

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02602

研究課題名(和文) 回転角制御モアレ積層系2層グラフェンの作製と物性評価

研究課題名(英文) Fabrication and evaluation of Moire-angle controlled bilayer graphene

研究代表者

田中 悟 (Tanaka, Satoru)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：80281640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：互いに面内回転した(ツイスト角度)グラフェンを2層重ねると、ツイスト2層グラフェン(TBG)となる。本研究では、SiC基板上的エピタキシャルグラフェン成長・剥離・転写手法を用いて、ツイスト角を制御したTBGを作製し、それらの電子物性を調べた。

1. ツイスト角度制御：グラフェンはSiCにエピタキシャル成長することから、2枚のSiC基板端面をそろえることで0°のTBGとなり、更にステップモーターで0.1°の角度制御によって0.7~4.0°の範囲で角度制御が可能となった。
2. 角度分解光電子分光(ARPES)を用いて電子状態の評価を行ったところ、各ツイスト角度の電子状態計算と良く合う結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

TBGは超伝導を始めとする様々なユニークな物性が発現する場として大きな注目を浴びており、将来のデバイス応用への期待も高い。現状ではミクロンスケールの小片サンプルを用いた研究が主であり、サンプル品質にばらつきがあり、整合性のよい結果が得られていない。ツイスト角度は特に制御が困難であることから、学術的な議論を妨げる要因となっている。本研究で得られた大面積で、かつツイスト角度を制御したTBGを用いることにより、物性探索の範囲が大きく広がり、新たな物性の発見に繋がる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：When two layers of graphene rotated in-plane (twist angle) are stacked, a twisted two-layer graphene (TBG) is obtained. In this study, TBGs with controlled twist angles were prepared using epitaxial graphene growth, exfoliation, and transfer techniques on a SiC substrate, and their electronic characteristics were investigated.

1. Twist angle control: Graphene grows epitaxially on SiC, so by aligning the edge faces of two SiC substrates, it becomes 0° TBG, and by stepping motor, angle control is performed in the range of 0.7 to 4.0° by 0.1° accuracy.
2. Using angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES), electronic structures of TBGs were examined. The spectra were well matched with the electronic state calculation of each twist angle.

研究分野：表面物理

キーワード：グラフェン エピタキシー 電子状態

1. 研究開始当初の背景

近年、グラフェン単層に加え、図1のツイスト2層グラフェン（以下 TBG: Twisted bi-layer graphene）の新奇な物性に興味が集まっている。モアレ干渉(図 1b)によるポテンシャルの効果により電子状態が大きく変調することが理論計算により示されている[例えば 1]。特に回転角度が 5 度以下になるとフェルミ速度が大きく減少することや約 1 度付近で 0 となる(マジックアングル)ことが挙げられる。これらの実験的な検証が試みられてきたが、未だに(2022年現在)十分な直接的な証拠は示されていない。2018年に、図2に示すように回転角度 1.1 度 TBG において、モット絶縁体-超伝導遷移を起こすことが報告された[2]。この結果はフェルミ

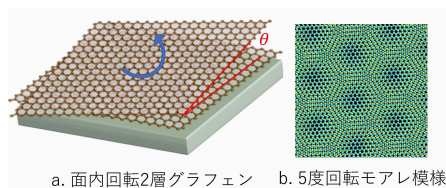


図 1: モアレ積層系 2 層グラフェン

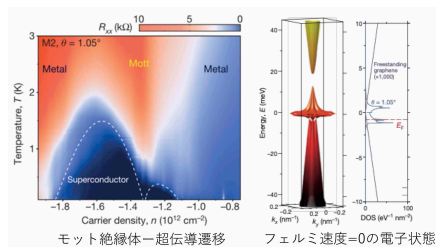


図 2: モアレ積層系 2 層グラフェンの超伝導遷移 [2]

エネルギー近傍の電子状態密度の先鋭化により説明され、フェルミ速度が 0 になっていることを間接的に示している。申請当時は、この論文が契機となって TBG は大きな注目を浴びた。しかしながら、角度分解光電子分光 (ARPES) や走査トンネル分光 (STM/STS) を用いた電子状態の直接観察はなされていなかった。その理由はサンプルの品質および面積に起因する。モアレ積層系 2 層グラフェンを作製するためには、現在においてもグラフェンの剥離・転写以外にはない。この手法はグラフェンの歴史が始まってから、今日に至るまで物性・デバイス研究のために用いられてきたが、転写領域が小さいことが問題であった。

