ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 27(5), 180-184 (2017) https://doi.org/10.4283/JKMS.2017.27.5.180

Magneto-Transport Properties of CVD Grown MoS_2 Lateral Spin Valves

Byong Sun Chun*
Center for Nanometrology, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 34113, Korea

(Received 16 September 2017, Received in final form 28 September 2017, Accepted 28 September 2017)

We have investigated magneto-transport properties in a MoS_2 lateral spin-valve structures for different ferromagnetic CoFe electrode shapes and MoS_2 channel lengths. For these devices, high quality and large-scale MoS_2 thin films were synthesized through sulfurization of epitaxial MoO_3 films and these sulfurized-MoO_3 thin films properties are in good agreements with measurements on exfoliated MoS_2 film. Magneto-transport measurements show a clear rectangular magnetoresistance signal of 0.16 % and a spin polarization of 0.00012 %. By using the one-dimensional spin diffusion equation, we extracted the spin diffusion length and coefficient, finding them to be 12 nm and 1.44×10^{-3} cm^2/s, respectively. These small values of magnetoresistance and spin polarization could be enhanced by appeasement of conductivity mismatch between the ferromagnet and semiconductor interface.

Keywords : MoS_2, Two dimensional transition metal dichalcogenide, lateral spin valves

CVD 방법으로 성장시킨 MoS_2 스핀 밸브의 자성-수송 특성

전병선*
한국표준과학연구원 나노측정센터, 대전시 유성구 가정로 267, 34113

(2017년 9월 16일 받음, 2017년 9월 28일 최종수정본 받음, 2017년 9월 28일 게재확정)

강자성체 CoFe과 2차원 전이금속 디칼코제나이드(two dimensional transition metal dichalcogenide) 물질인 MoS_2로 구성된 스핀 밸브(spin valve) 구조에서 CoFe의 전극 형태와 MoS_2 경로(channel) 길이에 의한 자기-수송(magneto-transport) 특성을 연구하였다. 전이금속 디칼코제나이드 MoS_2 박막은 에피택셜하게 성장시킨 MoO_3 박막을 황화(sulfurization) 반응을 이용하여 합성하였으며 이렇게 제작한 박막의 특성은 박리(exfoliate) 방법을 이용한 MoS_2 박막의 특성과 정확히 일치하였다. CoFe과 MoS_2로 구성된 스핀 밸브 구조의 자기-수송 특성을 측정해 보았더니 0.16 %의 자기 저항(magnetoresistance)과 0.00012 %의 스핀-분극(spin-polarization)을 나타내었으며 1차원 스핀 확산 방정식을 사용하여 12 nm의 스핀 확산 길이와 1.44×10^{-3} cm^2/s의 스핀 확산 계수를 추출하였다.

주제어 : 이황화 몰리브덴, 2차원 전이금속 디칼코제나이드, 스핀 밸브

I. 서 론

2차원 전이금속 디칼코제나이드 반도체는 높은 캐리어 이동도, 양극성 전계 효과(ambipolar electric field effect), 긴 스핀 확산 길이 및 작은 스핀-궤도 결합으로 인해 차세대 전자 및 스핀트로닉스 소자로 많은 주목을 받고 있다[1-3]. 여러 2차원 전이금속 디칼코제나이드 반도체 중에서 이황화 몰리브덴(MoS_2)이 광범위하게 연구되고 있다. 다층(multi layer) MoS_2는 1.29 eV의 간접 밴드 갭(indirect band gap)을 가지며[4] 약한 van der Waals 결합을 갖는 S-Mo-S로 구성되어 있다. 이때 MoS_2를 단일층(single layer) 두께로 감소시키면, 양자 제한 효과에 의해 1.9 eV의 직접 밴드 갭(direct band gap)으로 변형된다[5]. 이러한 단일층 두께에서 MoS_2의 직접 밴드 갭 특성은 박막 트랜지스터 및 광 트랜지스터로의 적용이 가능하다.

