

単層・複層グラフィンの電子状態について

Taisuke OHTA^{1,2}, Aaron BOSTWICK¹, Jessica L. MCCHESENEY^{1,2},
Konstantin V. EMTSEV³, Thomas SEYLLER³,
Karsten HORN² and Eli ROTENBERG¹

¹Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory
One Cyclotron Road, MS7, Berkeley, California 94720 USA

²Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

³Lehrstuhl für Technische Physik, Universität Erlangen-Nürnberg
Erwin-Rommel-Straße 1, 91058 Erlangen, Germany

要旨 グラフィンにおける特異な輸送現象が発見され、また応用が期待できる優れた電子物性が明らかになるに伴い、グラフィンへの注目が集まっている。角度分解光電子分光法を用いてグラフィンの電子状態を直接観測した。グラフィンを単層から複層へと積層するに従い、2次元的な電子構造が、面に垂直な方向にも分散を有する3次元的な構造に変化してゆく様子を観測した。また2層グラフィンの電子構造が各層のポテンシャルに対して変化することを利用して、 π バンド- π^* バンド間のギャップの大きさの調節に成功した。外場からのポテンシャルによる電子構造の変化は、層間における電子の強いホッピングと層内電子の低い遮蔽効果に起因する。本研究の結果はグラフィンの電子物性の解明に向け有用な情報を与えると考えられる。

1. イントロダクション

グラフィンとは単層のグラファイトを指し、カーボンナノチューブやフラーレン、グラファイトの基本構造をなす物質として知られている。グラフィン・グラファイトに関する研究は一世紀以上にさかのぼり^{1,2}、その電子構造も半世紀以上前から予想されている³。グラフィンのバンド構造はフェルミ準位近傍でディラック方程式と等価になり、またこのトポロジカルな特異点のため、特殊な物性を示すことが予想されてきた⁴。近年、単層から数層のグラフィン膜を作成する方法が考案され⁵⁻⁷、それにとまなう半整数量子ホール効果の報告以来^{8,9}、グラフィンの特異な電子物性が注目されている¹⁰⁻¹²。

グラフィンは芳香族分子のように sp^2 混成軌道を持ち、炭素原子が無限に広がった理想的な2次元構造を有する^{13,14}。ベンゼン環の分子軌道と同様に、 σ 、 π 結合性軌道と σ^* 、 π^* 反結合性軌道がグラフィンの電子構造を形成する。2つの炭素原子が単位格子を構成し、それらの原子同士が完全に等価であることから、六方格子のブリルアンゾーン内の K 点と K' 点が等価となり (Fig. 1(a) 中に示すブリルアンゾーンを参照)、価電子帯である π バンドと伝導電子帯である π^* バンドがブリルアンゾーン境界で混成

することなく一点に収束する (ディラック点、そのエネルギーを E_D と表す)。この特異なバンド構造により、グラフィン・グラファイトは金属的特性を示しながらも、電子物性を支配するフェルミ準位近傍のキャリア濃度が極端に低い¹⁵。低い静電遮蔽効果と層間の強いホッピングによってキャリアが受ける影響については、これまでに活発な議論がされてきた¹⁶⁻¹⁸。また、単層のグラフィンから複層へと変化する際、その2次元的な電子構造が層間相互作用によりどのように変化するかという問題は、2次元系から3次元系への拡張に伴い、固体中の電子がその振る舞いをどのように変化させるかという基本的な問題に帰着し、大変興味深い。

本論文では、角度分解光電子分光を用いて観測した、シリコンカーバイド (SiC) 上に作成したグラフィン薄膜のバンド構造を、我々が行った測定を中心に報告する。また、グラフィン中の静電遮蔽効果、層間カップリング、そして各層のポテンシャルに対するグラフィンの電子構造の変化について議論する。

