

# The Spin and Valley Transport in Graphene

Jungmin Park\* and Kab Jin Kim

*Department of Physics, KAIST, Daejeon 34141, Korea*

Sanghoon Kim

*Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea*

Jung-Woo Yoo

*Department of Materials Science and Engineering, UNIST, Ulsan 44919, Korea*

(Received 28 October 2021, Received in final form 20 December 2021, Accepted 21 December 2021)

Graphene is a two-dimensional material having the charge, spin and valley degree of freedom used for information transfer. For spintronics, graphene has emerged as a leading candidate for device applications due to high mobility and ultra-low spin orbit coupling. Also, graphene is an attractive 2D material for valleytronics because valley polarization can be induced by electrical or mechanical tuning. In this review, we focus on the spin and valley transport in graphene. The spin transport properties of graphene are usually studied with nonlocal spin valve devices because pure spin current can be injected into graphene and be detected as electrical voltage. The electrical generation of a spin current in graphene was tried using the spin Hall effect. The valley transport in graphene is also possible when the inversion symmetry of graphene is broken by applying gate voltage or using bi-layer graphene. From these transport properties in graphene, we briefly introduce the research trends of a spin relaxation mechanism, the spin Hall effect and the valley Hall effect in graphene for spintronics and valleytronics with their applications.

**Keywords** : graphene, spintronics, valleytronics, spin current, valley current, degree of freedom

## 그래핀에서 스핀 및 밸리 수송에 관한 연구 동향

박정민\* · 김갑진

한국과학기술원 물리학과, 대전시 유성구 대학로 291, 34141

김상훈

울산대학교 물리학과, 울산시 남구 대학로 93, 44610

유정우

울산과학기술원 신소재공학과, 울산시 언양읍 유니스트길 50, 44919

(2021년 10월 28일 받음, 2021년 12월 20일 최종수정본 받음, 2021년 12월 21일 게재확정)

그래핀은 전하와 스핀 그리고 밸리 자유도를 가지 2차원 물질이다. 그리고 이 3개의 자유도는 정보전달의 매개체로 활용할 수 있다. 스핀트로닉스(spintronics)에서는 전하이동도가 크고 스핀궤도 결합이 매우 작은 그래핀을 스핀 채널로서 활용하고 있으며, 그래핀의 밸리를 전기적 또는 기계적인 방식으로 분극시킬 수 있기 때문에 밸리트로닉스(valleytronics)에 그래핀을 이용하고 있다. 본 해설논문의 주제는 그래핀에서 스핀과 밸리의 수송에 관한 것이다. 그래핀에서 스핀 수송에 관한 연구는 주로 비국소적 스핀 밸브 소자(nonlocal spin valve device)에서 이루어진다. 그 이유는 그래핀에 순수한 스핀 전류를 주입시킬 수 있고 전기적 인 신호로 결과를 분석할 수 있기 때문이다. 또한 스핀 홀 효과를 이용하면 강자성 물질이나 외부자기장 없이 스핀 전류를 만들

수 있기 때문에 그래핀에서 스핀 홀 효과를 측정하려는 노력들이 있다. 한편 공간반전 대칭이 깨진 상황에서 관찰되는 그래핀에서의 밸리 수송 역시 그래핀의 중요한 전도 특성이라고 할 수 있다. 따라서, 본 논문에서는 스핀 채널로서의 그래핀 활용, 그래핀 스핀 홀 효과에 관한 연구 동향 그리고 그래핀 밸리 홀 및 밸리 수송에 관한 연구 결과를 소개하며 그래핀의 스핀트로닉스와 밸리트로닉스에 대한 전망 및 응용 가능성에 대해 간단히 서술한다.

**주제어** : 그래핀, 스핀트로닉스, 밸리트로닉스, 스핀전류, 밸리전류, 자유도

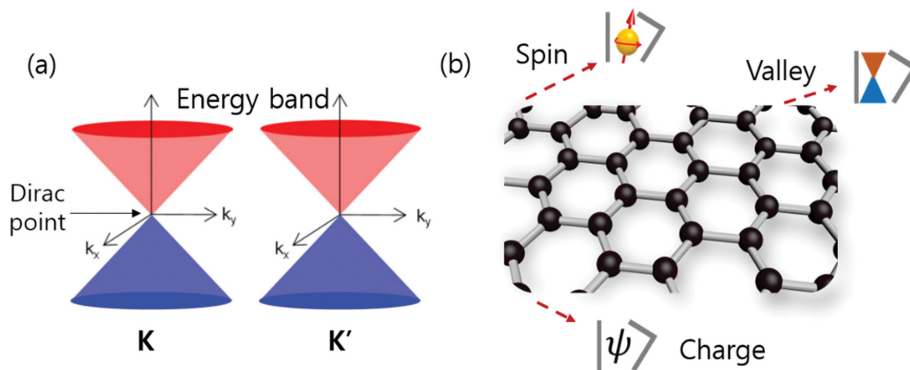
### I. 서 론

그래핀은 탄소원자가 육각 밀집 형태(honeycomb structure)의 단층으로 이루어진 물질이며 1947년 P. R. Wallace[1]은 최초로 그래핀의 에너지 밴드가 선형적인 에너지-운동량 분산(energy-momentum dispersion) 관계를 가진다는 것을 확립을 엄밀(tight binding approximation) 방식으로 예측했다. 2004년 A. K. Geim과 K. Novoselov[2]는 단층의 그래핀을 기계적으로 박리하는데 성공하여 그 동안 예측해오던 그래핀의 전기적 특성들을 실험으로 증명하였고, 꿈의 신소재라 불리는 그래핀 발견은 학문적 가치 뿐만 아니라 2차전지의 촉매[3], 반도체 소재[4], flexible display[5] 등 산업 전반에 큰 영향을 주었다. 이러한 영향력으로 그래핀을 최초로 발견하고 전기적 특성을 실험으로 밝힌 A. K. Geim과 K. Novoselov는 2010년 노벨 물리학상을 수상하게 되었다.

그래핀의 전기적 특성은 에너지 밴드의 K, K'에 의해 결정된다[6,7]. K, K'은 그래핀의 부격자(sublattice A and B)에 의해 나타나고 가전자대(valence band)와 전도대(conduction band)가 만나는 디랙 점(Dirac point) 존재한다(Fig. 1(a)). 이 점을 전하 중립점(charge neutral point)이라고도 하며 여기에 흐르는 전자는 질량이 없는 디랙 페르미온(massless Dirac fermion) 형태의 준입자로 흐르게 된다[6,7]. 그래핀의 대표적인 전기적 특성으로는 높은 이동도(~100,000 cm<sup>2</sup>/Vs), 클라인 역설(Klein paradox), 전계 효과(FET, field effect

transistor), 양자 홀 효과(quantum Hall effect) 등이 있다 [6,7]. 특히 그래핀은 원자번호가 작은 탄소로 이루어져 있고 공간 반전 대칭과 시간 반전 대칭을 이루고 있어 스핀 궤도 결합(spin-orbit coupling)이 매우 작다[8]. 따라서 스핀 확산 거리(spin diffusion length)가 다른 도체 및 반도체 물질보다 길기 때문에 그래핀은 스핀 전류가 흐르는 채널로서 많은 이점이 있다. 이는 전계효과와 함께 그래핀을 스핀 트랜지스터로 활용할 수 있으며, 스핀 논리 회로(spin logic)에 그래핀 스핀 밸브소자가 응용된다[9].

