

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：51303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23710118

研究課題名(和文) グラフェンの共鳴ラマン分光

研究課題名(英文) Raman spectroscopy of graphene

研究代表者

佐藤 健太郎 (Sato, Kentaro)

仙台高等専門学校・総合科学系・助教

研究者番号：90583550

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンは原子1個分の厚さの炭素原子の膜からなる物質である。共鳴ラマン分光はグラフェンの光物性の研究に広く用いられてきた。ラマンスペクトルの理論的解析からはグラフェンの物性や試料評価のための豊富な知見を得られる。本研究では、1層、2層および3層グラフェンの光物性をラマン強度の数値計算によるラマンスペクトルの理論的解析から明らかにした。本研究成果は、3層グラフェンの積層構造がラマンスペクトルに現れるMバンドにより評価できることを明らかにした点など、共鳴ラマン分光によるグラフェンの試料評価への指針を示した。

研究成果の概要(英文)：Graphene is a single-atom-thick sheet of carbon. Resonance Raman spectroscopy has been widely used to study optical properties of graphene. A theoretical analysis of Raman spectra gives us rich information on physical properties and sample characterization of graphene. In this study, we show optical properties of monolayer, bilayer, and trilayer graphene from a theoretical analysis of Raman spectra by calculating Raman intensity of graphene. The results provide a fingerprint for characterization of graphene by resonance Raman spectroscopy. For example, we show that stacking structure of trilayer graphene is characterized by M band in Raman spectra of trilayer graphene.

研究分野：物性理論、グラフェン・カーボンナノチューブの光物性

キーワード：グラフェン 共鳴ラマン分光

## 1. 研究開始当初の背景

炭素原子からなる原子1個分の厚さの膜であるグラフェンは基礎研究だけではなく応用研究においても注目され続けてきた。グラフェンの物性はグラフェン層の層数や層の重なり方といった積層構造に依存することが知られていた。グラフェンの結晶構造を正確かつ簡便に調べる手法の開発は重要であり、また必要とされてきた。

共鳴ラマン分光はグラフェンなどの炭素材料の試料評価に世界中で広く使われている標準的な手法である[1,2]。共鳴ラマン分光から得られるラマンスペクトルを理論的に解析することによって、フォノンモード、スペクトル幅、共鳴幅、励起光エネルギー ( $E_L$ ) 依存性などの多数の物理的知見を得ることができる。

研究代表者は、これまでグラフェンを円筒状にした物質である単層カーボンナノチューブにおける励起子効果や共鳴ラマン分光、またグラフェンの共鳴ラマン分光に関する研究をおこなっていた。グラフェンの共鳴ラマン強度の計算では、電子光子相互作用、電子格子相互作用、フォノン分散関係、エネルギーバンドなどの計算が必要である[2,3]。研究代表者は、既に開発されていたグラフェンや単層カーボンナノチューブの共鳴ラマン強度を計算する計算プログラム群と手法[2]を基に、計算手法や独自の数値計算プログラム群の改良と開発をおこない、グラフェンや単層カーボンナノチューブの光物性についての理論的研究をおこなっていた。

数値計算結果を利用したグラフェンのラマンスペクトルの理論的解析からは多数の物理的知見が得られていたが、次のような問題も現れていた。

## (1) グラフェンの積層構造評価の指標

黒鉛(グラファイト)はグラフェンが層状に重なった層状物質である。グラファイトの表面から数層を機械的に剥離すると、1層グラフェン(1LG)、2層グラフェン(2LG)、3層グラフェン(3LG)などを作ることができる。

2LGと3LGのラマンスペクトルにはMバンドと呼ばれるバンドが現れるが、1LGでは現れないことが知られていた[4]。グラフェンのラマンスペクトルにはGバンドやG'バンドと呼ばれるラマン強度が大きく観測しやすいラマンピークがあり、Mバンドのラマン強度はGバンドやG'バンドのラマン強度と比べると数十分の一程度ではあるが、Mバンドのラマン強度やラマンシフト、 $E_L$ との関係からグラフェンの積層構造を判別できると期待されていた。しかし、Mバンドの物理的な起源と性質は明らかではなく、理論的な解明が望まれていた。

