

## Fe/MgO/Cu-Phthalocyanine 복합구조 계면구조와 그 전자기적 특성

배유정 · 이년종 · 김태희\*

이화여자대학교 물리학과, 서울시 서대문구 이화여대길 52, 120-750

Andrew Pratt

National Institute for Material Science (NIMS), Tsukuba, Ibaraki, 305-0044, Japan

(2013년 10월 16일 받음, 2013년 10월 30일 최종수정본 받음, 2013년 10월 31일 게재확정)

MgO 기반 스핀소자에 유기장벽 Cu-Phthalocyanine(CuPc)가 삽입된 무기\유기 터널 접합 소자 Fe(MgO(001))/CuPc/Co의 자기저항 현상과 그 계면 특성의 상관관계에 대한 연구가 진행되었다. 특히 1.6 nm MgO(001)/x nm CuPc(x = 0~5) 계면의 전자기적 특성을 스핀 편극된 준안정상상태 He 원자 분광계(Metastable Helium De-excitation Spectroscopy, MDS)를 이용하여 규명하였다. 에피 성장된 MgO(001) 위에 적층된 약 1.6 nm 두께의 CuPc 층상구조의 표면에서, MgO(001) 하층의 표면과는 달리, up-spin band와 down-spin band의 비대칭성이 현저해지는 것으로 관찰되었다. 이 결과는 실온과 저온(77 K)에서 ~10%와 30%로 각각 측정된 자기저항 현상과 복합장벽을 통과하는 스핀거동을 이해하는데 중요한 단초를 제공해 준다.

**주제어** : 무기-유기 복합구조, 스핀계면공학, 스핀소자, Metastable Helium De-excitation Spectroscopy

### I. 서 론

나노크기에서 더 나아가 분자수준에서 작동되는 양자역학적 소자 구현을 위해 최근 유기반도체 물질을 스핀트로닉스 소자에 응용하는 연구에 대한 관심이 날로 높아지고 있다. 유기반도체는 구조적, 전자기적 기능성을 위한 화학적 성분조율이 용이하고, 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit interaction)이 약해 긴 스핀 플립 시간(long spin relaxation time)이 기대되지만, 강자성금속\유기반도체 계면에서 스핀 덩치기(trapping)와 산란으로 스핀 주입에 어려움이 있다. 이 문제를 해결하기 위해 유기분자의 화학적, 구조적 변화와 무기\유기 계면 특성 변화에 의한 일함수(work function) 조절 등, 스핀 전류를 형성하고 수송을 제어하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다[1]. 이러한 과정에서 계면자기저항(interface magneto-resistance, IMR) 또는 스핀필터링(spin-filtering)과 같이 무기\유기 계면에서 발생하는 다양한 양자역학적 현상들이 보고되고 있다[2, 3]. 무기\유기 계면의 다양한 화학적 조성, 그리고 그 구조 조작의 중요성이 부각되면서 스핀계면공학 'spinterface(spin-interface)'라는 새로운 패러다임이 형성되고[4, 5], 특히 강자성금속\유기분자의 복합(hybridization)구조에서 계면특성을 정밀 규명 또 제어 하려는 노력이 계속되고 있다.

유기물 스핀트로닉스는 LSMO(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>)/Alq<sub>3</sub>/Co 구조에 대한 미국 유타대학 연구진의 연구로부터 시작되었다[4]. LSMO는 준금속으로 잘 알려져 있으나, 자기상전이 온도(T<sub>C</sub>)가 실온 이하이므로, 실온에서 소자의 구동을 기대하기 어렵기에 주로 저온에서 발견되는 자기저항 현상에 대한 보고가 잇달았다[4]. 이러한 LSMO의 한계를 극복하기 위하여 본 연구는 에피 성장된 Fe(001)/MgO(001) 스핀필터시스템에 대한 하부전극으로의 사용 가능성을 가름해보고자 하였다. Fe(001)/MgO(001)/Fe(001) 구조는 완벽한 대칭인 Bloch states의 정합터널링에 의해 100% 편극된 스핀수송 발현이 예견되어 실온에서 수백%에 이르는 거대자기저항 현상이 실험적으로 관찰됨으로서 테라급 비휘발성 메모리소자 개발관련 연구의 기초가 되었다.

