

令和元年6月7日現在

機関番号：51303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K17437

研究課題名(和文)原子層物質の共鳴ラマン分光

研究課題名(英文) Raman Spectroscopy of atomic layer materials

研究代表者

佐藤 健太郎 (Sato, Kentaro)

仙台高等専門学校・総合工学科・准教授

研究者番号：90583550

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：原子層物質は原子1個分の厚さの膜からなる物質であり、グラフェンは炭素原子からなる原子層物質である。本研究では、モアレ構造を持つ2層グラフェンの光学遷移エネルギーが2つの層の角度だけではなく、層間の距離によっても微調整できることを示した。また、モアレ構造を持つ2層グラフェンにおいて、光の非弾性散乱であるラマン散乱を利用した共鳴ラマン分光により得られるラマンスペクトルの解析から、モアレ構造により作られるファン・ホープ特異点のエネルギーを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子層物質は、膜の数、種類、重ね方などの積層構造に性質が依存するため、これまでの物質にはない新しい性質の発現が期待されている。原子層物質であるグラフェンの積層構造と性質の関係の解明には共鳴ラマン分光が広く使われている。本研究成果はモアレ構造を持つ2層グラフェンの積層構造と性質の関係、共鳴ラマン分光から得られるラマンスペクトルの解析へ知見を与えると期待される。また、本研究で得られた知見は原子層物質の基礎研究や光エレクトロニクスへの応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Graphene is an atomic layered material of carbon atoms. In this study, we show that the optical transition energy of twisted bilayer graphene can be tuned by modifying not only the rotation angle between two graphene layers but also the interlayer distance. Furthermore, we show the energies of the van Hove singularities generated by the Moire structure in twisted bilayer graphene from the analysis of the Raman spectra obtained from the resonance Raman spectroscopy.

研究分野：光物性

キーワード：グラフェン 共鳴ラマン分光 原子層物質

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

グラフェンやカーボンナノチューブといったナノカーボン原子層物質は原子1個分の厚さのシートからなる原子層物質である。ナノカーボンの物性探求や試料評価には、光の非弾性散乱であるラマン散乱を利用した共鳴ラマン分光が広く使われている。共鳴ラマン分光から得られるラマンスペクトルの理論的な解析からは、物質の格子振動、電子状態、電子格子相互作用、結晶構造など多くの物理的知見が得られるため、基礎研究としても重要である。

本研究の研究代表者は共同研究者と原子層物質における層間相互作用を解明するために、1層、2層、3層グラフェンの積層構造（図1）をラマンスペクトル中のMバンドによって判別する方法の開発およびMバンドの起源の解明[1-2]、2枚のグラフェンを膜面に垂直な軸に対して角度 $\theta_{TW}$ だけ回転して重ねた、モアレ構造を持つ2層グラフェン（TBG）（図2）のGバンド強度増大の性質と起源を解明してきた[3]。

原子層物質は、層の枚数、種類、重ね方といった積層構造に物性が依存するため、積層構造を工夫することにより新規物性の発現や応用が期待される。そのため、原子層物質の先駆けであるグラフェンの2004年における発見以降、原子層物質の物性研究は急速に進展し、原子層物質の積層構造を制御することによる新規物性や新規機能の実現などが試みられていた。

例えば、TBGの物性は2層の角度 $\theta_{TW}$ により制御できることが知られており[4]、研究開始当初には、HavenerらによりTBGでの励起子効果の重要性が指摘され[5]、JorioらはTBGのラマン散乱においてStokes散乱で発生したフォノンがanti-Stokes散乱で使われるStokes-anti-Stokes散乱の証拠を示すなど[6]、TBGに関する研究も発展していた。

原子層物質、特にTBGに関する現象の解明は、TBGの層間相互作用の理解だけでなく、六方晶窒化ホウ素や遷移金属カルコゲナイドなどの原子層物質、原子層物質のヘテロ構造におけるキャリアダイナミクスなどに重要な知見を与える意義がある。