## (2) ラマンシフトとラマン強度のフェルミエネルギー依存性

2重共鳴ラマン散乱理論[5]から、グラフェンのラマンスペクトル中にはMバンドのように、GバンドやG'バンド以外にもラマンピークが存在する。ラマン強度が微弱な複数のラマンピークが近接して存在する場合はラマンスペクトルの理論的な解析は簡単ではなく、グラフェンのラマンスペクトル中の1700-2300  $\text{cm}^{-1}$ の領域に観測されていたラマンピークのように起源や性質が正確には明らかではないラマンピークもあった。

グラフェンの共鳴ラマン分光においては、グラフェン試料のフェルミエネルギーによってラマンスペクトルが変化することが知られていた[6]。そのため、ラマンスペクトルとフェルミエネルギーの関係からラマンピークの起源や電子格子相互作用、ラマン散乱における光学過程についての知見が得られると期待されていた。しかし、各ラマンピークの起源や性質を解析するためのラマンスペクトルとフェルミエネルギーの関係は明らかではなく、解明が望まれていた。

## (3) 積層構造がねじれた2層グラフェンのGバンド強度と積層構造の関係

2LGのグラフェン層に垂直な軸に対して角度 $\theta_{TW}$ だけ2層がねじれて重なった2LGを積層構造がねじれた2層グラフェン(TBG)という。TBGの物性は $\theta_{TW}$ に依存することが知られていた。例えば、TBGのGバンドのラマン強度( $I_G$ )は特定の $\theta_{TW}$ と $E_L$ の組み合わせのときに2LGの $I_G$ と比較して数十倍にも増大することが知られていた[7]。そのため、TBGの $I_G$ 、 $E_L$ 、 $\theta_{TW}$ の関係があらかじめ分かっていたら $I_G$ が増大する $E_L$ の値から $\theta_{TW}$ を推測できると期待されていた。しかし、 $I_G$ の増強効果の起源と、 $I_G$ 、 $E_L$ 、 $\theta_{TW}$ の関係は明らかではなく、解明が望まれていた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、グラフェンにおける共鳴ラマン強度とラマンシフトの $E_L$ 依存性、グラフェンの積層構造との関係を明らかにすることにより、共鳴ラマン分光におけるグラフェンの積層構造評価への指針を示し、またグラフェンの共鳴ラマン散乱における光学過程を明らかにすることである。特にMバンドの性質、ラマンシフトとラマン強度のフェルミエネルギー依存性、TBGの $I_G$ 、 $E_L$ 、 $\theta_{TW}$ の関係を主に明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究課題では、これまで開発されていた計算プログラム群と計算手法[2]を基に、研究代表者が計算手法や独自の数値計算プログラム群の改良と開発をおこない、グラフェンのラマンピークのラマン強度を数値計算し、数値計算結果と共同研究者らによる実験結果との比較および考察をおこなった。

グラフェンのラマン散乱過程には、波数が0( $q=0$ )のフォノンにより励起された電子が

散乱されるラマン散乱と、波数が0ではない ( $q \neq 0$ ) フォノンにより励起された電子が散乱されるラマン散乱があることが知られている[2]。

$q = 0$  の場合のラマン強度は

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

$$\Delta E_{aj} = E_L - (E_a - E_j) - i\gamma,$$

であらわれ、 $q \neq 0$  の場合のラマン強度は

$$I(\omega, E_L)$$

$$= \sum_j \left| \sum_{a,b \neq \omega_1, \omega_2} \frac{M^{\text{op}}(j,c)M^{\text{ep}}(c,b)M^{\text{ep}}(b,a)M^{\text{op}}(a,j)}{\Delta E_{aj}(\Delta E_{bj} - \hbar\omega_1)(\Delta E_{aj} - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)} \right|^2,$$