본 연구에서는 스핀필터시스템 Fe(001)/MgO(001) 박막을 Si(001) 기판 위 MgO(001) 기저층 위에 형성하고, 그 위에 다시 매우 얇은 CuPc 유기박막을 성장하여 Ultra-violet photoemission spectroscopy(UPS)와 유사하지만 표면특성에 훨씬 민감한 Metastable Helium de-excitation spectroscopy(MDS)를 이용하여 그 표면의 전자기적 특성과 하층층에 따른 영향을 집중적으로 규명해보고자 하였다. 특히 CuPc 분자와 MgO(001) 하층 사이의 상호작용력에 따라 CuPc 분자의 성장양상을 관찰하기 위해, 에피성장된 Fe(001)/MgO(001) 위에 CuPc를 점진적으로 적층하면서 MDS실험을 실시간으로 실행하였다.

## II. 실험방법

표면(또는 계면)특성 규명을 위한 Si(001)\MgO(001)\Fe(001)\MgO(001)\CuPc 복합다층 박막과 스핀수송 특성을 연구하기 위한 Si(001)\MgO(001)\Fe(001)\MgO(001)\CuPc\Co 터널접합소자를 구성하는 무기물질은 UHV-MBE 박막 증착 장비로 유기물질은 HV-열증착장비(thermal evaporator)를 이용하여 제작되었다. UHV-MBE 장비의 기본 진공도는  $2 \times 10^{-10}$  Torr 이하로 증착되는 동안 진공도는  $5 \times 10^{-9}$  Torr로 유지되었다. 화학적 처리방법으로 SiO<sub>2</sub> 산화층을 제거한 Si 기판 위에 MgO 기저층을 250 °C의 기판온도에서 5 nm 두께로 적층하였다. 그 위에 약 15 nm 정도의 Fe 또 1.6 nm의 MgO를 연속적으로 동일한 기판온도(250 °C)에서 증착하고, 시료를 실온(300 K)에 이르게 한 후 열증착장비로 시료를 옮겨 CuPc 박막을 0~5 nm 두께로 증착하였다. 75 μm<sup>2</sup> 면적에 해당하는 접합소자의 자세한 제작과정은 본 그룹이 앞서 발표한 다른 연구논문들[6, 7]에서 다루었기에 본 논문에서는 생략한다.

터널접합의 V-I 특성곡선은 4극-탐침기법(4-point probe technique)을 이용하여 77에서 300 K에 이르는 온도에서 측정되었다. Oxford 사의 continuous flow cryostat 외장에 설치된 전자석으로 1 Tesla 이하의 자기장을 인가할 수 있도록 설계되었으며 이 home-made 실험장비를 이용하여 자기저항 및 다양한 스핀수송특성을 측정하였다.

Fe(001)\MgO(001) 에피택셜 성장과 매우 얇은 CuPc 유기 박막 성장의 구조특성을 RHEED(Reflection high-energy electron diffraction)를 이용하여 규명하였다. 이 RHEED 실험은 유기물 박막에 유리한 낮은 에너지 전자빔 방출이 가능하고, MCP(Micro channel plate) 스크린이 장착되어 더 밝고 선명한 회절 패턴을 얻을 수 있는 R-Dec. pico-RHEED를 보유하고 있는 일본 이화학연구소(RIKEN)에서 진행되었다.

MDS는 각분해(angle-resolved) 측정을 진행하고 분산관계(dispersion relation)를 분석하여 시료의 표면 특성을 이끌어내는 UPS 실험 방법과 유사하나, 광자 대신 준안정적인(metastable) He (He\*) 원자를 주입하고, 탈들뜸(de-excitation) 과정이 표면 원자의 진공 쪽에서 일어나기 때문에 가장 바깥 표면의 스핀정보를 직접적으로 획득하는, 표면특성을 보다 민감하게 측정할 수 있는 장점이 있다. 해당 실험이 진행된 일본 NIMS 연구소의 SP(spin-polarized)-MDS 장비는 스핀편극된 He\* 원자를 입사시키기 때문에 표면의 스핀 비대칭(asymmetry)에 대한 정보 획득이 가능하다. 이 실험장비에 대한 상세한 정보는 참고문헌[8]과 [9]에 소개된 바와 같다.

