

ツイスティッドバイレイヤーグラフェンの電子状態

課題責任者

奈良 純

物質・材料研究機構

著者

奈良 純*¹, 濱田 智之*¹, 大野 隆央*¹*¹物質・材料研究機構

キーワード：グラフェン、ツイストロニクス、電子状態、第一原理計算、密度汎関数法

1. 研究の背景・目的

地球温暖化が言われて久しいが、その主な原因物質と言われている二酸化炭素の排出量削減に対して物質科学研究から出来ることは多い。例えば、太陽電池、風力発電などの自然エネルギー利用や、グラフェンなどの次世代半導体デバイス、燃料電池、リチウム二次電池などによる省エネルギー技術などによって化石燃料の利用そのものを削減する方法や、ガスハイドレート構造を利用した二酸化炭素固定技術などが考えられているが、これらの技術の基礎には環境エネルギー材料や次世代デバイス材料などの新規開発・改良が非常に重要な位置を占めている。そこで、本研究課題では、低炭素社会実現のために物質材料科学研究分野の研究を推進すべく、密度汎関数法に基づいた第一原理電子状態計算プログラム PHASE/0 の開発・改良を進めると共に、グラフェンなどの新材料の研究を行う。

今年度は特に、グラフェンを2層重ねて、その方位を回転させたツイスティッドバイレイヤーグラフェン (twisted BiLayer Graphene: tBLG) の電子状態に関する研究を行った。グラフェンは炭素 (C) 原子がハニカム構造を持つように平面的に結合した、原子1層分の厚さを持つ2次元の物質である。その特異な電子的性質から、将来の高速・省電力電子デバイスとして期待され近年非常に精力的に研究が進められている。グラフェンは運動量空間のK点周辺にディラックコーンと呼ばれる円錐型のバンドを持っており、2層グラフェンではディラックコーン間の相互作用によってその電子状態が大きく変化する。更に、この積層膜に対して各層の方位を回転 (ツイスト) させることで超伝導性を示すことが報告されるなど、極めてホットな研究分野となっている[1]。グラフェンを含む二次元系物質の積層、ツイストは多様な物性の宝庫と考えられ、ツイストロニクスという新たな分野となっている。

2. 計算手法

PHASE/0[2] は、東京大学大生産技術研究所、及び物質・材料研究機構が中心となって開発されてきた、密度汎関数理論 (DFT) に基づいた擬ポテンシャル法による平面波基底の第一原理分子動力学法のプログラムである。この手法では電子状態を計算することから、今回のようなグラフェン間の電子状態の変化などを非常に精度良く計算出来るため、積層の変化、層間の回転 (ツイスト) などの

変化による微細な電子状態の変化をシミュレーションするには有力な手法である。PHASE/0 はベクトル化率、並列化率が高く、また MathKeisan などのライブラリを非常に有効に利用しているため地球シミュレータ (ES) における実効性能は非常に高い。

3. 結果・議論

tBLG のツイスト角について、実験的にはコントロールすることは難しいもののあらゆる角度が可能である。しかし、ほとんどの角度では周期性がないことから無限の大きさを想定することになり理論計算では扱うことは難しい。本研究では系の大きさの問題、及び手法的な問題から周期構造を持つtBLGを対象とした。周期性を持つtBLGは、サイズの小さい順として $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ 、 $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ 、 $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})$ などが可能である。それぞれのツイスト角は 21.8° 、 27.8° 、 13.2° となっている。図1は $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ の構造である。tBLGには2層の面方向の相対位置の自由度もある。(a)、(b)は回転対称軸が3カ所存在する相対位置となっている (図の赤丸の位置)。(c)は対称点が存在しないような相対位置としている。それぞれのモデルについて構造緩和計算を行ったところ、層間距離はほぼ同じで、 3.352\AA となった。全エネルギーの差は 0.05meV 以下であることから、エネルギー的安定性は同程度と考えられる。

