

Cu-Phthalocyanine 유기장벽 두께에 따른 스핀소자의 전기적 특성 변화 양상

배유정 · 이년중 · 김태희 *

이화여자대학교 물리학과, 서울시 서대문구 이화여대길 52, 120-750

(2012년 10월 11일 받음, 2012년 10월 18일 최종수정본 받음, 2012년 10월 18일 게재확정)

Fe(100)/MgO(100)/CuPc/Co 자성터널접합 소자의 온도에 따른 전압-전류 특성 변화를 관찰하였다. 화학적 열적 안정성이 비교적 우수한 Cu-Phthalocyanine(CuPc)의 유기박막을 에피성장된 2 nm MgO(100) 박막 위에 2~10 nm 두께로 적층하여 두 강자성 Fe(100)와 Co 전극 사이의 무기-유기 복합 절연격벽으로 이용하였다. 저온 77 K에서 측정된 거대자기저항현상은 CuPc의 두께가 증가함에 따라 급격히 감소하여 10 nm의 CuPc 두께의 경우 전하축적에 의한 쌍안정 스위칭 거동(bistable switching behavior) 이 관찰되었다. 이 스위칭 거동은 약 240 K의 온도에 이르면서 점차 소멸되어 상온에서는 정류기와 유사한 비대칭적 전압-전류 특성을 보였다. 이 연구에서 우리는 MgO/CuPc 층상구조에 대해 유기물 스핀소자의 절연격벽뿐만 아니라 Polymer Random Access Memory(PoRAM)를 위한 응용 가능성에 대해 논하였다.

주제어 : 무기-유기 하이브리드 구조, PoRAM, 스핀소자, 전하수송

I. 서 론

근래 유기물의 구조변조의 용이성, 전자적 기능성을 위한 화학적 성분조율, 자기조립의 성능 그리고 역학적 유연성 등의 장점을 기반으로 한 고집적도 메모리 소자개발에 대한 관심이 날로 높아지고 있다[1, 2]. 특히, 산업계에서 금속/유기/금속 형태의 저항성소자에서 메모리스트적 특성을 기반으로 한 고집적도, 고속작동, 저전력 소비의 차세대 메모리소자 개발에 박차를 가하고 있다. 일명 PoRAM[3]이라 일컫는 소자는 고분자 소재뿐만 아니라 모든 유기소재를 포함한 소자를 통틀어 말하는데, 이 PoRAM 소자는 상전극과 하전극이 교차하는 영역에 단분자, 저분자, 고분자 bistable 전도성 유기소재가 존재하는 구조로서 상하전극에 전압 변화를 가했을 때 전류변화가 100배 이상 발생하는 전기적 소자특성을 메모리 소자로서 응용한 비휘발성 메모리 소자이다. 유기물이 전자소자의 고집적화와 가격저하를 달성하기 위한 핵심 소재로 인식되어 기존의 유기 절연체와 더불어 신개념의 다기능 첨단소자 개발에 있어 그 중요성이 부각되고 있다.

한편, 유기물에 대해 이론적으로 예견된 수십 마이크로 미터 정도의 긴 스핀 확산 거리(spin diffusion length)와 약한 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit interaction) 등 스핀소자 소재로의 또 다른 장점은 스핀 정보 전달의 고효율성을 기대할 수 있기에 지난 8년간 그에 대한 활발한 연구가 진행되어져 왔다[4-6].

수직적층구조의 스핀소자 혹은 PoRAM과 같은 저항성 메모리 소자에 대해, 그 계층의 구조적 또 전자기적 특성에 민

감하게 의존하는 동작특성은 익히 알려져 있다[7]. 고효율의 소자 동작특성 실현을 위해서는 이상적인 표면 평탄도를 가진 유기박막 층상구조가 필요한데 이를 제작하기가 어렵다는 것이 이미 알려져 있으며, 이러한 어려움을 극복하여 소자 동작의 재연성과 안정성을 향상하기 위한 개선책으로 다양한 물리적 화학적 표면(혹은 계면)처리에 대한 연구결과가 일부 보고되고 있다[8, 9]. 그 중 하나로 금속 하부 전극과 유기박막층 사이에 극히 얇은 산화물 절연층의 삽입으로 계면의 평탄도 개선과 함께 에너지밴드구조 변형에 의한 전하수송특성 제어 가능성에 대한 연구를 들 수 있다[10]. 금속과 유기물 사이의 공간전하의 극성과 금속의 페르미 에너지 준위(E_F)와 유기물의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 또는 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 준위의 상대적 격차 조정에 따른 전하수송 및 발광효과 영향에 대한 연구는 원자수준의 계면특성 제어의 중요성을 다시 한번 강조해 준다.

