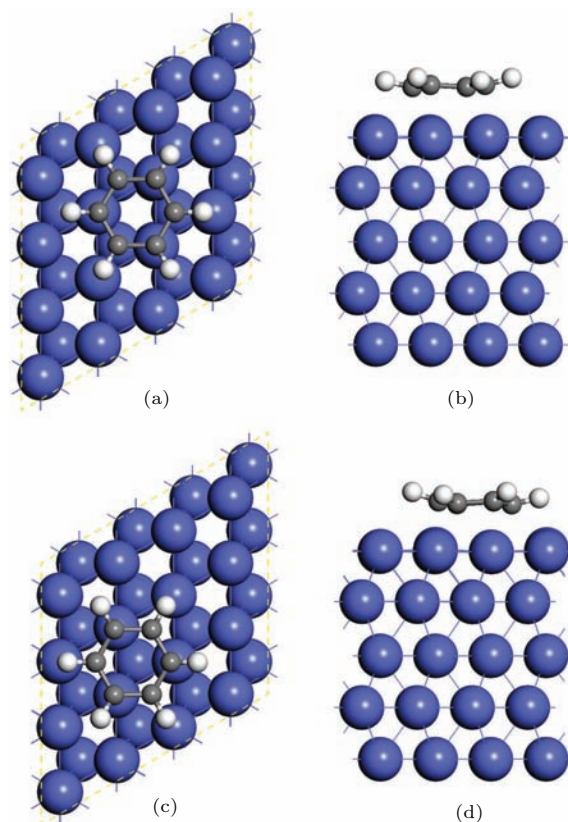


图1 HCP Co的(0001)面吸附苯分子时的结构示意图(a), (b)分别为构型T1T2的顶视图和侧视图; (c), (d)分别为构型T1H12的顶视图和侧视图

Fig. 1. Structures of a benzene molecule adsorbed on the HCP Co (0001) surface: (a) and (b) are the top and side view of configuration T1T2, respectively; (c) and (d) are the top and side view of configuration T1H12, respectively.

我们采用Castep软件包编写的基于密度泛函理论的第一性原理计算方法^[14], 电子与原子核之间的相互作用采用超软赝势^[15]. 交换关联泛函采用基于广义梯度近似(GGA)的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函^[16], 该泛函被广泛用于分子在金属表面吸附的计算中^[17,18]. 所有原子的平面波截断能设定为300 eV. *K*点取样为 $3 \times 3 \times 1$. 计算中, 在寻找体系基态时, 除了前面提到的固定原子外, 所有其他超晶胞内的原子都要分别满足能量为 10^{-6} eV/atom, 受力为0.01 eV/Å, 应力为0.05 GPa, 以及位移为 10^{-3} Å的收敛精度. 以得到的基态构型为基础, 在研究距离变化时, 原子只需满足能量为 10^{-6} eV/atom的收敛精度, 即只进行电子态的迭代.

3 结果与讨论

图1为两种构型经过结构优化后的结果. 计算得到的两种构型下苯分子与衬底的距离都约为2.0 Å, 吸附能分别是-0.6028 eV和-0.5448 eV, 并伴有相当明显的净电荷和净自旋的转移, 说明苯分子确实吸附在了Co衬底的表面, 而且属于化学吸附. 图2给出吸附前后表面Co原子的3d电子在费米能级附近的投影态密度(PDOS)情况, 其中图2(a)为没有吸附时表面一个Co原子的PDOS, 图2(b)为位于C原子正下方的Co原子的PDOS. 比较可以看出, 由于C原子的 p_z 电子与Co的3d电子成共价键, 费米能级附近自旋上下的两种电子态分布都有变化, 但是也可以看到, 这种变化对于自旋极化情况并无实质影响. 从图中还可以看到Co电极中的总的自旋极化方向为上, 但是费米能级附近的自旋多子却是自旋向下的电子. 这与Xiong等[6]的解释是一致的.

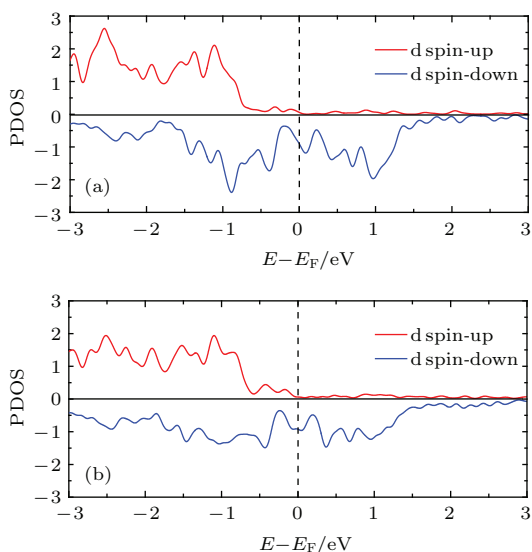


图2 (a) 未吸附苯分子时表面上的一个Co原子的d电子在费米能级附近的PDOS; (b) 吸附苯分子后, 处于C原子正下方的一个Co原子的d电子在费米能级附近的PDOS

Fig. 2. (a) PDOS of d electrons of a Co atom near the Fermi level without adsorption; (b) PDOS of d electrons of a Co atom below the C atom near the Fermi level when the benzene molecule is adsorbed.