これらの構造に対してバンド計算を行った。図2にデ

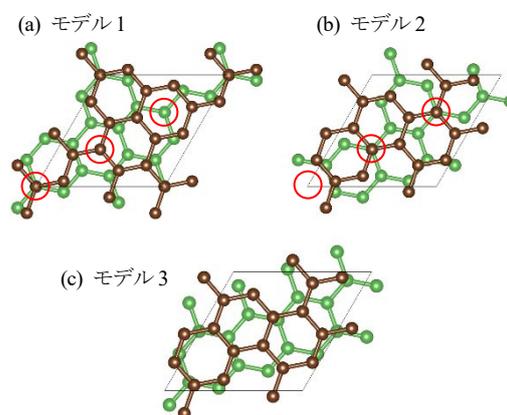


図1 tBGL- $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ 構造 (a)、(b)回転対称軸を持つ構造、(c)対称軸を持たない構造。茶、緑の丸はそれぞれ1層目、2層目のグラフェンのC原子を指す。赤丸は回転対称軸の位置を示す。

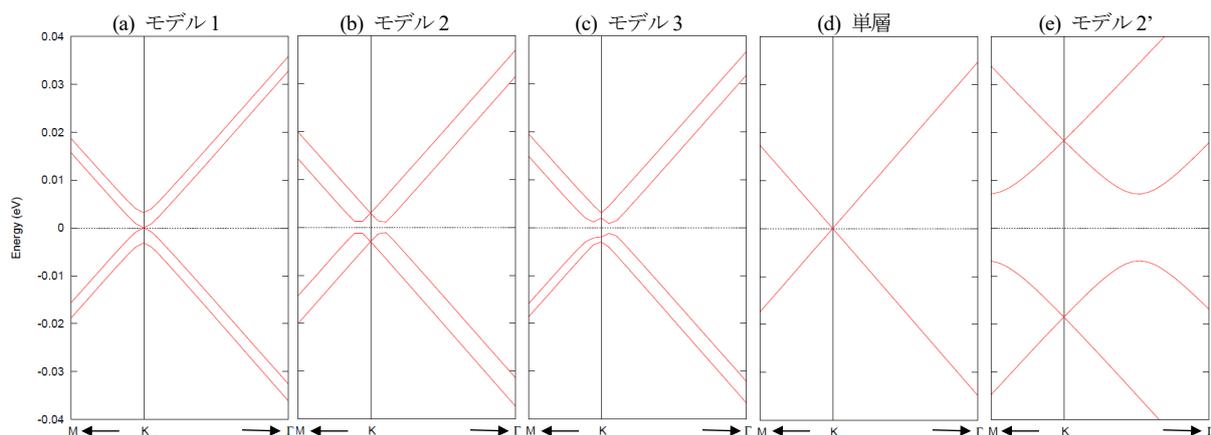


図2 tBGL-($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)のディラックコーンの頂点付近のバンド構造 (a)~(c) 図1(a)~(c)の構造に対するバンド構造、(d)単層グラフェンのバンド構造、(e)モデル2の層間距離を3Åに縮めた場合のバンド構造。M点、Γ点はK点からの方向を示しており、本当のM点、Γ点までの距離の1/100の範囲のみ表示している。