본 연구에서는 기존의 스핀필터 효과[11]로 익히 알려진 Fe/MgO(100) 박막을 Si(100) 기판 위에 에피성장된 MgO(100) 기저층 위에 형성하여 궁극적으로 CuPc 유기박막에 주입되는 전자의 스핀편극치를 증가시키고자 하였다. CuPc 박막은 산화물 MgO와 함께 강자성 자성금속 Fe(하부전극)과 Co(상부전극) 층을 분리하는 절연층으로 사용되었다. 또한, 터널접합소자제작에 앞서, Fe(100)/MgO(100)/CuPc/Co 복합 다층 박막의 계면특성 개선을 위한 일련의 연구가 선행되었고, 그 일부 결과는 다른 논문에 보다 상세히 기술하였다[12]. 무기-유기 복합접합소자제작의 최적조건에 대한 선행 연구 결과를 참고하여 이 연구를 위한 다층박막과 터널접합 등의 시료가 제작되었고, 이 연구에서는 그 절연층의 두께 증가에 따

*Tel: (02) 3277-4255, E-mail: taehee@ewha.ac.kr

라 현저히 나타나는 전기적 스위칭기능의 구동메카니즘 이해를 위해 온도 변화에 따른 전하(혹은 스핀) 수송현상에 대한 연구에 초점을 두었다.

II. 실험방법

Si(100)/MgO(100)/Fe(100)/MgO(100)/CuPc/Co 다층박막과 접합소자는 UHV-분자선증착장비(molecular beam epitaxy, MBE)와 HV-열증발증착장비(thermal evaporator)를 이용하여 제작되었다. MBE 장비의 기본 진공도는 3×10^{-10} Torr 이하로 유지되었으며 증착되는 동안의 진공도는 5×10^{-9} Torr를 넘지 않도록 하였다. SiO₂ 막을 화학적 처리방법으로 제거한 Si 기판 위에 5 nm 두께의 MgO 박막을 250 °C의 기판온도에서 적층하였다. 그 위에 약 7 nm 정도의 Fe을 마찬가지로 250 °C에서 또 2 nm의 MgO를 연속적으로 증착하고, 시료를 실온(300 K)에 이르케 한 후 열 증착장비로 시료를 옮겨 2~10 nm 두께의 CuPc 박막이 적층되었다. 이 다층 박막 또는 접합구조의 무기-유기 복합 절연격벽 층을 형성한 이후 다시 UHV-MBE 장비를 이용하여 그 위에 다시 크로스 바(cross bar) 마스크를 사용하여 약 12 nm 두께의 Co 강자성 박막을 실온에서 증착하였다. 모든 박막의 증착속도는 0.2~0.3 Å/s로 유지하였다. 80 μm² 크기의 면적에 해당하는 접합소자는 MBE 박막 증착 장비 내에 장착된 새도우 마스크를 이용하여 제작되었다.

터널접합의 V-I 특성곡선은 4극-탐침기법(4-point probe technique)을 이용하여 77에서 300 K에 이르는 온도에서 측정되었다. Oxford사의 continuous flow cryostat 외장에 설비된 전자석으로 1 Tesla 이하의 자기장이 인가될 수 있도록 설계되었으며 이 home-made 실험장비를 이용하여 V-I 특성뿐만 아니라 거대자기저항도 측정하였다. 앞에서 언급된 동일한 제작조건으로 완성된 Si(100)/MgO(100)/Fe(100)/MgO(100)/CuPc 다층박막의 구조적 특성은 X-ray powder diffractometer (XRD)와 Atomic force microscope(AFM)를 이용하여 규명하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 에피성장된 Si(100)/MgO(100)/Fe(100)/MgO(100) 다층박막 위에 우수한 결정성의 10 nm CuPc 박막이 (100)방향으로 성장되었음을 보여준다. Si 기판 위에 직접 적층된 5 nm 두께의 MgO와 강자성 Fe 위에 쌓인 2 nm 두께의 MgO에 대응하는 FCC(200) peak 만이 $2\theta = 43.1^\circ$ 에서 관찰되었다. Fig. 1의 삽입그림에서 보여주는 바와 같이 타 연구자들에 의해 앞서 연구된 유기박막표면 분석결과와 비교하여

