

## Cs 原子が層間挿入された Ir(111) 表面上のグラフェンの 電子励起状態ダイナミクス

(京大院理<sup>1</sup>、Institut za fiziku<sup>2</sup>、Ruđer Bošković Institute<sup>3</sup>) ○田中 駿介<sup>1</sup>、高橋 翔太<sup>1</sup>、  
渡邊 一也<sup>1</sup>、Marin Petrovic<sup>2</sup>、Marko Kralj<sup>2</sup>、Predrag Lazic<sup>3</sup>、杉本 敏樹<sup>1</sup>、松本 吉泰<sup>1</sup>

### Electronic excited state dynamics of graphene/Cs/Ir(111)

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>、Institut za fiziku<sup>2</sup>、Ruđer Bošković Institute<sup>3</sup>) ○S. Tanaka<sup>1</sup>、S. Takahashi<sup>1</sup>、  
K. Watanabe<sup>1</sup>、M. Petrovic<sup>2</sup>、M. Kralj<sup>2</sup>、P. Lazic<sup>3</sup>、T. Sugimoto<sup>1</sup>、Y. Matsumoto<sup>1</sup>

#### 【序】

遷移金属表面上のグラフェン(Gr)は、Gr/金属界面のモデル系として特にその電子状態の研究が活発に行われている。その中でも Ir(111)表面上では、欠陥の少ない大面積の Gr が形成され、その電子構造が free standing の状態に近いという特徴を有することから注目されている[1]。さらに、アルカリ原子の曝露により Gr 層と Ir 基板の間へアルカリ原子の侵入が起こり、アルカリ原子からの Gr への電子供与によって電子構造の変調が起こることが知られている[1]。また近年、Gr の光学応答、特にプラズモンポラリトンに関する研究が活発に報告されているが[2]、Gr へのキャリアドープはプラズモン振動数の変調という観点からも重要であり、アルカリ原子が挿入した Ir(111)表面上の Gr の光学応答に興味を持たれる[3]。

しかし、これまでこの系の電子励起状態ダイナミクスに関する研究はなく、アルカリ原子の侵入による Gr の電子構造の変調が Gr と基板間の電荷移動や電子エネルギー緩和過程等のダイナミクスに与える影響は興味を持たれる。本研究では Cs 原子が層間挿入された Gr/Ir(111)界面(図 1)の定常および時間分解反射スペクトル測定により Cs 原子の振動ダイナミクスと界面電荷移動ダイナミクスの相間を調べた。

#### 【実験】

実験は超高真空中( $< 4 \times 10^{-8}$  Pa)で行い、Gr の作製は既報の Ir(111)単結晶表面にエチレンを用いた化学気相成長法を用いた[1]。Gr 層の形成は低速電子線回折(LEED)のモアレパターンにより確認した[1]。この表面に 110 K で Cs 原子を曝露した。図 1 に光学測定系の模式図を示す。ハロゲンランプを用いた定常光反射スペクトル (510 ~ 650 nm)測定を Cs 曝露と同時に、Cs 原子が Ir 基板と Gr の間に侵入することに伴う反射スペクトル変化を観測