2. グラフィン薄膜

6H-SiC (0001) 基板 (n-type, 窒素ドーピング 1×10^{18}

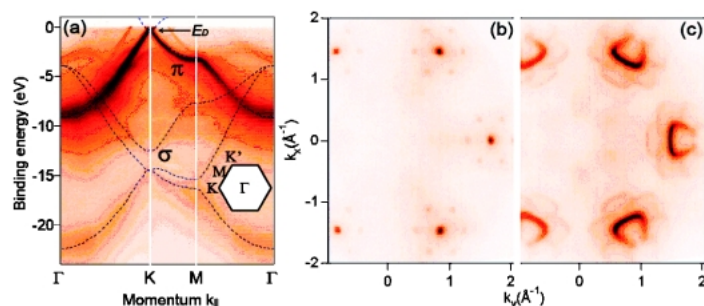


Fig. 1 (a) Photoemission images revealing the bandstructure of single layer graphene along high symmetry directions, Γ -K-M- Γ . The blue dashed lines are scaled DFT bandstructure of freestanding film³¹⁾. Inset shows the 2D Brillouin zone of graphene. Reprinted figure with permission from Ref. 22. Copyright 2007 by the American Physical Society. (b) and (c) Constant energy contours of graphene's bandstructure at E_D ($E_F - 0.45$ eV) and below E_D ($E_F - 2$ eV), respectively, plotted as a function of the two parallel momentum directions, k_x and k_y . The replica bands are due to scattering from $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ periodicity of the interface carbon-rich layer underneath the graphene layer.

cm^{-3} , シリコン面) を水素雰囲気中で熱処理後, 超高真空チャンバーに入れ, グラフィン薄膜をエピタキシャル成長させた¹⁹⁻²³⁾。グラフィン層の成長は SiC の熱分解によるため, 層数はアニール温度, またはアニール時間で制御した。最近の研究から, この方法で作成したグラフィン薄膜は, 炭素原子からなる境界層上に成長することが分かっている²⁴⁻²⁶⁾。この炭素境界層はグラフィンに対し $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 周期の低速電子回折パターンを示す。グラフィン層数が増えるにしたがい, 均一な膜厚のサンプルを作ることは現在のところ困難である^{20,23)}。それぞれの層数の電子状態を抽出するためのデータ処理については Ref. 20 を参照されたい。同様の方法で作成されたグラフィン薄膜を用いた電子状態および薄膜成長の研究は, 他の研究グループからも報告されている²⁷⁻³⁰⁾。

3. 角度分解光電子分光

角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) は, 試料に単色光を照射し, 光電効果によって真空中に飛び出す電子の角度と運動エネルギーを測定することで, 固体中電子の運動量と結合エネルギーの関係, 分散関係, を直接決定する実験手法である。Advanced Light Source (米国, カリフォルニア州) の Beamline 7.0 に設置された光電子分光装置を用いて実験を行った。85 eV から 220 eV の入射エネルギーの光源を使用した。試料は Beamline 7.0 の光電子分光装置に接続された超高真空チャンバーで作成し, 4×10^{-11} Torr 以下, 30 K で測定を行った。Fig. 1, Fig. 2(a), および Fig. 3 の結果は光源を 94 eV に, エネルギーと角度分解能をそれぞれ 30 meV, 0.1° に設定して行われたものである。

4. 単層グラフィンのバンド構造

はじめに単層グラフィンの価電子帯全体の光電子強度分

布を Fig. 1(a) に示す。縦軸が結合エネルギーを, また横軸が 2 次元ブリルアンゾーンの対称点に沿った波数ベクトル成分を表す (図中に示す六方格子ブリルアンゾーンを参照)。光電子強度が色の濃淡で表されている。青点線は単層グラフィンの密度汎関数法 (Density functional theory, DFT) に基づくバンド計算の結果³¹⁾を測定結果に合うよう 13% 伸張したものである。Fig. 1(a) から 1 本の π バンドと 3 本の σ バンドが確認でき, 全体のバンド幅は多層グラフィンやグラファイトの ARPES による測定値と一致する^{24,32)}。他のバンドはグラフィン膜の下に存在する炭素境界層や SiC 基板に由来するものと, 炭素境界層とグラフィンの格子不整合により光電子が散乱されてきたグラフィンのバンドの複製である^{20-22,33-36)}。SiC 上に作成されたグラフィン薄膜はドーピングされているため E_D とフェルミ準位 (E_F) が一致していないこと, 及び先に報告されたグラファイトの ARPES 測定に見られる電子相関によりバンド幅が伸張することから³²⁾, 実験結果と DFT バンド計算の差異が生ずると考えられる。