한편 전자의 전하, 그리고 스핀과 더불어 그래핀에는 밸리(valley)라는 자유도(degree of freedom)가 있다[10]. 어떤 결정성 고체(crystalline solid)에서 밴드 구조의 전도대 극소점 혹은 가전자대 극대점을 밸리라고 하며, 에너지는 같지만 운동량이 다른 두 밸리가 있을 때 자유도를 가지게 된다(Fig. 1에서의 K, K'). 이러한 밸리는 전자의 전하 그리고 스핀과 마찬가지로 정보전달의 매개체로 이용할 수 있다. 하지만 공간반전 비대칭성이 없는 그래핀에서 밸리를 이용하기에는 한계가 있다. 이를 극복하고자 2중층의 그래핀(bi-layer graphene) 혹은 다른 2차원 물질과의 이종 접합구조에서 밸리 수송 특성을 연구하고 있으며 양자 컴퓨팅(computing)분야까지 밸리의 응용 범위를 확대할 수 있다[11,12]. 따라서 스핀 궤도 결합, 스핀-밸리 상호작용(spin-valley interaction) 등 각각의 자유도들의 관계를 이해하는 것도 각 분야에서 그래핀을 잘 활용하기 위해 필요하다. 이번 해설 논문에서는 그래핀의 많은



**Fig. 1.** (Color online) The simple band structure and degree of freedom in graphene. (a) Energy band of graphene at around K and K'. Fermi energy goes through the band touching point called Dirac point because the  $\pi$  band is half-filled in graphene. Here, two inequivalent K, K' are also labelled as K, K' valleys. These valleys degree of freedom can be utilized for information transfer. (b) The various degree of freedom in graphene. Charge, spin and valley of graphene can be controlled by electric and magnetic field.

활용 분야 중 스핀과 밸리 수송에 관해 그래핀을 어떻게 이용하고 연구했는지 그 동향에 대해 간단히 소개한다.

## II. 본 론

### 1. 스핀트로닉스에서의 그래핀 활용(graphene spintronics)

그래핀과 같은 2차원 물질의 발견은 자연스럽게 2차원 자성 물질로 관심이 옮겨졌다[13,14]. 2차원 자성 물질의 이점은 스핀소자의 소형화가 가능하며 기존 자성 메모리 소자 보다 낮은 전력으로 소자를 구동 할 수 있다는 점이다. 따라서 반자성(diamagnetism)인 그래핀에 자성특성을 부여하기 위해 다양한 방법들이 제안되었다[15-18]. 우선, 이론적으로 그래핀에 탄소 하나를 제거(vacancy defect)하거나 화학적 도핑(chemisorption)에 의한 구조적 결함이 있는 그래핀에 자기 모멘트가 유도되는 될 수 있는 것이 예측되었고[18], 그 이후 실제 구조적 결함으로 인한 그래핀 상자성(paramagnetism) 특성이 실험으로 확인되었다[15]. 또한 강자성 절연체 기판에 전사된 그래핀은 그 기판에 의한 근접효과(proximity effect)때문에 반자성 상태에서 볼 수 없는 비정상 홀 효과(anomalous Hall effect)가 그래핀에서 나타났다[16].

한편 그래핀은 초미세 구조 결합(hyperfine coupling)과 스핀 궤도 결합( $\sim 1 \mu\text{eV}$ )이 매우 작은 물질로서 그래핀에 주입된 스핀은 그 위상을 잃어버리지 않고 멀리 이동할 수 있다[8]. 즉 스핀 이완 시간(spin relaxation time,  $\sim 1 \text{ ns}$ )과 스핀 확산 거리(spin diffusion length,  $\sim 100 \mu\text{m}$ )가 길다[9,19-21]. 따라서 그래핀은 스핀트로닉스에서 스핀 전류가 흐르는 스핀 채널로서 활용도가 매우 높다. 여기에 더해 그래핀의 스핀 궤도 결합을 부분적으로 강하게 만들면 강자성 물질이나 외부의 자기장 없이 그래핀 내부에서 스핀 홀 효과로 스핀 전류

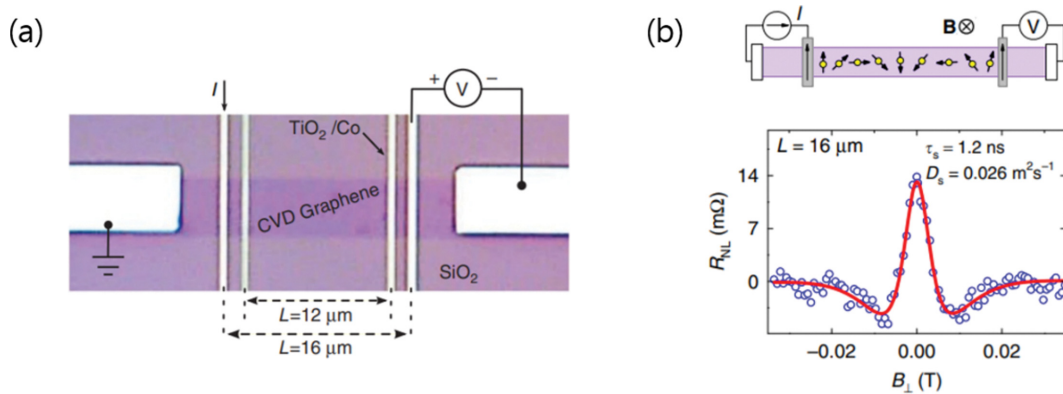
를 만들고 이용할 수 있어 그래핀의 스핀 궤도 결합을 높이기 위한 실험들이 시도되었다.

### 1.1 그래핀 채널의 스핀 밸브 소자(spinn valve device with graphene channel)

앞서 언급한 것처럼 그래핀의 매우 작은 스핀 궤도 결합은 그래핀을 스핀 채널로서 많은 관심을 갖게 만들었고, 그래핀에서의 스핀 수송 특성은 주로 비국소적 스핀 밸브 방식(nonlocal spin valve)으로 연구가 진행되었다[20,22,23]. Fig. 2(a, b)과 같이 한 부분의 강자성 전극을 통해 주입된 스핀은 채널을 통해 스핀이 확산되어 다른 부분의 강자성 전극으로 이동하게 된다. 이때 스핀 분극의 방향과 전극의 자화 방향이 같으면 전압이 작아지고 반대 방향일때는 전압이 크게 측정된다. 여기에, Fig. 2(b)처럼 수직으로 자기장을 가하면 스핀이 세차 운동을 하기 때문에 비국소적 저항 신호는 자기장에 따라 진동하게 된다. 이 현상을 Hanle 스핀세차(Hanle spin precession)라고 하며, 이때 비국소적 저항(nonlocal resistance)은 다음과 같은 관계가 있다[20,22].

$$R_{NL} \propto \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{L^2}{4Dt}\right] \cos(w_L t) \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) dt \quad (1)$$

여기서  $\pm$ 는 스핀 전류와 전극의 자화가 같은 방향(parallel) 혹은 반대 방향(antiparallel)을 나타내며,  $L$ 은 채널의 길이를 의미한다.  $w_L = g\mu_B H_\perp / \hbar$ 는 라머 진동수(Larmor frequency)이다.  $\tau_s$ 는 스핀 이완 시간이며  $D$ 는 확산계수(diffusion coefficient)이다. 또한 스핀 확산 거리는 스핀 이완 시간과 확산 계수와 관계( $\lambda_s = \sqrt{D\tau_s}$ ) 있으므로 Hanle 스핀 세차 신호를 측정하여 구할 수 있다. Fig. 2(b)는 상온에서 측정된 그래핀 채널 길이가  $16 \mu\text{m}$ 에서의 Hanle 스핀 세차 신호를



**Fig. 2.** (Color online) The nonlocal spin valve device with CVD (chemical vapour deposition) graphene for the study of spin transport [22]. (a) Optical microscopy image of the device on  $\text{SiO}_2$  substrate with ferromagnet, Co tunnel contacts. The nonlocal technique is introduced for the measurement of spin transport in  $16\text{-}\mu\text{m}$  long channel. (b) Hanle spin signal of the  $L = 16 \mu\text{m}$  channel at  $300 \text{ K}$ . This spin precession is obtained with perpendicular magnetic field in parallel configuration (upper illustration). The red line is the fitting with Eq. (1) [22].

