

# 高真空中での剥離により作製したツイストグラフェンの電子状態 Electronic states of twisted bilayer graphene fabricated by direct bonding in a high vacuum

小森文夫<sup>1,\*</sup>, 飯盛拓嗣<sup>1</sup>, 今村均<sup>2</sup>, ビシコフスキー アントン<sup>2</sup>, 田中悟<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学物性研究所

〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-5

<sup>2</sup> 九州大学工学研究院

〒891-0358 福岡市西区元岡 744

Fumio KOMORI<sup>1,\*</sup>, Takushi IIMORI<sup>1</sup>, Hitoshi Imanura<sup>2</sup>, Anton VISIKOVSKIY<sup>2</sup>, and Satoru TANAKA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo  
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

<sup>2</sup> Kyushu University  
Fukuoka, 891-0358, Japan

## 1 はじめに

ツイスト 2 層グラフェン (TBG) は、相互に面内回転した 2 つのグラフェンシートを積み重ねたものです。シート間相互作用の違いにより、その電子状態は 2 層の相対的な回転角 (ツイスト角、 $\theta$ ) に依存し、Bernal スタッキングをもつ通常の 2 層グラフェンとは大きく異なっています。特に、 $\theta$  が小さい場合、ディラック点の近くでのフェルミ速度は角度に強く依存し [1]、 $\sim 1.1^\circ$  [2] の魔法角で 0 となります。この魔法角付近の試料では、大きな状態密度をもつフラットバンドが実現され、その電子的性質が注目されています。TBG は通常、機械的に剥離されたグラフェンシートを空气中で積み重ねることによって作製されるため、マクロサイズの試料作製が困難です。そのため、さまざまな回折法や高分解能光電子分光法などの標準的な表面分析手法を使用することができません。また、きれいなシート間界面も実現が困難です。そこで、我々は清浄な界面を備えた大面積の TBG を準備するために、化学的接着や伝達媒体を使用せずに、表面を清浄化したグラフェンシートを真空中で直接接着する新しい方法を開発しました。そして、 $4^\circ$  ツイストした試料の電子状態を角度分解光電子分光 (ARPES) によって調べました。 [3]

## 2 実験

ツイストグラフェンの作製には、SiC 基板から簡単に剥離できる単層グラフェンを使用します。このグラフェンシートは、4H-SiC (0001) 基板の上に、エチレンを使用した化学気相成長 (CVD) によって作製されます。この試料では、グラフェンと基板の界面には  $3 \times 3$  周期のバッファ層が形成されます。

このバッファ層とグラフェンシートとの結合は弱く、グラフェンを容易に剥離することができます。ただし、今回作製した試料では、基板とグラフェンとの界面に SiC が熱分解した  $6 \times 6$   $3\text{-R}30^\circ$  カーボンバッファ層 ( $6R3$ ) も共存しています。こちらのバッファ層は  $3 \times 3$  周期のバッファ層に比べてグラフェンシートとの結合が強く剥離されにくい性質があります。本研究の TBG 試料は、このようにして作製した二つの単層グラフェンを、真空中  $200^\circ\text{C}$  で 1 時間に密着させた後で同じ温度で分離し、準備しました。ツイスト 2 層グラフェンの評価は、光学顕微鏡、 $\mu$ -ラマン分光法、低エネルギー電子回折 (LEED)、走査トンネル顕微鏡 (STM) および ARPES で評価しました。ARPES 測定では、52 eV のシンクロトロン光 (KEK-PF、BL13B) を使用しました。

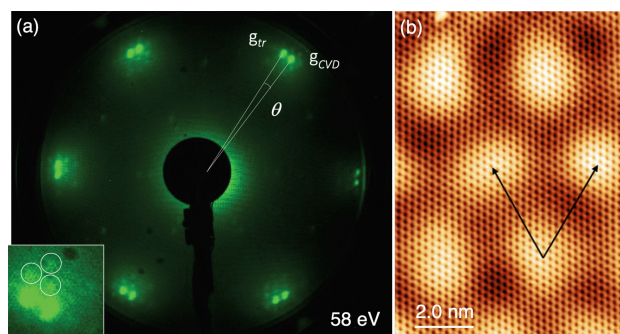


図 1 ツイスト角が  $4^\circ$  の TBG の LEED (a) および STM (b) 像。LEED 像には  $\theta = 4^\circ$  回転した 2 組のグラフェンスポット ( $g_{tr}$ ,  $g_{CVD}$ ) とその周囲の衛星スポットがみえます。(a) の左下の挿入図はグラフェンスポット周辺の拡大図です。

### 3 結果および考察

観察された 4° 回転 TBG の LEED および STM 画像を図 1 に示します。図 1 (a) には、周囲のサテライトスポットを含む 2 組の明るいグラフェンスポットがみられます。基板 SiC のスポット角度から、 $g_{tr}$  と示した点が転写グラフェンのスポットで、 $g_{CVD}$  は下層グラフェンのスポットであると結論できます。STM 画像では、表面のグラフェン格子とともに下層グラフェンとの格子回転に起因したモアレ模様がみられます。ツイスト角は、LEED 衛星スポットの周期と STM のモアレ周期から約 4 度と確認されました。

