光第二高調波スペクトルの偏光依存性による
Au(100)再構成表面の電子状態の解析*岩井 哲也*¹・水谷 五郎*¹

(受理2003年11月12日, 掲載決定2004年2月14日)

Analysis of the Electronic States on the Au(100) Reconstructed Surface
by Optical Second Harmonic Spectroscopy

Tetsuya IWAI and Goro MIZUTANI

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology
Tatsunokuchi, Ishikawa 923-1292, Japan

(Received November 12, 2003, Accepted February 14, 2004)

We have performed SH spectroscopy on a reconstructed Au(100) 5×20 surface. We have found a broad SH intensity continuum for the SH photon energy from $2\hbar\omega = 2.2$ to 4.2 eV. The SH intensity in the Sin/Pout (s -polarized input and p -polarized output) polarization configuration is higher than that in Pin/Pout polarization configuration between the photon energies $2\hbar\omega = 3.7$ and 4.2 eV. However this inequality was reversed when the surface was exposed to air. Thus, the SH response in this photon energy region is attributed to surface electronic states. The observed broadness of the structures in the SH intensity spectra may be attributed to the dispersion of the surface electronic states caused by the increased interactions among the localized d -electrons on the Au reconstructed surface.

1. はじめに

これまで、金属表面における光第二高調波 (SH) 光発生 の微視的な機構は、主にジェリウムモデルを用いて議論されてきた¹⁻³⁾。Na のような単純金属についてはこのモデルを用いて妥当な結論が得られるが¹⁾、最近遷移金属に関してはこのモデルでは説明のつかない実験結果が報告されている。ジェリウムモデルではイオン核の格子の存在を考慮しないから、発生する SH 光は格子の面方位や方位角に依存しないはずである。しかし Al 単結晶表面、Au 薄膜から発生する SH 光を観測した Murphy 等³⁾、北原等⁴⁾は、それぞれ方位角、面方位に依存した SH 応答を観測した。また、Liebsch 等によればジェリウムモデルでは広いエネルギー範囲で SH 光が発生

するはずである。しかし、Ag(100), glass/Au 界面の SH 分光を行った Urbach 等⁵⁾、田中等⁶⁾は、急峻な表面共鳴ピークを観測した。これらの結果は、SH 光の発生にジェリウムモデルでは考慮しない格子局在性の d 電子が関与していることを示唆している。

一方で、一部の遷移金属は表面エネルギーを下げるために表面再構成をすることが知られている。その機構の詳細は明らかにされていないが、遷移金属中の d 電子の関与が示唆されている⁷⁾。この例から考えれば、再構成は d 電子のスペクトルに大きな影響を及ぼすはずであり、また上記のように SHG は d 電子の電子状態の情報を含むと考えられるから、再構成に関与する d 電子の電子状態は SH スペクトルに反映されるはずである。

本研究においては、再構成に伴う電子準位のエネルギー分布の変化を観察するために、Au(100) 5×20 構造の SH 分光を行う。我々はすでに Au 薄膜の SH 分光を行っており[5], Au の表面電子準位に関する知見の蓄積

* 平成15年11月13日 第44回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科 (〒923-1292 石川県能美郡辰口町旭台 1-1)

がある。また、Au(100)5×20構造は(111)面に似た格子配列を持ち⁷⁾、(100)面と(111)面が混在した格子配列がどのような電子状態を形成するかは非常に興味深い。これらの理由から、試料としてAu(100)を選定した。なお、再構成しないAg⁸⁾、Cu⁸⁾単結晶表面についてのSH分光の例はあるが、再構成する金属単結晶の表面についての例はまだない。

2. 実験

Au(100)5×20表面は、機械研磨されたAu(100) (Surface Preparation Laboratory 社製、99.999%) を超高真空中 (base pressure 2.1×10^{-8} Pa) においてAr⁺スパッタ (0.5 keV, 30 min) およびアニール (650°C, flash heating) を繰り返して用意した。このセットの5回の繰り返して、Au(100)5×20規定表面を得た。表面の元素組成の確認にはオージェ電子分光装置 (AES) を、表面原子配列の確認には反射高速電子線回折装置 (RHEED) を用いた。Fig. 1 にAu(100)の[1 $\bar{1}$ 0]方向に電子線を入射させたときの5×20再構成構造のRHEED像を示す。

SH分光は超高真空中で、室温で行った。励起光の光源には、QスイッチNd³⁺:YAGレーザー (Spectra Physics 社製 GCR-250) の三倍波励起の光パラメトリック発振器 (OPO) (Spectra Physics 社製 MOPO-730) を用いた。スペクトルのバンド幅は~20 meV、パルス時間幅は~3 ns、繰り返し周波数は10 Hzである。*p*偏光および*s*偏光の励起光を試料法線から45度の入射角度

Fig. 1 RHEED diagram of the Au(100)5×20 surface. The plane of incidence of the electron beam is parallel to the [1 $\bar{1}$ 0] direction.