下面讨论吸附上的苯分子的自旋极化情况. 我们知道, 孤立的苯分子其自旋是简并的, 且能级是一条条分立的. 然而吸附在铁磁金属Co表面后, 由于Co的自旋极化的3d电子与C的 p_z 电子之间发生相互作用, 原本自旋简并的电子态被破坏. 吸附

后的苯分子的p电子在费米能级附近的PDOS如图3所示, 其中图3(a)对应构型T1T2, 图3(b)对应构型T1H12. 图中可以明显的看到, 上下两种自旋的简并状态已经被破坏, 特别是自旋向下的部分, 态密度的分布变得更加连续. 比较费米能级附近的自旋极化可以发现, 两种构型费米能级附近都有一个较高的自旋向上的峰值, 特别是构型T1T2, 这就与Atodiresei等[7]计算得到的结论一致, 苯分子的费米能级附近占主导的电子自旋方向与铁磁电极处的相反. 当然我们也应该注意到, 费米能级往下一定的能量范围内, 却是自旋向下的电子态占主导的.

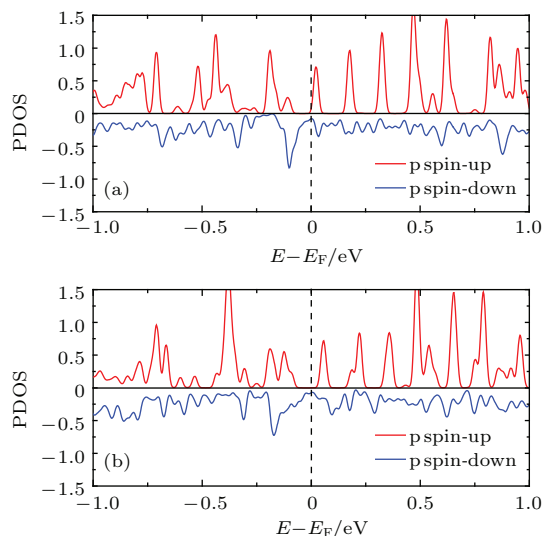


图3 构型(a) T1T2和(b) T1H12下, 苯分子中的p电子在费米能级附近的PDOS

Fig. 3. PDOS of p electrons of the benzene molecule near the Fermi level of (a) configuration T1T2 and (b) configuration T1H12.

前面提到, 在实验中有机自旋阀的制备过程将导致各种可能的吸附方式, 因此我们进一步研究距离变化对有机分子自旋极化的影响. 选取在构型T1T2下得到的相关数据作为依据, 进行不同距离的计算. 分别选取2.0 Å (优化结构时得到的基态下的距离), 2.2 Å和2.4 Å三个不同距离. 与前面一样, 给出它们的PDOS, 如图4所示. 在2.0 Å时(图4(a)), 我们得到了与图3(a)一致的物理图像, 即费米能级附近都有一个较高的自旋向上的峰值, 这也反映了自旋极化情况主要还是取决于苯分子的2p电子与Co的3d电子的耦合, 而耦合后的晶格畸变对其没有决定性的影响, 只是一些细节处的修饰. 比较图4中的三幅PDOS图可以发现, 距离对于苯分子费米能级附近的自旋极化是有决定性作

用的. 可以看到, 随着距离的增加, 自旋向上的峰值逐渐远离了费米能级; 相反地, 自旋向下的峰值却在靠近. 费米能级附近自旋极化的方向由向上变为向下.