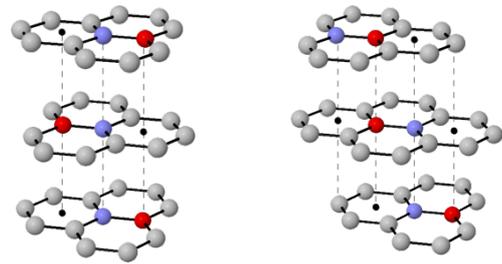


図1. 3層グラフェンの Bernal 積層（左）と rhombohedral 積層（右）の結晶構造。

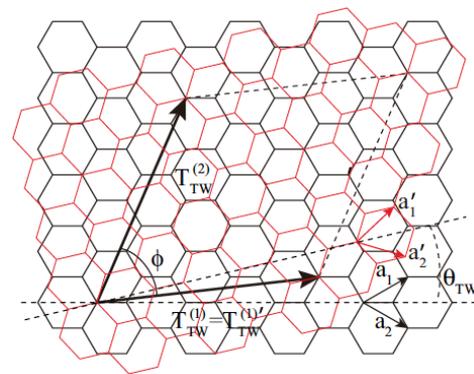


図2. TBGの結晶構造の模式図。TBGの物性は角度 $\theta_{TW}$ に依存することが知られている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、理論と数値計算から原子層物質であるTBGのラマンスペクトルと積層構造の関係性を解明し、原子層物質における共鳴ラマン分光の理論を展開することである。

3. 研究の方法

これまでに本研究の研究代表者は共同研究者とともにTBGのGバンド強度[3]やCNTの励起子エネルギー[7]を求める独自の計算プログラム群を開発・改良してきた。本研究では、これらの計算プログラム群を改良し、新規計算プログラム群を開発し、効率的に研究を遂行する。また適宜、第一原理計算（Quantum ESPRESSO [8-9]）も利用する。

グラフェンのラマン散乱過程では、Gバンドなどの波数が0のフォノン（ $q=0$ ）により電子が散乱される場合と、Mバンドなどの波数が0ではないフォノン（ $q \neq 0$ ）により電子が散乱される場合があることが知られている[9]。 $q=0$ の場合のラマン強度は

$$I(\omega_1, E_L) = \sum_j \left| \sum_a \frac{M^{op}(j, b) M^{ep}(b, a) M^{op}(a, j)}{\Delta E_{aj} (\Delta E_{aj} - \hbar \omega_1)} \right|^2, \quad \Delta E_{aj} = E_L - (E_a - E_j) - i\gamma,$$

で表わされ、また、 $q \neq 0$ の場合のラマン強度は

$$I(\omega, E_L) = \sum_j \left| \sum_{a,b,\omega_1,\omega_2} \frac{M^{op}(j, c) M^{ep}(c, b) M^{ep}(b, a) M^{op}(a, j)}{\Delta E_{aj} (\Delta E_{bj} - \hbar \omega_1) (\Delta E_{aj} - \hbar \omega_1 - \hbar \omega_2)} \right|^2, \quad \Delta E_{aj} = E_L - (E_a - E_j) - i\gamma, \quad \omega = \omega_1 + \omega_2,$$

であらわされる[10]。ここで、 $M^{op}$ は電子光子相互作用、 $M^{ep}$ は電子格子相互作用、 $E_L$ は励起レーザーのエネルギー、 $\omega_1$ と $\omega_2$ は散乱に関わるフォノンのエネルギー、 $\gamma$ はスペクトルの幅を決

める因子、 $j$  と  $a$  はそれぞれ始状態と励起状態、 $b$  と  $c$  はフォノン散乱後の状態、 $E_a$ 、 $E_j$  は各状態での電子のエネルギーを示している。ラマン強度の数値計算においては、エネルギーバンド、電子光子行列要素、電子格子行列要素、フォノン分散の計算が必要であり、また可能な中間状態についての和をとる。

本研究の研究代表者による数値計算結果と、共同研究者による実験結果との比較を通して、原子層物質のラマンスペクトルの解析や物理的背景の解明をおこなう。さらに原子層物質の共鳴ラマン分光の理論への展開をおこなう。

#### 4. 研究成果

##### (1) TBG におけるラマン励起プロファイル

本研究では、TBG のラマンスペクトル中の G バンドについて強束縛法を利用した数値計算結果と共同研究者による実験結果との比較と考察から、TBG の G バンド強度の増強効果に関する現象について詳細な解析を共同研究者とともにおこなった。