で照射し、*p*偏光のSH光を検出した。励起光波数の界面と平行な成分 ($k_{\parallel}$) は、Au(100)面の[1 $\bar{1}$ 0]方向に平行である。

レーザー光強度の時間揺らぎの補正にはGaAs(100)面からの反射SH光強度を、システム感度の波長依存性の補正には α -SiO₂(0001)面からの反射SH光強度を用いた。

3. 結果と考察

Au(100)5×20構造のSHスペクトルをFig. 2に示す。*p*偏光入射、*p*偏光出射の偏光配置 (Pin/Pout) では、2 $\hbar\omega$ =2.2 eV から4.3 eV にわたる幅広いSHスペクトル構造の中に3つのピーク (2 $\hbar\omega$ =2.4 eV, 2.7 eV, 3.2 eV) を、Sin/Poutの偏光配置では2 $\hbar\omega$ =3.0 eV よりも高エネルギー側に幅広いSH光の増大を観測した。また、Au薄膜のSH分光を行った北原等の結果⁴⁾と比べると、ピークのエネルギー幅は広い。それぞれのピークの起源、およびピークのエネルギー幅が広い理由を以下に議論する。

Fig. 2において、Sin/Poutの偏光配置では2 $\hbar\omega$ =3 eV よりも高エネルギー側にSH光強度の増大が見られるが、Pin/Poutの偏光配置ではSH光強度は減少している。このことから、Sin/PoutとPin/Poutの偏光配置では励起される電子準位が異なるということがいえる。ここで、このSH光強度の増大が表面電子状態に関係しているのかどうかを調べるために、Sin/PoutとPin/Poutの偏光配置でのSH光強度比を真空中と大気中で測定した (Fig. 3)。Fig. 3の縦軸は、Sin/PoutでのSH光強度をPin/PoutのSH光強度で割った値である。これによれば、真空中においては2 $\hbar\omega$ =3.75 eV よりも高エネルギー

Fig. 2 SH intensity as a function of the SH photon energy from the Au(100)5×20 structure.

Fig. 3 Ratio of the SH intensity (I_{sp}/I_{pp}) as a function of the SH photon energy measured in vacuum and in air.

ギー側の領域で Sin/Pout の SH 光強度の方が強いのに対して、大気中においてはこの関係が逆転している。このことは、SHG により観測された表面電子状態が大気暴露により消失したことを意味する。Eibler 等による $\text{Au}(100)$ のバンド図⁹⁾によれば、表面ブリルアルゾーンの $\bar{X}$ 点において、フェルミレベルの下 2.2 eV にバルク占有 d 状態があり、フェルミレベルの上 2.2 eV に表面非占有 s 状態がある。これらの状態の組み合わせは $2\hbar\omega = 4.4$ eV 付近に JDOS の最大点を与えると考えられるから、 $2\hbar\omega = 3$ eV より高エネルギー側に観測された SH 光強度の増大は $\text{Au}(100)$ の $\bar{X}$ 付近のバルク占有 d 状態から表面非占有 s 状態への 2 光子共鳴である可能性がある。ただし、彼等の計算は 1×1 構造についてのものであり、本研究における 5×20 構造の測定結果と比較することの妥当性は、現段階では判断できない。なお、自由電子が金属表面鏡映ポテンシャルに捕らえられた状態である鏡像準位の共鳴は Pin/Pout の偏光配置で観測されると報告されているから¹⁰⁾、この SH 光強度の増大は鏡像準位との共鳴増強ではないと考えられる。

また、本研究で観測した SH 光強度の増大のエネルギー幅は、北原等が NaCl 劈開面上の Au 薄膜で⁴⁾、石田等が $\text{Cu}(111)$ で¹¹⁾ 観測した SH スペクトルのエネルギー幅 0.2 eV よりもずっと広い。この理由について、