2. 研究の目的

上述のような背景の中、相互回転角度を自在に制御した TBG を作製し、それらの電子状態やキャリア輸送特性を実験的に明らかにすることが本研究の目的である。

マジックアングルである 1.1 度においてフェルミ速度が 0 となることは、モット絶縁体-超伝導遷移の観察によって間接的に示されたものであり、直接電子状態を観察した訳ではない。同様に他の回転角度においても今まで直接電子状態を観察した例はほとんどない。直接観察が可能な手法としては、ARPES が主であるが、一部の特殊な装置を除き、空間分解能は数ミリ径のオーダーである。冒頭で述べたように 1 層でも比較的大きな面積の転写は困難な状況であり、かつ TBG の回転角度制御は未踏であった。しかし、我々は独自のグラフェン成長法・剥離/転写法の融合でこのようなサンプルを作製できることを見出した。①剥離容易なエピタキシャルグラフェンを、②高真空中で直接転写、かつ高速電子線回折 (RHEED) を用いて、その場で③回転角度制御が可能な技術である。この手法により ARPES や伝導測定に資する高品質・大面積 TBG の実現を目指す。

3. 研究の方法

3.1 剥離・転写装置の最適化

TBG 高真空転写装置内では、転写基板・被転写基板を上下に配し、アニールした後、RHEED によりそれぞれのグラフェン表面の清浄性を確認できる。その後 RHEED を用いて結晶方位を設定す

るが、菊池ラインの対称性を用いると完全に同じ方位に設定することができる。モアレ積層のために、その後上部基板をマニピュレータにより回転させる。現状の装置では高々1 度程度の精度であるが、計算によれば、小数点2 桁の角度の違いによっても電子状態が変化すると予想されることから、小数点2 桁以上の制御を行う必要がある。そのためにはマニピュレータに変速ギア・ステッピングモーターを付加する。また、正確な転写にはマニピュレータの中心軸が完全に一致していることが重要であることから、各マニピュレータに x-y 軸補正(およびあおり角補正)機構が必要となる。更に、界面不純物低減のために超高真空対応とする。

3.2 回転角度制御 TBG の作製と構造評価

申請時には均一な TBG の作製までは至っていなかった。図3 の光学顕微鏡像に示すように部分的に2 層化しているが、転写されていない領域(図3 の数字1)が多い。従って、全面均一に転写するためには、転写機構を明らかにする必要がある。高真空中200 度以上の温度で圧着し剥離させる必要があること程度がわかっていた。圧着時の加重との関係、原子レベルでの接合状態、グラフェン間ファンデルワールス力の温度依存性、グラフェン/SiC 間の相互作用、電荷の影響等々に関して定量的な検討が課題となる。

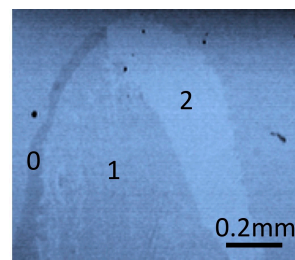


図3 TBG の光学顕微鏡像

作製した TBG の構造は、主に低速電子線回折(LEED)を用いて回転角度の定量評価を行う。主回折スポットの回転角度では、小数点以下の精度は得られないが、モアレ構造による超格子反射点から周期距離が得られるため、構造モデルとの比較で正確な回転角度を求めることができる。また、トンネル顕微鏡(STM)によるモアレ模様の観察により妥当性の検討が可能である。更に、モアレ積層の電子状態は層間距離に大きな影響を受けると考えられるが、これは X 線 CTR 散乱法や全反射高速陽電子回折法(TRHEPD) (KEK 共同利用)により厳密に決定可能であり、回転角度依存性に関する議論が可能となる。