나타낸다. 식(1)을 측정된 데이터에 피팅(fitting)하여 CVD 그래핀의 스핀 수송 특성을 분석하면 스핀 이완 시간은 1.23 ns이며 확산 계수는  $0.0264 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 가 된다[22].

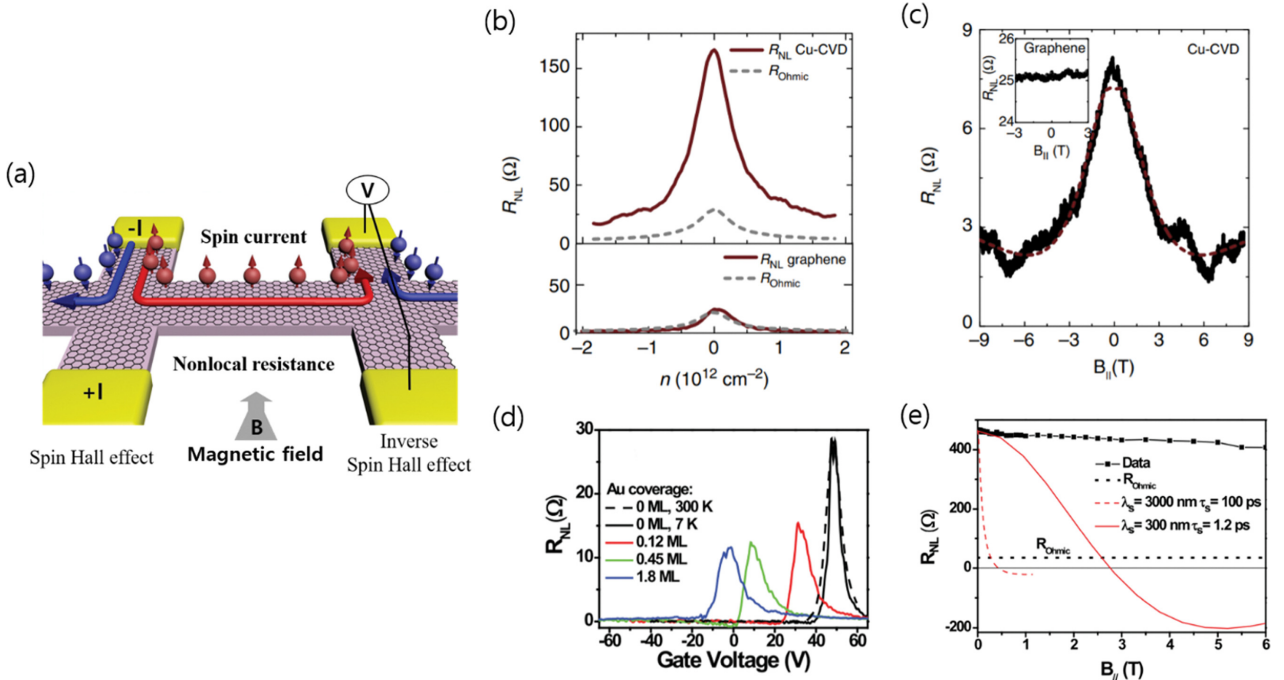
한편, 한 층과 두 층의 그래핀에서 게이트 전압에 따른 비국소적 스핀 밸브 실험으로 스핀 이완 메커니즘을 분석한 연구 결과가 2011년 Physical Review Letter에 보고되었다 [23]. 이 논문에서는 4 K에서 게이트에 따른 Hanle 스핀 세차 신호를 관찰하고 관찰된 결과로부터 식(1)을 이용하여 스핀 이완 시간과 확산 계수를 분석하였다. 확산계수는 모멘텀 산란 시간(momentum scattering time)과 선형적인 관계에 있다. 확산계수와 관련되어 있는 스핀 이완 시간과 모멘텀 산란 시간을 게이트 전압에 따라 비교한 결과 한 층의 그래핀에서는 Elliot-Yafet 스핀 이완 메커니즘으로 스핀이 이완되었고, 두 층의 그래핀에서는 Dyakonov-Perel 스핀 이완 메커니즘이 나타났다.

최근에는 두 층의 그래핀에서 Hanle 스핀 세차 신호를 자기장의 방향  $z$ (수직)와  $y$ (수평)로 분석하여, 그래핀에서 스핀 이완 시간이 스핀 밸리 상호작용(spin-valley interaction)에 의해 영향을 받는다는 연구 결과가 발표되었다[24]. 스핀 이완 시간을 각각의 방향( $\tau_L$ ,  $\tau_R$ )에 대해 산출한 뒤 그 비율( $\tau_L/\tau_R$ )을 그래핀의 전하 밀도와 온도에 따라 비교했다. 75 K에서의 실험은 전하 중립점에서 intervalley 산란이 작고  $\tau_L/\tau_R$ 가 8로 비등방성(anisotropy)이 가장 크게 나타났으며, 그래핀의 전하 밀도가 커질수록 intervalley 산란은 커지고 스핀 이완시간의 비등방성은 작게 나타났다. 한편 온도가 상온에서는  $\tau_L/\tau_R$ 가 1.2로 등방성(isotropy)을 보였다[24].

앞서 소개한 바와 같이 비국소적 스핀 밸브 소자는 외부의 온도, 인가되는 자기장, 그래핀의 도핑 및 게이트 효과 등이 그래핀에서 움직이는 스핀 거동에 미치는 영향을 연구할 수 있어 현재까지도 그래핀에서의 스핀 수송 특성을 연구하는데 가장 많이 이용하는 소자형태이다.

### 1.2 그래핀에서의 스핀 홀 효과(Spin Hall effect in graphene)

스핀 홀 효과(spin Hall effect)는 외부의 자기장 및 어떠한 자성 물질 없이 비자성(nonmagnetic materials) 물질에서 전하전류가 스핀 전류로 바뀌는 현상으로 인가한 전류의 수직인 방향으로 스핀 전류가 생성된다[27]. 이러한 스핀 홀 효과는 스핀 궤도 결합이 클수록 그 효과가 크기 때문에 스핀 궤도 결합이 작은 그래핀에서는 스핀 홀 효과가 발생하기 어렵



**Fig. 3.** (Color online) The nonlocal measurement of the spin Hall resistance in a disordered graphene. (a) Illustration of the nonlocal spin resistance by the spin Hall and the inverse spin Hall effect. The nonlocal measurement of the spin Hall effect originates from the Mott double scattering. (b) Gate dependent (carrier density) nonlocal resistance of a Cu-adatoms graphene (CVD) and a pristine graphene. The brown line indicates the nonlocal resistance of the samples. And, the dotted gray lines indicate the Ohmic contribution to the nonlocal signal [25]. (c) The spin precession in a Cu-adatoms graphene with the in-plane magnetic field at CNP (charge neutral point), the dotted lines are the fitting data by eq (1) [25]. (d) Gate dependent nonlocal resistance of a Au-adatoms graphene with various Au coverage. The peak of resistance means the CNP of the samples [26]. (e) The nonlocal resistance as a function of in-plane magnetic field. There is no spin precession signature at the CNP [26].

다. Fig. 3(a)은 그래핀에서 스핀 홀 효과를 실험하기 위한 모식도이다. 그림에서 보는 바와 같이 스핀 홀 효과에 의한 스핀전류는 양단의 전위차가 같기 때문에 역스핀 홀 효과 (inverse spin Hall effect)로 생성되는 전하전류를 통해 전기적으로 스핀 홀 효과 현상을 측정한다. 이러한 측정 방식을 비국소적 저항 측정(nonlocal resistance)방식이라고 하며, 앞서 언급한 비국소적 스핀 밸브 실험과는 차이가 있다.