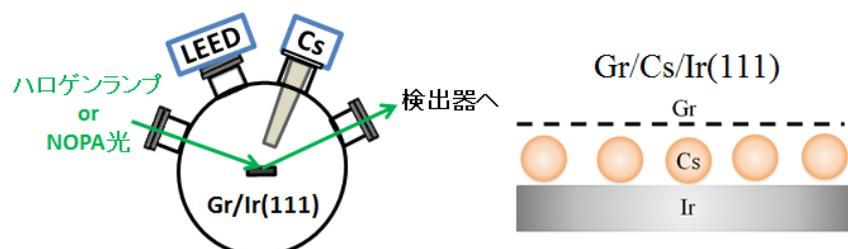


図 1 光学測定系と Gr/Cs/Ir(111)の模式図

した。また、時間分解反射率変化は自作の非同軸光パラメトリック増幅器の出力パルス(540 ~ 620 nm, 40 fs, 1kHz)を用いて測定した。

### 【結果と考察】

図2にCs曝露時間に対するp偏光定常反射率スペクトルの変化を示す。各スペクトルは、曝露開始前のスペクトルで規格化しており、図の変化はCsのIr基板とGr層の間への侵入による反射率の減少が起きていることを意味する。520 ~ 640 nmの領域にCs曝露時間の増加につれてピーク波長がブルーシフトしながら線幅が狭くなる吸収帯が観測された。Cs曝露時間12秒(約1ML)では580 nm付近にピークを持つ鋭いスペクトル形状となる。LEEDの観測結果から、図2の吸収帯の出現とCsの層間挿入に起因する表面超構造の出現が対応しており、この吸収帯はCsの層間挿入により現れると考えられる。Cs原子とGr単一層により10%近い吸収が引き起こされており、このような特異な応答を与える要因として今のところGrのプラズモンポラリトンが関与している可能性を考えている[2]。すなわちCsの挿入によりGrへの電子注入が起きることでDirac点がフェルミ準位より約1.2 eV下に下がり[1]、なおかつIr基板との格子定数の不整合性から生じるGrのモアレ構造[1]が2次元回折格子の役割を果たすことで波数整合[4]を実現していると考えている。

次に、このピークに共鳴したパルス光を用いて行った時間分解反射率変化の測定結果を図3に示す。反射率変化には3.6, 2.4, 1.1 THzの周波数をもつ振動成分が重畳しており、理論計算との比較からこれらはGrとCsの表面法線方向の振動に対応するコヒーレントフォノンの信号に帰属される。またプローブ波長560 nmと600 nmで振動の位相が反転していることからGrプラズモン吸収帯が、Csの核変位によりピークシフトしている様子を捉えたと考えられる。これは、Csの振動によりGrへの電子供与が変調を受け、プラズモン共鳴周波数が変調される様子を観測していることに対応すると考えている。

### 【参考文献】

- [1] M. Petrovic, *et al.*, *Nature Communications*, **4**, 2772, (2013)
- [2] F. J. G. D. Abajo, *ACS Photonics*, **1**, 135, (2014)
- [3] H. Liu, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3335, (2011)
- [4] W. Gao, *et al.*, *ACS Nano*, **6**, 7806, (2012)

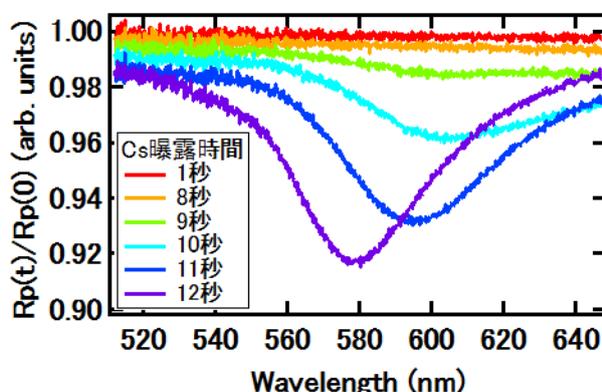


図2 Cs曝露時間に対する  
p偏光反射率スペクトルの変化

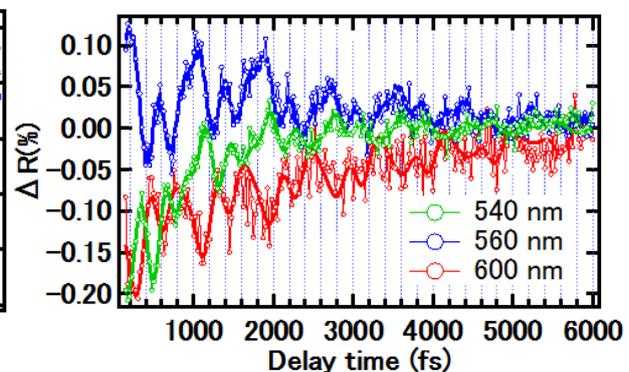


図3 時間分解反射率変化。  
プローブ波長は以下の通り。  
(赤:600 nm 青:560 nm 緑:540 nm)