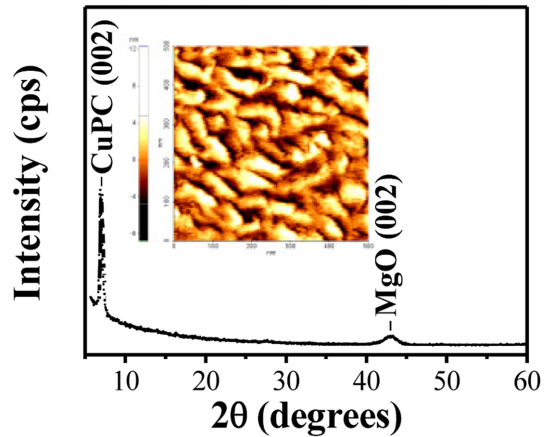


Fig. 1. (Color online) X-ray diffraction patterns of 5 nm MgO(100)/7 nm Fe(100)/2 nm MgO(100)/10 nm CuPc multilayers grown on HF-etched Si(100) substrate; Inset: AFM image of as-grown CuPc 10 nm thick film beyond the epitaxial MgO(100) layer of 2 nm thickness.

상대적으로 우수한 표면 평탄도(RMS 값 약 2.0 nm)가 형성되었음을 또한 AFM을 이용한 표면구조 분석에서 확인되었다.

CuPc 박막이 삽입되지 않은 MgO(100)/Fe(100)/MgO(100)/Co 터널접합소자의 77 K에서 측정된 거대자기저항 측정결과가 Fig. 2에 제시되어 있다. 접합소자 면적 80 μm²에 해당하는 결과로서 137%에 이르는 거대자기저항치는 Fig. 1의 Si(100)/MgO(100)/Fe(100)/MgO(100) 다층박막의 성공적 에피성장을 뒷받침해 준다. 약 3 MΩ 정도의 접합소자 저항이 저온 77 K에서 관찰되었으며 실온에서는 보다 낮은 약 400 kΩ 저항이 측정되었다. 이 터널 접합은 MgO(100)/CuPc 복합 절연격벽이 사용된 터널접합소자의 전기적 특성과 비교하고자 제작되었으며, 전하 혹은 스핀 수송에 대한 CuPc 장벽의 역할을 이해하는데 중요한 단초를 제공한다.

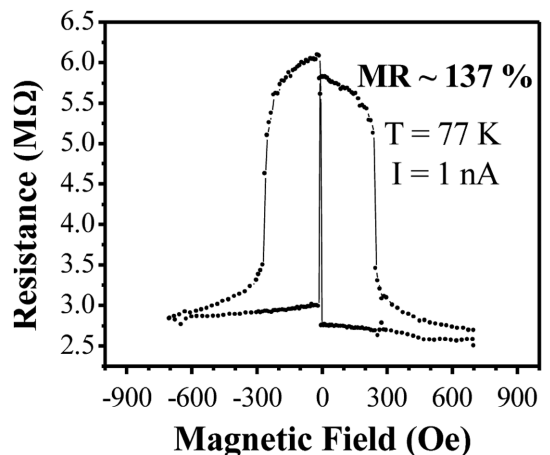


Fig. 2. Magnetoresistance characteristics of the Si(100)/MgO(100)/Fe(100)/MgO(100)/Co tunnel junction with MgO barrier thickness of 2 nm measured at 77 K.

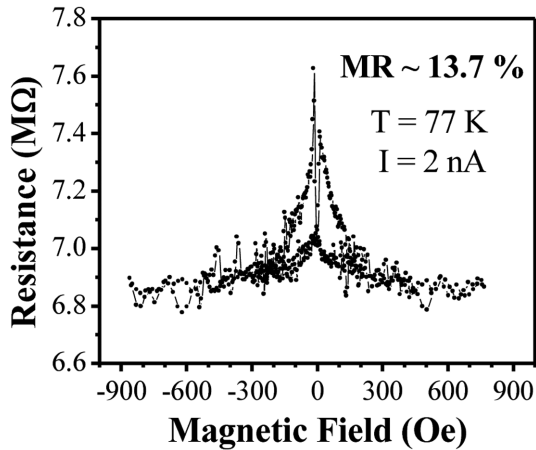


Fig. 3. Magnetoresistance characteristics of the Si(100)/MgO(100)/Fe(100)/MgO(100)/CuPc/Co tunnel junction with a nominal thickness of 2 nm of CuPc measured at 77 K.

