이차원 물질의 밸리트로닉스 연구

DOI: 10.3938/PhiT.29.022

류 혜 진

Valleytronics in Two-dimensional Materials

Hyejin RYU

A new type of degree of freedom in terms of valley symmetry has recently emerged, allowing an additional control, in addition to the traditional controls of the charge and the spin degrees of freedom, which are widely used in transistors and in spintronic devices, respectively. Valleytronics is a new type of electronics having great potential for faster and more efficient information processing and for high-density data storage in next-generation devices. Two-dimensional materials are considered to be ideal systems for investigating valleytronics due to many systems having two distinguishable valleys of opposite spin textures. In this article, we demonstrate the fundamental properties related to the valley degree of freedom in two-dimensional materials and its potential applications for valleytronic devices.

들어가며

기존의 전통적인 전자공학은 전자의 전하와 스핀을 제어하는 것에 근간을 두고 연구되어 왔다. 트랜지스터의 발명을 통해 전하의 흐름을 제어할 수 있게 되었고, 스핀트로닉스 연구를 통해 스핀 상태의 제어가 가능하게 되었다. 현재까지 사용되어 온 이러한 전자의 두 가지 자유도(degree of freedom), 전하와 스핀, 외에 또 다른 자유도를 가질 수 있는 가능성에 대한 연구는 지속적으로 이루어져 왔으며, 최근 전자의 또 다른 자유

도로 밸리(valleys)가 언급되며 많은 연구자들의 주목을 받고 있다.

고체는 단일 원자와는 달리 반복되는 결정구조 안에 전자가 존재한다. 이러한 고체 결정 내에서의 전자 들뜸의 특성을 나타낸 것을 물질의 전자구조 혹은 밴드구조(electronic band structure)라 하고, 이는 전자의 에너지와 운동량(momentum)을 통해 정의된다. 밴드구조에서 에너지가 극값(local extremum value)을 가지는 부분들을 밸리라 하며, 에너지가 동일한 다수의 밸리가 존재할 경우, 물질은 밸리 자유도를 가지게 되고, 이들이 결정하는 양자수를 통해 정보를 저장 및 처리하는 밸리트로닉스(valleytronics)가 가능해진다. 밸리트로닉스에 있어 가장 기본적인 중요한 원리는 각각의 다른 밸리의 전자들을 동등하지 않게 분포하는 것인데, 이를 밸리 편광(valley polarization)이라 부르며, 이는 반전 대칭성 깨짐(inversion symmetry breaking)과 시간 역전 대칭성 깨짐(time reversal symmetry breaking)에 의해 제어 가능하다. 밸리트로닉스를 이용하여 기존의 전하 혹은 스핀 제어만으로는 어려웠던 양자 정보의 저장과, 저전력, 고효율 구동을 가능하게 하는 여러 방법론이 제시됨에 따라서, 이 분야의 양자 컴퓨팅 기술 및 차세대 전자소자 기술로의 응용이 기대되고 있다.

이차원 물질에서의 밸리트로닉스

밸리 자유도를 지니는 물질은 다양하게 존재하지만, 밸리트로닉스 응용의 필수조건인 밸리 편광을 지니는 물질은 다양하지 않아, 밸리를 이용한 전자의 제어에 어려움이 있었다. 2007년 그래핀을 시작으로 연구된 이차원 물질 중 전이금속 칼코젠 화합물(transition metal dichalcogenides, TMDs)의 경우, 단일 원자층 두께의 박막의 형태에서 반전 대칭성 깨짐이

저자약력

류혜진 박사는 2014년 미국 The State University of New York at Stony Brook에서 물리학 박사학위를 취득 후, 미국 Lawrence Berkeley National Lab 박사후연구원을 거쳐, 2017년부터 현재까지 한국과학기술연구원(KIST)에 재직 중이다. 물질의 전자구조 분석 방법을 이용하여 이차원 물질 기반의 신소재 개발 및 소자 응용에 관한 연구를 주로 진행하고 있다. (hryu@kist.re.kr)

REFERENCES

- [1] Hualing Zeng, Junfeng Dai, Wang Yao, Di Xiao and Xiaodong Cui, Nature Nanotechnology **7**, 490 (2012).
- [2] Fabio Bussolotti, Hiroyo Kawai, Zi En Ooi, Vijila Chellappan, Dickson Thian, Ai Lin Christina Pang and Kuan Eng Johnson Goh, Nano Futures **2**, 032001 (2018).