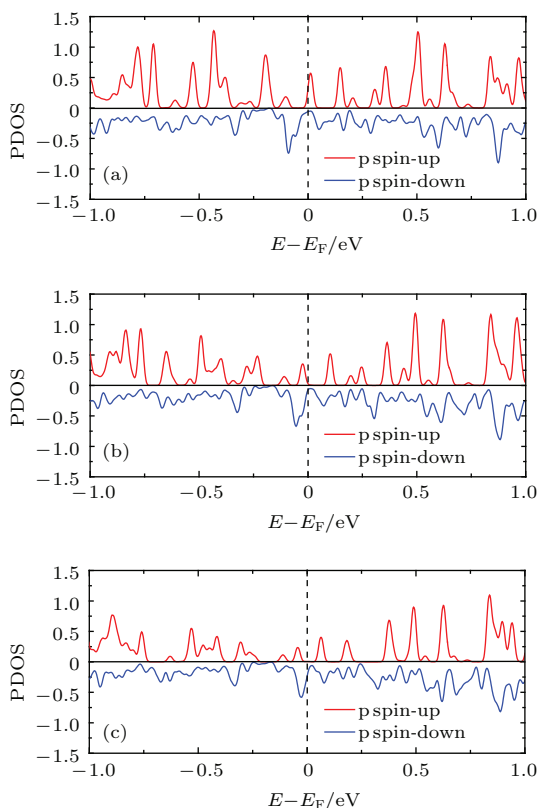


图4 苯分子与 Co 衬底距离分别为 (a) 2.0 Å, (b) 2.2 Å, (c) 2.4 Å 时的苯分子中的 p 电子在费米能级附近的 PDOS

Fig. 4. PDOS of p electrons of the benzene molecule near the Fermi level when the distances of the benzene molecule and the Co surface are (a) 2.0 Å, (b) 2.2 Å, and (c) 2.4 Å, respectively.

为了更详细地分析苯分子费米能级附近的自旋极化率随距离的变化, 我们定义自旋极化率为: $P = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) / (n_{\uparrow} + n_{\downarrow})$, n_{\uparrow} 和 n_{\downarrow} 分别为苯分子费米能级附近 $[-0.05 \text{ eV}, 0.05 \text{ eV}]$ 区间自旋向上和向下电子的状态数. 极化率随距离的变化如图 5 所示. 可以看到随着距离的增加, 极化率下降, 并出现符号的变化, 即随苯分子与电极距离的增加, 自旋极化出现由正到负的转变. 计算中保持铁磁电极 Co 的极化方向不变. 这一奇特的自旋反转现象反映了有机/铁磁界面自旋极化的复杂性.

需要说明的是, 在表面吸附的计算中, 有时需要考虑范德瓦耳斯相互作用, 即对交换关联泛函进行修正, 这一修正对于分子间相互作用占主导的体系 (没有成化学键) 具有非常明显的影响, 比如会

影响到吸附分子与衬底之间的距离, 以及吸附能等^[19]. 但是对于强相互作用, 影响则十分有限, 在很多计算中都予以忽略^[17,18,20,21]. 在我们得到参考点位置 (2.0 Å) 的计算中, 采用 PBE 泛函进行了结构优化, 这时由于是化学吸附, 这一泛函可以很好地描述吸附的情况. 而之后的研究, 我们更多的是关注不同距离下的吸附分子的自旋极化情况, 因此范德瓦耳斯修正对于计算结果的意义不大.

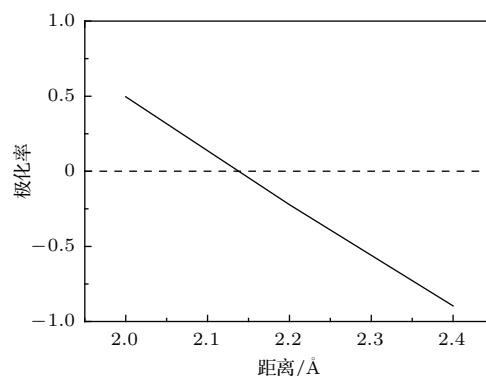


图5 苯分子费米能级附近的自旋极化率随距离的变化关系
Fig. 5. Spin-polarization of the benzene molecule near the Fermi level with the distance of the benzene molecule and the Co surface.

4 总 结

本论文研究了非磁的有机小分子苯在铁磁金属 HCP Co 的 (0001) 面吸附时的自旋极化情况. 考虑到实验中小分子与衬底接触时的随机性这一特点, 我们先研究了两种比较典型的吸附构型, 发现吸附在 Co 表面的苯分子产生了明显的自旋极化, 且费米能级附近的自旋多子方向与对应的 Co 上的相反, 这就使得通过该分子再进一步注入到有机层的电子的自旋取向与直接通过 Co 的注入方向相反. 之后我们又研究了苯分子与 Co 表面距离不同的影响, 发现苯分子费米能级附近的自旋极化情况在很小的距离波动下, 就会产生非常明显的变化. 随着距离的增加, 苯分子在费米能级附近的自旋极化方向发生了反转. 实际器件由于制备环境的不同可能导致界面构型的多样性, 这就会造成界面自旋极化的变化, 由此影响有机自旋阀器件的功能.

