

磁场增强的 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 有机 半导体界面载流子注入

吴 镒¹ 熊祖洪^{1,2} 李晓光³ Z. V. Vardeny¹ 施 靖^{1,†}

(1 美国犹他大学物理系 盐湖城 犹他 84112)

(2 西南大学物理学院 磁电子与光电子实验室 重庆 400715)

(3 中国科学技术大学材料科学与工程系 合肥微尺度物质科学国家实验室 合肥 230026)

摘 要 文章作者制备了以多种 π -共轭有机半导体(organic semiconductor, 简称 OSEC)为中间层, $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 和另一铁磁或非磁性金属为电极的有机二极管, 测量了器件的磁致电阻和磁电致发光效应. 器件显示了与 LSMO 电极类似的负磁电阻效应, 但是它的电阻变化比 LSMO 电极本身的变化大 3 个数量级, 而且器件还有正的磁电致发光效应. 文章作者认为, 这些磁场效应源于磁场作用下 LSMO 费米能级的异常移动, 导致载流子在 LSMO-OSEC 界面注入的增强.

关键词 有机二极管, 磁场效应, LSMO, 磁阻

Magnetic-field-dependent carrier injection at $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ and organic semiconductors interfaces

WU Di¹ XIONG Zu-Hong^{1,2} LI Xiao-Guang³ Z. V. Vardeny¹ SHI Jing^{1,†}

(1 Department of Physics, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112, USA)

(2 Spintronics and Optoelectronics Lab, School of Physics, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(3 Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale and Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract We have fabricated organic diodes utilizing several p-conjugated organic semiconductors (OSEC) as spacer layers between $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) and various metallic electrodes, and measured their magnetoresistance (MR) and magnetoelectroluminescence (MEL) responses. The devices exhibit large negative high-field MR responses that resemble the MR response of the LSMO electrode, but amplified by ~ 3 orders in the resistance, and accompanied by a positive high-field MEL effect. We believe these magnetic-field effects result from enhanced carrier injection at the LSMO-OSEC interface that is attributed to the anomalous field-dependent Fermi level shift in LSMO.

Keywords organic diodes, magnetic field effect, LSMO, magnetoresistance

自旋阀效应是指在铁磁层/非磁层/铁磁层的三明治结构中, 控制外磁场使得两铁磁层中载流子的自旋呈不同的组态(即平行或反平行)时所产生的器件的电阻与铁磁层的自旋组态相关, 不同组态的电阻相差很大的效应. 在以非磁性金属(如 Cr, Cu)为中间层的自旋阀器件中发现了巨磁电阻效应^[1],

在以绝缘体(如 Al_2O_3 , MgO)为中间层的自旋阀器件中发现了隧穿磁电阻效应^[2]. 这两种自旋阀结构

2005-09-15 收到

† 通讯联系人. Email: jing.shi@ucr.edu, 现工作单位为 Department of Physics, University of California, Riverside, CA 92521

的发现和应导致了一个新学科——自旋电子学的诞生。

自旋电子学的一个重要研究方向就是希望这些自旋相关的效应扩展到半导体材料里。虽然在无机半导体材料中,自旋的注入和探测已经取得了很大的进展^[3],但是以无机半导体为中间层的自旋阀结构的全电子器件研究还没有获得成功。而在有机半导体材料中,如图 1(a)中所示的器件结构,在以 π -共轭 OSEC Alq_3 为中间层,铁磁材料 LSMO 和 Co 分别为上下电极的器件中,我们研究组首先发现在低温下有高达 40% 的自旋阀效应^[4],之后,用其他有机半导体为中间层的自旋阀效应也被其他研究组发现^[5]。自旋阀效应之所以能在有机半导体中实现,主要是由于在有机半导体中,载流子的输运机理不同于无机半导体,而且有机半导体的自旋轨道相互作用非常弱,超精细作用也很弱,因此有机半导体具有自旋扩散长度非常大的优点,自旋阀效应更容易实现。

如图 1(b)所示,除了在小磁场下有自旋阀效应之外,在高磁场下器件还有很大的负磁致电阻(magnetoresistance,简称 MR)效应;而且在实验中我们还发现高场磁阻效应(high-field magnetoresistance,简称 HFMR)与自旋阀效应的磁场和温度依赖关系完全不同。相似的 HFMR 效应在基于 LSMO 的磁隧道结^[6]和以 LSMO 为电极,有机材料为中间层的平面器件中也被观察到^[7],但是其中的物理机制并没有被解释。自旋阀效应表示的是载流子自旋在有机材料里的一致传输,而 HFMR 效应则很可能来源于 LSMO 材料本身的特性。我们的这项研究工作主要是揭示基于 LSMO 为电极的有机二极管中 HFMR 效应的物理机理,并且这个机理适用于其他包括 LSMO 在内的相似的器件中。