Fig. 3은 Fig. 2의 결과에 해당하는 2 nm 두께의 MgO(100) 기반 터널접합구조에 2 nm 두께의 CuPc를 삽입한 복합 터널 접합 구조의 자기저항 측정 결과를 보여준다. 77 K의 저온에서 약 13.7%의 상대적으로 낮은 측정치를 얻었으며 실온으로 측정온도를 증가함에 따라 이 자기저항현상은 사라지고 관찰되지 않았다. 이 결과는 매우 이상적으로 예리한 2 nm MgO(100)/2 nm CuPc 계면구조 형성을 가정했을 경우 총 4 nm 두께에 이르는 장벽은 이미 알려져 있는 2~3 nm 스핀 산란 거리(spin scattering length)를 염두해 볼 때[11] 거대 자기저항 현상을 관찰하기에는 두꺼운 절연장벽에 기인하는 것으로 설명될 수 있을 것이다. 아울러 MgO(100)/CuPc 계면에서의 큰 임피던스(impedance) 미스매치(mismatch)도 스핀산란을 일으키는 중요한 요소로 고려해야할 것이다. 상세히 언급하자면 MgO(100)/CuPc 뿐만 아니라 CuPc/Co 계면에서도 무시할 수 없는 스핀산란이 발생하여 매우 급격하게 자기저항현상이 소멸된 것으로 이해할 수 있다. 그러므로, 이들 다층박막 상부 계면의 미세구조 향상에 대한 연구는 보다 고효율의 유기물 스핀소자 구현을 위해 매우 중요한 선행요건이라 할 수 있다.

Fig. 4는 2 nm 두께의 MgO(100) 장벽에 10 nm의 보다 두꺼운 CuPc 층이 첨부된 접합소자의 V-I 특성곡선들을 보여준다. 77, 240 그리고 275 K에서 측정된 전기적 특성들이 각각 Fig. 4의 (a), (b), (c)에 해당된다. 77 K에서는 매우 안정적인 V-I 이력곡선이 전류를 0에서 +30 nA으로 또 -30 nA에서 다시 0을 걸쳐 +30 nA으로 스위칭하는 과정 동안 관찰되었다. 전압이 0 V에서 서서히 증가하여 전류가 약 +7 nA에 이르러 +5.5 V에 가까이 포화되었다가 감소하기 시작하여 I=0에 이르러도 약 +4 V 값을 취하는 비휘발성 메모리 효과를 제공한다. I가 음의 값에 이르면 다시 전압은 급격히 감소하