図 2 に、ARPES により 300 K で測定されたグラフェンバンド構造を示します。図 2 (a 左) のように、

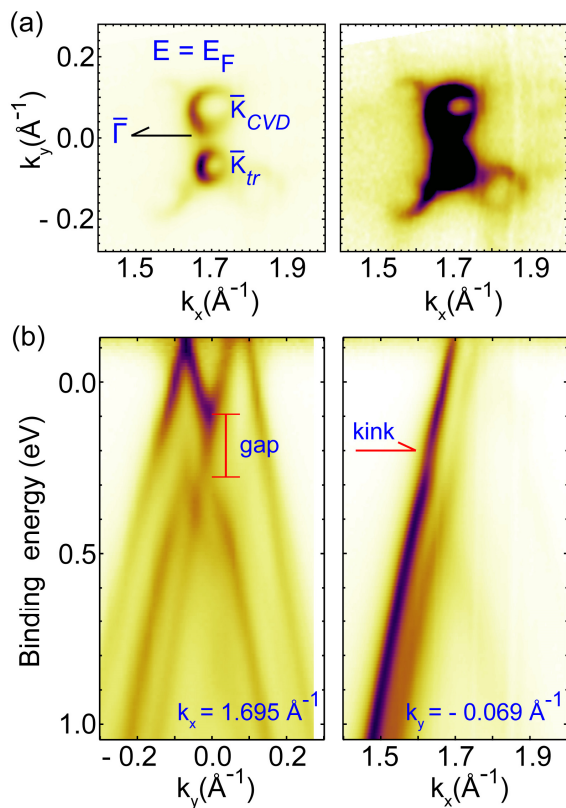


図2 フェルミエネルギー ( $E_F$ ) での等エネルギー ARPES 強度像 (a) と  $E_F$  近傍のバンド分散を示す ARPES 強度像 (b)。x 軸は 2 層のグラフェンの K 点 (下層  $K_{CVD}$ , 上層  $K_{tr}$ ) の中点と  $\Gamma$  点を結ぶ線上一とりました。(a 右) では、信号強度を増強して、レプリカバンドがよく見えるようにしました。また、(b) は、光電子強度を 300 K のフェルミ分布関数で割ることにより、 $E_F$  よりエネルギーの高い光電子強度をみかけ大きくし、バンド構造をみやすくしています。(b 左) は、二つの K 点を通る  $k_x = 1.695 \text{ \AA}^{-1}$  における  $k_y$  方向のバンド分散、(b 右) は、上層の  $K_{tr}$  点を通る  $k_y = -0.069 \text{ \AA}^{-1}$  での  $k_x$  方向のバンド分散です。(b 左) の負の  $k_y$  領域では、p 型と n 型の二つのディラックバンドが観測されています。[3]

フェルミエネルギー ( $E_F$ ) に 2 つのグラフェンディラックコーンが現れます。そして、図 2 (a 右) のように、光電子強度の小さい波数領域には、たくさんのレプリカディラックコーンがあることがわかります。

図 2 (b 左) に示す ARPES バンド像は、両方のグラフェン層が p ドープされていることを示しています。3×3 バッファ層上の単層グラフェンは p 型であることが分かっており、2 層になっても p 型です。この図で、負の  $k_y$  にあるディラックコーンは、3×3 バッファ層上に転写された上層グラフェンのバンドです。そして、正の  $k_y$  にあるディラックコーンは、3×3 バッファ層上にもともとあった下層のグラフェンバンドです。ディラック点の位置は、下層グラフェンの方が高いエネルギーにあり、より強く p ドープされています。さらに、図 2 (b 左) の負の  $k_y$  領域をよくみると、n ドープされたディラックバンドもみえています。6R3 バッファ層上の単層グラフェンは n ドープされていることが知られていることから、この n 型バンドは、基板との界面に 6R3 バッファ層をもつグラフェンの上に転写された上層グラフェンのバンドであることがわかります。図 2 (b 右) には、転写されたグラフェンの  $K_{tr}$  点を通るバンドが 2 本みえます。強度の大きい方が 3×3 バッファ層上のグラフェンバンドです。

グラフェン層間相互作用によるバンドのエネルギーギャップは、二層のバンドが交差している図 2 (b 左) の  $k_y = 0$  付近にみるすることができます。この図の下層グラフェンのバンドには、上層が転写されなかった領域の単層グラフェンバンドも重なっており、それからの信号がギャップを少しみにくくしています。図 2 (b 右) のディラックバンドには、ギャップの中心と同じエネルギーの 0.2 eV 近傍にキック構造が観測されています。

### 4 まとめ

表面を清浄化したグラフェンシートを真空中で直接接着する新しい方法を開発し、サブ mm サイズの TBG を作製しました。そして、約 4 度のツイスト角をもつ TBG のバンド構造を BL13 の ARPES 測定によって明らかにしました。

### 参考文献

- [1] J. M.B. Lopes dos Santos *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 256802 (2007).
- [2] R. Bistritzer, and A.H. MacDonald, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **108**, 12233 (2011).
- [3] H. Imamura *et al.*, Appl. Phys. Express **13**, 075004 (2020).

\* komori@issp.u-tokyo.ac.jp