我们制备了多种以 π -共轭 OSEC 为中间层,LSMO 为正电极,Co 或 Al 等金属为负电极的有机二极管,然后测量器件电阻随磁场的变化,对于易于获得电致发光效应的器件,我们同时测量了它们的磁电致发光(magneto-electroluminescence,简称 MEL)和 MR 效应。实验中发现,HFMR 和高场磁电致发光效应(high-field MEL,简称 HFMEML)与磁场接近线性关系,与有机材料和温度没有很强的依赖关系。虽然器件的 HFMR 效应与 LSMO 电极本身电阻的磁场依赖关系相似,但是它的电阻随磁场的变化比 LSMO 的电阻变化大 3 个数量级,这明显表明 HFMR 和 HFMEML 效应具有相同的物理机制,而且

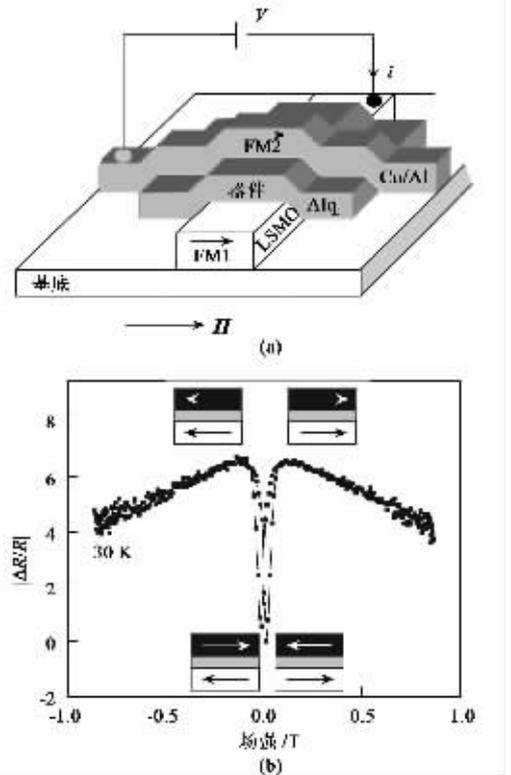


图 1 (a)有机自旋阀器件的结构示意图 (b)器件在 30K 的磁阻

与 LSMO 电极的性质相关,或者说与 LSMO 和有机层界面的载流子注入相关。通过研究器件在不同磁场下的电流-电压($I-V$)曲线,我们认为 HFMR 效应是由于磁场作用下 LSMO 费米能级的异常移动所导致。而双交换作用的铁磁材料(如 LSMO)的费米能级随磁场的移动已经被理论预言^[8],它源于外磁场导致的 e_g 电子能带的展宽变化。

在制备与图 1(a)相似的有机二极管 LSMO/OSEC/金属的结构中,OSEC 有小分子,如单层 Alq_3 ,NPD 或 Alq_3/LiF 的双层结构,或者是单层聚合物 PFO。LSMO 薄膜生长在绝缘的 LaAlO_3 衬底上^[9],大约 100 nm 厚。与 Fe,Co 和 Ni 等铁磁性金属薄膜不同,LSMO 薄膜相当稳定,虽然制备的所有器件都是同一块 LSMO 薄膜被反复使用,但是器件的自旋阀或 HFMR 效应都没有明显的变化。约 120 nm 厚的 Alq_3 或 NPD 是在高真空($\sim 10^{-7}$ torr,1 torr = 1.33322×10^2 Pa)下用热蒸发的方法沉积,而厚度约为 100 nm 的 PFO 是在手套箱中用甩膜的办法制备。在有机层制备好以后,上电极 Co 或 Al 用热蒸发的方法沉积。有机二极管的大小约 1 mm \times 1 mm。测量是在磁场最大为 1 T 的闭循环冷却系统中或磁场可达 7 T 的超导磁铁低温系统中进行,发光器件的