Fig. 1. **a**, Schematic of MoS₂ monolayer structure (left) and bulk unit cell (right), clearly showing the spatial inversion symmetry breaking in monolayers. **b**, Schematic of proposed valley-dependent selection rules at K and K' points in crystal momentum space: left (right)-handed circularly polarized light σ^+ (σ^-) only couples to the band-edge transition at K (K') points for the sake of angular momentum conservation and time reversal symmetry. Adapted with permission from Ref. [1], Copyright © 2012, Springer Nature. Calculated band structures of (c) bulk MoS₂, (d) quadrilayer MoS₂, (e) bilayer MoS₂, and (f) monolayer MoS₂. The solid arrows indicate the lowest energy transitions. Bulk MoS₂ is characterized by an indirect bandgap. The direct excitonic transitions occur at high energies at K point. With reduced layer thickness, the indirect bandgap becomes larger, while the direct excitonic transition barely changes. For monolayer MoS₂ in d, it becomes a direct bandgap semiconductor. This dramatic change of electronic structure in monolayer MoS₂ can explain the observed jump in monolayer photoluminescence efficiency. Adapted with permission from Ref. [3], Copyright © 2010, American Chemical Society.

내재적으로 존재하여 밸리 편광을 보이게 됨으로써, 밸리트로닉스 연구에 이상적인 물질로 제안되었다.^[1,2]

전이금속 칼코젠 화합물이란 하나의 전이금속 원자층이 두 개의 칼코젠 원자층 사이에 존재하는 구조를 지니고 있으며,

이러한 세 개의 원자층이 판데르발스(van der Waals) 결합에 의해 지속적으로 쌓여 덩어리(bulk) 형태를 이루고 있는 물질을 말한다(그림 1a).^[1] 이는 결정 구조적으로 그래핀과 유사한 형태를 지니고 있어, 대칭성 측면에서 그래핀과 유사한 부분이

Fig. 2. **a**, Crystal structure of monolayer MoS_2 . **b**, Valley-coupled optical selection rule in monolayer MoS_2 . Each excitonic state at the K or K' valleys is exclusively coupled with optical helicity and the sign of the exciton Hall effect. **c**, Schematic of the electrically driven valley Hall effect. Electrons and holes move in opposite directions. **d**, Conceptual picture of the exciton Hall effect (EHE). As a result of the laser illumination, gradients of the temperature and chemical potential are formed on the flake. The consequent diffusion causes the transverse motion of the excitonic quasiparticles. Adapted with permission from Ref. [8], Copyright © 2019, Springer Nature.

많다. 그래핀과 전이금속 칼코젠 화합물 등을 포함한 판데르발스 층상구조 물질을 총칭하여 이차원 물질이라 한다. 밸리트로닉스 연구에 활발히 사용되고 있는 전이금속 칼코젠 화합물 중 하나가 이황화몰리브덴(MoS_2)이다.

이황화몰리브덴의 전자구조를 살펴보면, 여러층으로 이루어진 덩어리(bulk) 형태에서는 전도띠 극소점(conduction band minimum)과 원자가띠 극대점(valence band maximum)이 서로 다른 운동량 공간(momentum space)에 존재하게 되는 간접띠 틈(indirect band gap)을 가지고 있지만, 이를 단일원자층 두께의 박막으로 성장하게 되면 전도띠 극소점과 원자가띠 극대점이 같은 운동량 공간에 존재하게 되는 직접띠 틈(direct band

gap)을 지니게 된다(그림 1).^[3] 또한 육각형 모양의 브릴루앙 영역(Brillouin zone)의 꼭지점에 서로 다른 운동량 공간에서 같은 에너지를 지니는 $+K$ 와 $-K$ (혹은 K 와 K' 으로 표기)라는 두 개의 밸리가 존재한다(그림 1b). $+K$ 밸리와 $-K$ 밸리는 에너지적으로는 중첩(degenerate)되어 있지만 운동량 공간에서 다른 위치에 존재하여, 밸리 자유도를 지닌다. 또한, 밸리들은 광학적 나선도(helicity)와 연결되어 있어, 각각의 밸리의 전자

REFERENCES

- [3] A. Splendiani, L. Sun, Y. B. Zhang, T. S. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli and F. Wang, *Nano Lett.* **10**, 1271 (2010).

Fig. 3. **a**, Polarization-resolved PL mapping under linearly polarized excitation. The red (blue) lines show the σ_+ (σ_-) components of the luminescence. The space between two pairs of lines along the x-axis is around $0.46 \mu\text{m}$, and the scale bar along the y-axis is $1 \mu\text{m}$. **b**, Extracted cross-sectional profile of **a** at $x = 3.6 \mu\text{m}$. **c**, ΔI_{norm} versus y . The sign reversal at the center of the flake represents the occurrence of the valley-contrasting exciton Hall effect. **d**, Color plot of ΔI_{norm} , which exhibits a real-space picture of the exciton Hall effect. The white circles show the peak positions of ΔI_{norm} . The edges of the flake and the laser spot are shown as grey dashed lines and an orange circle (the diameter is twice as large as the standard deviation of the laser profile). Adapted with permission from Ref. [8], Copyright © 2019, Springer Nature.

