

# Огромное магнетосопротивление в структуре металл–органический полупроводник–металл

© А.А. Лачинов, Д.Д. Карамов, А.Н. Лачинов

Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра  
Российской академии наук,  
450054 Уфа, Россия  
E-mail: alex\_nineteen85@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 7 октября 2020 г.

Принята к публикации 15 октября 2020 г.

Приведены результаты исследования огромного магнетосопротивления в структуре магнитный металл–органический полупроводник–немагнитный металл с коэффициентом магнетосопротивления  $\sim 2600\%$ . Изучено влияние магнитного поля на концентрацию, подвижность носителей заряда и потенциальный барьер ферромагнетик–полимер. Рассмотрена возможность интерпретации изучаемого явления на основе недавно предложенной модели, в которой учитывается влияние поля сверхтонкого взаимодействия на спин-зависимые прыжки носителей заряда вдоль полимерной цепи.

**Ключевые слова:** проводимость полимера, магнетосопротивление, структура металл–органический полупроводник–металл, барьер ферромагнетик–полимер, полидифениленфталид.

DOI: 10.21883/FTP.2021.02.50501.9414

## 1. Введение

Магнетосопротивление в органических материалах (ОМ) в мире обоснованно считается одним из перспективных направлений спинтроники. Проявления магнетосопротивления в ОМ многообразны, и известны различные его виды: гигантское, туннельное анизотропное, органическое, инжекционное [1–10]. ОМ присущи такие важные свойства, как относительно большие коэффициенты магнетосопротивления, небольшие магнитные поля, комнатная температура. До сих пор продолжают дискуссии о механизмах наблюдаемых явлений. В большинстве работ при интерпретации учитывается высокая чувствительность спиновых электронных возбужденных состояний к внешнему магнитному полю (электронов, дырок, триплетных экситонов). В ряде работ также было показано влияние сверхтонкого взаимодействия, возникающего при изотопных эффектах [9,10].

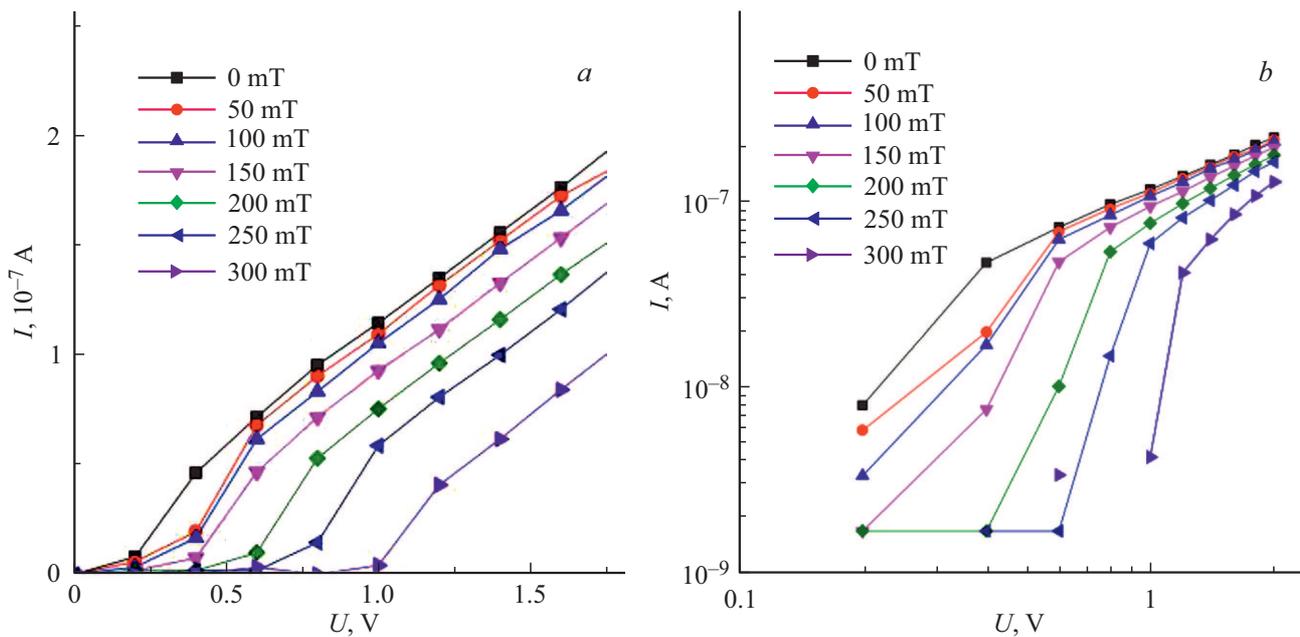
Влияние магнитного поля в органических устройствах часто объясняется на основе поляронной модели. Два электрона или две дырки благодаря сильному электрон-фононному взаимодействию могут образовать биполярон [11]. Известно влияние магнитного поля на электролюминесценцию биполяронной структуры, которое объясняется тем, что электрон и дырка при взаимодействии образуют синглетное или триплетное состояние с различными частотами [9,12]. Спин-зависимые взаимодействия между электронами и дырками, между электронами/дырками и триплетными состояниями также могут быть ответственны за эффекты влияния магнитного поля на электрический ток [3–5].