단일층 MoS_2는 Molybdenum(Mo) 원자의 d 오비탈로부터 유래된 강한 스핀 궤도 결합을 가지고 있으며, 다층에서 단일층으로 두께 변화는 반전 대칭성 파괴로 인해 밸런스 밴드에서 최대 148 meV의 스핀 갈라짐(spin splitting) 현상이 발생한다[6, 7]. 이러한 큰 스핀 갈라짐은 스핀 완화 현상을 억제함으로써 스핀트로닉스 소자 개발에 필요한 특성 중의 하

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author: Tel: +82-42-868-5207,
Fax: +82-42-868-5827, e-mail: mainue@kriss.re.kr

나인 스핀 완화 시간을 증가시키는 역할을 한다[8, 9].

스핀트로닉스 소자 개발을 위해 많이 사용되고 있는 것은 두 개의 강자성체가 비자성 전도층으로 분리되어 있는 거대 자기저항(giant magnetoresistance) 스핀 밸브(spin valve) 구조와 두 개의 강자성체가 비자성 절연층으로 분리되어 있는 터널 자기저항(tunneling magnetoresistance) 자기 터널 접합(magnetic tunnel junction) 구조가 있다. 따라서 스핀트로닉스 소자 개발을 위해선 강자성층에서 스핀 분극된 전자의 효율적인 주입, 비자성체에서의 긴 스핀 완화 시간 및 스핀 제어가 매우 중요하다.

현재까지, MoS_2에 대한 주된 연구는 박리된 단일층 및 다층 MoS_2를 활용한 전계효과트랜지스터(field effect transistor, FET)의 성능 개선에 관한 것이 주를 이루고 있으며 최근 단일층 MoS_2를 활용한 FET에서 실온에서 200 cm^2/Vs의 캐리어 이동도와 매우 낮은 대기(stnad-by) 전력 손실이 구현되었다[1].

본 논문은 MoS_2를 이용한 측면(lateral) 형태의 스핀 밸브 구조에서 CoFe의 전극 형태와 MoS_2 경로 길이에 의한 스핀 주입 및 스핀 확산등의 자기-수송 특성을 측정한 연구결과이다. 본 연구에서 사용된 MoS_2 박막은 에피택셜하게 성장시킨 MoO_3 박막을 황화 반응을 이용하여 합성하였으며 자기-수송 특성 측정 결과 MoS_2의 경로 길이가 240 nm일 때 0.16 %의 자기저항비를 나타내었으며 1차원 스핀 확산 방정식을 사용하여 12 nm의 스핀 확산 길이와 1.44×10^{-3} cm^2/s의 스핀 확산 계수를 추출하였다.

II. 실험 방법

MoO_3 박막 시료는 기본 압력이 5×10^{-10} Torr인 분자 빔 에피택시(molecular beam epitaxy, MBE)를 이용하여 1×1 cm^2 Al_2O_3 (100) 단결정 기판 위에 제조하였다. 이를 위해 먼저 기판을 화학적으로 세정 한 다음 박막 성장 챔버에 삽입하여 600 ºC에서 1시간 동안 가열하여 재 세정 한다. 그 후 MBE를 이용하여 Mo 박막을 증착하고 이후에 1×10^{-5} Torr의 산소 분압에서 30분 동안 700 ºC 열처리하여 에피택셜 MoO_3 박막을 형성한다. 그런 다음 MoO_3 시료를 꺼내 도가니에 삽입하고 700 ºC에서 10분간 황화 반응을 이용한 증기 성장 기술을 기반으로 MoS_2를 형성하였다. 532 nm 레이저 파장의 공 초점 라만 시스템을 사용하여 라만 특성을 측정하였고 이때 가열 효과를 피하기 위해 레이저 출력을 1 mW 미만으로 유지하였다. 네가티브 톤 ma-N 2403 레지스트 및 전자 빔 리소그래피를 사용하여 소자를 제작을 하였고 이어서 레지스트를 제거한 후 광학 노광 장비를 이용하여 금속 전극을 제조하였다. MoS_2/CoFe 측면 스핀 밸브 구조의 자기 저항과 I-V 곡선은 물리적 특성 측정 시스템(physical property measurement system, PPMS)을 사용하여 측정하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 본 연구의 소자 제작에 활용한 황화 반응을 이용하여 에피택셜하게 성장시킨 3층 MoS_2 박막의 high angle annular dark field(HAADF) 스캐닝 투과 전자 현미경(scanning transmission electron microscopy, STEM) 영상이다. Fig. 1(b)는 황화 반응을 이용한 3층 MoS_2 박막의 라만 분광(spectrum)을 나타낸다. 제작한 3층 MoS_2 박막은 다층 MoS_2 박막에서 나타나는 A_{1g} 신호인 408 cm^{-1}와 E^1_{2g} 신호인 383 cm^{-1}와 거의 동일한 위치에서 강한 신호가 관찰되었다. 이렇게 황화 반응을 이용하여 제작한 MoS_2 박막은 박리 방법을 이용하여 제작한 MoS_2 박막의 라만 특성 측정 결과와 정확히 일치 한다[10, 11].