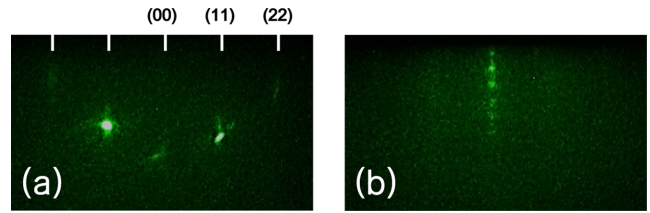
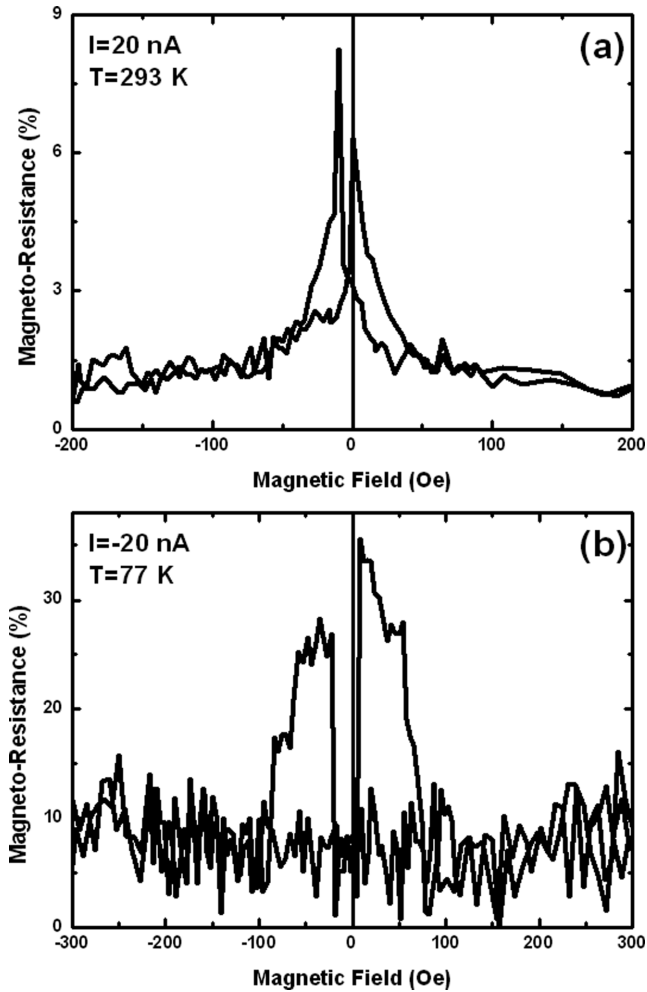


Fig. 1. (Color online) RHEED patterns observed for the (a) 5 nm thick MgO buffer layer grown on etched -Si(001) substrate, (b) 1.6 nm thick CuPc grown on Si(001)\5 nm MgO(001) multilayer.