电致发光效应是用硅光电探测器测量。

在制备器件之前,我们首先用两端法测量了 LSMO 薄膜的 MR 效应. 最大为 7 T 的磁场平行于样品表面,样品显示了典型的 LSMO 单晶薄膜的 HFMR 效应^[10],如图 2(a)所示. LSMO 薄膜在 10 Oe 磁场下磁化强度随温度的变化表明(图 2(a)的插图),薄膜的居里温度略高于 300 K. 这就不难理解样品的 MR, $\Delta R/R = [R(0T) - R(7T)]/R(0T)$,从低温的约 20% 增加到室温的 40%,如图 2(b)所示,而且 LSMO 薄膜的电阻随温度变化显示出金属性 $I-V$ 曲线具有欧姆特征[图 2(b)插图]. 样品表现出的所有性质与这类双交换作用产生铁磁性的掺杂锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.2 < x < 0.5$) 的庞磁电阻材料是一致的.

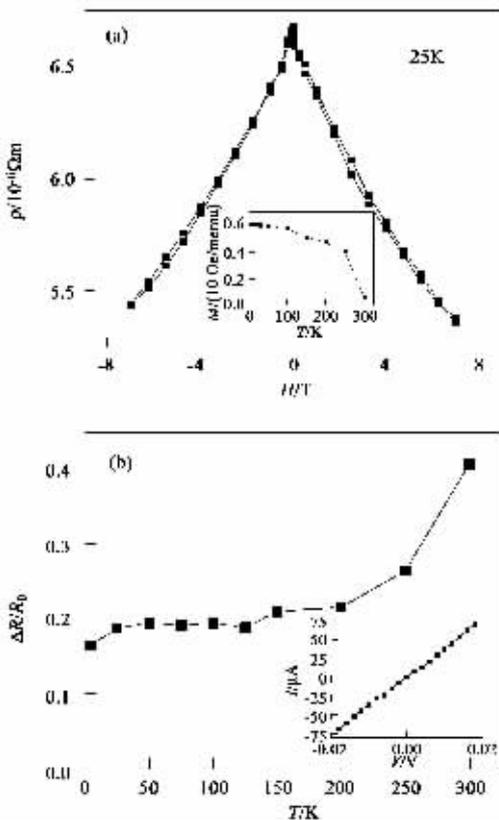


图 2 (a) LSMO 在 25 K 的电阻和磁场的关系,插图为 10 Oe 磁场下 LSMO 磁矩随温度的变化关系 (b) 样品 MR 随温度的变化关系,插图显示了在 25 K 时 LSMO 的线性 $I-V$

如图 1(b)所示,在自旋阀结构 LSMO/ Alq_3 /Co 中 MR 包括两个部分:在低磁场 ($H < 200$ Oe) 下,器件有自旋阀效应^[4],在高磁场 ($H > 500$ Oe),两个磁性电极的磁矩已经基本平行排列,更高的磁场会使它们的磁矩更加趋于平行排列. 依据低磁场的自旋

阀效应,器件电阻应该随磁场持续增加,然而,实验中观察到的是电阻随磁场的增加而减小,这表明, HFMR 效应与低场 MR 效应的物理机理完全不同,而且 HFMR 和自旋阀效应的温度依赖关系也完全不同^[4].

为了研究 HFMR 效应的物理机理,在类似图 1(a)中的器件结构中,我们用 Al 替代 Co 制备了器件 LSMO/ Alq_3 /Al,其中仅有 LSMO 电极是铁磁性,因而自旋阀效应也就不存在,但是与自旋阀器件中相似的 HFMR 效应仍然存在,如图 3(a)所示. 器件电阻随磁场的变化与 LSMO 薄膜本身 MR 的变化非常相似[见图 2(a)],在低温和 7 T 的磁场范围内,它们的 MR 都约为 20%. 但是,器件电阻比 LSMO 薄膜电阻大 3 个数量级,这意味着器件电阻的变化不可能来源于 LSMO 串联电阻的变化,而是载流子在整个器件的输运过程中产生的. HFMR 效应和自旋阀效应的温度依赖关系完全不同,自旋阀效应随温度的升高而迅速减小^[4],HFMR 效应随温度的升高而先缓慢增大,高于约 150 K 后再迅速减小[图 3(a)插图],这更进一步说明 HFMR 效应与自旋阀效应有完全不同的物理机理.