参考文献

[1] Dediu V A, Hueso L E, Bergenti I, Taliani C 2009 *Nature Mater.* 8 707

- [2] Barraud C, Seneor P, Mattana R, Fusil S, Bouzouane K, Deranlot C, Graziosi P, Hueso L, Bergenti I, Dediu V, Petroff F, Fert A 2010 *Nature Phys.* **6** 615
- [3] Ehrenfreund E, Vardeny Z V 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 7967
- [4] Sun D, Yin L, Sun C, Guo H, Gai Z, Zhang X G, Ward T Z, Cheng Z, Shen J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 236602
- [5] Schulz L, Nuccio L, Willis M, Desai P, Shakya P, Krouzis T, Malik V K, Bernhard C, Pratt F L, Morley N A, Suter A, Nieuwenhuys G J, Prokscha T, Morenzoni E, Gillin W P, Drew A J 2011 *Nature Mater.* **10** 39
- [6] Xiong Z H, Wu D, Vardeny Z V, Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [7] Atodiresei N, Brede J, Lazić P, Caciuc V, Hoffmann G, Wiesendanger R, Blügel S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 066601
- [8] Sanvito S 2010 *Nature* **467** 664
- [9] Xie S J, Ahn K H, Smith D L, Bishop A R, Saxena A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 125202
- [10] 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
- [11] Sanvito S 2010 *Nature Phys.* **6** 562
- [12] 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, Münzenberg M, Moodera J S 2013 *Nature* **493** 509
- [13] Steil S, Großmann N, Laux M, Ruffing A, Steil D, Wiesenmayer M, Mathias S, Monti O L A, Cinchetti M, Aeschlimann M 2013 *Nature Phys.* **9** 242
- [14] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [15] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [17] Wang X, Zhu Z, Manchon A, Schwingenschlögl U 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 111604
- [18] Callsen M, Caciuc V, Kiselev N, Atodiresei N, Blügel S 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 106805
- [19] Javaid S, Lebègue S, Detlefs B, Ibrahim F, Djeghloul F, Bowen M, Boukari S, Miyamachi T, Arabski J, Spor D, Zegenhagen J, Wulfhekel W, Weber W, Beaupaire E, Alouani M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 155418
- [20] Yi D, Yang L, Xie S J, Saxena A 2015 *RSC Adv.* **5** 20617
- [21] Gong C, Lee G, Shan B, Vogel E M, Wallace R M, Cho K 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 123711

SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics

Spin-polarization of organic molecules at the ferromagnetic surface^{*}

Yi Ding Wu Zhen Yang Liu Dai Ying Xie Shi-Jie[†]*(School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)*

(Received 15 April 2015; revised manuscript received 15 June 2015)

Abstract

Study on organic/ferromagnetic interface is helpful for understanding the effects of magnetoresistance in organic spin-valve, because one of the reasons of leading to this phenomenon is due to the spin injection at the interface. However, the interactions at the organic/ferromagnetic interface are complicated and full of possibilities, and the effects are still under debate till now. One possible cause is that the adsorption of organic molecules on the ferromagnetic surface is random, which leads to various adsorbing configurations. Therefore, in this paper we select some typical adsorbing configurations of benzene/Co system to reveal the effect of spin-polarization of organic molecules at the ferromagnetic surface by using first-principles calculations. It is obtained that the spin degenerated electronic states of benzene molecule will be broken due to the coupling between the 3d electrons of Co atoms and the 2p electrons of benzene molecule. The density of states at the Fermi level becomes spin related and a spin polarization appears in the benzene molecule. For both of the configurations T1T2 and T1H12, from the projected density of states we can find that the majority-spin electrons of the benzene molecule is oriented in opposition to the direction of the ferromagnetic electrode at the Fermi level, which means that the organic molecules filter and reverse the original spin direction of the injected electrons from the ferromagnetic electrode. As mentioned above, the adsorbing configurations are different, so we consider three kinds of configurations with different adsorbing distances for further studying the spin polarization at the interface. On the basis of the configuration T1T2, distances of 2.0 Å, 2.2 Å and 2.4 Å are studied, where 2.0 Å is the equilibrium position we obtained with full relaxation. It should be noted that we do not relax the geometric structure of the system in this part of study. It is found that the spin polarization is sensitively dependent on the distance between benzene and Co surface. The spin-polarization near the Fermi level even changes its direction from positive to negative with the increase of the distance in such a small range. Our studies reflect the complexity of organic molecule/ferromagnetic electrode interfaces, and enrich the understanding of this field.

Keywords: organic-ferromagnetic interface, spin-polarization, adsorption, first-principles**PACS:** 73.20.-r, 72.25.-b, 68.43.Bc, 71.15.Mb**DOI:** 10.7498/aps.64.187305

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11174181, 11174180) and the 111 Project of China (Grant No. B13029).

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