

## 2P060

### アルカリ原子インターカレーションによるグラフェンプラズモン励起機構

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

### Mechanism of plasmon excitation in alkali-intercalated graphene

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

#### 【序】

近年、グラフェン(Gr)の高い光吸収効率等の光学特性が注目を集めており、Grを太陽電池の電極等の可視光を利用したデバイスの材料として用いる研究も盛んに行われている。特に、Gr中の電子の集団運動励起に対応するGrプラズモン励起は電磁波をGrに閉じ込めることができ、周辺の原子・分子の光学応答の増大につながることを期待されている。しかし、これまで光照射によるGrプラズモンの観測は遠赤外~中赤外の比較的エネルギーの低い領域に限られていた。可視光領域でGrプラズモン励起を行うためには、Grに1.0 eV以上の電子供与をする必要がある。しかし、このような強い電子供与は一般に用いられる電界効果を利用した方法では難しく、Grプラズモンの可視光領域での励起は未だに観測されていない。

このような問題を解決する方法としてアルカリ原子曝露が挙げられる。Cs原子やLi原子を遷移金属上のGrに曝露すると、それらの原子はGrと金属の間に侵入し、これに伴いアルカリ原子からグラフェンに電子移動がおこり、1.0 eV以上の電子供与を引き起こすことが知られている[1]。そこで、アルカリ原子曝露により強く電子供与されたGrにおいてGrプラズモン励起が観測されるのか興味を持った。試料として遷移金属上のGrのモデル系として盛んに研究が行われているIr(111)上のGrを選び、Cs原子をIr(111)上のGrに曝露することで可視光領域に共鳴吸収帯が現れることを観測し、これまで報告してきた[1]。今回は、その光学応答の起源を明らかにするため新たにLi原子を曝露し、さらに入射角度依存性について測定を行った。

#### 【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[2]。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。この表面に室温でCs原子とLi原子をそれぞれ曝露した。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(1.8 ~ 2.6 eV)測定をアルカリ原子曝露と同時に行い、アルカリ原子が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した。

#### 【結果と考察】

定常状態反射率変化の測定結果からCs原子とLi原子それぞれの曝露に伴い1.8 ~ 2.3 eV

領域に吸収帯が観測され、その吸収帯は両アルカリ原子の曝露時間の増加につれて高エネルギー側にシフトしながら線幅が狭くなることが分かった。Cs 原子曝露の場合において、その吸収強度は非常に強く、約 20 %近い吸収が観測された。アルカリ原子に依らず、ほとんど同じエネルギー領域に吸収帯が観測されたことから、このような特異な応答を与える要因は Gr の光学応答であると考えている。特に、その吸収強度の強さと約 0.1 eV の狭い線幅という特徴から Gr プラズモンポラリトンであると考えている[3]。

Gr プラズモンが励起されるためにはアルカリ原子による電子供与に加えて、光とプラズモンの運動量不整合が補償される必要がある。Ir(111)上の Gr については Ir と Gr の格子不整合に起因する周期的な構造変調(モアレ構造)が存在することが分かっており[2]、このモアレ構造が二次元回折格子として働くことで運動量整合を満たしているという可能性を考えた。そこで、周期的に光学伝導度に変調された Gr が存在する界面での電磁波の境界条件を解くことで[4]、Gr プラズモンの共鳴条件とスペクトル形状のシミュレーションを行い、共鳴吸収帯の形状を再現することができた。

さらに、Cs 原子曝露に伴う反射率変化スペクトルの入射角度依存性を測定したところ、入射角度を大きくするほどその吸収帯の強度が大きくなることが分かった。通常の Gr プラズモン励起は Gr シートに平行な電場が電荷の粗密波を誘起するのに対して、アルカリ原子がインタカレートされた Gr では Gr シートに垂直な電場が Gr 面内に電荷の粗密波を誘起していることを示唆している。このことから次のような励起機構を考えた。モアレ構造が存在することで電場の基板垂直成分によって Gr 中に誘起される電荷はモアレ構造の周期性を持った電荷の粗密波とみなすことができ、この粗密波が Gr プラズモンの固有振動と共鳴するとその光学応答が増大するというものである。

これらの結果に加えて、超短パルス光を用いた時間分解反射率測定も行い、この吸収帯の時間領域での光学応答とそれに続く表面フォノンによる共鳴吸収帯の変調を観測した。当日はその結果も加えて我々が発見したアルカリ原子がインタカレートされた Ir(111)上の Gr の特異的な光学応答について議論する。

## 【参考文献】

- [1] 田中駿介ら, 第 9 回分子科学討論会 1C02
- [2] M. Petrovic, *et al.*, *Nature Communications*, **4**, 2772, (2013).
- [3] F. J. G. D. Abajo, *et al.*, *ACS Photonics*, **1**, 135, (2014).
- [4] Bludov, *et al.*, *Int. J. Mod. Phys. B*, **27**, 1341001 (2013).

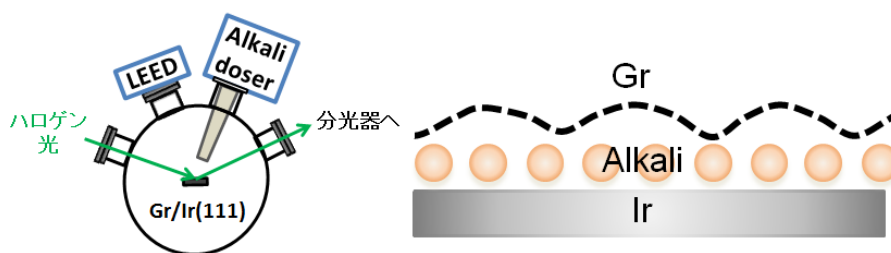


図 1 光学測定系と実験試料の模式図