Относительно недавно в органических материалах было обнаружено огромное магнетосопротивление (МС) [13], которое отличало аномально большие

значения коэффициента магнетосопротивления. В работах [14,15] объяснение огромного МС предлагалось на основе учета взаимодействия спина электрона в органическом полупроводнике с полем большого количества ядерных спинов (по некоторым оценкам не менее десяти). Вклад этого взаимодействия объяснялся влиянием реакции спина электрона на классическое, квазистатическое и случайное (статистическое) сверхтонкие поля, обладающие гауссовым распределением со стандартным отклонением  $B_{hf}$  величиной порядка нескольких мТл. При этом спиновое состояние пары возбужденных состояний, переносящих спин, определялось суммой внешнего магнитного поля  $B$  и локального поля сверхтонкого взаимодействия, которое различно для двух возбужденных состояний. Если взаимодействие между двумя возбужденными состояниями селективно с точки зрения ориентации спина, то частота взаимодействия увеличивается, когда величина  $B$  превосходит  $B_{hf}$ .

При этом эффект магнетосопротивления проявляется как изменение подвижности носителей зарядов под действием внешнего магнитного поля. Согласно приведенным результатам расчетов, коэффициент магнетосопротивления должен зависеть от концентрации носителей заряда. При этом влияние магнитного поля увеличивалось из-за спиновой зависимости рекомбинации электронов с ионизованными состояниями донора и подавления сверхтонкого спинового взаимодействия внешним магнитным полем.

В работе [16] сообщалось о наблюдении нового типа ОМС в структуре магнитный металл–полимер–немагнитный металл (МПН). В этой структуре можно было выделить два вида аномально большого влияния магнитного поля на перенос носителей заряда. Первое — это явление, которое можно отнести к эффектам электрон-



**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики структуры МПН в линейных (а) и логарифмических (б) координатах при различном значении внешнего магнитного поля [16].

ного переключения, индуцированного магнитным полем. Оно характеризуется изменением проводимости структуры на несколько порядков при достижении магнитным полем критической величины  $B_{thr}$ . В определенных условиях величина  $B_{thr}$  может составлять десятки мТл. Этот эффект связывают не только с влиянием магнитного поля на транспорт носителей заряда в органическом материале, но и с изменением условий инжекции спин-поляризованных носителей заряда из электрода.

Второе — менее исследованное магнеторезистивное явление — связано с изменением проводимости в подобной структуре в магнитных полях, меньших  $B_{thr}$  [17]. В соответствии с современной классификацией магнеторезистивных явлений в органических материалах это явление также можно отнести к разряду огромного магнетосопротивления. Однако до сих пор физическая интерпретация этого явления отсутствует.