그래핀에 스핀 궤도 결합을 크게 만드는 방법은 크게 3가지가 있다. 첫번째로 수소를 화학적으로 도핑하는 방법이다 [28,29]. 이 방법은  $sp^2$  구조의 그래핀을  $sp^3$  구조로 바꿔 스핀 궤도 결합을 증가시키는 방법이다. 두번째로는 백금(Pt)과 같은 원자 번호가 큰 원소들을 물리적으로 도핑 하는 방법이다 [30,31]. 끝으로는 스핀 궤도 결합이 큰 2차원 물질과 이종접합 구조(heterostructure)로 만드는 것이다 [32,33]. 이것은 근접효과에 의해 그래핀에 스핀 궤도 결합을 크게 만들 수 있다.

그래핀 스핀 홀 효과 실험에서 가장 먼저, 수소가 도핑된 그래핀에서 스핀 홀 효과를 관측 한 결과가 2013년 Nature Physics에 발표되었다 [28]. 또한 같은 저자로부터 금속 입자들을 물리적으로 도핑한 그래핀에서 스핀 홀 효과를 관측한 실험이 2014년 Nature communications에 발표되었다 [25]. 이 그래핀의 스핀 홀 효과 실험에서는 두 가지 중요한 측정이 있는데 하나는 그래핀의 게이트 전압에 따른 비국소적 저항과 다른 하나는 특정 게이트에서 수평방향의 자기장에 의한 스핀 세차운동을 관찰하는 것이다 (Fig. 3(b, c)). 여기에 보고된 논문에 따르면 그래핀의 비국소적 저항 신호는 그래핀의 전하 중립점에서 가장 크게 나타나며, 평행한 자기장을 인가하여 스핀 세차현상을 확인하여 전하 중립점에서의 비국소적 저항 신호가 스핀 홀 효과에 의한 신호라는 것을 보였다. 도핑된 그래핀의 스핀 세차 신호는 다음을 이용하여 분석할 수 있다 [34].

$$R_{NL}^{SHE} = \frac{1}{2} \theta_{SH}^2 \rho w R e \left[ \left( \sqrt{1 + i \omega_B \tau_s / \lambda_s} \right) e^{-\left( \sqrt{1 + i \omega_B \tau_s / \lambda_s} \right) L} \right] \quad (2)$$

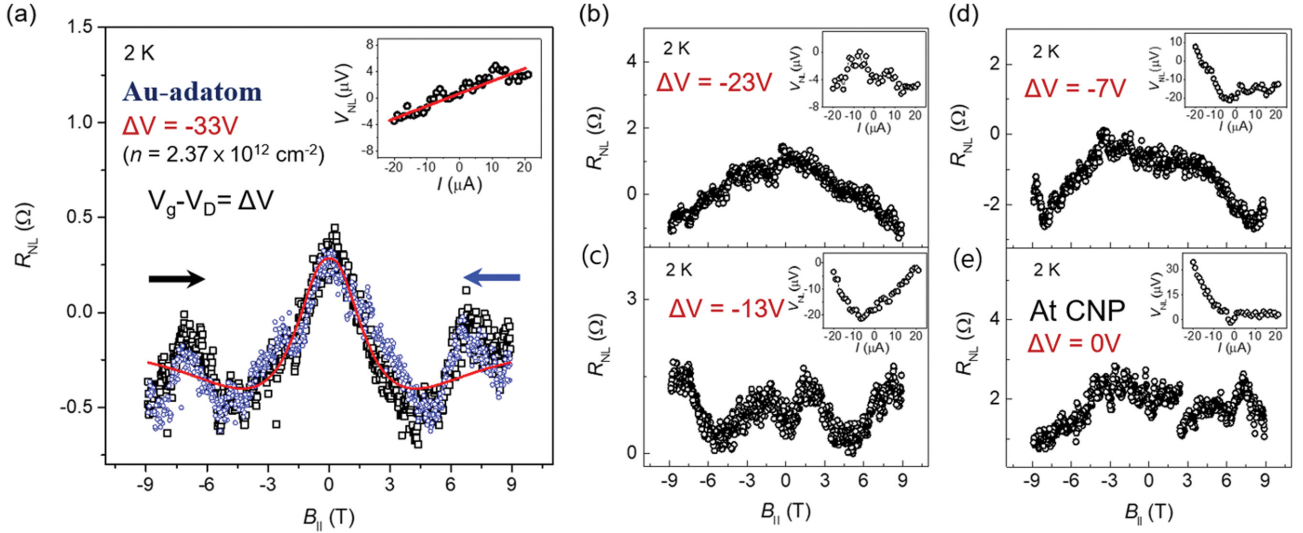
여기서  $\theta_{SH}$ 는 스핀 홀 각 (spin hall angle, 전하 전류가 스핀 전류로 변환되는 정도를 의미  $I_s/I_c$ ),  $\tau_s$ 는 스핀 이완 시간,  $\lambda_s$ 은 스핀 확산 거리를 나타낸다.  $\omega_B = \Gamma B_{||}$ 는 라머 진동수 (Larmor frequency)로,  $\Gamma$ 는 gyromagnetic ratio를  $B_{||}$ 는 평행하게 인가한 자기장을 의미한다. 수소가 도핑된 그래핀에서는 스핀-전류 변환을 의미하는 스핀 홀 각 (spin hall angle)은 0.18이었으며 금(Au)이 물리적으로 도핑된 그래핀에서는 스핀 홀 각은 0.15였다. 또한 스핀 궤도 결합은 두 경우 모두 1000 배 이상 증가(수소-그래핀 = 2.5 meV, 금-그래핀 = 18 meV)하였다. 하지만 2015년 수소가 도핑된 그래핀에서 비

국소적 저항은 전하중립점 근처에서 큰 값을 가지지만 자기장에 의한 스핀 세차운동은 관측되지 않아 비국소적 저항이 스핀 홀 효과에 의한 신호라고 말할 수 없다 라는 결과와 [35], 같은 해 금이 물리적으로 도핑된 그래핀에서도 역시 비국소적 저항이 스핀 홀 효과에 의한 신호가 아니라는 논문 [26]이 각각 보고되었다. Fig. 3(d)는 금이 물리적으로 도핑된 양에 따른 그래핀 홀 바 소자의 비국소적 저항을 나타내며, Fig. 3(e)는 같은 그래핀 홀 바 소자에서 스핀 홀 신호가 측정되지 않은 비국소적 자기 저항을 의미한다. 이러한 그래핀 비국소적 스핀 홀 신호의 논란에 의미 있는 결과를 제시한 이론 논문이 2016년 D. Van Tuan *et al.*에 의해 발표되었다 [36]. 이 논문에서는 금입자들이 물리적으로 도핑된 그래핀 홀 바 모양에 비국소적 저항뿐만 아니라 스핀 전도도를 Kubo와 Landauer-Buttiker 공식을 이용하여 계산하였다. 그 결과 0 K에서 비국소적 저항신호는 스핀 홀 효과와는 관계가 없으며 전하 중립점에서 스핀 홀 각이 최대가 아니라 페르미 에너지에 따라 스핀 홀 각의 변화가 음수를 포함해 다양하게 나타났다.

2017년에는 이 이론적 예측과 유사한 실험적 결과가 발표되었다 [30]. 해당 연구에서는 위의 실험들 (Fig. 3(b-f))과 같이 그래핀 홀 바 소자에 금을 물리적으로 도핑하고 스핀 홀 신호를 직접적으로 관측하기 위하여 Fig. 3(a)와 같이 평행한 방향으로 자기장을 인가했다. 그 결과 Fig. 4에서처럼 전하 중립점이 아닌 특정한 전하 밀도에서 스핀 홀 신호가 나타났다. 이때 스핀 홀 각 (Fig. 4(a))은 0.09이며 스핀 궤도 결합 에너지는 약 9 meV로 순수한 그래핀의 값보다 1000배 이상의 큰 값을 보였다. 이때 스핀 이완 메커니즘은 스핀 뒤집기 (flip) 산란과 연관되어 있는 Elliot-Yafet 메커니즘이라는 사실을 온도에 따른 스핀 홀 저항 분석으로 밝혔다.