## III. 결과 및 논의

Fig. 1(a)의 RHEED 이미지는 화학적으로 에칭된 Si(001) 기판 위에 적층된 하지층 MgO(001) 박막의 우수한 결정성을 보여준다. 이 하지층의 우수한 결정성은 본 그룹의 앞서 발표된 연구에서 동일한 성장조건에 의해 제작된 시료에 대한 XRD와 TEM 결과를 기반으로 언급된 바 있다. 그러나 무기\유기 복합 다층박막의 우수한 계면의 평탄도와 결정구조 특히 에피 성장된 층상구조를 형성하기 위해 맨 아래 MgO 하지층의 결정구조와 표면의 평탄도는 중요한 요소로 작용한다. 또한 Fig. 1(b)는 MgO 하지층 위에 60 °C에서 증착된 1.6 nm CuPc 박막 표면에 대한 RHEED 이미지에 해당한다. 하지층 MgO의 면심입방(face centered cubic) 층상구조를 의미하는 line-pattern이 보다 선명하게 관찰되었으며 희미하지만 CuPc의 층상구조에 해당하는 line-pattern 또한 확인되었다. 이 결과는 앞서 발표된 동일한 성장조건으로 제작된 Si(001)\5 nm MgO(001)\7 nm Fe(001)\1.6 nm MgO(001)\1.6 nm CuPc 다층박막에 대한 XRD와 AFM 구조분석 결과[6]를 고려할 때 CuPc 박막의 결정성은 우수하지 않으나 1.6 nm의 두께에서 Frank-van der Merwe 식의 우수한 피복률의 층상구조가 형성됨을 뒷받침해 준다. 또한 3 nm 이상의 CuPc 두께에서 Stranski-Krastanov 식의 박막구조가 형성되어 표면 평탄도가 깨짐을 관찰하였다. 이러한 유기물의 성장양상은 Alq<sub>3</sub>나 pentacene 같은 유사한 물질에서도 관찰된 바 있다.

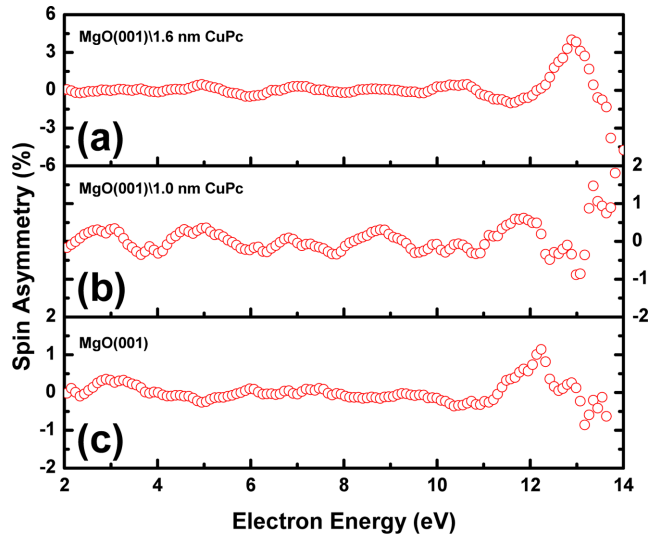
Fig. 2의 (a)와 (b)는 293 K와 77 K에서 측정된 Si(001)\5 nm MgO(001)\15 nm Fe(001)\1.6 nm MgO(001)\1.6 nm CuPc\25 nm Co 터널접합소자의 자기저항 측정 결과를 보여준다. 실온에서는 약 8 %, 77 K에서는 약 30 % 정도의 자기저항 값이 측정되었다. 2~3 nm의 스핀산란거리(spin scattering length)[10]를 고려하여 참고문헌[7]에 소개된 2 nm MgO(001)\2 nm CuPc보다 얇은 1.6 nm MgO(001)\1.6 nm CuPc 터널 장벽을 형성하여 접합소자의 저항이 약 수백 kΩ 정도로 감소함에 따라 저온에서 자기저항 측정이 가능하였다. 이 결과는 CuPc 장벽 없이 기존의 MgO 기반 저항소자에 대한 저온에서 측정된 137%(참고문헌[7] 참조)에 비교할 때 약



**Fig. 2.** Magnetoresistance characteristics of Si(001)\5 nm MgO(001)\15 nm Fe(001)\1.6 nm MgO(001)\1.6 nm CuPc\25 nm Co tunnel junction measured at (a) 293 K and (b) 77 K.