В связи с этим целью настоящей работы являлся критический анализ результатов экспериментального исследования транспорта носителей заряда в структуре МПН во внешнем магнитном поле в области магнитных полей  $< B_{thr}$ .

## 2. Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлась многослойная структура МПН, в которой в качестве ферромагнетика применялись пластины поликристаллического никеля толщиной 0.5 мм, в качестве немагнитного металла — пленки меди толщиной 100 нм. Слой меди наносился методом термодиффузионного напыления в вакуумной универсальной установке ВУП-4 через теневые маски.

В качестве полимера использовался несопряженный полимер полидифениленфталид (ПДФ), в тонких пленках которого ранее были обнаружены явления ОМС. Полимерная пленка изготавливалась методом центрифугирования (центрифуга Zhanetzki T30) из 5%-го раствора полимера в циклогексаноне. Толщина и морфология поверхности полимерных пленок, а также качество электродов контролировались с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000Г. Толщина пленок составляла  $(400 \pm 15)$  нм. Шероховатость поверхности пленок не превышала шероховатости подложки и была  $< 0.1$  нм.

Образец закреплялся на специальной приставке, которая обеспечивала надежную фиксацию образца между полюсами магнита и подвод электродов. Магнитное поле было направлено перпендикулярно поверхности образца.

Электрофизические свойства экспериментальных структур исследовались с применением анализа вольт-амперных характеристик (ВАХ). Магнитное поле создавалось с помощью магнита постоянного тока. Напряжение на образец подавалось с помощью источника стабилизированного напряжения, ток измерялся по падению напряжения на эталонном сопротивлении. Измерения ВАХ и обработка полученных данных проводились в автоматическом режиме с помощью специальной компьютерной программы.

## 3. Результаты измерений

На рис. 1 представлены результаты измерения вольт-амперных характеристик  $I(U)$  структуры МПН (рис. 1, а) в зависимости от величины внешнего магнитного поля. Влияние внешнего магнитного поля на

ВАХ проявляется в том, что проводимость структуры уменьшается по мере увеличения напряженности магнитного поля, т. е. в структуре регистрируется эффект с отрицательным коэффициентом магнетосопротивления. Максимальная величина коэффициента, рассчитанная как

$$\frac{R_H - R_0}{R_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $R_0$  — величина сопротивления структуры в отсутствие магнитного поля,  $R_H$  — величина сопротивления при максимальном значении магнитного поля, достигает 2600%.

Все ВАХ являются нелинейными вида  $I \approx kU^n$ . При малых полях  $n = 1$ , при больших —  $n > 1$ . Это подтверждается построением ВАХ в логарифмических координатах (рис. 1, *b*). Анализ представленных на рисунке ВАХ позволяет прийти к заключению, что в структуре МПН перенос носителей заряда ограничен объемным зарядом. Потому для анализа динамики носителей заряда в зависимости от внешних условий можно использовать модель инжекционных токов [18].

При отсутствии магнитного поля сверхлинейный участок ВАХ возникает при минимальных напряжениях. Это свидетельствует о близости положений инжектирующего уровня (квазиуровня Ферми металла) и уровня ловушек, по которым происходит транспорт носителей заряда в полимере. Увеличение магнитного поля приводит к увеличению интервала напряжений, в котором выполняется закон Ома. Соответственно увеличивается значение напряжения, при котором на ВАХ наблюдается переход от линейного к сверхлинейному участку. Наличие линейного участка обусловлено транспортом собственных носителей заряда. Нелинейный участок возникает вследствие преобладания концентрации инжектированных носителей над собственными.