ディラックコーンの頂点付近のバンド構造（エネルギー範囲は $-0.04\text{eV}\sim 0.04\text{eV}$ ）を示す。(a)~(c)は図1(a)~(c)の構造に対するバンド構造である。参考として単層グラフェンのバンド構造を(d)に示す。単層グラフェンではディラックコーンと呼ばれているように、2枚の直線的なバンドが 0eV で交差しており、マッスレス（質量のない）且つギャップレスなバンド構造となっている。(a)~(c)のtBLGではグラフェンが2層あるためにバンドが4枚ある。層間の相互作用が全くなければその4枚のバンドは縮退して単層と同じバンドになるはずだが、分裂して4枚のバンドがあることから相互作用していることがわかる。また、K点付近では全てのバンドが直線的ではなく曲率を持ち、マッスレスではなくマッシブな（質量のある）バンドとなっている。それぞれのバンドについて詳しく見ると、(a)では2枚のバンドがK点で接しており、ギャップレスとなっている。残りの2枚はエネルギー的に上下に離れている。 0eV 以上、 0eV 以下のバンドはそれぞれ平行になっているという特徴がある。K点付近ではバンドは曲率を持つが、K点から離れると直線的になり、マッスレスになっている。またM点方向とΓ点方向のバンドの形状がほぼ同じであることから、K点を中心とした円となっていることが分かる。(b)では 0eV の上下にバンドが分かれており、 1.8meV のエネルギーギャップのある半導体的なバンド構造となっている。 0eV 以上（以下）の2枚のバンドはK点で交差している。M点方向、Γ点方向のバンド形状がほぼ同じであることから(a)と同じくK点を中心として円となっている。一方、(c)は(b)と同じくバンドがエネルギー的に上下に離れており、半導体的なバンド構造となっている。そのエネルギーギャップは 1.8meV であった。また、(a)(b)とは異なり、K点でのバンドの交差がなく、M点方向、Γ点方向のバンド形状が異なることからK点を中心とした円にはなっていない。K点を中心としたバンド構造になるかならないかは回転対称軸の有無による。(a)(b)は図1の構造で説明したように回転対称軸を3カ所に持っているのに対し(c)は平面方向にスライドさせることによって回

転対称軸を持たない構造となっている。このような特徴はサイズの大きい($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)、($\sqrt{19}\times\sqrt{19}$)構造でも確認した。

先述したように層間には相互作用があり、そのため(b)モデル2ではバンドギャップが生じた。この構造に面と垂直な方向の一軸性の圧力をかけると相互作用が大きくなりバンドが更に変化することが想定される。図2(e)はモデル2の層間距離を3Åに縮めた場合のバンド構造である。エネルギーギャップは 14meV となり、K点周りの曲率のある領域が広がっていることが分かる。

4. まとめ

tBLGの電子状態について調べ、面方向の相対位置、層間距離を変化させることでバンド構造、エネルギーギャップを変えることが出来た。これらの知見はグラフェンのデバイス設計に大きく寄与すると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 JPI004596 の支援を受けて行った。図1の作成には VESTA ソフトを使用した[3]。

文献

- [1] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, “Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices”, *Nature* **556**, 43 (2018).
- [2] T. Yamasaki, A. Kuroda, T. Kato, J. Nara, J. Koga, T. Uda, K. Minami, and T. Ohno, “Multi-axis decomposition of density functional program for strong scaling up to 82,944 nodes on the K computer: Compactly folded 3D-FFT communicators in the 6D torus network”, *Comp. Phys. Comm.* **244**, 264 (2019).
- [3] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).

Electronic Structures of Twisted Bilayer Graphene

Project Representative

Jun Nara National Institute for Materials Science

Authors

Jun Nara^{*1}, Tomoyuki Hamada^{*1}, Takahisa Ohno^{*1}

^{*1}National Institute for Materials Science

Keywords : graphene, twistrionics, electronic structure, first-principles calculation, DFT

1. Introduction

To stop the global warming, the decrease of the amount of carbon dioxide in atmosphere is one of the urgent issues. For it, materials science can play roles through the development of new materials such as solar battery, fuel cell, and low energy device systems. Graphene, which is made of only carbon (C) atoms and has a two-dimensional honeycomb structure, is known to have characteristic physical properties, such as high electron mobility, and then expected as low energy electronic device materials. Two-dimensional (2D) materials such as graphene have been attracted great attention because of the flexibility of stacking sequence and a twist between neighboring layers. Recently it was reported that a twisted bilayer graphene (tBLG) with a small twist angle of 1.1° exhibits superconductivity [1]. Materials engineering due to a twist between neighboring layers in stacked 2D materials is called “Twistrionics” and the related research fields are growing larger. Here, we report the electronic structures of tBLGs with a large twist angle under periodic boundary condition and their change due to translation and uniaxial compression.