그래핀의 페르미 에너지(게이트 전압 인가)에 따라 스핀 홀 각이 다양하게 나오는 원인에 대해서는 아직 명확히 밝혀진 것은 없다. 하지만 2019에 X.-P. Zhang 그룹에서 발표한 스핀과 밸리의 수송에 대해 연구한 결과에 따르면 스핀 밸리 상호작용 때문에 중립적인 전류 (neutral current)가 그래핀에 흐를 수 있고, 이 스핀 밸리 상호작용은 Fig. 3(a)와 같은 비국소적 저항 측정에서 자기장에 의한 스핀 세차 신호를 억제할 수 있기 때문에 비록 비국소적 저항은 측정 될 수 있지만 스핀 세차 신호는 확인이 어렵다는 것을 이론적 계산을 통해 예측하였다 [37]. 그래핀의 밸리는 오비탈 자기 모멘트를 가지며, 비국소적 저항 측정에서는 스핀 홀 효과뿐만 아니라 밸리 홀 효과 (valley Hall effect)도 관측될 수 있다. 따라서 기존 발표된 연구들을 고려하면 스핀 밸리 상호 작용이 앞서 소개한 물리적으로 도핑된 그래핀의 비국소적 스핀 저항 결과에 한 원인이 될 수 있다.





**Fig. 4.** (Color online) Gate-dependent spin Hall induced nonlocal resistance in a Au-clustered graphene. (a) The nonlocal resistance with in-plane magnetic field at 2 K measured at  $V_g - V_D = -33$  V. Here,  $n$  indicates carrier density. The red line is a fit with Eq. (2). (a) Black and blue symbols represent data measured during negative-to-positive and positive-to-negative field scans, respectively. (b)-(e) The nonlocal resistance as a function of in-plane magnetic field at 2 K measured at various  $V_g - V_D = -23$  V,  $-13$  V,  $-7$  V, and  $0$  V (meaning CNP). All inserts indicate nonlocal I-V curves measured at various applied gate voltages [30].

## 2. 밸리트로닉스에서의 그래핀 활용(Graphene Valleytronics)

밸리에 관한 연구는 수십 여년 전부터 실리콘과 AIAs의 반도체 물질에서 연구되어 왔다[38,39]. 하지만 육각 밀집 구조를 가지는 2차원 물질이 발견되기 전까지는 밸리 분극의 제어에 어려움이 많아 밸리를 정보전달의 매개체로 활용하기 어려웠다. 그래핀, TMD(transition metal dichalcogenide)와 같은 물질의 밴드 구조에서 첫번째 브릴루인 영역(first Brillouin zone)에 K, K'의 밸리가 존재한다[10-12,40,41]. 이 K, K'을 밸리라 부르며 스핀과 유사하다고 하여 유사스핀(pseudospin)이라고도 한다. 이러한 2차원 물질에서 밸리는 공간 반전 대칭이 깨져 있을 때 분극(polarization) 되어 밸리 전류(valley current)가 생성될 수 있다. 한 층의 그래핀은 공간 반전 대칭을 이루고 있기 때문에 게이트 전압 혹은 두 층의 그래핀 등으로 공간 반전 대칭을 인위적으로 깨뜨려야 하지만, 단층의 TMD 물질은 공간 반전 대칭이 깨져 있기 때문에 최근에는 주로 TMD 물질 혹은 van der Waals 물질의 2중 접합구조에서 광학적인 방법으로 많이 연구되고 있다[42-44].

### 2.1 그래핀에서의 밸리 홀 효과(Valley Hall effect in graphene)

밸리트로닉스에서 중요한 두 가지 개념은 베리 굴곡(Berry curvature)과 오비탈 자기 모멘트(orbital magnetic moment)이다. 공간 반전 대칭이 깨져 있으면서 부격자(A, B)의 에너지가 차이나는(staggered sublattice potential), 한 층 그래핀의 에너지 해밀토니안은 다음과 같다[10].

$$H = \frac{\sqrt{3}}{2}at(q_x \tau_z \sigma_x + q_y \sigma_y) + \frac{\Delta}{2} \sigma_z \quad (3)$$

여기서,  $\Delta$ 는 부격자의 에너지 차이,  $t$ 는 뛰는 에너지(hopping energy),  $a$ 는 격자상수,  $\sigma$ 는 부격자의 파울리 행렬(Pauli matrix)이다.  $\tau_z$ 는 두 밸리( $+\tau_z = K, -\tau_z = K'$ )를 나타내며,  $q$ 는 모멘텀(momentum)이다. 그래핀의 스핀 궤도 결합이 매우 작음으로 밸리 자기모멘트는 오로지 오비탈 특성이다. 블로흐 전자(Bloch electrons)의 파속 동역학(wave packet dynamics)으로 표현되는 각 밸리의 오비탈 자기 모멘트는

$$m(q) = \tau_z \frac{3ea^2 \Delta t^2}{4\hbar(\Delta^2 + 3q^2 a^2 t^2)} \quad (4)$$

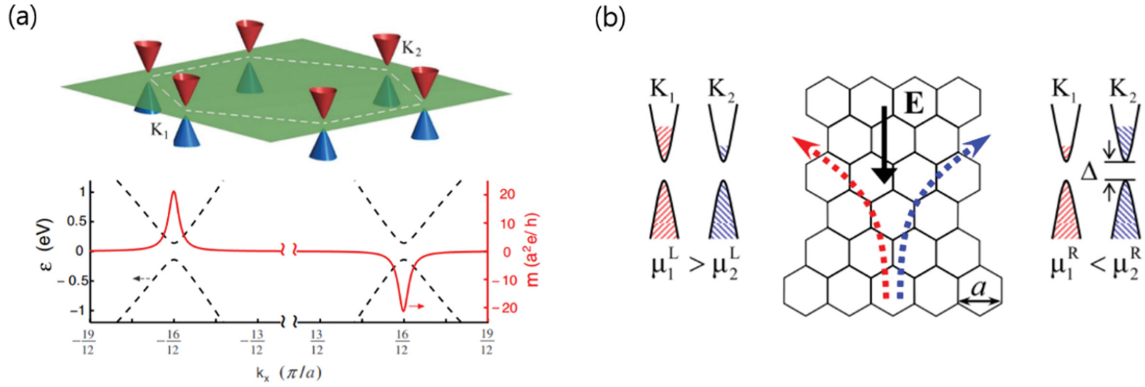
으로 표현된다[10]. Fig. 5(a)에서 보듯이 두 밸리의 자기 모멘트는 크기는 같지만 부호가 반대인 값을 가지고, 이 그래핀 시스템에서 베리 굴곡은 다음과 같이 된다[10].

$$\mathcal{Q}(q) = \tau_z \frac{3a^2 \Delta t^2}{2(\Delta^2 + 3q^2 a^2 t^2)^{3/2}} \quad (5)$$