π バンドが E_D で一点に収束する様子は, E_D における等エネルギー光電子強度分布で見ることができる (Fig. 1(b))。ブリルアンゾーン境界である K 点で光電子強度分布が点になる。K 点の周辺にある 6 つの同様な点は前述の SiC とグラフィンの格子不整合に由来する。 E_D から離れたエネルギーでは π バンドは有限の大きさを持つ (Fig. 1(c))。同様のバンドトポロジーはグラファイトでも観測されている³⁷⁻³⁹⁾。

5. 単層・複層グラフィンの π バンド構造

層間相互作用によるバンド構造への効果は, π バンドの E_D 近傍において強く表れる。本研究ではグラフィンを単層から 4 層へ系統的に変化させたとき, π バンドがどのように変化するかを観測した。 E_F -K 点付近の π バンド構造を Fig. 2(a-d) に示す。 π バンドの光電子強度分布がブリ

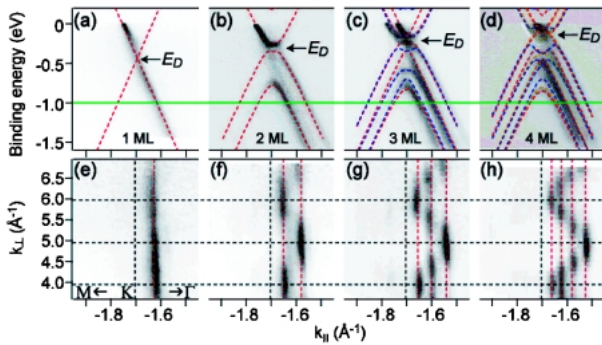


Fig. 2 (a-d) The π and π^* bands near E_F for 1 to 4 graphene layers, respectively. $k_{\parallel} = -1.703 \text{ \AA}^{-1}$ corresponds to the K point, the corner of the hexagonal Brillouin zone. The Γ point is at $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$, while the M point is at -2.555 \AA^{-1} . The dashed lines are from a calculated tight binding bandstructure, with band parameters adjusted to reproduce measured bands. Red and orange lines are for Bernal-type (ABAB and ABAC) stackings, while blue lines are for rhombohedral-type stackings. (e-h) Photoemission intensity oscillation of π bands at $E_F - 1 \text{ eV}$ (indicated as the green line in (a-d)) as a function of k_{\parallel} and k_{\perp} momentum for 1-4 layers graphene. The photoemission intensity is normalized by the angle-integrated intensity between E_F and $E_F - 1.5 \text{ eV}$ for each photon energy. The photon energy was 95.2 eV for (a-d) corresponding to $k_{\perp} = 4.22 \text{ \AA}^{-1}$ at K point. Reprinted figures with permission from Ref. 22. Copyright 2007 by the American Physical Society.

ルアンゾーン境界 (K 点) に対して対称ではない理由は、グラフィン単位格子内の等価な 2 つの炭素原子の干渉効果に起因する⁴⁰⁾。層間相互作用により π バンドは分裂し⁴¹⁾、その数が層数とともに増加する。4 層のグラフィンでは、 π バンドの分裂幅がグラファイトの π バンドの分裂幅である 0.7 eV 程度に達する^{39,42)}。

単層・複層グラフィンの π バンド構造を、タイトバインディング (Tight binding, TB) 近似によって計算した。Fig. 2(a-d) 内の点線はグラフィンの積層順序と各層のクーロンポテンシャルを考慮した TB バンドを示す (詳細は Ref. 43, 44, 45, 22 を参照)。グラファイトは通常 Bernal type と呼ばれる ABAB... 積層構造を示すが、三方晶系の ABCABC... 積層構造とエネルギー的に近く、高配向熱分解黒鉛 (Highly oriented pyrolytic graphite) では積層順序の欠陥が多く見られる⁴⁶⁾。