Fig. 2는 자기-수송 특성 측정을 위해 제작한 측면 스핀 밸브 소자의 개략적인 구성 및 주사 전자 현미경(scanning

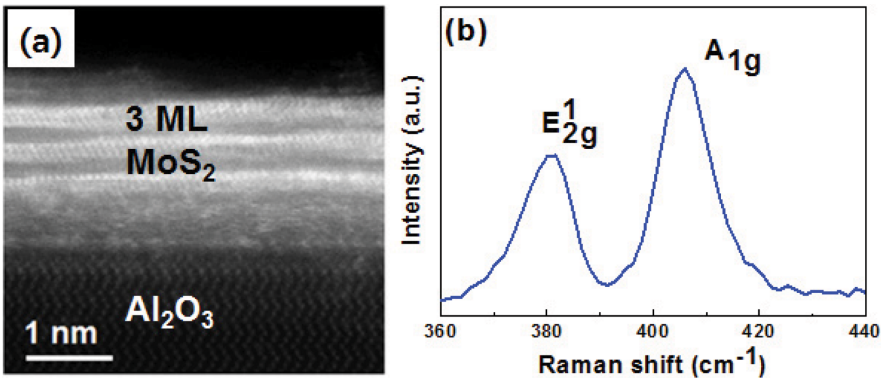

Fig. 1. (Color online) (a) HAADF STEM image after sulfurization of MoO_3 thin film. 3 ML MoS_2 film epitaxially grown on sapphire substrate. (b) Raman spectra of MoS_2 thin film (360~440 cm^{-1}) corresponding to bulk value.

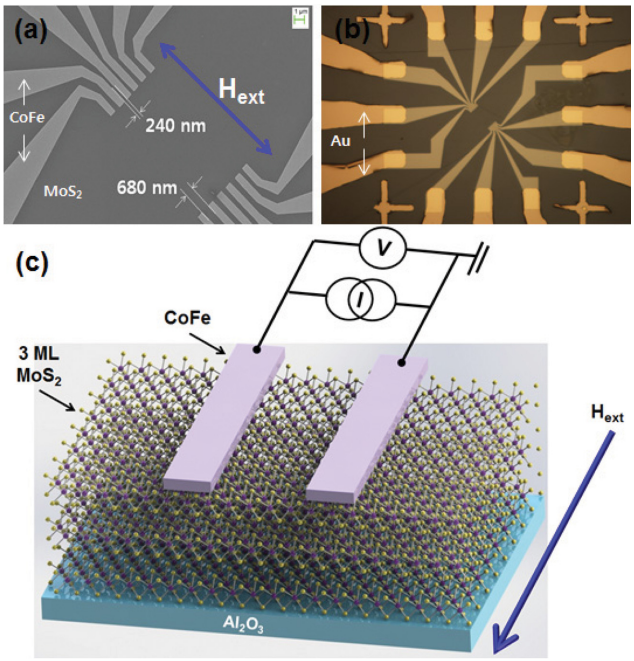

Fig. 2. (Color online) (a), (b) Scanning electron microscopy image and (c) schematic illustration of the structure of the device.