用其他不同于 Alq_3 的 π -共轭 OSEC,如小分子 NPD 和聚合物 PFO,同样观察到了 HFMR 效应,如图 3(b)所示. 这些有机材料与 Alq_3 的分子结构、带隙宽度、最高占有轨道(highest occupied molecular orbital,简称 HOMO)和最低空轨道(lowest unoccupied molecular orbital,简称 LUMO)完全不同,而所有这些只是影响了器件的电阻值,但是 HFMR 效应仍然存在,基本上没有受到影响. HFMR 效应在基于 LSMO 的磁隧道结中也存在^[6]. 这些实验事实说明,基于 LSMO 的器件的 HFMR 效应与其中的非磁中间层无关.

在用其他铁磁材料如 Co 或 Fe 替代 LSMO 的器件中,我们没有观察到 HFMR 效应,这进一步说明 HFMR 效应是来源于 LSMO 的独特物理性质. 对于铁磁性的 LSMO 薄膜(如 Sr 掺杂 0.33),当 $T \ll T_c$ 时,MR 效应通常认为是外加磁场促使局域自旋取向趋于平行,导致电子散射的降低,从而获得较低的电阻状态^[10]. 在 LSMO/OSEC/金属的器件中,器件电阻主要是由载流子在电极/有机界面的注入效率和载流子在有机材料中的输运过程来决定^[11],LSMO 薄膜本身的电阻或 LSMO 的 HFMR 效应对器件的总电阻影响非常小,因此 LSMO 中的 MR 效应的物理机制与器件的 MR 效应的物理机理并没有直

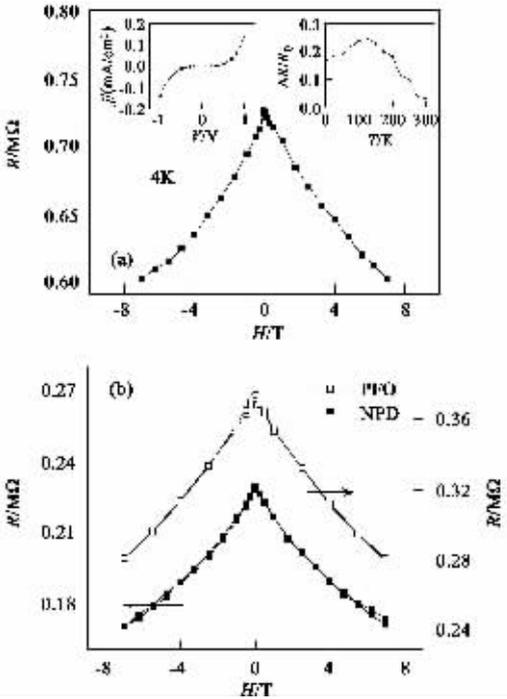


图3 (a)偏压为1 V时,器件 LSMO/Alq₃(120 nm)/Al 电阻随磁场的变化关系,左插图是器件的 *I-V* 曲线,右插图是偏压为 0.7 V,磁场为 7 T 时,磁阻随温度变化关系 (b)LSMO/PFO/Al 在 4 K ρ .4 V 和 LSMO/NPD(120 nm)/Al 在 150 K ρ .3 V 时电阻随磁场的变化关系

接的关系。

载流子通过金属/OSEC 界面注入的效率主要是由界面势垒高度和金属费米面态密度决定^[11]。界面电阻随势垒高度指数变化,随费米面态密度线性变化,所以,势垒高度在载流子注入效率或器件电阻中起决定作用。理论上预言^[8],而且实验研究已经发现^[12],双交换作用下的铁磁金属的费米能级 (E_F)可以随磁场有非常大的移动。这是由于在双交换作用和动态 Jahn-Teller 效应的共同作用下, e_g 电子能带宽度随磁场产生变化,因而导致 E_F 的移动^[13]。如图 4 所示,在双交换作用下,电子在相邻 Mn 离子之间的跃迁相互作用正比于 $\cos(\theta_{ij}/2)$, θ_{ij} 是 Mn 离子局域自旋的相对夹角。在高磁场的时候,夹角 θ_{ij} 相对减小,电子的跃迁几率就会增大,这意味着相邻 Mn 原子的相互作用增强,因而导致电子的能带宽度增大。能带的中心由洪德耦合和 Jahn-Teller 作用决定,不会随磁场改变。如果能带的填充过半,费米面就会升高。我们的样品 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 每个晶胞有 0.66 个 e_g 电子,超过半满状态。Furukawa 在文献[8]中提出了用 LSMO/无机半导体的 Schottky 二极管结构验证费米面异常移动的效应的