3 層グラフィンのバンド分散 (光電子強度分布) (Fig. 2(c)) では、積層順序のバンド構造への影響がみられる。赤点線は Bernal 積層の、青点線は三方晶積層の TB バンドを表す。3 本の π バンド中、真ん中のバンドの K 点近傍で積層順序の影響が最も顕著に表れている。一方、4 層グラフィンの光電子強度分布 (Fig. 2(d)) は Bernal 積層の TB バンドにおおよそ一致する。この結果は、グラフィンが 3 層から 4 層に成長するにともないバルクであるグラファイトの Bernal 積層構造を選択的にとることを示し、第二近接層による Bernal 積層の安定化を示唆してい

る。

2 次元系では面に垂直な方向にエネルギー分散がない。しかし、グラフィンを単層から複層に成長させたとき、層間相互作用により π バンドが分裂する。本研究では複層グラフィン π バンドの光電子強度が面に垂直な方向の波数ベクトルに依存する、すなわち光源のエネルギーに依存することを確かめた。Fig. 2(e-h) に $E_F - 1 \text{ eV}$ ((a-d) 内の緑線) における光電子強度を面内方向 (k_{\parallel}) と面に垂直な方向 (k_{\perp}) の波数ベクトルの関数としてプロットしたものを示す。Fig. 2(e-h) は各光エネルギーについて、 E_F と $E_F - 1 \text{ eV}$ 間の M-K- Γ 方向にわたる光電子強度の合計で正規化されている。終状態を自由電子モデルで近似した遷移行列要素から導かれる各電子準位の相対的な光電効果断面積が、この図に表されている。

単層グラフィンでは、光電子強度が光エネルギーの増加に対して漸次減少する (この様子は正規化のため Fig. 2(e) では顕著にあらわれない)。一方、2 層から 4 層のグラフィンでは層間相互作用によって分裂した π バンドの光電効果断面積が 2.0 \AA^{-1} の周期で強度振動を起こしている。この周期はグラファイトの層間距離の逆格子ベクトル (1.86 \AA^{-1}) とおおよそ合致する。測定値がやや大きい理由は、グラファイトに比べて多層グラフィンの層間距離が小さいという可能性が考えられるが、測定値の詳細な決定には内部電位など不確定なパラメータが多い。グラフィンが無限に積層したグラファイトでは、この光電子強度振動が面に垂直な方向の分散関係になる。2 次元準位の光電効果断面積がバルク準位に近くなるときに増加することは、薄膜の量子化した電子準位^{47,48)}や表面準位⁴⁹⁻⁵¹⁾の光エネルギー依存性に同様にみられる。

6. 2 層グラフィンの π - π^* バンド間ギャップのコントロール

グラフィン及びグラファイトでは、単位格子内の 2 つの炭素原子が等価であること、また各グラフィン層が等価であることにより、 π バンドと π^* バンドが K 点で縮退している。本研究では、SiC 基板から、または低温で表面に吸着するカリウム原子からそれぞれグラフィン薄膜へ電子をドーピングすることによって、2 層グラフィンの各層のポテンシャルと π - π^* バンド間のギャップの大きさを調節することを試みた。単位格子内の 2 つの炭素原子を窒素とホウ素に置き換えたり⁵²⁾、外場などにより 2 層を非等価にする⁴⁵⁾ ことにより K 点における縮退が解けると、 π - π^* バンド間にギャップが形成される (Fig. 3(1))。また、外部電場をもちいて π - π^* バンド間ギャップのエネルギー準位 E_D を E_F 近傍へシフトすることができれば、金属的な電子構造を半導体的なものに調節できるだろうと予想される⁵³⁻⁵⁵⁾。

SiC 上に成長させた 2 層グラフィンの π - π^* バンドの分

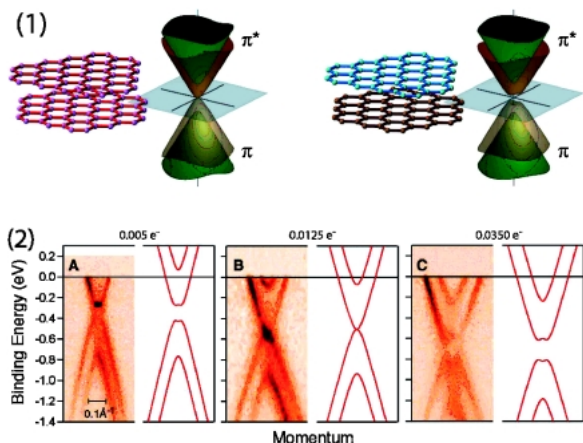


Fig. 3 (1) Electronic structure of a symmetric double layer (left) and asymmetric double layer (right) of graphene. (2. A–B) Evolution of gap closing and reopening by changing the doping level by potassium adsorption. Experimental and theoretical bands (solid lines) (A) for an as-prepared graphene bilayer and (B and C) with progressive adsorption of potassium are shown. The number of doping electrons per unit cell, estimated from the relative size of the Fermi surface, is indicated at the top of each panel. Figures are reproduced from Ref. 20.