3.3 TBG の物性評価

得られた様々な回転角度を有する TBG の物性は以下の項目に関して評価する。

1) ARPES 測定・電子状態計算

TBG の電子状態の直接測定に関する報告はほとんどない。低回転角度においてフェルミ速度が減少するという計算は、様々なグループからの報告がある。数少ない実験では、SiC-C 面上に成長する回転したグラフェン層(多結晶)を空間分解能が非常に良い特殊な高分解能 ARPES を用いて測定した報告がある[6]。回転角度依存性はほとんどないという結果を得ている。現状では理論と実験のどちらが正しいかは明らかになっていない。また、2 つのディラックコーンが交差する部分での Van Hove singularity に関する理論との齟齬を示唆する結果であり、今後明らかにする必要がある。また、微小な回転角におけるランダウ準位様のエネルギースペクトルも理論的に計算されているので[7]、実験的検証が待たれている。

4. 研究成果

4.1 剥離・転写装置の最適化

2018年に使用していた TBG 高真空転写装置を改造する予定であったが、真空度の観点から超高真空(UHV)対応



図4 UHV 転写装置

が可能なチャンバーを設計し、それに伴い RHEED や圧着機構の再検討を行った。作製した装置の外観写真を図 4 に示す。ロードロック機構を有し、メインチャンバーは 10^{-9} Torr 程度の真空度とすることが可能である。

4.2 回転角度制御 TBG の作製と構造評価

RHEED による回転角度の制御はできなかったが、新たな手法として UHV 転写装置にサンプルを入れる前に、角度を精密に制御する手法を考案し、図 5 のような装置を作製した。レーザー ($\Phi 1\text{mm}$ 程度) を転写・剥離基板の端面に照射することにより、上下基板からの反射光が得られる。その反射光を離れた位置でスクリーンに投影すると 2 つの点 (あるいはスト

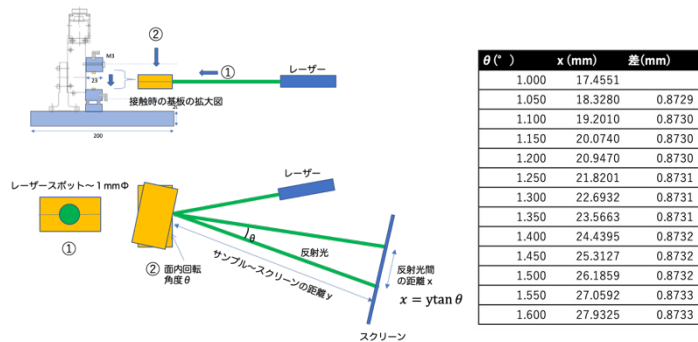


図 5 TBG 回転角度制御装置の概念図と回転角度とレーザー反射点の間隔の関係の表

リーク) として観察される。この間隔 x は図 5 に示すように、上下基板の面内回転角とサンプル～スクリーンの距離の関数 ($x=y \tan \theta$) となっている。仮に 1.05° に設定する場合 ($y=100\text{cm}$) は、 x を 18.33mm にする。約 0.9mm 長くなると 0.05° 大きくなる。 1mm 程度は目視でも十分に設定可能であることから、 0.05° 位の精度があることになる。角度制御したサンプルを大気中で固定し、その後 UHV 真空転写装置に導入する。

構造・電子状態評価は光学顕微鏡、(Spot Profile Analysis (SPA)-)LEED, X 線 CTR 測定, ARPES により行った。

以下に回転角度 (1.3°) の結果を説明する。

1.3° TBG

(1) 光学顕微鏡観察

図 1 に観察結果を示す。(a)(b)はそれぞれ互いに貼り合わせたグラフェン/SiC の表面であり、鏡像関係にある。図中の数字は層数を表している。図 (a) の A-1 部分は TBG となっており、対応する反対側の表面 (C-1) はグラフェンが剥離している。その結果従来の約 2 倍の $2 \times 1.5\text{mm}$ 程度の大きさの TBG を作製することができた。