$$\Delta E_{aj} = E_L - (E_a - E_j) - i\gamma,$$

$$\omega = \omega_1 + \omega_2,$$

であらわれる[2]。ここで  $M^{\text{op}}$  は電子光子相互作用、 $M^{\text{ep}}$  は電子格子相互作用、 $\hbar\omega_1$  と  $\hbar\omega_2$  は散乱に関わるフォノンのエネルギー、 $\gamma$  はスペクトル幅を決める因子、 $E_L$  は励起光のエネルギー、 $j$  と  $a$  はそれぞれ始状態と励起状態、また  $b$  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す。ラマン強度の式において分母が共鳴条件を満たせば共鳴条件を満たさない場合と比較してラマン強度が著しく増大する共鳴ラマン効果が起こる。ラマン強度の計算においては可能な中間状態についての和をとる。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をおこない[2]、グラフェンにおける共鳴ラマン強度の計算をおこなった。

研究代表者による数値計算結果は共同研究者らによる実験結果との比較をおこない、グラフェンのラマンスペクトルの解析や物理的背景の分析、数値計算結果についての議論をおこなった。

#### 4. 研究成果

本研究課題の主な成果は次の通りである。

##### (1) Mバンドによる3層グラフェンの積層構造の評価

研究代表者は共同研究者らと、3LGのラマンスペクトルに現れるMバンドと呼ばれるラマンピークのラマンシフトとラマン強度から3LGのグラフェン層の重なり方であるBernal積層とrhombohedral積層(図1参照)を区別できることを研究代表者による数値計算と共同研究者らによる実験との比較から明らかにした。

研究代表者は、すでに2LGのMバンドの物理的性質を数値計算と共同研究者らによる実験との比較から明らかにしており[8]、3LGのMバンドについても独自に開発・改良した

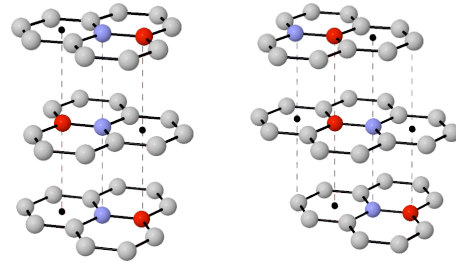


図1. 3層グラフェンのBernal積層(左)とrhombohedral積層(右)の結晶構造。

計算プログラム群を用いた数値計算からMバンドのラマンシフトと  $E_L$  の関係を示した。

本研究結果から、3LGのMバンドはグラフェン層の面間方向のフォノンモードが起源のラマンピークであることが確かめられた。また数値計算結果と共同研究者らによる実験との比較から、3LGにおいては特に  $E_L$  が2.33 eVのときにBernal積層とrhombohedral積層をMバンドから明確に見分けられる点を示した。Mバンドのラマンシフトとラマン強度、また合わせてGバンドやG'バンドの線幅の情報は3LGの積層構造を判別する際の指標となることを明らかにした。

本研究では、Mバンドがグラフェンの層数判別に有用なことを理論面から示した点、さらに積層構造の判別にも有用なことを示した点において重要である。共鳴ラマン分光によるグラフェンの積層構造の評価により得られた知見はグラフェンだけではなく、他の原子層からなる物質の積層構造評価にも応用できると期待される。

##### (2) グラフェンのラマンスペクトルのフェルミエネルギー依存性

研究代表者は、共同研究者らによるフェルミエネルギーを変化させて測定した1LGのラマンスペクトルの1700–2300  $\text{cm}^{-1}$ にある5つのラマンピークについての実験結果を基に、研究代表者による電子格子相互作用の計算結果および共同研究者らとのラマン散乱過程の考察から、ラマンスペクトル中の1700–2300  $\text{cm}^{-1}$ の領域にある5つのラマンピークの性質と起源を明らかにした。