散関係（光電子強度分布）と、カリウムの吸着によるその変化を **Fig. 3(2)** に示す。光電子強度分布の右側にある赤線は TB 計算によるバンド構造⁴⁵⁾ である。観測された $\pi \cdot \pi^*$ バンドを再現するように TB バンドパラメータを設定した (TB 計算とバンドパラメータの詳細は Ref. 20 を参照)。**Fig. 3(2) A, B, C** を比較すると、最初は π - π^* バンド間に存在したギャップが (**Fig. 3(2) A**)、カリウムの吸着により消滅し (**Fig. 3(2) B**)、カリウムの吸着量をさらに増やすと再び形成されていることがわかる (**Fig. 3(2) C**)。 **Fig. 3(2) A** 中のギャップ間の弱い光電子強度は 2 層グラフィンサンプル中に少量存在する炭素境界層と 1 層・3 層グラフィン等からくると考えられる⁵⁶⁾。各図の上部に 2 次元ブリルアンゾーンにおいてフェルミ面で囲まれる面積が占める割合から見積もった、単位格子あたりの電荷量を示す。カリウムの吸着とともに電荷量が増加する。

Fig. 4A に K 点における単位格子あたりの電荷量に対するバンド分散の変化が、TB バンドと E_D の位置 (青マーカー, 黄線) とともに示されている。 π - π^* バンド間のギャップが徐々に消滅, そして生成する様子が光電子強度分布, 及び TB バンドの位置から見てとれる。バンド構造の電荷量に対する変化が、TB 計算のパラメータである 2 層のグラフィンのクーロンポテンシャルの差 (U) と面外方向の最近接の原子間相互作用 (γ_1) に顕著に表れる (**Fig. 4B**)。 U は各グラフィン層の電荷量の差から生じる電界とともに増加する。最初は SiC 基板からの電子のドーピングによって生じていた各グラフィン層のクーロンポテンシャルの差, U がカリウムの表面吸着により徐々に相殺され, U

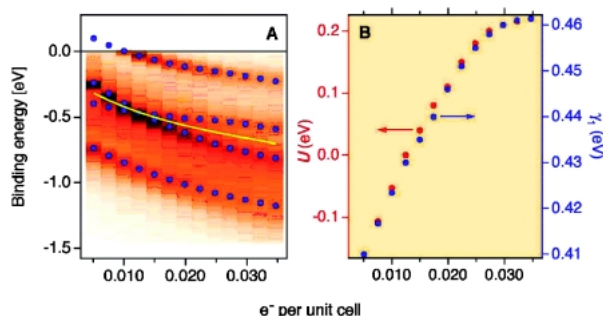


Fig. 4 Variation of states at the K point with increasing potassium coverage. (A) The image map shows the energy distribution curve at K point as a function of potassium coverage. The blue markers are the fitted positions of the tight-binding π and π^* bands, and the yellow line indicates E_D . The closing and re-opening of the gap between π and π^* states are seen clearly. (B) The influence of doping concentration on the band parameters U and γ_1 . Figures are reproduced from Ref. 20.