electron microscopy, SEM) 영상을 나타낸다. 본 연구에서 제작한 측면 스핀 밸브 구조는 3층 MoS_2 박막과 그 위에 증착 된 강자성체 CoFe 전극으로 구성되어 있다. 두 CoFe 전극에 전류를 인가함으로써, 스핀 분극된 전자가 제 1 CoFe 전극으로부터 반도체 MoS_2 층으로 주입되고, 그 후 MoS_2 스핀 확산 길이 내에 배치된 제 2 CoFe 전극에 의해 검출된다. CoFe 전극은 형상 이방성의 변화를 위해서 서로 다른 모양으로 제작하였고 MoS_2의 스핀 확산 길이를 측정하기 위해 개별 CoFe 전극의 거리를 240 nm에서 680 nm으로 변화시켰다. 자기-수송 특성 측정을 위한 접촉 단자로 35 nm 두께의 Au를 증착하였다.

또한 Fig. 2는 본 연구에서 제작한 측면 스핀 밸브 소자가 상대적으로 큰 마이크로미터 크기의 CoFe 전극(pad)과 상대적으로 작은 나노미터 크기의 CoFe 선(wire)으로 구성되어 있는 것을 보여준다. 강자성체 나노 선의 자화는 형상 이방성으로 인해 선의 길이 방향과 평행하게 되며, 강자성체의 자화 반전은 자구 벽(domain wall, DW) 구조 및 그 전파 과정과 밀접하게 관련되어있다. 본 연구에서는 마이크로미터 크기 CoFe 전극에서 생성된 자구 벽을 CoFe 나노 선에 주입하고 CoFe 나노 선에는 자구 벽 이동을 고정(pinning)할 부위가 없으므로 마이크로미터 크기 CoFe 전극에서 주입 된 자구 벽은 CoFe 나노 선의 끝부분으로 쉽게 이동하게 되어 결과적으로 나노 선의 자화 반전을 유도한다. 따라서 두 CoFe 전극의 자화 방향은 각 나노 선의 자화 반전 크기에 따라 평행 또는 반 평행 상태가 된다.

Fig. 3(a)는 3층 MoS_2의 온도에 따른 전기적 특성을 나타낸다. 온도 범위 4-300 K에서 온도가 증가에 따라 저항이 감소하는데 이러한 것은 전형적인 반도체 특성이다.

온도에 따른 전류-전압 (I-V) 특성은 측면 스핀 밸브에서 2개의 이웃하는 CoFe 전극을 이용하여 측정하였다. 그림 3(b)에서 보듯이 비선형 I-V 특성이 모든 온도에서 관찰되었다. 0.5 V의 바이어스 전압에서 경로 길이(두개의 인접한 CoFe 전극 사이의 거리)가 680 nm인 측면 스핀 밸브의 저항은 100 K, 160 K 및 300 K에서 각각 $300 \times 10^3\ \Omega$, $140 \times 10^3\ \Omega$ 및 $40 \times 10^3\ \Omega$이었다.

Fig. 4(a)는 MoS_2 경로 길이에 따른 자기저항비의 온도 의존성을 나타낸다. 여기에서 외부 자기장은 Fig. 2와 같이 CoFe의 자화용이 축 방향으로 인가하였다. 그림과 같이, 10 K에서 MoS_2 경로 길이가 각각 240 nm, 320 nm 및 450 nm 시편에서 0.27 %, 0.21 % 및 0.1 %의 자기저항비를 얻었다. 하지만, MoS_2 경로 길이가 680 nm일 경우에는 자기저항비가 관찰되지 않았다. 모든 시편의 자기저항비는 온도가 증가함에