20%에 해당하는 낮은 자기저항 현상을 보이나, 앞서 발표된 다른 연구진들의 유사 연구결과와 비교할 때, 매우 고무적인 결과라 볼 수 있다. 또한 CuPc의 성장조건 최적화에 의한 그 결정성 혹은 질서도를 개선하여 유기물반도체에서 예견된 수십  $\mu\text{m}$ 에 이르는 스핀산란거리를 기반으로 한 높은 효율의 유기물 스핀소자를 개발할 수 있음을 시사해준다.

Fig. 3은 스핀편극된 준안정상상태의 He 빔을 이용하여 (c) Fe(001) 위에 증착된 1.6 nm 두께의 MgO(001), (b) 1 nm 두께의 CuPc와 (a) 1.6 nm 두께의 CuPc에 대한 majority (up-spin)와 minority(down-spin) 밴드의 상대적 양상에 대한 MDS 측정 결과이다. 주목할만한 것은 MgO 표면에 Fermi level 근처에서 미약하나 약 1% 정도의 스핀편극 양상이 관찰되었고 이는 1 nm 두께의 CuPc 증착과 함께 사라졌다가 다시 1.6 nm의 CuPc 층에 이르러 kinetic energy 13 eV의 Fermi level에서 명확하게(약 6%에 이르는) 스핀편극 양상을



**Fig. 3.** (Color online) Spin asymmetry observed at room temperature on the (a) 1.6 nm and (b) 1 nm thick CuPc grown on the 7 nm Fe(001)\1.6 nm MgO(001); (c) the 1.6 nm thick MgO grown on the 7 nm thick Fe(001) layer.

보인다는 것이다. 이 Fig. 3(c)의 MDS 스펙트럼은 Yamauchi et al.이 연구한 Fe(001) 위에 직접 증착된 CuPc 단층막(1 monolayer)의 결과와 매우 유사하다[11]. Yamauchi와 그의 공동연구자들은 강자성 박막 Fe(001)에 의해 CuPc 단층막에 유도된 스핀편극에 대한 직접적 실험적 검증과 함께 CuPc 박막의 두께가 증가함에 따라 Stranski-Krastanov 식의 박막 형태가 형성되어 CuPc 분자의 적층구조의 질서도가 깨짐에 의해, 유도된 스핀편극 현상도 파괴됨을 보고하였다. 이는 우리가 관찰한 RHEED 결과와도 매우 일치하는 것으로 Fe(001)\MgO(001) 층 위에 1.6 nm의 CuPc 두께에 이르러 완전한 피복물의 단층이 형성되고 그 후 3 nm 이상에서는 Stranski-Krastanov 식의 박막성장 양상을 관찰한 것과 유사하다. 또한 3 nm 이상 두께의 CuPc에 대한 MDS 스펙트럼에서 스핀편극 양상이 관측되지 않는 것과도 일치하는 결과이다. 본 연구결과는 매우 얇은 CuPc 단층막을 형성하였을 때, 완벽한 대칭인 Bloch states의 정합터널링에 의해 100%의 편극이 가능한 Fe(001)\MgO(001)의 자기적 특성에 의해 팔목할 만한 스핀편극의 가능성을 여실히 보여준다. 아울러, 보다 계면의 특성을 정밀제어하고 또 높은 질서도의 CuPc 단층을 형성한다면, 유기물 공명터널 스핀소자 구현 가능성 또한 시사해 준다.

#### IV. 결 론

이 연구는 MgO 기반 스핀소자에 얇은 CuPc 단층막을 삽입하여 MgO(001)\CuPc 복합장벽을 통과하는 스핀수송 현상

과 CuPc 박막 성장모드의 상관관계에 대해 연구하였다. 스핀 편극 MDS 실험으로 MgO(001)\CuPc 계면의 전자기적 특성을 직접적으로 관찰하여 Fe(001)\MgO(001) 스핀필터시스템에 의해 유도된 CuPc 분자 층의 스핀편극 현상을 규명하였다. 이 실험결과는 실온에서 상대적으로 낮은 자기저항치는 주입된 스핀과 CuPc 분자에 유도된 스핀들의 산란에 의한 것일 수 있다는 예측을 가능하게 하고, 또한 MgO(001)\CuPc 계면특성을 정밀 제어하여 CuPc 단층의 질서도를 개선하면 이론적으로 유기물 스핀소자에서 기대되는 높은 효율의 공명 터널소자 구현이 가능함을 지적해준다. 본 연구에 이어서 유도된 CuPc 스핀편극 현상의 온도 의존성, Fe(001)\MgO(001) 스핀필터시스템에 적층된 다른 유기물(ZnPc)에 대한 폭 넓은 실험결과 확보 등 보다 체계적이고 심도 있는 연구가 진행중이다.