我々は再構成により生じた表面バンドの分散に原因があると考え¹²⁾。先に述べたように、 $2\hbar\omega = 3.0$ eV よりも高エネルギー側に現れる SH 光強度の増大は、バルク d 状態からの電子準位間遷移と SH 光との共鳴増強であると推測した。再構成により表面 Au 原子間の距離は 1×1 構造のそれに比べて縮まるため、格子局在性の d 電子同士の相互作用は増大する。これにより、表面 d バンドの軌道に分散が生じ、Fig. 2 に見られるような広いエネルギー幅を持つ SH 光の増大が生じたと考える。

次に、 Pin/Pout の偏光配置で観測した SH 光強度のピークの起源について議論する。観測したエネルギー幅約 2 eV の幅広い SH スペクトル構造の起源は明らかではないが、この構造の中に見える 3 つのピークの起源については次のように考える。

まず $2\hbar\omega = 2.4$ eV 付近のピークの起源については、表面プラズモン励起と SH 光との共鳴増強⁴⁾、あるいは 2.4 eV 付近での誘電率の虚部の急激な変化¹³⁾ がもたらす SH 光への影響の 2 つの可能性がある。 $2\hbar\omega = 2.7$ eV 付近のピークの起源については、 $\text{Au}(100) 5 \times 20$ 再構成面の六方構造が作る電子状態と SH 光の共鳴増強であると推測する。北原等も (111) 面が支配的な Au 薄膜において $2\hbar\omega = 2.7$ eV 付近に SH 光の共鳴増強を観測している^{4,14)}。 $2\hbar\omega = 3.2$ eV 付近のピークの起源は、 $\text{Au}(100)$ 再構成表面に残る 1×1 構造¹⁵⁾ が作る電子状態と SH 光の共鳴増強であると推測する。北原等も (100) 面が支配的な Au 薄膜において $2\hbar\omega = 3.2$ eV 付近に SH 光の共鳴増強を観測している^{4,14)}。

4. 結 論

$\text{Au}(100) 5 \times 20$ 構造の SH 分光を行った。 Sin/Pout の偏光配置では $2\hbar\omega = 3.0$ eV よりも高エネルギー側に SH 光強度の増大を観測した。この SH 光強度の増大は試料の大気暴露により消失したことから、表面状態の励起に関係があるものと考えられる。また、この SH 光強度の増大のエネルギー幅は 1 eV 以上であり、再構成しない金属の結果と比較して非常に幅広い。この原因は、 $\text{Au}(100)$ 表面の再構成により生じた表面バンドの分散にあると考えられる。

〔文 献〕

- 1) J. Rudnick and E. A. Stern: Phys. Rev., B4 (1971) 4274.
- 2) A. Liebsch and W. L. Schaich: Phys. Rev., B40 (1989) 5401.
- 3) R. Murphy, M. Yeganeh, K. J. Song and E. W. Plummer: Phys. Rev. Lett., 63 (1989) 318.
- 4) T. Kitahara, H. Tanaka, Y. Nishioka, and G.

- Mizutani: Phys. Rev., **B64** (2001) 193412.
- 5) L. E. Urbach, K. L. Percival, J. M. Hicks, E. W. Plummer and H. -L. Dai: Phys. Rev., **B45** (1992) 3769.
 - 6) H. Tanaka, H. Wakimoto, T. Miyazaki, G. Mizutani and S. Ushioda: Surf. Sci., **427-428** (1999) 147.
 - 7) N. Takeuchi, C. T. Chan and K. M. Ho: Phys. Rev., **B43** (1991) 14363.
 - 8) D. L. Abernathy, D. Gibbs, G. Grubel, K. G. Huang, S. G. J. Mochrie, A. R. Sandy and D. M. Zehner: Surf. Sci., **283** (1993) 260.
 - 9) R. Eibler, H. Erschbaumer, C. Temnitschka and R. Podloucky: Surf. Sci., **280** (1993) 398.
 - 10) G. Lüpke, D. J. Bottomley and H. M. van Driel: Phys. Rev., **B49** (1994) 17303.
 - 11) H. Ishida, R. Mizoguchi, K. Onda, C. Hirose, S. S. Kano and A. Wada: Surf. Sci., **526** (2003) 201.
 - 12) H. Sano, G. Mizutani, W. Wolf and R. Podloucky: Phys. Rev., **B66** (2002) 195338.
 - 13) Edited by E. D. Palik: *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, Boston, 1985) p. 286.
 - 14) N. Takeuchi, C. T. Chan and K. M. Ho: Phys. Rev., **B43** (1991) 13899.
 - 15) J. C. Campuzano, M. S. Foster, G. Jennings and R. F. Willis: Phys. Rev. Lett., **54** (1985) 2684.