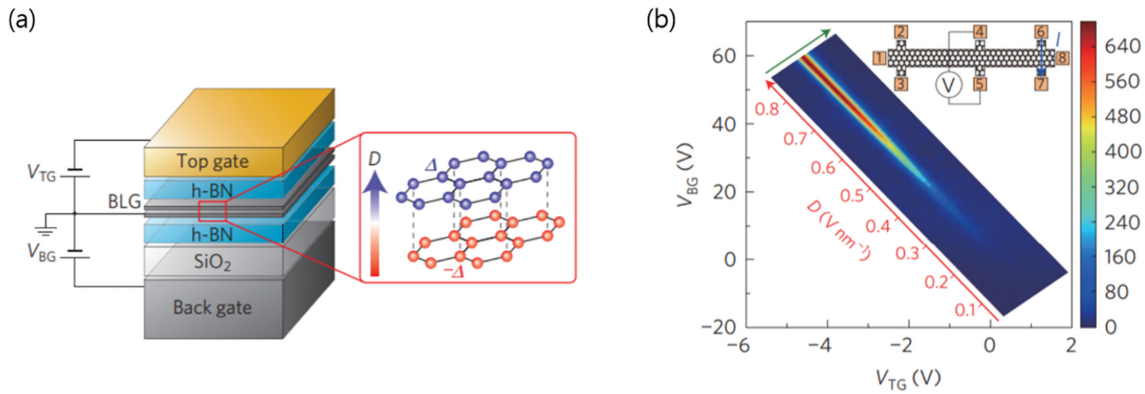
따라서, 준고전(semiclassical) 수송의 비정상 속도(Anomalous velocity)는 베리 굴곡에 수직 방향으로 비례한다[45].

$$\dot{r} = \frac{\partial \mathcal{E}(\mathbf{k})}{\hbar \partial \mathbf{k}} - \dot{\mathbf{k}} \times \mathcal{Q}(\mathbf{k}) \quad (6)$$

외곡 산란(Skew-scattering)과 밸리내부의 산란에 의한 다른



**Fig. 5.** (Color online) Valley degree of freedom in graphene. (a) Energy dispersion and magnetic orbital moment of graphene with inversion asymmetry. The magnetic orbital moments are concentrated in the valleys and have opposite signs in the two inequivalent valleys ( $K_1, K_2$ ). (b) Electrical control of the valley polarization and current. An in-plane electric field generates a transverse valley current and leads to a net valley polarization [10].



**Fig. 6.** (Color online) The valley Hall effect in bilayer graphene. (a) Illustration of the bilayer graphene with top and back gate. The spatial inversion symmetry is broken due to the presence of a displacement field ( $D$ ). (b) Gate voltage dependence of a nonlocal resistance. The displacement field are defined from top and back gate. Insert shows a schematic representation of the measurement configuration [46].

효과들 무시한다면 Fig. 5(b)처럼 외부 자기장 없이 전기장을 인가했을 때 전기장의 방향과 수직인 방향으로 다음과 같은 밸리 홀 전도(valley Hall conductivity)가 생기게 된다[10].

$$\sigma_H \tau_z = \tau_z \frac{e^2}{h} \left[ 1 - \frac{\Delta}{2\mu} - \frac{3\Delta^2 q_F^2 a^2}{8\mu^3} \right] \quad (7)$$

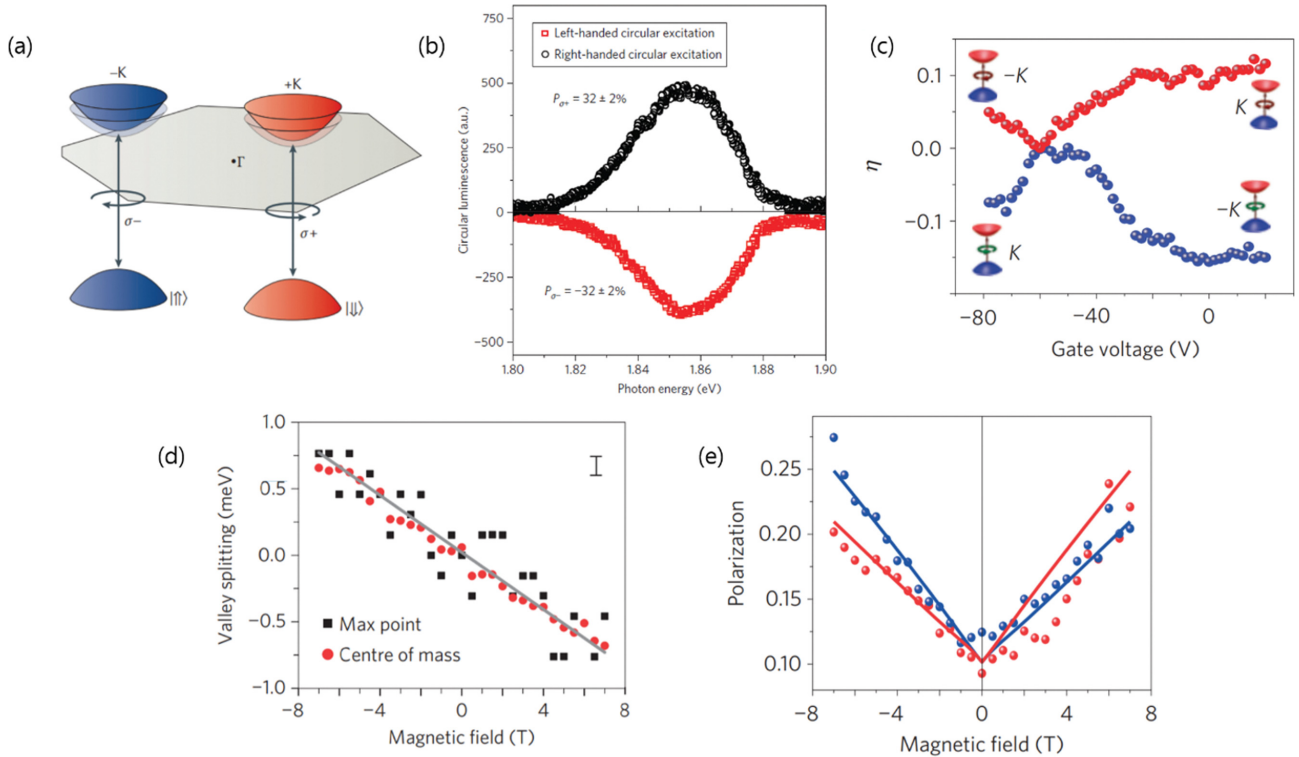
여기서,  $q_F$ 는 화학 퍼텐셜(chemical potential,  $\mu$ )에 관계되는 페르미 파동 벡터이다.

공간 반전 대칭이 깨져 있는 그래핀에서의 밸리 전류 관측은 실제 실험으로 밝혀졌다[46]. 밸리 전류를 관측하기 위해 홀 효과 측정 실험과 유사하게 비국소적 저항(nonlocal resistance) 측정 방법을 사용하였다. 우선 공간 반전 대칭을 깨뜨리기 위해 Fig. 6(a)와 같이 두 층 그래핀의 상부 전극과 하부전극으로 변위 전기장(displacement field)을 그래핀에 인가하고, Fig. 6(b)처럼 밸리 홀 효과와 역 밸리 홀 효과를 이용하여, 밸리 홀 효과에 의한 밸리 전류를 전하 전류로 바꿔 전기적

신호를 측정했다. 변위 전기장의 크기는 공간 반전 비대칭 정도를 의미하므로 변위 전기장 크기에 따라 비국소적 저항이 커졌다는 것은 공간 반전 비대칭이 커질수록 밸리 홀 효과가 커졌다는 것을 의미한다. 현재, 밸리 분극 및 밸리 전류에 관한 실험은 그래핀보다 공간 반전 대칭이 구조적으로 깨져 있는 TMD 물질에서 광학적인 방법(Kerr rotation and Photoluminescence)으로 더 많이 연구되고 있다[47-49].