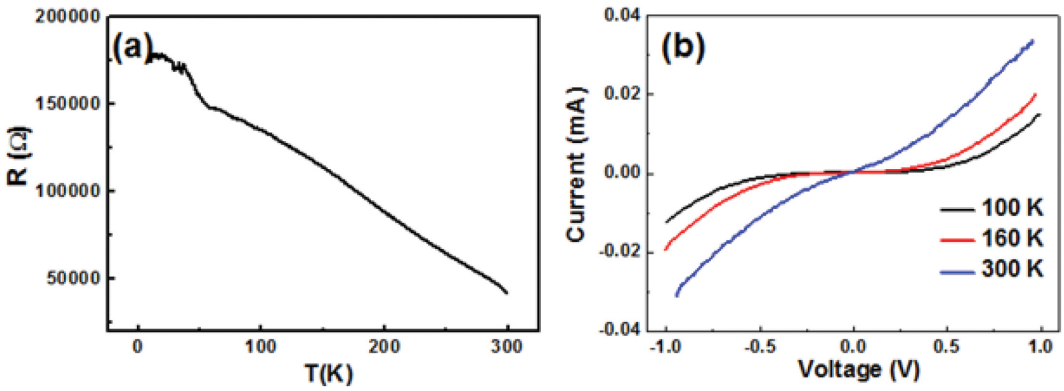

Fig. 3. (Color online) (a) Resistance of the MoS_2 lateral SV as a function of temperature, in the range 4~300 K. (b) current-voltage (I-V) measured at different temperatures across the two neighboring electrodes in the lateral SV.

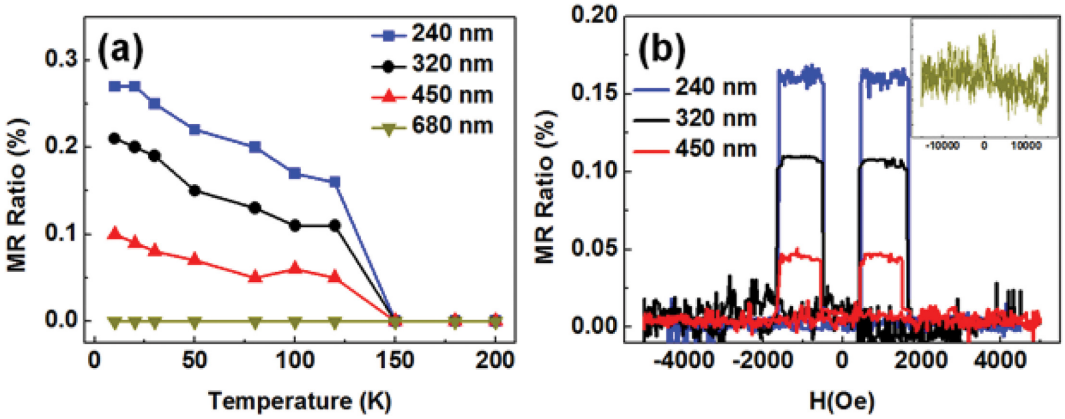

Fig. 4. (Color online) (a) Temperature dependence of the MR ratio as a function of the MoS_2 channel lengths and (b) Magneto-transport curves measured at 120 K for MoS_2 lateral SVs with 240, 320, 450 nm of channel lengths as the sweep field from an in-plane along easy axis configuration. Fig. 4 inset shows magneto-transport curve for MoS_2 lateral SVs with 680 nm of channel length.

따라 감소하였고 150 K 이상에서 사라졌다.

Fig. 4(b)는 120 K에서 MoS_2 경로 길이에 따른 자기-수송 곡선을 보여준다. MoS_2 경로 길이가 240 nm일때 0.16 %의 작지만 명확한 자기저항 곡선이 관찰되었다. 이는 스핀 분극된 전자가 첫 번째 CoFe 전극에서 반도체 MoS_2 층으로 주입되고 MoS_2 층을 통해 전파 된 다음 두 번째 CoFe 전극에 의해 감지된다는 사실을 반영한다. 경로 길이를 320 nm 및 450 nm로 증가시키면 자기저항비가 감소되다가 경로 길이가 680 nm일 경우 자기저항비가 검출되지 않았다(Fig. 4(b) 삽입). 따라서 본 실험을 통해 자기저항비는 MoS_2 경로 길이에 의존하는 것을 알 수 있었다. MoS_2 경로 길이가 길어질수록 자기저항비가 작아지는데 이는 두 번째 CoFe 전극과 MoS_2 사이 계면에서 스핀 축적이 작아지기 때문인데 이러한 원인은 첫 번째 CoFe 전극에서 주입된 스핀 분극된 전자가 MoS_2 층을 통해 전파되는 동안 스핀 산란이 발생하기 때문이다.