2. Calculation methods

PHASE/0 is an electronic structure calculation program, which has been developed by Institute of Industrial Science (IIS), the University of Tokyo, and National Institute for Materials Science (NIMS) [2]. This program is based on the density functional theory and the pseudopotential scheme. This code can calculate electronic structures and then describe the bonding state between atoms quite well. This is important for the simulations on complicated systems such as stacked graphene studied in this work. PHASE/0 has been tuned for parallel vector machines and exhibits high performance on the Earth Simulator (ES).

3. Results and discussions

We construct tBLGs to satisfy a periodic boundary condition. The possible supercells are $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$, $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$, $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})$, ... in ascending order by size. Their twist angles are 21.8° , 27.8° , 13.2° , Fig. 1 shows the atomic configurations of three models employed in the calculation for a $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ supercell. The difference in the three models is the relative position of the first layer to the second one, which corresponds to the translation of

the first layer based on the second one. Both the models 1 and 2 shown in Fig.1(a) and (b) have three rotational-symmetry axes, whose positions are indicated by the red open circles, while the model 3 has no symmetry. In the model 1, C atoms in the two layers are overlapped only along one rotational axis (lower left), while in the model 2, C atoms are overlapped along two rotational axes (center and upper right). The optimized distance between the two layers is 3.352 \AA for all the three models. The difference in total energies of the three models is less than 0.05 meV , indicating that all the three models have almost the same stability.

The band structures for those models are shown in Fig. 2 (a)~(c). The energy range is $-0.04 \text{ eV} \sim 0.04 \text{ eV}$. For comparison, the band structure for monolayer graphene (MLG) with a $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ periodicity is shown in Fig. 2(d). Note that MLG has two linear bands, which cross each other at the Fermi energy ($E_F = 0 \text{ eV}$ in Figs.). The linear band means that the related electrons are massless. This type of band structures is called Dirac Cone (DC). On the other hand, tBLGs have four bands, as shown in Fig. 2 (a)~(c). If the two graphene layers in BLGs do not interact with each other, there must be two bands like MLG due to the

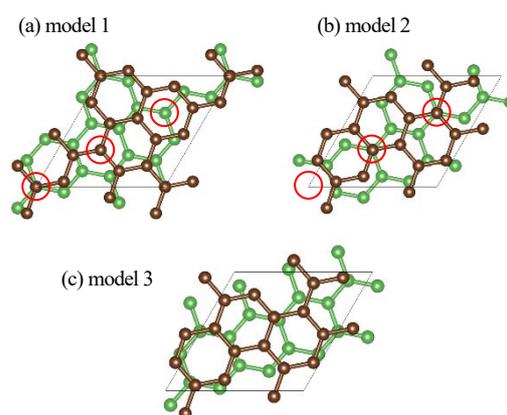


Figure 1 Structures for tBGL with $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ periodicity. The models 1 and 2 have three rotational-symmetry axes, whose positions are indicated by red open circles, while the model 3 does not. Brown and green balls indicate C atoms in the first and the second layer graphene.