グラフェンのラマンスペクトル中にはラマン強度が大きいGバンドやG'バンド以外にも強度が小さいラマンピークが複数存在することが知られている。例えば、グラフェンの積層構造について重要な知見を得られるがラマン強度は微弱なMバンドがある。ラマン強度が微弱な複数のラマンピークが近接している場合は起源や性質を正確に解明することは簡単ではない。しかし本研究結果により、1LGのフェルミエネルギーとラマンスペクトルの関係を解析すれば、複雑なラマンピークも解析できることが示された。

本研究では特に、グラフェンのラマンスペクトルのフェルミエネルギー依存性がラマ

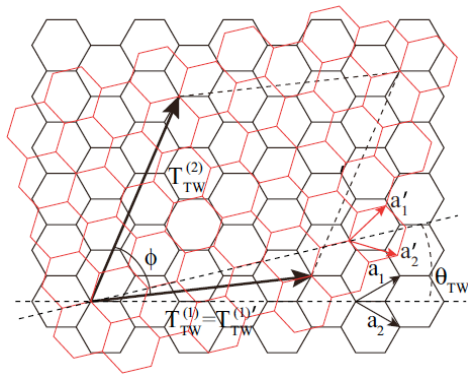


図 2. グラフェン面に垂直な軸に対し角度  $\theta_{TW}$  だけ回転した別のグラフェンが積層した 2 層グラフェンを TBG という。TBG の物性は  $\theta_{TW}$  に依存する。

ンピークの起源の同定、ラマン散乱過程や電子格子相互作用の理解に有用であることを示した点において重要である。また本研究成果は、3 層以上のグラフェンまた原子層からなる他の新規物質の物性解明にも応用できると期待される。

### (3) 積層構造がねじれた 2 層グラフェンの $G$ バンド強度と積層構造の関係

研究代表者は共同研究者らと TBG の  $I_G$ 、 $E_L$ 、 $\theta_{TW}$  の関係と物理的背景を、共同研究者らによる実験と研究代表者による数値計算との比較および考察から示し、TBG の  $I_G$  の増大効果の起源と性質を明らかにした。

本研究成果から、TBG の  $I_G$  の増強効果の元である状態密度に現れるファン・ホープ特異点の起源は TBG の超格子における単位胞ではなく、準周期的なモアレ単位胞にあることが確かめられた。TBG の物性は  $\theta_{TW}$  に依存するため、試料に用いる TBG の  $\theta_{TW}$  の評価が重要であるが、本研究成果により共鳴ラマン分光のみでも  $\theta_{TW}$  を評価できることが確かめられた。

本研究では特に、 $I_G$  の増大効果の起源を明らかにし、また共鳴ラマン分光による  $\theta_{TW}$  の評価の際の指針を示した点において重要である。本研究成果は 2LG のグラフェン層が  $\theta_{TW}$  だけ回転して重なった TBG の場合だけでなく、他の原子層からなる物質においても応用できると期待される。

### <引用文献>

- ① L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports*, 473, 2009, 51-87
- ② A. Jorio, M.S. Dresselhaus, R. Saito, G. Dresselhaus, Wiley-VCH, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, 2011, 368
- ③ J.S. Park, A. Reina, R. Saito, J. Kong, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus,  $G'$  band Raman spectra of single, double and triple

layer graphene, *Carbon*, 47, 2009, 1303-1310

- ④ Chunxiao Cong, Ting Yu, Riichiro Saito, Gene F. Dresselhaus, Mildred S. Dresselhaus, Second-Order Overtone and Combination Raman Modes of Graphene Layers in the Range of 1690–2150  $\text{cm}^{-1}$ , *ACS Nano*, 5, 2011, 1600-1605
- ⑤ R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering, *Physical Review Letters*, 88, 2001, 027401-1-027401-4
- ⑥ A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood, Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nature Nanotechnology*, 3, 2008, 210-215
- ⑦ Zhenhua Ni, Lei Liu, Yingying Wang, Zhe Zheng, Lain-Jong Li, Ting Yu, Zexiang Shen, G-band Raman double resonance in twisted bilayer graphene: Evidence of band splitting and folding, *Physical Review B*, 80, 2009, 125404-1-125404-5
- ⑧ 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 out-of-plane phonons in bilayer graphene, *Physical Review B*, 84, 2011, 035419-1-035419-5