TBG の電子の状態密度には、TBG のモアレ構造と関連があり、ファン・ホープ特異点と呼ばれる電子の状態密度が発散する点が現れることが知られている。本研究では、共同研究者により測定された TBG の G バンドのラマン励起プロファイルの解析からファン・ホープ特異点が現れるエネルギーを求め、光吸収によるエネルギーと合うことを示した。

また、TBG の G バンドのラマン励起プロファイルから得られた減衰定数と角度  $\theta_{TW}$  の関係から、TBG の 2 層のグラフェン層のなす角度  $\theta_{TW}$  が  $10^\circ$  から  $15^\circ$  という中間的な角度領域では TBG の減衰定数は 250 meV 程度であり、この角度領域では  $\theta_{TW}$  に大きく依存しないことを明らかにした。一方で、TBG の減衰定数の値 250 meV はカーボンナノチューブにおける減衰定数の値 60 meV よりも大きく、TBG のラマン散乱過程におけるさらなる理論的解明が必要である。

本研究成果は、TBG のラマンスペクトルに関して知見を与えるだけではなく、原子層物質の試料評価やキャリアダイナミクスにも知見を与える意義がある。

##### (2) TBG の層間距離による光学遷移エネルギーのチューニング

TBG の光学遷移エネルギーは 2 層のなす角度  $\theta_{TW}$  に依存することが知られており、特定の角度  $\theta_{TW}$  と光学遷移エネルギーの組み合わせでは TBG の G バンドの強度はグラフェンの G バンドの強度の数十倍にも増強することが知られている。

本研究では、TBG の光学遷移エネルギーを角度  $\theta_{TW}$  以外で変化させる方法として、TBG の積層構造と物性の関係のうち TBG の層間距離と光学遷移エネルギーの関係に着目し、層間距離により光学遷移エネルギーが微調整できることを実験と理論から明らかにした。

共同研究者は TBG のグラフェン層間の方向に圧力を加えて TBG の層間距離を変え、さらにラマンスペクトルの変化を測定することにより、層間距離による G バンド強度の増強の変化はファン・ホープ特異点のエネルギーの変化による共鳴条件の変化が反映されていることを示した。

研究代表者による数値計算からは、層間距離が減少すると G バンド強度が増強されるのに必要な光学遷移エネルギーは最大値に達し、その後、層間距離の減少とともに緩やかに光学遷移エネルギーが減少する傾向が示された。この傾向は共同研究者による実験結果の傾向と一致している。また、数値計算からはグラフェンの面内方向への圧縮による変化は光学遷移エネルギーの変化に大きく寄与しない結果が得られた。

本研究により TBG の層間距離と G バンド強度の増強が起こる光学遷移エネルギーとの関係が明らかとなり、また、このような積層構造を強く反映する TBG の特性は、将来の光エレクトロニクスへの応用が期待される。

#### <引用文献>

- ① Kentaro Sato, Jin Sung Park, Riichiro Saito, Chunxiao Cong, Ting Yu, Chun Hung Lui, Tony F. Heinz, Gene Dresselhaus, Mildred S. Dresselhaus, Raman spectra of

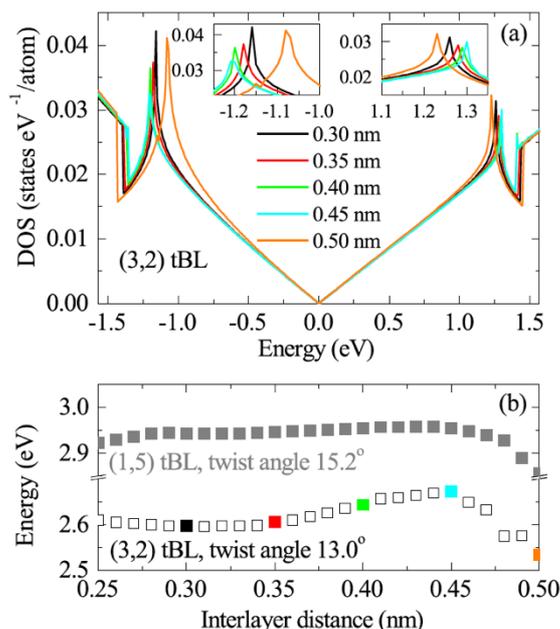


図 3. TBG の層間距離を 0.3 nm から 0.5 nm まで変化させた場合の TBG の状態密度の計算値 (a) と TBG の層間距離と光学遷移エネルギーの関係の計算値 (b)。主な発表論文等の雑誌論文①より。

out-of-plane phonons in bilayer graphene, *Physical Review B*, 84, 035419-1-035419-5 (2011).