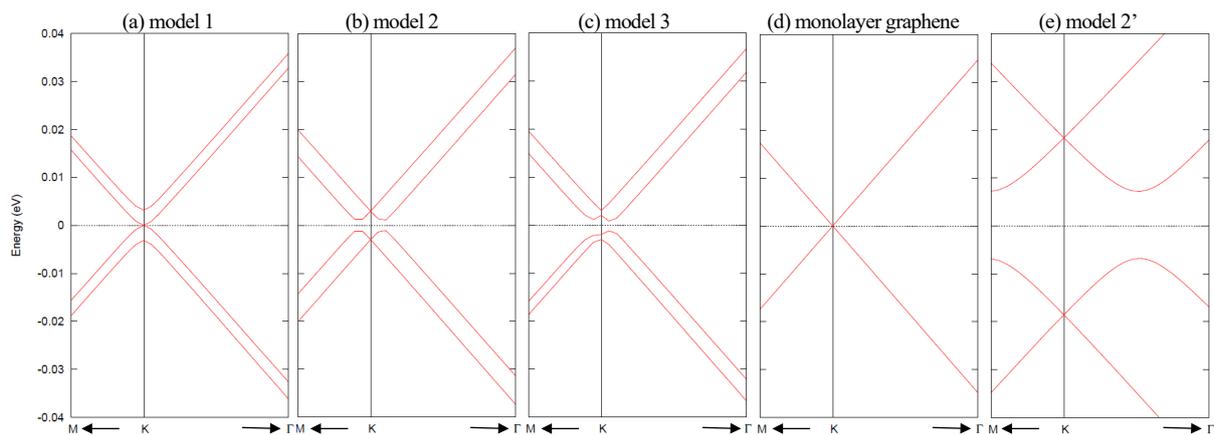


Figure 2 Band structures of tBGLs with $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ periodicity around the K point and the Fermi energy (0eV). (a)–(c) band structures for the models 1~3, (d) that for a monolayer graphene and (e) that for the model 2 with the interlayer distance being 3Å. The capitals M and Γ do not indicate the real M and Γ points but only indicate the direction from the K point to those.

degeneracy. The existence of separate four bands means that the two graphene layers interact with each other. Those four bands are parabolic in the very vicinity of the K point differently from MLG, and linear in other area like MLG. This indicates that electrons around the K point are massive, while those in other area are massless. In details, the model 1 has gapless bands and two parabolic bands are degenerate at the K point and E_F . The band dispersion in the direction from the K point to the M point is same as that from the K point to the Γ point. This means that those bands have a rotational symmetry around the K point. The models 2 and 3 have energy gaps of ~ 1.8 meV. This fact indicates that the band gaps can be continuously varied by the relative translation between the two layers. The bands of the model 2 have a rotational symmetry around the K point like the model 1, while those of the model 3 do not, because the band dispersion from the K point to the M point is different from that from the K point to the Γ point. As explained above, the models 1 and 2 have rotational-symmetry axes, while the model 3 does not (see Fig. 1). This must be related to the band structures around the K point.

The fact that the two graphene layers interact with each other means that the band structures of tBGLs can be varied due to the change in the interaction. To see the effect of uniaxial compression, we study the model 2 with its inter-layer distance being 3 Å, which is referred as model 2' hereafter. The band structures of the model 2' are shown in Fig 2(e). The area where the bands are parabolic are largely extended compared with those of the model 2. Also, the band gap is largely widened to 14.1 meV. This indicates that the band gap of a tBGL can be varied by the uniaxial compression. We confirmed by the calculation on the ideal hexagonal structures that the parabolic bands of BLGs are not caused by the local atom arrangement, but are caused by the interlayer interaction.

We also calculated tBGLs with periodicities of $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$, $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})$... and obtained the similar results, while the energy gap depends on the periodicity. We will further investigate the

relation between the band structures and the periodicity.

4. Summary

We theoretically investigated the electronic structures of tBGLs. It is found that BLGs have parabolic bands around the K point instead of linear bands shown in MLG, and an energy band gap depending on their stacking. We found that the band gap can be varied by the translation and the uniaxial compression. This knowledge must be useful for the design of graphene-based electronic devices.

Acknowledgement

This work was partly supported by the Innovative Science and Technology Initiative for Security Grant Number JPJ004596, ATLA, Japan. To draw Figure 1, VESTA was used [3].

References

- [1] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, “Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices”, *Nature* **556**, 43 (2018).
- [2] T. Yamasaki, A. Kuroda, T. Kato, J. Nara, J. Koga, T. Uda, K. Minami, and T. Ohno, “Multi-axis decomposition of density functional program for strong scaling up to 82,944 nodes on the K computer: Compactly folded 3D-FFT communicators in the 6D torus network”, *Comp. Phys. Comm.* **244**, 264-276 (2019).
- [3] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272-1276 (2011).