잘 알려진 바와 같이, 강자성체 물질의 비저항은 반도체 물질의 비저항보다 훨씬 적다. 따라서, 이러한 전도성(conductance) 불일치(mismatch)는 강자성체로부터 반도체로의 스핀 주입에 문제가 될 수 있다.

강자성체/반도체 계면에서 반도체로의 스핀 분극은 다음과 같이 표현된다.

$$P_{SC} = P_{FM}\left(\frac{\rho_{FM}}{\rho_{SC}}\right)\left(\frac{2}{2(\rho_{FM}/\rho_{SC}) + (1 - P_{FM}^2)}\right) \quad (1)$$

여기에서, P_{SC}는 강자성체/반도체 계면에 위치한 반도체에서의 스핀 분극이고, P_{FM}은 강자성체의 스핀 분극이며, ρ_{FM}은 강자성체의 비저항, ρ_{SC}는 반도체의 비저항이다. 실험을 통해 알려진 $P_{FM} = 0.4$[12], $\rho_{FM} = 12.4\ \mu\Omega$cm[13] 및 $\rho_{SC} = 10\ \Omega$cm [14] 인용하여 이를 수식(1)에 대입하면 $P_{SC} = 0.00012$ %가 된다. 위에서 언급한바와 같이, ρ_{FM}/ρ_{SC}는 매우 작기 때문에 강자성체/반도체 계면에 위치한 반도체에서는 매우 작은 값의 스핀 분극을 가지게 된다.

120 K에서 측정 된 자기저항비를 1차원 스핀 확산 방정식에 대입하면 다음과 같이 표현된다.

$$MR = 0.16\% = \frac{P_{SC}^2}{1 - P_{SC}^2}\exp\left(-\frac{L}{\lambda_S}\right) \quad (2)$$

여기서 L은 측면 스핀 밸브 경로 길이이고, λ_S는 MoS_2에서의 스핀 확산 길이이다. 수식(1)에서 얻은 P_{SC}(= 0.00012 %) 및 L(= 240 nm)을 식(2)에 대입하면 MoS_2의 스핀 확산 길이는 12 nm로 계산된다. 이 값은 최근의 이론적 연구 결과와 일치한다[15]. 참고문헌에 따르면 불순물 밀도가 3×10^{12} cm^{-2}일 경우 λ_S~15 nm이다. 여기서, λ_S는 전자 밀도가 증가함에 따라 증가하지만 불순물 밀도가 증가함에 따라 감소한다. λ_S와 스핀 수명(spin life time, τ_{sf})은 스핀 전달 특성을 결정하고 이는 스핀트로닉스 소자를 구현하기 위한 핵심 매개 변수이므로 긴 λ_S와 τ_{sf}가 필수적이다.

λ_S는 τ_{sf}와 스핀 확산 계수(spin diffusion coefficient, D_S)와의 관계식으로 아래와 같이 표현이 가능하다.

$$\lambda_S = \sqrt{D_S \tau_{SF}} \quad (3)$$

실험적으로 관찰된 τ_{sf}~1 ns[16]를 식(3)에 이용하면 D_S~1.44×10^{-3} cm^2/s로 계산이 된다.

반도체-스핀트로닉스 소자에서, 강자성체로부터 반도체로의 스핀 분극 된 전자의 효율적인 주입은 매우 중요하며, 전도성 불일치 문제는 강자성체/반도체 계면에 얇은 산화물 터널 장벽을 삽입함으로써 해결 될 수 있다. 따라서 터널 장벽 물질의 최적화와 터널 장벽 두께의 미세 조정을 통해 향상된 자기저항비를 얻을 수 있다. 최근에, 강자성체/반도체 계면에

TiO_2[17] 및 MgO[18] 터널링 장벽을 삽입함으로써 계면 및 자기저항 효과에 의한 스핀 분극 전류를 향상시킬 수 있다는 것이 보고되었다.