Согласно теории токов, ограниченных объемным зарядом, в модели моноэнергетических ловушек, вольт-амперные характеристики на начальном участке описываются известным соотношением [19]:

$$J_1 = en_0\mu U/L, \quad (2)$$

где  $J$  — плотность тока,  $L$  — расстояние между электродами,  $U$  — приложенное напряжение ( $U < U_t$ , где  $U_t$  — напряжение перехода от линейного к сверхлинейному участку),  $n_0$  — равновесная концентрация носителей заряда,  $\mu$  — подвижность носителей заряда. После достижения  $U_t$  на сверхлинейном участке ВАХ описывается другим соотношением [19]:

$$J_2 = e\mu U^2/L^3. \quad (3)$$

Если перестроить ВАХ в логарифмических координатах, то вблизи  $U_t$  должен наблюдаться переход на участок с большим наклоном. В реальном эксперименте этот наклон может несколько отличаться от показателя степени  $U^n$  в формуле (3).

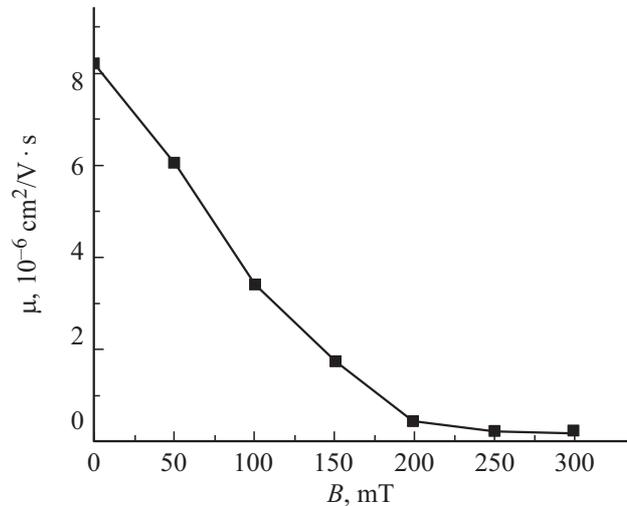


Рис. 2. Зависимость значения подвижности носителей заряда от внешнего магнитного поля.

Изменение угла наклона ВАХ происходит, когда концентрация инжектированных носителей начинает превышать концентрацию собственных. По положению данной точки на ВАХ можно провести оценку равновесной концентрации собственных основных носителей заряда, а также максимально возможной подвижности носителей заряда. Равновесная концентрация находилась из условия равенства токов уравнений (2) и (3) в точке перегиба при  $U_t$ .

Таким образом, получаем выражение для концентрации:

$$n_0 = \varepsilon\varepsilon_0 U^n / eL^2. \quad (4)$$

Подвижность носителей рассчитывалась по следующей формуле:

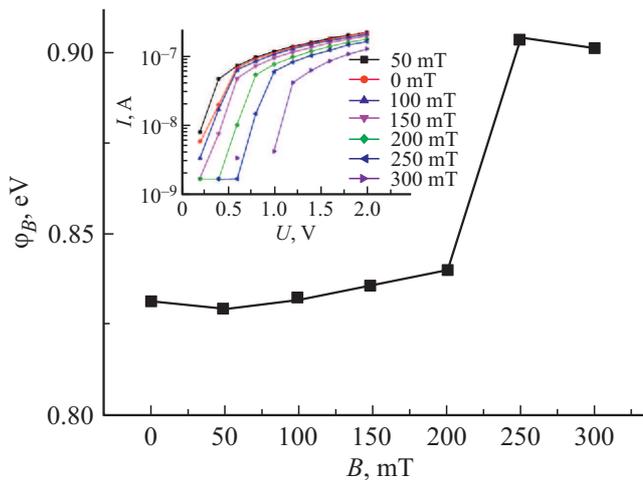
$$\mu = JL^3 / \varepsilon\varepsilon_0 U_t^2, \quad (5)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость полимера,  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная.

Из рис. 1, *b* видно, что  $U_t$  возрастает по мере увеличения магнитного поля от 0.4 В при 50 мТл до 1.2 В при 300 мТл.