= 0 のとき π - π^* バンド間のギャップが消滅し, その後, U の値が反転し, 増加することが分かる。また U とともに最近接の原子間相互作用, γ_1 , が増加する様子も見てとれる。この理由として, 電荷量の増加により遮蔽効果が強くなり, それに従い層間距離が減少することが考えられる。

7. まとめ

角度分解光電子分光法を用いて, 単層及び複層グラフィンの電子状態を直接観測した。グラフィンを単層から複層へ変化させたときのフェルミ準位近傍の π バンドの構造の変化が明らかになった。また, 2 層グラフィンの各層の電荷量を変化させることによって, π バンド- π^* バンド間のギャップの大きさがコントロールできることを示した。この結果は, デバイス構造を使った電界効果によってもバンド構造が調節できることを示唆している⁵⁶⁾。

現在, グラフィンをリボン状に加工して作ったデバイス^{57,58)} や, その特異な電子物性を使った新しいデバイス原理⁵⁹⁻⁶²⁾ が多数報告されている。またグラファイトは, 超伝導を示すグラファイト層間化合物の母物質でもある^{63,64)}。これらの加工されたグラフィンや新規なグラファイト系物質の物性解明において, 角度分解光電子分光をはじめ, 放射光を用いた各種測定手法は非常に有効であり, 重要な位置を占めると期待している。

謝辞

この研究は Lawrence Berkeley 研究所 Advanced Light Source, Fritz-Haber-Institut, Erlangen-Nürnberg 大学 Lehrstuhl für Technische Physik の共同研究により行われた。Advanced Light Source は U.S. Department of Energy, Office of Basic Sciences の Contract No. DE-AC02-05CH11231 にサポートされている。T. O., K. H. と J. L.

MはMax Planck Societyとthe European Science Foundation, the EUROCORES SONS programに援助を頂いた。また、本稿の作成に当たり有益な議論をしていただいた、近藤猛氏に感謝します。