## 2.2 밸리 분극의 제어(The control of valley polarization)

앞서 언급한대로 그래핀의 밴드구조에서 밸리의 활용이 먼저 연구되었지만, 밸리의 분극에는 공간 반전 비대칭이 필요하기 때문에 그래핀과 같은 육각밀집구조를 가지면서 공간 반전 비대칭을 이루고 있는 TMD 물질에서 밸리연구가 활발히 진행되고 있다[40]. Fig. 7(a)는 TMD 물질의 첫번째 브릴루인 영역에 두 밸리의 광학적 선택 규칙을 보여준다[11]. 두 밸리의 오비탈 자기 모멘트는 부호가 반대이다. 따라서 원편



**Fig. 7.** (Color online) Valley polarization of TMD 2D materials. (a) Optical selection rule of valleys for interband transitions. Right circularly polarized light couples to the +K valley (red), and left circularly polarized light couples to the -K valley (blue) [11]. (b) Polarization resolved luminescence spectra under the right (black) and left (red) circularly polarized excitation at 10 K [50]. (c) Degree of photoluminescence polarization via gate voltage at wavelength 648 nm [51]. (d) Magnetic field dependence of the valley-exciton Zeeman splitting. The solid line is a linear fit to the black squares [52]. (e) Degree of the photoluminescence polarization for negative trion peaks. Lines are fitting curves using the models described in ref. 52.

광(circularly polarized light)으로 두 밸리의 존재를 확인할 수 있다. 즉 오른쪽 원편광에 에너지가 여기 되는 밴드와 왼쪽 원편광에 의해 에너지가 여기 되는 밴드가 존재한다[50]. 그리고 같은 여기 에너지를 갖는다(Fig. 7(b)). 한편, 밸리의 분극은 게이트 전압, 스트레인(strain), 자기장 등으로 제어할 수 있다[51]. Fig. 7(c)는 두 층의 MoS<sub>2</sub>의 게이트 전압에 따른 밸리 분극을 나타낸다. 단 층의 MoS<sub>2</sub>는 구조적으로 공간 반전 비대칭이지만 두 층의 MoS<sub>2</sub>는 공간 반전 대칭을 이룬다. 이 두 층의 MoS<sub>2</sub>에 수직인 방향으로 게이트 전압을 걸어주면 오비탈 자기 모멘트의 변화에 의해 밸리 분극이 일어난다.

Fig. 7(d)는 밸리 Zeeman 효과를 보여준다[52]. 밸리는 오비탈 자기 모멘트를 가지고 있으며 스핀과 유사한 특성이 있다. 샘플에 수직으로 자기장을 인가하면 Zeeman 효과가 나타난다. 이 때 Zeeman 에너지의 변화는  $\Delta v = a_i \tau \mu_B B$ 이다. 여기서  $a_i$ 는 밸리의 g 인자(g-factor)이며,  $\tau = \pm 1$ 인 밸리의 인덱스를 나타낸다. Fig. 7(e)는 외부 자기장에 따른 밸리-트리온(valley-trion)의 분극을 나타낸다. 밸리에는 엑시톤이 존재하는데 엑시톤에는 3개의 전하를 가지는 트리온(charged exciton)이 있다. 전자 하나와 정공2개를 가지면 양의 트리온

(positive trion), 전자 2개와 정공 1개는 음의 트리온(negative trion)이라고 한다. Fig. 7(e)는 음의 트리온에 대한 결과이다[52]. 강한 쿨롱 상호작용(interaction)으로 발생하는 엑시톤은 반도체나 절연체에서 중요한 준입자(quasiparticle)로 광전소자(optoelectronics) 분야에서 큰 역할을 한다. 따라서 2차원 물질에 존재하는 밸리는 2차원 물질을 전자소자 및 스핀소자 뿐만 아니라 광학소자에도 활용할 수 있게 한다.

### 2.3 밸리 수송(valley transport)

밸리에서는 전자, 정공, 엑시톤(neutral exciton, and charged exciton)으로 밸리 정보를 전달할 수 있다[12,40,53]. TMD 2차원 물질에서 광학적으로 측정된 밸리 분극의 생존시간(lifetime)은 전자, 정공, 엑시톤, 트리온에 따라 다르며 전자와 정공에서 보통 ~10 ns 이상이며 엑시톤과 트리온의 경우에는 ~10 ps 정도이다. 여기서 전자와 정공은 쉽게 결합할 수 있고 엑시톤과 트리온은 짧은 생존 시간을 가지고 있기 때문에 밸리 수송에 직접적으로 양자 컴퓨터(valley qubit)와 같은 곳에 응용하기에 어려움이 많다[54]. 또한 TMD 물질은 이동도가 작아 전기적으로 밸리 정보를 수송하기에는 이상적인 물



질은 아니다[12]. 최근 연구들은 TMD 이중 접합구조에서 층간(interlayer)으로 밸리를 주입하여 밸리의 생존 시간을 늘리는 연구가 진행되고 있고[55,56], MoS<sub>2</sub> 그래핀 이중 접합구조에서 광학적으로 MoS<sub>2</sub>의 밸리를 분극 시키면 그래핀에 스핀 전류가 주입되는 연구 결과가 보고되기도 하였다[49].

### III. 결 론

2000년대 초반까지 2차원 물질의 존재는 불가능할 거라고 예상했다. 하지만 그래핀의 발견은 그 동안 이론적으로만 예측되었던 그래핀의 전기적 특성이 실험적으로 증명되었으며 다양한 2차원 물질의 발견으로 이어졌다. 그래핀의 높은 빛 투과율과 전기이동도는 그래핀을 전자 및 광학소자로서 활용할 수 있게 만들었다. 또한 매우 작은 스핀 궤도 결합은 스핀트로닉스 분야에서 그래핀을 주목하게 했을 뿐만 아니라 그래핀의 스핀 궤도 결합 조절은 그래핀을 위상학적 절연체(topological insulator) 특성까지, 그래핀의 활용범위를 넓히게 하였다. 비록 그래핀의 공간 반전 대칭성은 그래핀의 밸리를 제어하는데 어려움을 주지만 그래핀의 발견은 밸리트로닉스의 출발에 크게 기여하였다. 또한 그래핀에서 스핀과 밸리를 독립적으로 제어하기 위해서 스핀 밸리 상호작용에 관한 연구가 계속해서 진행중에 있으며, 그래핀과 다른 2차원 물질과의 이중 접합 구조에서도 스핀 및 밸리 수송에 관한 연구가 지속되고 있다.

상온에서 그래핀의 스핀 이완거리가 다른 반도체에 비해서 긴 값을 가지기는 하지만 이론적으로 예측된 값보다는 상당히 작다. 따라서 그래핀 소자의 제작 기술 향상으로 상온에서 스핀 탄도 수송(spin ballistic transport) 특성 구현은 스핀 소자의 응용에 더 많은 기회가 그래핀에 의해 제공될 수 있으며 그래핀의 밸리 특성은 양자 컴퓨팅에 활용할 수 있다. 따라서 앞으로 저전력의 2차원 스핀 논리 소자 및 양자 컴퓨팅에 그래핀의 활용이 더욱 기대된다.

### 감사의 글

본 논문은 한국과학기술원(KAIST-funded Global Singularity Research Program for 2021)과 한국연구재단(the National Research Foundation of Korea(NRF) grant funded by the Korea government(MSIT) (2021R1A2C1008431))의 지원을 받아 작성되었습니다.

### References

[1] P. R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).

[2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).

[3] B. Luo and L. Zhi, Energy Environ. Sci. **8**, 456 (2015).

[4] F. Schwierz, Nat. Nanotechnol. **5**, 487 (2010).

[5] S.-M. Lee, J.-H. Kim, and J.-H. Ahn, Mater. Today **18**, 336 (2015).

[6] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).

[7] N. M. R. Peres, Rev. Mod. Phys. **82**, 2673 (2010).

[8] H. Min, J. E. Hill, N. A. Sinitsyn, B. R. Sahu, L. Kleinman, and A. H. MacDonald, Phys. Rev. B **74**, 165310 (2006).

[9] W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra, and J. Fabian, Nat. Nanotechnol. **9**, 794 (2014).

[10] D. Xiao, W. Yao, and Q. Niu, Phys. Rev. Lett. **99**, 236809 (2007).

[11] J. R. Schaibley, H. Yu, G. Clark, P. Rivera, J. S. Ross, K. L. Seyler, W. Yao, and X. Xu, Nat. Rev. Mater. **1**, 16055 (2016).