Оценки подвижностей по формуле (5) показали, что с увеличением магнитного поля подвижность носителей заряда уменьшается. Эта зависимость представлена на рис. 2. Максимальное значение подвижности зарегистрировано при положительной полярности тока и составило  $8.2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ .

В работе [20] содержится утверждение, что в несопряженных полимерах при определенных условиях можно наблюдать огромное магнетосопротивление, характеризующееся изменением подвижности носителей заряда в магнитном поле, при этом ожидаемое изменение составляет около одного порядка при изменении напряженности магнитного поля в тех же пределах, что и в настоящей статье. Согласно данным, приведенным на



**Рис. 3.** Зависимость величины инжекционного барьера от величины внешнего магнитного поля. На вставке — вольт-амперные характеристики образца МПН при различных значениях внешнего магнитного поля в полулогарифмических координатах.

рис. 2, относительное изменение подвижности носителей заряда составило 46%.

Оценка изменения концентрации собственных носителей заряда при воздействии магнитного поля показала, что влияние магнитного поля незначительно. При увеличении магнитного поля концентрация носителей заряда изменяется незначительно, в пределах одного порядка величины. Это может говорить о том, что согласно модели, представленной в [21], период допирования является минимально возможным, т. е. все примесные (в терминах этой модели) состояния являются ионизованными.

Анализ ВАХ также позволяет оценить изменение высоты потенциального барьера на контакте металл-интерфейс в отсутствие внешнего электрического поля,  $\phi_{B0}$ , используя известное соотношение [22]

$$\phi_{B0} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{AA^*T^2}{I_s} \right) \quad (6)$$

где  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана,  $q$  — заряд электрона,  $A$  — площадь контакта,  $A^*$  — постоянная Ричардсона,  $I_s$  — ток насыщения. Ток насыщения получают из пересечения линейной аппроксимации ВАХ в полулогарифмических координатах  $\ln(I) - U$  с осью  $U = 0$ .

На рис. 3 приведены результаты расчетов высоты потенциального барьера в зависимости от величины внешнего магнитного поля. Для этого вольт-амперные характеристики были перестроены в полулогарифмических координатах и оценена величина  $I_s$  (см. вставку на рис. 3). Интересно, что заметное увеличение барьера происходит только в узком интервале магнитного поля 200–250 мТл. Это подтверждает предположение о том, что основной вклад в магнетосопротивление вносит изменение подвижности носителей заряда.

## 4. Заключение

Таким образом, установлено, что полимер полидифениленфталид по основным признакам хорошо соответствует структуре гипотетического полимерного материала, описанного в работе [20], как наиболее подходящего с точки зрения реализации эффекта огромного магнетосопротивления по предложенному механизму.

Квантово-механические расчеты показывают [22], что при инжектировании носителей заряда и их последующего взаимодействия с фталидной группировкой молекулы полимера возникают электронные ловушечные состояния с уровнем значительно ниже уровня LUMO, что можно рассматривать в терминах этой модели как электронные состояния гостя. Это подобно процессу самодопирования, когда допированное состояние формируется за счет взаимодействия отдельных фрагментов макромолекулы с зарядом, инжектированным в объем полимера.

Полидифениленфталид обладает протяженной структурой и содержит большое количество боковых фрагментов, что позволяет говорить об одномерном характере протекания тока вдоль полимерной цепи. Он также содержит фталидные группировки, что способствует уменьшению частоты прыжка между соседними мономерами  $k_{hop}$ .