想法,当半导体的 E_F 大于零磁场或小于高磁场下 LSMO 的 E_F 的时候,半导体中的载流子就会被耗尽或注入,LSMO-半导体接触的器件电阻就会根据 LSMO 的磁性状态产生很大的变化。由于这种器件结构并不容易制备,因而到现在为止还没有在实验上实现。

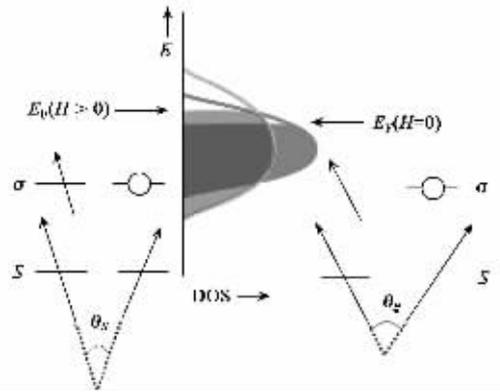


图4 双交换作用下磁场引起的费米面变化示意图

对比器件 ITO/Alq₃/Al 中,当小偏压 ($<1V$) 的时候,我们没有发现明显的 HFMR 效应,因此,我们认为磁场不会明显地影响有机层的迁移率和 HOMO 及 LUMO 能级, HFMR 效应只可能源于 LSMO 和有机的界面。在金属/OSEC 界面,载流子注入主要是隧穿和热电子发射的机制^[11],我们并不试图用各种理论去拟合器件的 *I-V* 曲线,而是主要分析它随磁场的变化。在磁场的作用下,LSMO 的 E_F 上升 $\Delta\mu(H)$,这相当于有效偏压 V 增加了 $\Delta\mu(H)/e$,从而导致了电流(电阻)的增加(减小)。基于这个分析,只要简单地把在磁场下测量的 *I-V* 曲线移动一个常数,相当于 $K(V/H) = K(V + \Delta\mu/e, H=0)$,就应该与零磁场下的 *I-V* 曲线相吻合,曲线移动的大小就相当于 E_F 变化。如图 5 所示,在 4.2 K 和磁场 $H = 0T$ 和 7 T 的 *I-V* 曲线充分地验证了这一点。通过拟合,我们得到在 7 T 的磁场下费米面的移动, $\Delta\mu/e$ 约为 52 mV,这与用光电子能谱测量类似的 LSMO 材料得到 E_F 随温度的变化是同一个量级^[12]。在 150 K 的时候, HFMR 效应最大,通过相同的分析方法,我们发现化学势随磁场呈接近线性的关系,如图 5 中的插图所示,变化率约为 10 meV/T,这与理论预言的大小吻合得很好^[8]。我们注意到 LSMO 化学势随磁场的变化率比一般金属材料中塞曼能的变化大 2 个数量级。