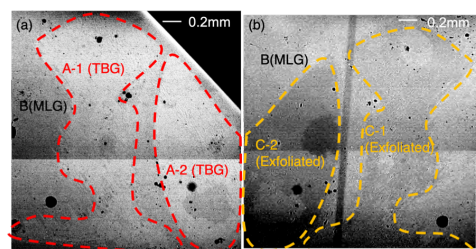


図 6 (a)(b) 1.3° TBG の光学顕微鏡像。C の領域にあったグラフェンが A のグラフェンへと転写されている。

(2) LEED, SPA-LEED 観察

作製した TBG はミリオーダーの面積を持つため、電子線回折により回転角を直接評価することが可能である。これまでも 3° , 4° のサンプルについては LEED により回転角を評価しているが、回転角が小さくなると 2 つのグラフェンスポットが重なるため、正確な角度を測定できないという問題がある。 1.3° のサンプルでは、通常の LEED では 2 つのスポットが融合し、楕円に伸びた一つのスポットとして観察された。そこで分解能に優れた SPA-LEED を用いて回転角を評価した。その結果を図 7 に示す。高解像度のパターンが得られ、2 つのグラフェンスポットを容易に分離でき、回転角度が 1.3° であることがわかった。更に、モアレによるサテライトスポットからモアレ周期を見積もると約 11nm であった。回転角 θ とモアレパターンの周期 L は、

$$L = \frac{a}{2\sin(\frac{\theta}{2})}$$

(a : グラフェンの格子定数)

で計算できることから[5], 回転角は約 1.3° であることが確認された.

(3) ARPES 測定

図 8 に K 点の電子状態を観察した結果を示す. フェルミエネルギーから 0.3 eV 程度低エネルギー側にフラットバンドが観察された. これはマジックアングルで予想されたフラットバンドと同様な電子状態である.

4.3 まとめ

剥離容易な CVD グラフェンを超高真空中で直接転写することにより大面積の $0.7\text{-}4^\circ$ の回転角を有するツイスト 2 層グラフェン (TBG) を作製した. 得られたサンプルの光学顕微鏡, 顕微ラマン分光分析, LEED・SPA-LEED 観察, ARPES 測定から, 構造・電子状態 (分散) を明らかにした.

【参考文献】

[1] K. Uchida et al., Phys. Rev. B 90, 155451 (2014). [2] P. Moon and M. Koshino, Phys. Rev. B 85, 195458 (2012). [3] J. Kim et al., Science 342, 833 (2013). [4] Y. Cao et al., Nature 556, 43 (2018). [5] S. J. Ahn et al., Science 361, 782 (2018). [6] J. Hicks et al., Phys. Rev. B 83, 205403 (2011). [7] A. Ramires and J. L. Lado, Phys. Rev. Lett. 121, 146801 (2018).

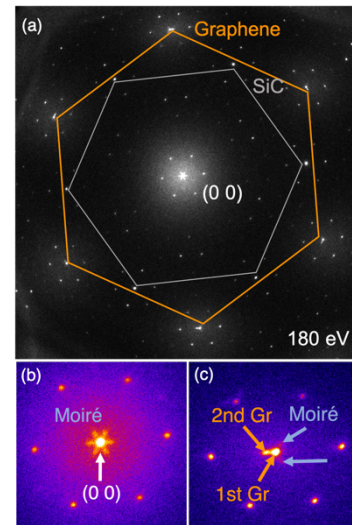


図 7 1.3° TBG の SPA-LEED 像. (b) (c) はそれぞれ (00), グラフェンスポットの拡大を示す. ともにモアレによるサテライトスポットが多数観察された.