[12] S. A. Vitale, D. Nezich, J. O. Varghese, P. Kim, N. Gedik, P. Jarillo-Herrero, D. Xiao, and M. Rothschild, Small **14**, 1801483 (2018).

[13] M. Gibertini, M. Koperski, A. F. Morpurgo, and K. S. Novoselov, Nat. Nanotechnol. **14**, 408 (2019).

[14] C. Gong and X. Zhang, Science **363**, eaav4450 (2019).

[15] R. R. Nair, M. Sepioni, I. L. Tsai, O. Lehtinen, J. Keinonen, A. V. Krasheninnikov, T. Thomson, A. K. Geim, and I. V. Grigorieva, Nat. Phys. **8**, 199 (2012).

[16] Z. Wang, C. Tang, R. Sachs, Y. Barlas, and J. Shi, Phys. Rev. Lett. **114**, 016603 (2015).

[17] P. Wei, S. Lee, F. Lemaitre, L. Pinel, D. Cutaia, W. Cha, F. Katmis, Y. Zhu, D. Heiman, J. Hone, J. S. Moodera, and C.-T. Chen, Nat. Mater. **15**, 711 (2016).

[18] O. V. Yazyev, Rep. Prog. Phys. **73**, 056501 (2010).

[19] A. Avsar, H. Ochoa, F. Guinea, B. Özyilmaz, B. J. van Wees, and I. J. Vera-Marun, Rev. Mod. Phys. **92**, 021003 (2020).

[20] N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman, and B. J. van Wees, Nature **448**, 571 (2007).

[21] B. Dlubak, M.-B. Martin, C. Deranlot, B. Servet, S. Xavier, R. Mattana, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. De Heer, F. Petroff, A. Anane, P. Seneor, and A. Fert, Nat. Phys. **8**, 557 (2012).

[22] M. V. Kamalakar, C. Groenvelde, A. Dankert, and S. P. Dash, Nat. Commun. **6**, 6766 (2015).

[23] W. Han and R. K. Kawakami, Phys. Rev. Lett. **107**, 047207 (2011).

[24] J. C. Leutenantsmeyer, J. Ingla-Aynés, J. Fabian, and B. J. van Wees, Phys. Rev. Lett. **121**, 127702 (2018).

[25] J. Balakrishnan, G. K. W. Koon, A. Avsar, Y. Ho, J. H. Lee, M. Jaiswal, S.-J. Baeck, J.-H. Ahn, A. Ferreira, M. A. Cazalilla, A. H. C. Neto, and B. Özyilmaz, Nat. Commun. **5**, 4748 (2014).

[26] Y. Wang, X. Cai, J. Reutt-Robey, and M. S. Fuhrer, Phys. Rev. B **92**, 161411 (2015).

[27] J. Sinova, S. O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back, and T.

- Jungwirth, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 1213 (2015).
- [28] J. Balakrishnan, G. Kok Wai Koon, M. Jaiswal, A. H. Castro Neto, and B. Özyilmaz, *Nat. Phys.* **9**, 284 (2013).
- [29] A. H. Castro Neto and F. Guinea, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 026804 (2009).
- [30] J. Park, H. D. Yun, M.-J. Jin, J. Jo, I. Oh, V. Modepalli, S.-Y. Kwon, and J.-W. Yoo, *Phys. Rev. B* **95**, 245414 (2017).
- [31] D. Marchenko, A. Varykhalov, M. R. Scholz, G. Bihlmayer, E. I. Rashba, A. Rybkin, A. M. Shikin, and O. Rader, *Nat. Commun.* **3**, 1232 (2012).
- [32] T. Wakamura, F. Reale, P. Palczynski, M. Q. Zhao, A. T. C. Johnson, S. Guéron, C. Mattevi, A. Ouerghi, and H. Bouchiat, *Phys. Rev. B* **99**, 245402 (2019).
- [33] Z. Wang, D.-K. Ki, J. Y. Khoo, D. Mauro, H. Berger, L. S. Levitov, and A. F. Morpurgo, *Phys. Rev. X* **6**, 041020 (2016).
- [34] D. A. Abanin, A. V. Shytov, L. S. Levitov, and B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* **79**, 035304 (2009).
- [35] A. A. Kaverzin and B. J. van Wees, *Phys. Rev. B* **91**, 165412 (2015).
- [36] D. Van Tuan, J. M. Marmolejo-Tejada, X. Waintal, B. K. Nikolić, S. O. Valenzuela, and S. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 176602 (2016).
- [37] X.-P. Zhang, C. Huang, and M. A. Cazalilla, *Phys. Rev. B* **99**, 245106 (2019).
- [38] Y. P. Shkolnikov, E. P. De Poortere, E. Tutuc, and M. Shayegan, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 226805 (2002).
- [39] L. J. Sham, S. J. Allen, A. Kamgar, and D. C. Tsui, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 472 (1978).
- [40] Y. Liu, Y. Gao, S. Zhang, J. He, J. Yu, and Z. Liu, *Nano Res.* **12**, 2695 (2019).
- [41] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 196802 (2012).
- [42] L. Li, S. Jiang, Z. Wang, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Shan, and K. F. Mak, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 104005 (2020).
- [43] M. Deng, X. Wang, J. Chen, Z. Li, M. Xue, Z. Zhou, F. Lin, X. Zhu, and Z. Fang, *Adv. Funct. Mater.* **31**, 2010234 (2021).
- [44] E. Liu, J. van Baren, C.-T. Liang, T. Taniguchi, K. Watanabe, N. M. Gabor, Y.-C. Chang, and C. H. Lui, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 196802 (2020).
- [45] D. Xiao, M.-C. Chang, and Q. Niu, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1959 (2010).
- [46] Y. Shimazaki, M. Yamamoto, I. V. Borzenets, K. Watanabe, T. Taniguchi, and S. Tarucha, *Nat. Phys.* **11**, 1032 (2015).
- [47] C. Robert, S. Park, F. Cadiz, L. Lombez, L. Ren, H. Tomatzky, A. Rowe, D. Paget, F. Sirotti, M. Yang, D. Van Tuan, T. Taniguchi, B. Urbaszek, K. Watanabe, T. Amand, H. Dery, and X. Marie, *Nat. Commun.* **12**, 5455 (2021).
- [48] J. Son, K.-H. Kim, Y. H. Ahn, H.-W. Lee, and J. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 036806 (2019).
- [49] Y. K. Luo, J. Xu, T. Zhu, G. Wu, E. J. McCormick, W. Zhan, M. R. Neupane, and R. K. Kawakami, *Nano Lett.* **17**, 3877 (2017).
- [50] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao, and X. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 490 (2012).
- [51] S. Wu, J. S. Ross, G.-B. Liu, G. Aivazian, A. Jones, Z. Fei, W. Zhu, D. Xiao, W. Yao, D. Cobden, and X. Xu, *Nat. Phys.* **9**, 149 (2013).
- [52] G. Aivazian, Z. Gong, A. M. Jones, R.-L. Chu, J. Yan, D. G. Mandrus, C. Zhang, D. Cobden, W. Yao, and X. Xu, *Nat. Phys.* **11**, 148 (2015).
- [53] H. Yu, X. Cui, X. Xu, and W. Yao, *Nati. Sci. Rev.* **2**, 57 (2015).
- [54] G. Y. Wu, N. Y. Lue, and Y. C. Chen, *Phys. Rev. B* **88**, 125422 (2013).
- [55] P. Rivera, L. Seyler Kyle, H. Yu, R. Schaibley John, J. Yan, G. Mandrus David, W. Yao, and X. Xu, *Science* **351**, 688 (2016).
- [56] P. Rivera, J. R. Schaibley, A. M. Jones, J. S. Ross, S. Wu, G. Aivazian, P. Klement, K. Seyler, G. Clark, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, and X. Xu, *Nat. Commun.* **6**, 6242 (2015).