를 특정 원편광된 빛(circularly polarized light)을 사용하여 선택적으로 여기시키는 광학적 밸리 펌핑(optical valley pumping)이 가능하다(그림 2b). 이러한 이차원 물질의 고유한 밸리 특성으로 인해 빛을 이용한 다양한 밸리트로닉스 연구가 이차원 물질에서 활발히 진행 중에 있다.

밸리 홀 효과(Valley Hall effect)

홀 효과(Hall effect)는 반도체에서의 전하수송 특성을 보여주는 가장 근본적인 현상 중 하나로, 도체 또는 반도체 내부에 흐르는 전하의 이동 방향에 수직인 방향으로 자기장을 가했을 때, 금속 내부에 전하 흐름에 수직인 방향으로 홀 전압(Hall voltage)이라 불리는 전위차가 형성되는 현상을 말한다. 이러한 홀 효과를 이용해 반도체 내의 전하의 극성과 전하 운반자 밀도(charge carrier concentration) 등의 특성을 구할 수 있다.

단일 원자층 전이금속 칼코젠 화합물에 존재하는 서로 다른 밸리($+K$ 와 $-K$)는 물질의 시간 반전 대칭성에 의해 서로 다른 부호의 베리 곡률(Berry curvature)을 지니게 된다. 베리 곡률이란 물질의 결정구조(crystal structure)에 의해 발생하는 물질 고유의 물리량으로, 전자의 이동에 있어 자기장과 비슷한 역할을 한다고 생각할 수 있다. 이러한 베리 곡률에 의해 $+K$ 와 $-K$ 밸리에 있는 운반자(carrier)는 전류에 수직인 방향으로 서로 반대 방향의 수직 속도(transverse velocity)를 획득하게 되는데, 이러한 현상을 밸리 홀 효과(valley Hall effect)라

일컫는다(그림 2c). 이러한 현상은 외부 자기장 없이 존재하기 때문에 이를 이용한 다양한 방면으로의 응용이 기대되고 있다.^[4]

이러한 밸리 홀 효과는 오래전에 제안되었지만, 실질적으로 밸리 홀 전압이 실험적으로 구현되어 보여진 것은 최근의 일이다.^[5] $+K$ 와 $-K$ 밸리에 존재하는 운반자 밀도(Carrier density)는 공간 반전 대칭성(spatial inversion symmetry)이나 시간 역전 대칭성이 있을 때 일반적으로 동일하므로, 수직 방향 전하(transverse charge)가 서로 상쇄되어 밸리 홀 전압(valley Hall voltage)의 측정이 어려웠기 때문이다. 최근 들어, 광학적인 방법을 이용하여, 반전 대칭성이 깨져있는 단일 원자층 이황화몰리브덴 물질에서 밸리 홀 효과를 관찰할 수 있다는 결과가 보고되었다. 이는 원편광된 빛을 입사시켜 $+K$ 와 $-K$ 밸리 중 하나의 밸리에 중점적으로 운반자를 생성하고, 이에 전기장을 걸어주어, 원편광된 빛에 의해 선택적으로 여기된 밸리의 전자와 홀이 반대 방향으로 수직 속도를 얻어 이동하는 밸리 홀 효과를 볼 수 있었고, 이로 인해 밸리 홀 전압을 측정할 수 있었다.

이러한 측정 시 선형 편광된 빛을 사용할 경우는 시간 역전

REFERENCES

- [4] Yanping Liu, Yuanji Gao, Siyu Zhang, Jun He, Juan Yu and Zongwen Liu, Nano Research **12**, 2695 (2019).
- [5] M. Yamamoto, Y. Shimazaki, I. V. Borzenets and S. Tarucha, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 121006 (2015).

대칭성이 깨짐(time reversal symmetry breaking)으로 인해 $+K$ 와 $-K$ 밸리에 운반자를 선택적으로 여기시키는 밸리 편광이 불가하여 밸리 홀 효과의 관측이 불가능하다. 이황화몰리브덴 물질을 단일 원자층이 아닌 두 원자층을 사용할 경우에는 공간 반전 대칭성으로 인해 밸리 홀 효과가 나타나지 않게 된다.^[4]

엑시톤 홀 효과(Exciton Hall effect)

