

4 次のコヒーレントラマン分光法による 二酸化チタン (110) 表面フォノンのスペクトル

(神戸大・分子フォト¹, 神戸大院・理²) ○野本 知理^{1,2}, 大西 洋²

【序】

一般に界面の物理的・化学的性質はバルクの性質とは異なっている。4 次のコヒーレントラマン分光法 (FRS, ref.1-8) は偶数次の非線形光学過程を用いることで界面選択性が得られる新しい振動分光法である。同様に界面の振動スペクトルが得られる他の手法と比較して、FRS は低波数振動が測定可能であり、また赤外光を使用しないため水のような赤外光を吸収する媒質に埋もれた界面でも使用可能であるといった特徴がある。これまでに行われた TiO₂(110) 面の FRS 測定では、界面の振動スペクトルは報告されていたものの、1 種類の方位・偏光による測定のみだったためスペクトルの帰属は難しかった。今回、TiO₂(110) 面について FRS の偏光依存性・結晶方位依存性を測定し、観測された表面近傍のフォノンモードの帰属を行った。

【実験】

測定には非同軸光パラメトリック増幅器 (TOPAS White, 1kHz, ~ 25fs, ~ 620nm) の出力光を用い、試料へのポンプ光照射により誘導ラマンポンプされた界面の振動コヒーレンスをプローブ光照射で発生した第 2 高調波 (SH)、および反射光強度のビート信号として観測した(図 1)。それぞれの結果をフーリエ変換することで $\chi^{(4)}$, $\chi^{(3)}$ 由来の振動スペクトルを得た。試料は超高真空中で清浄化したルチル型 TiO₂(110)(1 × 1) 表面を、トリメチル酢酸 (TMA) 蒸気に曝露して (2 × 1) 被覆、保護した後、空気中に取り出して測定に使用した。偏光・方位角依存性測定のために s, p、2 種類のポンプ光偏光を用いて [001]、[1 $\bar{1}$ 0] の各結晶方位の測定を行い、4 種類のスペクトルを得た。いずれもプローブ光は p 偏光で入射した。

【結果と考察】

各々 2 種類のポンプ光偏光依存性、結晶方位角依存性測定を行った結果、4 種類の $\chi^{(4)}$, $\chi^{(3)}$ スペクトルを得た。得られたスペクトルは複素ローレンツ関数によりスペクトルシミュレーションと Fitting を行った(図 2)。この結果、 $\chi^{(4)}$ と $\chi^{(3)}$ では全く異なるスペクトルが

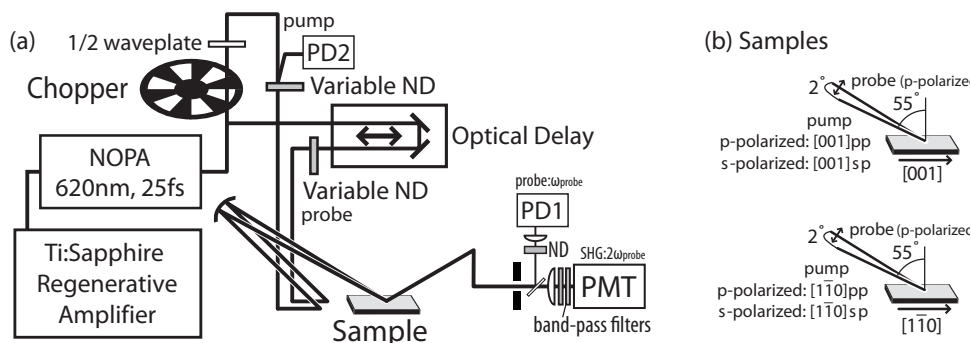


図 1 : (a) 4 次のコヒーレントラマン分光法による $\chi^{(4)}$ スペクトル、および同時に測定可能な $\chi^{(3)}$ スペクトル測定装置. (b) 試料への入射角と入射偏光、および結晶方位.