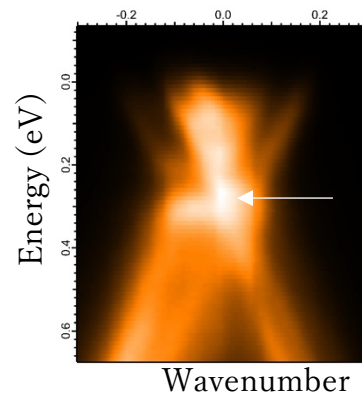


図 8 1.3° TBG の K 点における ARPES 像. 0.3eV 付近でフラットバンド (矢印) が観察される.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Iimori Takushi, Visikovskiy Anton, Imamura Hitoshi, Miyamachi Toshio, Kitamura Miho, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Mase Kazuhiko, Nakatsuji Kan, Tanaka Satoru, Komori Fumio	4. 巻 5
2. 論文標題 Electronic structure of 3°-twisted bilayer graphene on 4H-SiC(0001)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 L051001-1, -6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.5.L051001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Hitoshi Imamura
2. 発表標題 Moire induced electronic structure of twisted bilayer graphene
3. 学会等名 International Symposium on Epitaxial Graphene (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryosuke Uotani
2. 発表標題 Periodically rippled graphene formed on 4H-SiC m-plane surface
3. 学会等名 International Symposium on Epitaxial Graphene (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoru Tanaka
2. 発表標題 Rotation-angle controlled twisted bilayer graphene
3. 学会等名 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '19 (ALC '19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoru Tanaka
2. 発表標題 Fabrication and characterization of twisted bilayer graphene
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今村均, アントン ビシコフスキー, 飯盛 拓嗣, 宮町 俊生, 服部 琢磨, 中辻 寛, 北村 未歩, 堀場 弘司, 間瀬 一彦, 解良 聡, 小森 文夫, 田中 悟
2. 発表標題 非等価ドーピング2層グラフェンの電子状態と構造緩和
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今村 均, 魚谷 亮介, 梶原 隆司, アントン ビシコフスキー, 飯盛 拓嗣, 宮町 俊生, 中辻 寛, 間瀬 一彦, 小森 文夫, 田中 悟
2. 発表標題 回転角度制御したモアレ系二層グラフェンの電子状態
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Anton Visikovskiy, Hitoshi Imamura, Takashi Kajiwara, Fumio Komori, Satoru Tanaka
2. 発表標題 Direct tight-binding calculations of band structure of asymmetrically doped twisted multilayer graphene
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今村均, アントン ビシコフスキー, 飯盛 拓嗣, 宮町 俊生, 服部 琢磨, 中辻 寛, 北村 未歩, 堀場 弘司, 間瀬 一彦, 解良 聡, 小森 文夫, 田中 悟
2. 発表標題 モアレ系 2 層グラフェンの形成と電子状態の観察
3. 学会等名 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木剛, 飯盛拓嗣, Sung Joon Ahn, 趙宇豪, 渡邊真莉, 徐佳笛, 藤澤正美, 金井輝人, 石井順久, 板谷治郎, 諏訪健斗, 吹留博一, 田中悟, Joung Real Ahn, 岡崎浩三, 辛埴, 小森文夫, 松田巖
2. 発表標題 時間分解光電子分光法による準結晶ねじれ二層グラフェンにおける超高速キャリアダイナミクスの研究
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯盛拓嗣, 今村均, 魚谷亮介, 宮町俊生, 中辻寛, 間瀬一彦, 梶原隆司, Visikovskiy Anton, 田中悟, 小森文夫
2. 発表標題 SiC(0001)上のツイストグラフェンの電子状態について
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯盛拓嗣, 今村均, 魚谷亮介, 宮町俊生, 中辻寛, 間瀬一彦, 梶原隆司, Visikovskiy Anton, 田中悟, 小森文夫
2. 発表標題 SiC(0001)上のツイストグラフェンの電子状態について II
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中悟
2. 発表標題 大面積ツイスト2層グラフェンの作製と電子状態評価
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 飯盛拓嗣, 今村均, 魚谷亮介, 宮町俊生, 服部琢磨, 中辻寛, 北村未歩, 堀場弘司, 間瀬一彦, 梶原隆司, Visikovskiy Anton, 田中悟, 小森文夫
2. 発表標題 SiC(0001)上のツイストグラフェンの電子状態のツイスト角度依存性
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 飯盛拓嗣, 今村均, 宮町俊生, 中辻寛, 北村未歩, 堀場弘司, 間瀬一彦, Visikovskiy Anton, 田中悟, 小森文夫
2. 発表標題 SiC基板上の1度以下のツイスト2層グラフェンの電子状態
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	神田 晶申 (Kanda Akinobu) (30281637)	筑波大学・数理物質系・教授 (12102)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小森 文夫 (Komori Fumio) (60170388)	東京大学・物性研究所・教授 (12608)	
研究分担者	A n t o n V . V i s i k o v s (Visikovskiy Anton) (70449487)	九州大学・工学研究院・助教 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関