在高偏压和器件为电致发光状态时,与上文所述相同的机理,磁场会使载流子注入的势垒降低,使

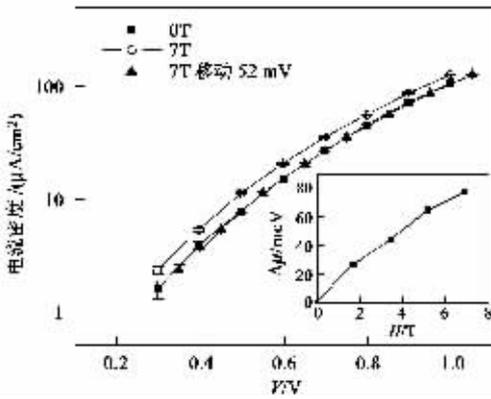


图5 器件 LSMO/Alq₃/Al 在 4 K 时的 I - V 曲线. 插图为 150 K LSMO 的化学势 $\Delta\mu$ 随磁场的变化关系

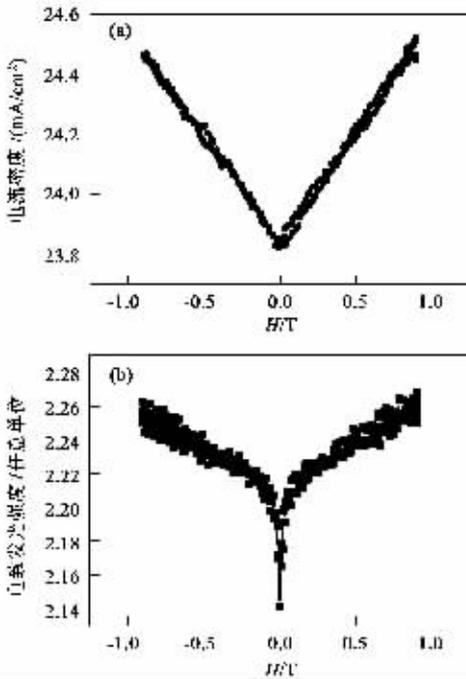


图6 器件 LSMO/Alq₃/LiF/Al 在 200 K 和偏压为 18 V 时 (a) 电流和 (b) 电致发光强度随磁场的变化

得器件中的电流密度增强,因而器件的发光强度会有增强的效应,或称为 HFMEEL 效应. 为了研究这个效应的机理,我们制备了发光效率较高的器件 LSMO/NPD/Alq₃/LiF/Al, 测量了它的电流密度和发光强度的磁场响应. 如图 6 所示, 磁场增强的发光效应与电流密度的增加(HFMR 效应)相关联, 它们都随磁场以约(2.5%)/T 的速率线性增加. 而以非 LSMO 的电极制备的有机发光二极管, 都没有 HFMR

和 HFMEEL 效应. 图 6 (b) 中显示, 除了 HFMEEL 效应以外, 在低磁场的时候, 发光强度随磁场迅速增加, 这个现象与 MR 效应没有关联, 它的机理现在还不清楚. 在以非 LSMO 为电极的有机发光二极管中, 同样有低场 MEL 效应, 因此这个效应与 LSMO 无关. 事实上, 非磁电极的有机发光二极管的低场 MEL 和 MR 现象是现在的一个研究热点^[14], 这已经超出了本文的研究范围.

我们研究了基于 LSMO 的有机二极管的 HFMR 和 HFMEEL 效应的物理机理, 我们把这些效应归结于磁场引起的 LSMO/OSEC 界面处隧穿势垒的降低, 导致载流子在界面注入的增强. 我们首次从实验上验证了理论上预言的磁场引起的 LSMO 的 E_F 的异常移动, 这进一步说明双交换机理适用于掺杂 Mn 氧化物, 跃迁相互作用与相邻 Mn 原子之间磁矩的排列相关. 类似于霍尔效应等实验方法, 这种磁场效应可以用来研究掺杂 Mn 氧化物的电子结构. 此外, 通过用隧道结的器件结构, 这个效应可以被用来研究其他材料的电子性质. 由于有机材料便于制备的特点, 在某些情况下它也可以作为此类隧道结器件的中间层.

参 考 文 献

- [1] Baibich M N *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1988 ,61 2472
- [2] Moodera J *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1995 ,74 3273
- [3] Kikkawa J M *et al.* Nature ,1999 ,397 :139 ; Ohno Y. *et al.* Nature ,1999 ,420 :790 ; Hanbicki A T *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2003 ,80 :1240
- [4] Xiong Z H *et al.* Nature ,2004 ,427 821
- [5] Miao G *et al.* 49th MMM Conference ,1988
- [6] Takahashi K S *et al.* Phys. Rev. B ,2003 ,67 094413
- [7] Dediu V *et al.* Solid State Commun. ,2002 ,122 :181
- [8] Furukawa N J. Phys. Soc. Jpn. ,1997 ,66 2523
- [9] Xiong C S *et al.* Solid State Commun. ,2000 ,114 341
- [10] Helmolt von R *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1993 ,71 :2331 ; Hwang H Y *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1996 ,77 2041
- [11] Davids P S *et al.* J. Appl. Phys. ,1997 ,82 :6319 ; Scott Campbell J J. Vac. Sci. Technol. A ,2003 ,21 521
- [12] Schulte K *et al.* Phys. Rev. B ,2001 ,64 :134428
- [13] Millis A J *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1996 ,77 :175
- [14] Francis T L *et al.* Solid State Commun. ,2005 ,134 631 ; Arisi E *et al.* J. Appl. Phys. ,2003 ,93 :7682 ; Salis G *et al.* Phys. Rev. B ,2004 ,70 085203 ; Kalinowski J *et al.* Phys. Rev. B. ,2004 ,70 :205303 ; Davis A H , Bussmann K. J. Vac. Sci. Technol. A ,2004 ,22 :1885