参考文献

- 1) B. C. Brodie: Phil. Tra. Royal Soc. London 149, 249 (1859).
- 2) W. G. Penney: Proc. Royal Soc. London 158, 306 (1937).
- 3) P. R. Wallace: Phys. Rev. 71, 622 (1947).
- 4) T. Ando, T. Nakanishi and R. Saito: J. Phys. Soc. Jpn. 67, 2857 (1998).
- 5) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov: Science 306, 666 (2004).
- 6) Y. Zhang, J. P. Small, W. V. Pontius and P. Kim: Appl. Phys. Lett. 86, 073104 (2005).
- 7) C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer: J. Phys. Chem. B 108, 19 912 (2004).
- 8) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov: Nature (London) 438, 197 (2005).
- 9) Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer and P. Kim: Nature (London) 438, 201 (2005).
- 10) C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer: Science 312, 1191 (2006).
- 11) S. V. Morozov, K. S. Novoselov, F. Schedin, D. Jiang, A. A. Firsov and A. K. Geim: Phys. Rev. B 72, 201401(R) (2005).
- 12) A. K. Geim and K. S. Novoselov: Nature Materials 6, 183 (2007).
- 13) J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth: Nature 446, 60 (2007).
- 14) A. Fasolino, J. H. Los and M. I. Katsnelson: Nature Materials, published online: 23 September (2007).
- 15) グラファイトでは $\sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. J. W. McClure: IBM Journal, July, 255 (1964)より.
- 16) P. B. Visscher and L. M. Falicov: Phys. Rev. B 3, 2541 (1971).
- 17) F. Guinea: Phys. Rev. B 75, 235433 (2007).
- 18) Y. Lu, M. Munoz, C. S. Steplecaru, C. Hao, M. Bai, N. Garcia, K. Schindler and P. Esquinazi: Phys. Rev. Lett. 97, 076805 (2006).
- 19) I. Forbeaux, J. M. Themlin and J. M. Debever: Phys. Rev. B 58, 16 396 (1998).
- 20) T. Ohta, A. Bostwick, Th. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg: Science 313, 951 (2006).
- 21) A. Bostwick, T. Ohta, Th. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg: Nature Phys. 3, 36 (2007).
- 22) T. Ohta, A. Bostwick, J. L. McChesney, Th. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg: Phys. Rev. Lett. 98, 206802 (2007).
- 23) T. Ohta, F. El Gabaly, A. Bostwick, J. McChesney, K. V. Emtsev, A. K. Schmid, Th. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg: submitted (2007).
- 24) K. Emtsev, Th. Seyller, F. Speck, L. Ley, P. Stojanov, J. D. Riley and R. G. C. Leckey: Mat. Sci. Forum 556-557, 525 (2007).
- 25) F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Ngoc Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, C. Berger, E. H. Conrad and L. Magaud: Phys. Rev. Lett. 99, 126805 (2007).
- 26) A. Mattausch and O. Pankratov: Phys. Rev. Lett. 99, 076802 (2007).
- 27) E. Rollings, G.-H. Gweon, S. Y. Zhou, B. S. Mun, J. L. McChesney, B. S. Hussain, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer and A. Lanzara: J. Phys. Chem. Solids 67, 2172 (2006).
- 28) S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto and A. Lanzara: Nature Materials 6, 770 (2007).
- 29) G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger, T. Li, P. N. First and J. A. Stroscio: Science 317, 219 (2007).
- 30) H. Hibino, H. Kagashima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi and H. Yamaguchi: private communication (2007).
- 31) S. Latil and L. Henrard: Phys. Rev. Lett. 97, 036803 (2006).
- 32) C. Heske, R. Treusch, F. J. Himpsel, S. Kakar, L. J. Terminello, H. J. Weyer and E. L. Shirley: Phys. Rev. B 59, 4680 (1999).
- 33) 光電子放出の過程で複製バンドが形成される。グラフィンの複製バンドの詳細についてはref. 34を参照のこと。また、高温超伝導酸化物 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (ref. 35)や Sr_2RuO_4 (ref. 36)でも同様の複製バンドが報告されている。
- 34) A. Bostwick, T. Ohta, J. L. McChesney, K. V. Emtsev, Th. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg: New J. Phys. 9, 385 (2007).
- 35) H. Ding, A. F. Bellman, J. C. Campuzano, M. Randeria, M. R. Norman, T. Yokoya, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Mochiku, K. Kadowaki, G. Jennings and G. P. Brivio: Phys. Rev. Lett. 76, 1533 (1996).
- 36) A. Damascelli, D. H. Lu, K. M. Shen, N. P. Armitage, F. Ronning, D. L. Feng, C. Kim, Z.-X. Shen, T. Kimura, Y. Tokura, Z. Q. Mao and Y. Maeno: Phys. Rev. Lett. 85, 5194 (2000).
- 37) F. Matsui, Y. Hori, H. Miyata, N. Suganuma, H. Daimon, H. Totsuka, K. Ogawa, T. Furukubo and H. Namba: Appl. Phys. Lett. 81, 2556 (2002).
- 38) K. Sugawara, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi and H. Suezatsu: Phys. Rev. B 73, 045124 (2006).
- 39) S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, J. Graf, A. V. Fedorov, C. D. Spataru, R. D. Diehl, Y. Kopelevich, D.-H. Lee, S. G. Louie and A. Lanzara: Nat. Phys. 2, 595 (2006).
- 40) E. L. Shirley, L. J. Terminello, A. Santoni and F. J. Himpsel: Phys. Rev. B 51, 13614 (1995).
- 41) F. Feuerbacher and B. Fitton: Phys. Rev. Lett. 26, 840 (1971).
- 42) J. C. Charlier, X. Gonze and J. P. Michenaud: Phys. Rev. B 43, 4579 (1991).
- 43) E. McCann: Phys. Rev. 74, 161403 (2006).
- 44) F. Guinea, A. H. Castro Neto and N. M. R. Peres: Phys. Rev. B 73, 245426 (2006).
- 45) E. McCann and V. I. Fal'ko: Phys. Rev. Lett. 96, 086805 (2006).
- 46) G. Moos, C. Gahl, R. Fasel, M. Wolf and T. Hertel: Phys. Rev. Lett. 87, 267402 (2001).
- 47) E. D. Hansen, T. Miller and T. C. Chiang: J. Phys. Condens. Matter 9, L435 (1997).
- 48) A. Mugarza, J. E. Ortega, A. Mascaraque, E. G. Michel, K. N. Altmann and F. J. Himpsel: Phys. Rev. B 62, 12 672 (2000).
- 49) S. G. Louie, P. Thiry, R. Pinchaux, Y. Petroff and D. Chandesris: J. Lecante, Phys. Rev. Lett. 44, 549 (1980).
- 50) P. Hofmann, Ch. Sondergaard, S. Agergaard, S. V. Hoffmann, J. E. Gayone, G. Zampieri, S. Lizzit and A. Baraldi: Phys. Rev. B 66, 245422 (2002).
- 51) J. Lobo and A. Mascaraque: J. Phys. Condens. Matter 18, L395 (2006).
- 52) X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie and M. L. Cohen: Phys. Rev.