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① H.B. Ribeiro, K. Sato, G.S.N. Eliel, E.A.T. de Souza, Chun-Chieh Lu, Po-Wen Chiu, R. Saito, M.A. Pimenta, Origin of van Hove singularities in twisted bilayer graphene, *Carbon*, 査読有, 90, 2014, 138-145  
DOI:10.1016/j.carbon.2015.04.005
- ② 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*, 査読有, 86, 2012, 125414-1-125414-6  
DOI:10.1103/PhysRevB.86.125414
- ③ P. T. Araujo, D. L. Mafra, K. Sato, R. Saito, J. Kong, M. S. Dresselhaus, Phonon self-energy corrections to non-zero wavevector phonon modes in single-layer

graphene, Physical Review Letters, 査読有, 109, 2012, 046801-1-046801-5  
DOI:10.1103/PhysRevLett.109.046801

- ④ D. L. Mafra, J. Kong, K. Sato, R. Saito, M. S. Dresselhaus, P. T. Araujo, Using gate-modulated Raman scattering and electron-phonon interactions to probe single layer graphene: A different approach to assign phonon combination modes, Physical Review B, 査読有, 86, 2012, 195434-1-195434-9  
DOI:10.1103/PhysRevB.86.195434
- ⑤ 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, 査読有, 5, 2012, 8760-8768  
DOI:10.1021/nn203472f

[学会発表] (計 18 件)

- ① K. Sato, H. B. Ribeiro, G. S. N. Eliel, E. A. T. de Souza, C. C. Lu, P. W. Chiu, R. Saito, M. A. Pimenta, G band intensity enhancement and origin of van Hove singularities of twisted bilayer graphene, The 5th A3 symposium on emerging materials: sp<sup>2</sup> Nanocarbon for Energy 2014, 2014 年 10 月 20 日, 天津市 (中国)
- ② 佐藤 健太郎, グラフェンとナノチューブの共鳴ラマン分光, 第 4 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン若手研究会, 2014 年 9 月 2 日, 名古屋大学 (愛知県・名古屋市)
- ③ 佐藤 健太郎, 齋藤 理一郎, 積層構造がねじれた 2 層グラフェンにおけるラマン強度増大と角度依存性, 第 46 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2014 年 3 月 5 日, 東京大学 (東京都・文京区)
- ④ Kentaro Sato, Riichiro Saito, Fermi energy dependent Raman spectra and electron-phonon interaction of graphene, 4th A3 symposium on emerging materials: nanomaterials for energy and electronics, 2013 年 11 月 10 日, 済州市 (韓国)
- ⑤ 佐藤 健太郎, 齋藤 理一郎, グラフェンとナノチューブの G'バンドのフェルミエネルギー依存性, 第 45 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2013 年 8 月 7 日, 大阪大学 (大阪府・豊中市)
- ⑥ K. Sato, R. Saito, Raman spectra and

enhancement of twisted bilayer graphene, 2012 A3 Symposium of Emerging Materials, 2012 年 10 月 29 日, 東北大学 (宮城県・仙台市)

- ⑦ 佐藤 健太郎, 齋藤 理一郎, 積層構造がねじれた 2 層グラフェンにおける二重共鳴ラマン強度, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 19 日, 横浜国立大学 (横浜市・神奈川県)
- ⑧ K. Sato, Chunxiao Cong, Ting Yu, R. Saito, G band Raman intensity of twisted bilayer graphene, 13th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 2012 年 6 月 28 日, ブリスベン (オーストラリア)
- ⑨ 佐藤 健太郎, 齋藤 理一郎, 二層と三層グラフェンの面外格子振動による二重共鳴ラマン強度, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学 (富山県・富山市)

[その他]

ホームページ等

<http://hirose.sendai-nct.ac.jp/~kentaro/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 健太郎 (SATO, Kentaro)

仙台高等専門学校・総合科学系・助教

研究者番号: 90583550