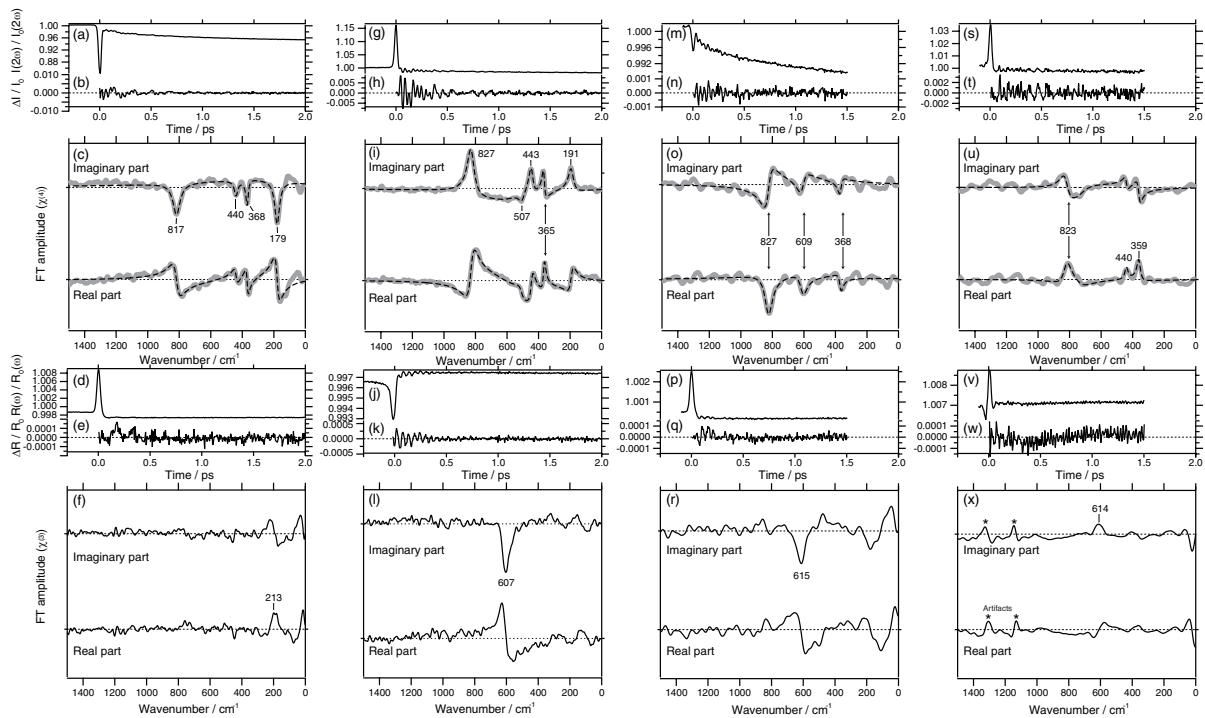


図2：(a)-(f)[001]pp, (g)-(l)[110]pp, (m)-(r)[001]sp, (s)-(x)[110]sp の各結晶方位、偏光について、上段より測定された第2高調波強度の時間依存性と、そのビート成分、および $\chi^{(4)}$ スペクトル、反射光強度の時間依存性とビート成分、および $\chi^{(3)}$ スペクトル。実線は測定結果、破線はスペクトルシミュレーション結果である。

表1：観測された $\chi^{(4)}$ スペクトルの振動数とその帰属

Crystal orientation, input polarization and observed frequency (cm^{-1})				Assignment and k-vector direction	Corresponding bulk mode and reported frequency ^[9] (cm^{-1})
[001]pp	[001]sp	[110]pp	[110]sp		
179	-	-	-	B_1 (TO), in (001)	A_{2u} (TO), 167
-	-	191	-	B_2 (TO), in ($\bar{1}\bar{1}0$)	E_u (TO), 183
368	368	365	359	A_1 (LO), [110]	E_u (LO), 373
440	-	443	440	A_1 (LO), [110]	E_u (LO), 458
-	-	507	-	B_2 (TO), in ($\bar{1}\bar{1}0$)	E_u (TO), 500
-	609	-	-	A_1 , in ($\bar{1}\bar{1}0$)	A_{1g} , 612
817	827	827	823	A_{1r} , in ($\bar{1}\bar{1}0$)	E_u (LO), 807 (or B_{2g} , 827)

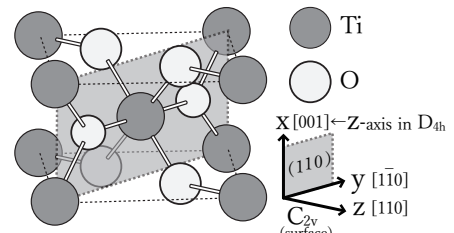


図3：ルチル型 TiO_2 の構造と (110) 面、および帰属における C_{2v} 対称性の軸方向。

得られただけでなく、 $\chi^{(4)}$ スペクトルの各バンドの波数はバルクの TiO_2 のスペクトルと比較して $3 \sim 20 \text{cm}^{-1}$ 異なることがわかった。また、得られたスペクトルには全偏光・結晶方位測定で観測できたバンドと1種類の偏光・結晶方位のみで観測されたバンドがあった。そこで、表面近傍のフォノンモードは近い振動数のバルクのフォノンモードに由来していると想定して結晶の対称性・ラマン散乱の選択則による帰属を行った。 TiO_2 のバルクのフォノンモードは D_{4h} の既約表現を用いて帰属されるが、 TiO_2 (110) 面では4回軸を失うため C_{2v} の既約表現を使用した(図3)。その結果、表1のようにバルクのフォノンモードに対応づけることに成功し、 $\chi^{(4)}$ スペクトルで観測された表面近傍の振動モードの振動形を明らかにすることができた。発表では $\chi^{(4)}$ スペクトルの位相、および励起のメカニズムについても議論したい。

【References】

[1] Chang, et al, Phys. Rev. Lett., 78 (1997) 4649. [5] Fujiyoshi et al, JPCB, 109 (2005) 8557.
 [2] Watanabe et al, CPL, 366 (2002) 606. [6] Yamaguchi and Tahara, JPCB, 109 (2005) 24211.
 [3] Fujiyoshi et al, JPCB, 108 (2004) 10636. [7] Nomoto and Onishi, PCCP, 9 (2007) 5515.
 [4] Bovensiepen et al, Phys. Rev. B, 69 (2004) 235417. [8] Nomoto and Onishi, CPL, 455 (2008) 343.
 [9] Lee, et al, Phys. Rev. B, 50, (1994) 13379.