- B 51, 6868 (1995).
- 53) E. McCann: Phys. Rev. B 74, 161403R (2006).
- 54) H. Min, B. Sahu, S. K. Banerjee and A. H. MacDonald: Phys. Rev. B 75, 155115 (2007).
- 55) M. Aoki and H. Amawashi: Solid State Communications 142, 123 (2007).
- 56) 2層グラフィンサンプル中に少量存在する炭素境界層と1層・3層グラフィン等からくる弱い光電子強度 (Fig. 3(2) A) をデータ処理²⁰⁾によって完全に取り除くことは困難である。より良質のサンプルで測定された Fig. 2(b)と(f)では2層以外のグラフィンの光電子強度がより小さくなっていることが分かる
- 57) Z. Chen, Y.-M. Lin and M. J. Rooks: Ph. Avouris, arXiv: cond-mat/0701599v1 (2007).
- 58) M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang and P. Kim: Phys. Rev. Lett. 98, 206805 (2007).
- 59) Y.-W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie: Nature, 444, 347 (2006).
- 60) M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov and A. K. Geim: Nature Phys. 2, 620 (2006).
- 61) V. V. Cheianov, V. Fal'ko and B. L. Altshuler: Science 315, 1252 (2007).
- 62) A. Rycerz, J. Tworzydło and C. W. J. Beenakker: Nature Physics 3, 172 (2007).
- 63) N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt and D. MacNair: Phys. Rev. Lett. 14, 225 (1965).
- 64) T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith and N. T. Skipper: Nat. Phys. 1, 39 (2005).

● 著者紹介 ●

太田泰輔

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory
ポストドクトラル研究員
E-mail: tohta@lbl.gov (2008年より tohta@sandia.gov)
専門: 光電子分光, 表面物理

Aaron Bostwick

Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory
ポストドクトラル研究員
E-mail: ABostwick@lbl.gov
専門: 光電子分光, 表面物理

Jessica L. McChesney

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory
ポストドクトラル研究員
E-mail: JLMcChesney@lbl.gov
専門: 光電子分光, 表面物理

Konstantin V. Emtsev

Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Technische Physik
博士後期課程

Thomas Seyller

Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Technische Physik, Senior assistant
E-mail: Thomas.Seyller@physik.uni-erlangen.de
専門: 光電子分光, 表面物理, 半導体物性

Karsten Horn

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Staff scientist
E-mail: horn@fhi-berlin.mpg.de
専門: 光電子分光, 表面物理, 半導体物性

Eli Rotenberg

Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Senior Staff Scientist
E-mail: horn@fhi-berlin.mpg.de
専門: 光電子分光, 表面物理, 固体物性

On the electronic structure of single and multilayer graphene films

Taisuke OHTA^{1,2}, Aaron BOSTWICK¹, Jessica L. MCCHESENEY^{1,2},
Konstantin V. EMTSEV³, Thomas SEYLLER³, Karsten HORN²,
Eli ROTENBERG¹

¹Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory
One Cyclotron Road, MS7, Berkeley, California 94720 USA

²Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

³Lehrstuhl für Technische Physik, Universität Erlangen-Nürnberg
Erwin-Rommel-Straße 1, 91058 Erlangen, Germany

Abstract Graphene is currently a subject of intensive investigations spurred by the discovery of the exotic transport properties and its potential in electronics applications. Here we report the electronic structures of single and multilayer graphene. Using angle-resolved photoemission spectroscopy, we examine the bandstructure of this unique two-dimensional system and its development from single layer to multilayers. With increasing thickness, we find the transition from two-dimensional electronic states to bulk character. By exploiting the sensitivity of graphene's electronic states to the Coulomb potential, we demonstrate that we can not only derive the layer-dependent potential profile, but also control the gap between π and π^* bands by selectively adjusting the carrier concentration in each layer particularly for bilayer graphene. This is brought about by the interplay between the strong interlayer hopping and the weak interlayer screening.