- ② Chunxiao Cong, Ting Yu, Kentaro Sato, Jingzhi Shang, Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, Mildred S. Dresselhaus, Raman Characterization of ABA- and ABC- Stacked Trilayer Graphene, *ACS Nano* 5, 8760-8768 (2011).
- ③ Kentaro Sato, Riichiro Saito, Chunxiao Cong, Ting Yu, Mildred S. Dresselhaus, Zone folding effect in Raman G-band intensity of twisted bilayer graphene, *Physical Review B* 86, 125414-1-125414-6 (2012).
- ④ G. Trambly de Laissardière, D. Mayou, L. Magaud, Localization of Dirac Electrons in Rotated Graphene Bilayers, *Nano Letters* 10, 804-808 (2010).
- ⑤ Robin W. Havener, Yufeng Liang, Lola Brown, Li Yang, Jiwoong Park, Van Hove Singularities and Excitonic Effects in the Optical Conductivity of Twisted Bilayer Graphene, *Nano Letters* 14, 3353-3357 (2014).
- ⑥ Ado Jorio, Mark Kasperczyk, Nick Clark, Elke Neu, Patrick Maletinsky, Aravind Vijayaraghavan, Lukas Novotny, *Nano Letters* 14, 5687-5692 (2014).
- ⑦ K. Sato, R. Saito, J. Jiang, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Discontinuity in the family pattern of single wall carbon nanotubes, *Physical Review B* 76, 195446-1-195446-7 (2007)
- ⑧ P. Giannozzi *et al.*, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21, 395502 (2009).
- ⑨ P. Giannozzi *et al.*, Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO, *Journal of Physics: Condensed Matter* 29, 465901 (2017).
- ⑩ A. Jorio, M. S. Dresselhaus, R. Saito, G. Dresselhaus, Wiley-VCH, Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems, 368, (2011).

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① G. S. N. Eliel, H. B. Ribeiro, K. Sato, R. Saito, Chun-Chieh Lu, Po-Wen Chiu, C. Fantini, A. Righi, M. A. Pimenta, Raman Excitation Profile of the G-band Enhancement in Twisted Bilayer Graphene, *Brazilian Journal of Physics* 47, 589-593 (2017), 査読有, DOI:10.1007/s13538-017-0526-8.
- ② Elena del Corro, Miriam Peña-Alvarez, Kentaro Sato, Angel Morales-Garcia, Milan Bousa, Michal Mračko, Radek Kolman, Barbara Pacakova, Ladislav Kavan, Martin Kalbac, and Otakar Frank, Fine tuning of optical transition energy of twisted bilayer graphene via interlayer distance modulation, *Physical Review B* 95, 085138-1-085138-5 (2017), 査読有, DOI:10.1103/PhysRevB.95.085138.

[学会発表] (計2件)

- ① Eliel Gomes Silva Neto, Henrique Ribeiro, Ariete Righi, Cristiano Fantini, Kentaro Sato, Riichiro Saito, Po-Wen Chiu, Marcos Assunção Pimenta, Resonance Raman Spectroscopy in Twisted Bilayer Graphene, ICORS 2016, Fábrica de Negócios Conference Center, Fortaleza, Brazil, August 17, 2016.
- ② Elena del Collo, Kentaro Sato, Miriam Peña-Alvarez, Angel Morales-Garcia, Milan Bouša, Martin Kalbáč, Otakar Frank, Electronic properties modulation in 13C/12C twisted bilayer graphene via direct compression, IWEPNM 2016, Hotel Sonnalp, Kirchberg in Tirol, Austria, February 18, 2016.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<https://researchmap.jp/kentarosato1980/>