Незначительное влияние магнитного поля на концентрацию носителей заряда говорит о том, что перенос заряда осуществляется с минимально возможным периодом допирования. Результат исследования влияния магнитного поля на подвижность носителей заряда (а также то, что величина относительного изменения составила 46%) совпадает с предсказанной в [20] зависимостью и позволяет с большой долей вероятности утверждать, что предсказанный эффект огромного магнетосопротивления может реализоваться в структурах на основе полимерного материала полидифениленфталид.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке проекта „Зеркальные лаборатории“ и гранта ФЦП № 2019-05-595-0001-058.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, P.D. Marco, V. Fattori. Chem. Phys. Lett., **380**, 710 (2003).
- [2] T. L. Francis, O. Mermer, G. Veeraraghavan, M. Wohlgenannt. New J. Phys., **6**, 185 (2004).
- [3] V. Prigodin, J. Bergeson, D. Lincoln, A. Epstein. Synth. Met., **156**, 757 (2006).

- [4] P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis, W.P. Gillin. *Phys. Rev. B*, **76**, 235202 (2007).
- [5] B. Hu, Y. Wu. *Nature Materials*, **6**, 985 (2007).
- [6] F.L. Bloom, W. Wagemans, M. Kemerink, B. Koopmans. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 257201 (2007).
- [7] F.J. Wang, H. Bassler, Z.V. Vardeny. *Phys. Rev. Lett. B*, **101**, 236805 (2008).
- [8] U. Niedermeier, M. Vieth, R. Patzold, W. Sarfert, H. von Seggern. *Appl. Phys. Lett. B*, **92**, 193309 (2008).
- [9] T.D. Nguyen, G. Hukic-Markosian, F. Wang, L. Wojcik, X.-G. Li, E. Ehrenfreund, Z.V. Vardeny. *Nature Materials*, **9**, 345 (2010).
- [10] T.D. Nguyen, B. R. Gautam, E. Ehrenfreund, Z.V. Vardeny. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 166804 (2010).
- [11] В.А. Антипин, А.Н. Лачинов, Д.А. Мамыкин, А.А. Ковалёв, С.С. Остахов, В.П. Казаков. *Химия высоких энергий*, **44** (4), 382 (2010).
- [12] P.A. Bobbert. *Nature Materials*, **9**, 288 (2010).
- [13] K. Schulten, P. Wolynes. *J. Chem. Phys. B*, **68**, 3292 (1978).
- [14] P.A. Bobbert, T.D. Nguyen, F.W.A. van Oost, B. Koopmans, M. Wohlgenannt. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 216801 (2007).
- [15] S.P. Kersten, A.J. Schellekens, B. Koopmans, P.A. Bobbert. *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 197402 (2011).
- [16] N.V. Vorobieva, A.N. Lachinov, A.A. Lachinov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **467**, 135 (2007).
- [17] Н.В. Воробьева, А.Н. Лачинов, А.А. Лачинов, В.М. Корнилов. *Нанотехнологии*, **1** (6), 25 (2010).
- [18] А.А. Лачинов, Н.В. Воробьева. *Поверхность. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл.*, № 10, 1 (2008).
- [19] М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах* (М., Мир, 1985).
- [20] S.P. Kersten, S.C.J. Meskers, P.A. Bobbert. *Phys. Rev. B*, **86**, 1 (2012).
- [21] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [22] N. Johansson, A.N. Lachinov, S. Stafstrom, W.R. Salaneck. *Synth. Metals*, **67**, 319 (1994).

Редактор Л.В.Шаронова

## Huge magnetoresistance in metal/organic semiconductor/metal structure

A.A. Lachinov, D.D. Karamov, A.N. Lachinov

Institute of Molecule and Crystal Physics  
of Ufa Federal Research Centre,  
Russian Academy of Sciences,  
450075 Ufa, Russia

**Abstract** The article represents results of huge magnetoresistance effect investigation in the structure of magnetic metal-organic semiconductor/nonmagnetic metal with magnitude of 2600%. Influence of magnetic field on concentration and mobility of charge carriers and on magnitude of ferromagnetic–semiconductor potential barrier was observed. Theoretical interpretation was carried out with previously discussed model. The model describes influence of hyperfine fields on spin selective hopping rate between sites in the polymer.