엑시톤(exciton)은 준입자(quasi-particle)로, 전도띠(conduction band)의 전자와 원자가띠(valence band)의 양공(hole)이 쿨롱 상호작용(Coulomb interaction)에 의해 결합한 형태를 말하며, 이 결합의 세기는 엑시톤을 이루는 전자와 양공 사이의 쿨롱 상호작용과 밴드구조에 의해 결정되는 엑시톤 결합 에너지(exciton binding energy)로 정의할 수 있다. 전이금속 칼코겐화합물 박막의 경우 덩어리(bulk) 시료에 비해 상대적으로 큰 엑시톤 결합 에너지를 가져, 고온에서도 상당히 안정적인 엑시톤을 형성한다.^[6] 또한 엑시톤은 광학적으로 제어가 가능하며, 소자 응용에 적합하다.^[7]

광학적으로 여기된 운반자의 밸리 홀 효과에서 외부 전기장은 운반자의 평행(longitudinal) 이동을 야기하고, 수직 방향으로 베리 곡률에 의해 전자와 홀이 서로 반대 방향으로 움직여, 엑시톤이 분열된다(그림 2c). 엑시톤 홀 효과(exciton Hall effect)에서는 평행 방향으로의 전기장을 가하지 않고, 원편광된 빛을 소자의 한쪽 끝에 입사시킨다. 입사된 빛에 의해 소자의 한쪽 끝에서 엑시톤 밀도가 높아지게 되며, 입사된 빛으로 인해 생긴 온도차(temperature gradient)와 엑시톤 밀도 차이에 의해 소자의 반대편 끝쪽으로 엑시톤이 흐르게 된다(그림 2d). 이때의 엑시톤은 분열되지 않고 평행 방향뿐 아니라 수직 방향으로도 움직이게 되는데, 이것이 바로 엑시톤 홀 효과로 인한 현상이다. 이러한 현상은 단일 원자층 이황화몰리브덴 화합물에서 최근 관측되었다.^[8]

단일원자층 이황화몰리브덴 시료의 한쪽 끝에 원형 편광된 빛을 입사시켜 엑시톤을 생성시키면, 온도차와 엑시톤 밀도차에 의해 엑시톤이 시료의 다른 쪽 끝으로 이동하는 평행방향 이동이 발생한다. 반면, $+K$ 와 $-K$ 밸리에 존재하는 엑시톤은

이들이 가지는 서로 다른 베리 곡률로 인해 시료에서 서로 반대인 수직 방향으로 이동하게 된다. 수명(lifetime)이 다한 엑시톤은 시료의 수직 방향의 끝에서 재결합하며 빛을 내게 되는데, 이때 수직 방향의 양극단에서 반대의 원형 편광을 가진 빛이 방출되게 되고, 이를 통해 엑시톤 홀 효과를 관측할 수 있다(그림 3). 엑시톤 홀 효과는 엑시톤의 짧은 수명으로 인해 밸리트로닉스로 응용에 있어 어려움을 겪어왔다. 하지만 최근 이차원 물질의 이종접합 구조(heterostructure)를 통해 엑시톤의 수명을 수 마이크로초(μs)까지 늘리는 데 성공하였을 뿐 아니라,^[9] 밸리 편광 정도도 높일 수 있게 되어 밸리트로닉스의 응용이 활발해질 것으로 기대되고 있다.^[10]

마치며

본 원고에서는 밸리 자유도를 활용하여 전자를 제어하는 원리와 이를 응용한 밸리트로닉스에 대해 살펴보았다. 특히 이차원 물질 중 전이금속 칼코겐 화합물의 경우, 격자구조적, 광학적, 전자적 특성뿐 아니라, 단일원자층에서의 직접띠틈과 반전 대칭성 깨짐 특성 등을 보여주어, 밸리트로닉스 연구에 이상적인 물질로 활발히 연구되고 있다. 또한 이차원 물질의 판데르발스 층간결합 특성을 이용한 이종접합 구조 구현을 통해, 엑시톤 준입자의 수명을 늘릴 수 있게 된 것과 같이, 이차원 물질의 다양한 특성을 이용하여 밸리트로닉스 응용의 한계를 극복하고, 활발히 상용화될 수 있기를 기대해 본다.

REFERENCES

- [6] C. D. Zhang, A. Johnson, C. L. Hsu, L. J. Li and C. K. Shih, *Nano Lett.* **14**, 2443 (2014).
- [7] Y. P. Liu, K. Tom, X. Wang, C. M. Huang, H. T. Yuan, H. Ding, C. Ko, J. Suh, L. Pan, K. A. Persson *et al.*, *Nano Lett.* **16**, 488 (2016).
- [8] Masaru Onga, Yijin Zhang, Toshiya Ideue and Yoshihiro Iwasa, *Nature Materials* **16**, 1193 (2017).
- [9] P. Rivera, H. Y. Yu, K. L. Seyler, N. P. Wilson, W. Yao and X. D. Xu, *Nat. Nanotechnol.* **13**, 1004 (2018).
- [10] K. F. Mak, K. L. He, J. Shan and T. F. Heinz, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 494 (2012).