IV. 결 론

본 논문에서 우리는 MoS_2를 이용한 측면 스핀 밸브 구조에서 CoFe의 전극 형태와 MoS_2 경로 길이에 의한 스핀 주입 및 스핀 확산등의 자기-수송 특성을 연구하였다. 연구에서 사용된 MoS_2 박막은 에피택셜하게 성장시킨 MoO_3 박막을 황화 반응을 이용하여 양질의 대규모 MoS_2 박막을 합성하였으며 이렇게 황화 반응을 이용해 제작한 MoS_2 박막은 박리 방법을 이용한 MoS_2 박막의 특성과 정확히 일치하였다. 자기-수송 특성 측정 결과 MoS_2의 경로 길이가 240 nm일 때 0.16 %의 자기저항 비를 나타 났는데 이렇게 작은 자기저항 비의 이유는 강자성체와 반도체 계면에서의 전도성 불일치로 인한 낮은 스핀 분극 때문이고 이러한 전도성 불일치는 강자성체/반도체 계면에 얇은 산화물 터널 장벽을 삽입함으로써 해결할 수 있다. 1차원 스핀 확산 방정식을 사용하여 12 nm의 스핀 확산 길이와 1.44×10^{-3} cm^2/s의 스핀 확산 계수를 추출하였다. MoS_2 층을 통한 스핀 전달 특성은 MoS_2 기반 스핀트로닉스 소자 개발의 가능성을 제시하고 여기에 제시된 방법론은 다른 2차원 전이금속 디칼코제나이드 반도체 및 자성 재료 시스템으로 적용이 가능하다.

References

[1] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, Nature Nanotech. **6**, 147 (2011).
[2] Y. J. Zhang, J. T. Ye, Y. Matsuhashi, and Y. Iwasa, Nano Lett. **12**, 1136 (2012).
[3] H. Yuan, M. S. Bahramy, K. Morimoto, S. Wu, K. Nomura, B. J. Yang, H. Shimotani, R. Suzuki, M. Toh, C. Kloc, X. Xu, R. Arita, N. Nagaosa, and Y. Iwasa, Nature Phys. **9**, 563 (2013).
[4] K. K. Kam and B. A. Parkinson, J. Phys. Chem. **86**, 463 (1982).
[5] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, Phys. Rev. Lett. **105**, 136805 (2010).
[6] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschlögl, Phys. Rev. B **84**, 153402 (2011).
[7] J. K. Ellis, M. J. Lucero, and G. E. Scuseria, Appl. Phys. Lett. **99**, 261908 (2011).
[8] H. Li, J. Shao, D. Yao, and G. Yang, ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 1759 (2014).
[9] R. Suzuki, M. Sakano, Y. J. Zhang, R. Akashi, D. Morikawa, A. Harasawa, K. Yaji, K. Kuroda, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Ishizaka, R. Arita, and Y. Iwasa, Nature Nanotech. **6**, 611 (2014).
[10] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, and M. Chhowalla, Nano Lett. **11**, 5111 (2011).
[11] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier, and D. Baillargeat, Adv. Funct. Mater. **22**, 1385 (2012).
[12] J. G. Zhu, Materials Today **6**, 22 (2003).
[13] H. Yuasa, M. Yoshikawa, Y. Kamiguchi, K. Koi, H. Iwasaki, M. Takagishi, and M. Sahashi, J. Appl. Phys. **92**, 2646 (2002).
[14] A. Ayari, E. Cobas, O. Ogundadegbe, and M. S. Fuhrer, J. Appl. Phys. **101**, 014507 (2007).
[15] L. Wang and M. W. Wu, Phys. Rev. B **89**, 205401 (2014).
[16] K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz, Nat. Nanotechnol. **7**, 494 (2012).
[17] A. Dankert, L. Langouche, M. V. Kamalakar, and S. P. Dash, ACS Nano **8**, 476 (2014).
[18] J. R. Chen, P. M. Odenthal, A. G. Swartz, G. C. Floyd, H. Wen, K. Y. Luo, and R. K. Kawakami, Nano Lett. **13**, 3016 (2013).