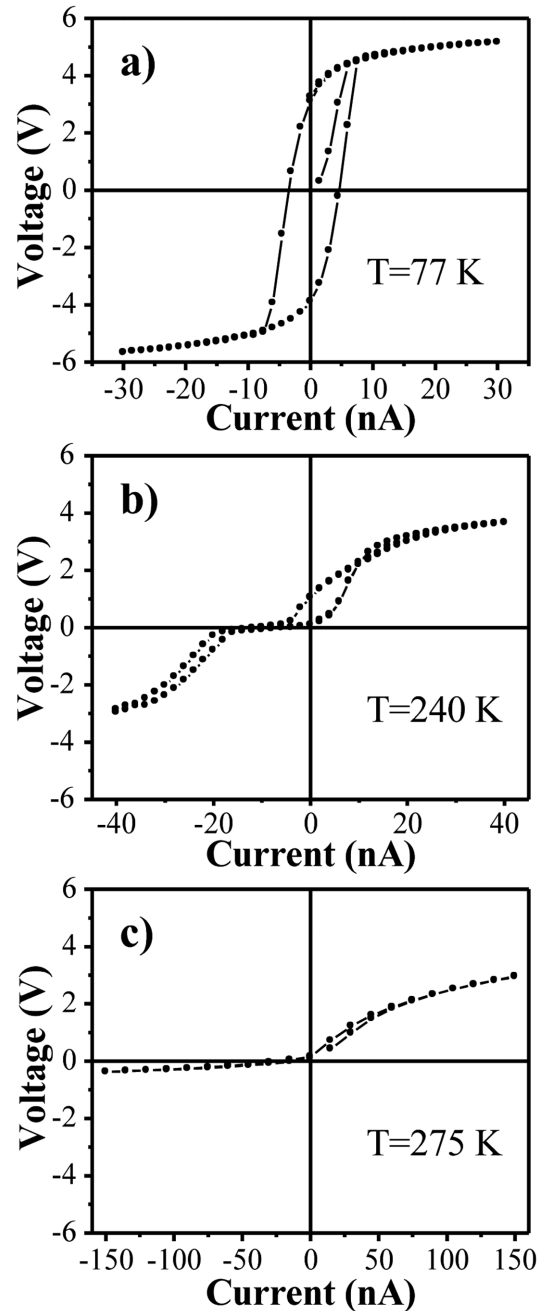


Fig. 4. V-I characteristics of the Si(100)/MgO(100)/Fe(100)/MgO(100)/CuPc/Co junction with a nominal thickness of 10 nm of CuPc measured at a) 77 K b) 240 K and c) 275 K.

기 시작하여 -5.5에 포화되었다가 0에 이르러도 포화값의 ~73%에 해당하는 전압을 유지함을 볼 수 있다. 관찰된 이력 루프는 20회에 이르는 반복적 측정과정 동안 유지되어 재연성 또한 확인 되었다.

이러한 양상은 온도를 점차 올리면서 특히 240 K에 이르러 급격히 쇠퇴하여 275 K에서는 전자가 Fe/MgO(100) 전극으로부터 주입될 경우(-30 nA < I < 0)와 역으로 Co 전극으로부터

주입되는 경우($0 < I < +30$ nA) 양상이 다른 비대칭성이 현저히 강화되었다. 증강된 비대칭성의 원인으로 앞에서 언급된 수직적층구조의 상부와 하부의 판이한 계면미세구조로 인해 유발된 임피던스 미스매치의 격차를 그 중 하나로 꼽을 수 있을 것이다. 또한, 실온에 근접한 275 K에서의 더욱 뚜렷해진 비대칭성은 아마도 유기박막 CuPc 내부에서 전하의 이동도(charge mobility)의 온도 의존성과도 관련 있을 것으로 본다. 뿐만 아니라, 얇은 산화막 MgO에 인접한 CuPc의 계면에, Co 전극 쪽에 인접한 계면과는 매우 다른 표면전위가 형성되어 두 전극사이 흐르는 전류의 방향에 따라 서로 다른 전하의 주입과 수송 메커니즘이 발생했을 가능성도 간과할 수 없다. 한편, 이 10 nm 두께의 CuPc 절연장벽이 내포된 소자의 전기적 특성에 대한 자기장의 영향은 전혀 관찰되지 않았다. 이 연구결과는 기존의 다른 산화물과 유기물 복합장벽으로 형성된 접합소자관련 연구에서 보고된 적 없는 차별화된 비대칭적 V-I 특성곡선을 이용해 소자제작조건을 최적화시키고 계면 특성을 정밀 제어하는 것이 이들 무기-유기 복합소자의 전하의 주입과 수송원리에 대한 이해에 있어 매우 중요한 요건임을 강력히 뒷받침해 준다.

IV. 결 론

본 연구에서는 MgO와 CuPc 무기-유기 장벽의 조합에 의해 기존의 자성터널접합과 같은 스핀소자로부터 유기물스위칭소자에 이르는 전기적 거동의 변화 양상을 규명하였다. 상대적으로 두꺼운 유기박막이 MgO를 기반으로한 터널접합소자에 삽입된 경우 소자의 양 전극 간에 흐르는 전류방향에 따라 극명해진 V-I 특성곡선의 비대칭성을 관찰하였다. 이 비대칭성은 자성박막 Fe(100)와 유기장벽 CuPc 사이에 인위적으로 에피성장된 MgO 극초박막을 삽입하여 유도하였다. 이 연구결과는 또한 소자상부계면의 질을 향상한다면, 보다 안정적인 고효율의 비휘발성 스위칭 소자를 구현할 수 있다는 가능성을 시사해 준다. 향상된 양질의 계면특성이 소자 동작의 효율과 재연성 뿐만 아니라 스핀 혹은 전하 주입과 수송의 근본적 메커니즘에 대한 이해를 제공해 줄 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구는 최근 학계와 산업계에서 많은 관심을 받고 있는 유기물스핀소자 구현을 위한 초기 단계의 연구성과로, 이 분야의 새로운 활로를 제시해 주었다는데 의의가 있다고 하겠다. 보다 심도 깊게 원자수준에서의 계면 특성을 이해하자면 무엇보다 계면오염 가능성이 거의 배제된 *all in-*