### 감사의 글

본 연구결과 중 RHEED 실험은 일본 이화학연구소의 Flucto-Order Functions Research Team에서 진행되었으며 실험을 도와준 Eisuke Ito 박사에게 깊은 감사를 표하는 바이다. 이 연구는 한국연구재단의 기초연구지원사업의 일반연구 자지원사업(NRF-2010-0006749)과 중견연구자지원사업(NRF-2011-0017209)의 지원에 의해 진행되었다.

### 참고문헌

- [1] G. Szulczewski, H. Tokuc, K. Oguz, and J. M. D. Coey, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 202506 (2009).
- [2] H. B. Akkerman, R. C. G. Naber, B. Jongbloed, P. A. van Hal, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, B. de Boer, *et al.*, *Proc. Natl. Acad.* **104**, 11161 (2007).
- [3] T. Liang, Y. Makita, and S. Kimura, *Polymer* **42**, 4867 (2001).
- [4] C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, P. Graziosi, L. Hueso, I. Bergenti, V. Dediu, F. Petroff, and A. Fertet, *Nature Phys.* **6**, 615 (2010).
- [5] S. Steil, N. Großmann, M. Laux, A. Ruffing, D. Steil, M. Wiesenmayer, S. Mathias, O. L. A. Monti, M. Cinchetti, and M. Aeschlimann, *Nature Phys.* **9**, 242 (2013).
- [6] Y. J. Bae, N. J. Lee, T. H. Kim, H. Cho, C. Lee, L. Fleet, and A. Hirohata, *Nanoscale Research Letters* **26**, 650 (2012).
- [7] Y. J. Bae, N. J. Lee, and T. H. Kim, *J. Kor. Mag. Soc.* **22**, 162 (2012).
- [8] Y. Yamauchi and M. Kurahashi, *Appl. Surf. Sci.* **169**, 236 (2001).
- [9] M. Kurahashi, S. Entani, and Y. Yamauchi, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 073902 (2008).
- [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] T. Suzuki, M. Kurahashi, and Y. Yamauchi, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7643 (2002).

## Electronic and Structural Properties of Interfaces in Fe\MgO\Cu-Phthalocyanine Hybrid Structures

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

*Department of Physics, Ewha Womans University, 52, Ewhayeodae-gil, Seodaemun-gu, Seoul 120-750, Korea*

Andrew Pratt

*National Institute for Material Science (NIMS), Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan*

(Received 16 October 2013, Received in final form 30 October 2013, Accepted 31 October 2013)

The influence of insertion of an ultra-thin Cu-Phthalocyanine (CuPc) between MgO barrier and ferromagnetic layer in magnetic tunnel junctions (MTJs) was investigated. In order to understand the relation between the electronic and structural properties of Fe\MgO\CuPc, the surface (or interface) analysis was carried out systematically by using spin polarized metastable He de-excited spectroscopy for the CuPc films grown on the Si(001)\5 nm MgO(001)\7 nm Fe(001)\1.6 nm MgO(001) multilayer structure as the thickness of CuPc increases from 0 to 5 nm. In particular, for the 1.6 nm CuPc surface, a rather strong spin asymmetry between up- and down-spin band appears while it becomes weaker or disappears for the CuPc films thinner or thicker than ~1.6 nm. Our results emphasize the importance of the interfacial electronic properties of organic layers in the spin transport of the hybrid MTJs.

**Keywords :** inorganic/organic hybrid structure, spinterface, spintronic device, metastable helium de-excitation spectroscopy