situ 상태에서의 시료제작과 표면(혹은 계면) 분석 등의 접근 방법이 필연적으로 요구되기에, 현재 metastable de-excitation spectroscopy(MDS)와 metastable induced electron spectroscopy (MIES) 등을 이용한 MgO(100)/CuPc 계면의 전자기적 특성에 대한 연구 또한 진행되고 있다.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단의 기초연구지원사업의 일반연구자 지원사업(NRF-2010-006749)과 중견연구자지원사업(NRF-2012-0005237)의 지원에 의해 진행되었다. 또한, 저자 배유정은 연구재단 미래 기초과학 핵심리더 양성 사업(2012H1A8A1670731)의 지원에 감사하는 바이다.

참고문헌

- [1] K. Al-Sharmery, H.-G. Rubahn, and H. Sitter, Eds., *Organic Nanosturctures for Next Generation Devices*, Springer, Berlin (2007) pp. 263-345.
- [2] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami, and Y. Noda, *Nature* **437**, 522 (2005).
- [3] Y.-S. Lai, C.-H. Tu, and D.-L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 122101 (2005).
- [4] V. A. Dediu, L. E. Hueso, I. Bergenti, and C. Taliani, *Nature Mater.* **8**, 707 (2009).
- [5] Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny, and J. Shi, *Nature* **427**, 821 (2004).
- [6] J.-W. Yoo, C.-Y. Chen, H. W. Jang, C. W. Bark, V. N. Prigodin, C. B. Eom, and A. J. Epstein, *Nature Mater.* **9**, 638 (2010).
- [7] W. J. M. Naber, S. Faez, and W. G. van der Wiel, *J. Phys. D* **40**, R205 (2007).
- [8] Y. Q. Zhan, X. J. Liu, E. Carlegrim, F. H. Li, I. Bergenti, P. Graziosi, V. Dediu, and M. Fahlman, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 053301 (2009).
- [9] H. W. Choi, S. Y. Kim, W. Kim, H. Hong, and J. Lee, *J. Appl. Phys.* **100**, 064106 (2006).
- [10] I. Bergenti, V. Dediu, E. Arisi, T. Mertelj, M. Murgia, A. Riminucci, G. Ruani, M. Solzi, and C. Talian, *Org. Electron.* **5**, 309 (2004).
- [11] S. Yuasa, T. Nagaham, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, *Nature Mater.* **3**, 868, (2004); W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. Maclaren, *Phys. Rev. B* **63**, 054416 (2001).
- [12] Y. J. Bae, N. J. Lee, T. H. Kim, H. Cho, C. Lee, L. Fleet, and A. Hirohata, submitted to *Nanoscale Research Letters* (2012).

Electrical Characteristics of Magnetic Tunnel Junctions with Different Cu-Phthalocyanine Barrier Thicknesses

Yu Jeong Bae, Nyun Jong Lee, and Tae Hee Kim*

Department of Physics, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea

(Received 11 October 2012, Received in final form 18 October 2012, Accepted 18 October 2012)

V-I characteristics of Fe(100)/MgO(100)/Cu-phthalocyanine (CuPc)/Co hybrid magnetic tunnel junctions were investigated at different temperatures. Fe(100) and Co ferromagnetic layers were separated by an organic-inorganic hybrid barrier consisting of different thickness of CuPc thin film grown on a 2 nm thick epitaxial MgO(100) layer. As the CuPc thickness increases from 0 to 10 nm, a bistable switching behavior due to strong charging effects was observed, while a very large magnetoresistance was shown at 77 K for the junctions without the CuPc barrier. This switching behavior decreases with the increase in temperature, and finally disappears beyond 240 K. In this work, high-potential future applications of the MgO(100)/CuPc bilayer were discussed for hybrid spintronic devices as well as polymer random access memories (PoRAMs).

Keywords : organic-inorganic hybrid structure, PoRAM, spintronic devices, charge transport phenomena