

## 二酸化チタン表面の第2高調波発生における $\chi^{(2)}$ 位相方位依存性

(千葉大院工・共生応用化学<sup>1</sup>, 神戸大院理・化学<sup>3</sup>)

○野本 知理<sup>1</sup>, 大西 洋<sup>2</sup>

### 【序】

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。これまで我々は、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4次コヒーレントラマン分光法 (FRS) による界面の振動スペクトル測定を行ってきた (ref.1-5)。FRSではポンプ光で誘起した界面の振動を第2高調波 (SH) の強度変調として観測するが、このとき界面近傍からのSH光を局部発振器として信号光と混合することで光ヘテロダイン検出を行っている。それゆえ検出される信号の初期位相は振動モードの初期位相だけでなく界面近傍の第2高調波発生位相の影響も受ける。

これまでのFRS測定の結果から、 $\text{TiO}_2(110)$ の表面近傍の振動スペクトルを得た場合、 $\text{TiO}_2(110)$ の結晶方位により検出信号の初期位相が変化することが判明している。たとえば $[001]$ 方位と $[1\bar{1}0]$ 方位の測定では同一振動モードの位相が約 $\pi$ だけ異なり、信号の符号が反転した (ref. 5)。本研究では $\text{TiO}_2(110)$ の第2高調波発生における $\chi^{(2)}$ の位相の測定を行うことで、SH位相のFRS信号初期位相への影響を探ると共に、 $\chi^{(2)}$ 位相変化の要因の検討を行った。

### 【実験】

第2高調波発生位相測定を行う手法として、試料のSH光と参照試料からのSH光を干渉させ試料-参照試料間の距離に応じた強度変化を測定する手法がある (ref. 6)。本研究で行った測定における光学配置概略を図1に示す。光源には非同軸光パラメトリック増幅器 (TOPAS White, 1kHz,  $\sim 620\text{nm}$ ) 出力を用いた。光源からの光は1/2波長板により試料に対してp偏光となるよう制御した後、色ガラスフィルタにて光源・波長板由来のSH光を除いて使用した。参照光として $10\mu\text{m}$ 厚の両面研磨yカット水晶基板で発生するSH光を用い、試料に集光された基本波由来のSH光と水晶基板由来のSH参照光を干渉させた。ここで水晶基板と試料の間隔を変化 ( $60\text{-}120\text{mm}$ ) させることで、空気中の屈折率差により基本波

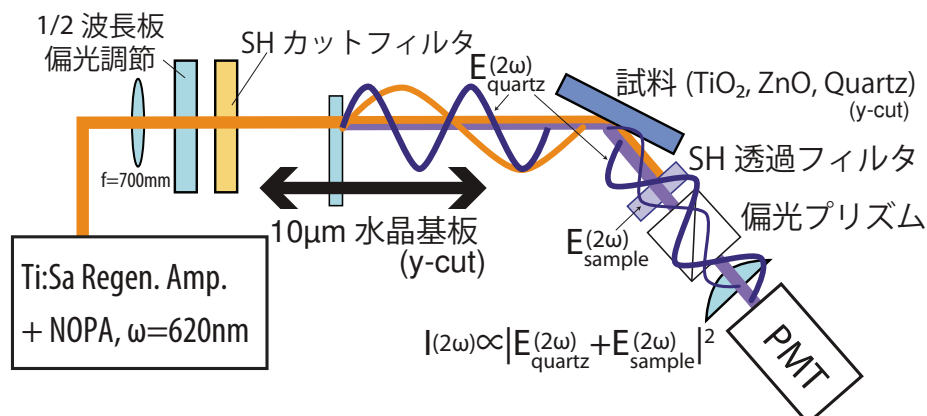


図1：本研究における第2高調波位相測定光学系概略図

と SH 参照光の試料表面への到達時間が変化し、試料からの SH 光と SH 参照光の干渉で生ずる検出光の強度変化を観測した。検出の際は、試料に対して p 偏光の SH 光を偏光プリズムで分離して観測を行った。

試料は超高真空下でスパッタ & アニールにより作成したルチル型  $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$  表面を、トリメチル酢酸 (TMA) 蒸気に曝露して  $(2 \times 1)$  被覆、保護した後、空気中に取り出した試料 (TMA/ $\text{TiO}_2$ , 不純物準位の生成により青色, 片面研磨)、これをさらに空気中で  $1000^\circ\text{C}$  加熱処理した試料 (乳白色)、さらに参照用として y カット水晶 (ウェッジ基板)、および酸化亜鉛単結晶の O 面、Zn 面を用いた。

### 【結果と考察】

測定の結果検出された SH 光強度と水晶板 - 試料間距離の関係を図 2 に示す。ZnO はバルク結晶が反転対称性を持たず、O 面と Zn 面の結晶構造が反転していることから O 面と Zn 面の干渉パターンも符号が反転していた。また、空気中の基本波・SH 光の屈折率から算出した干渉周期が干渉パターンの周期と概ね一致していることから試料の  $\chi^{(2)}$  位相由来の干渉パターンを測定できたといえる。

TMA/ $\text{TiO}_2$  の測定の結果、 $[001]$  方位と  $[1\bar{1}0]$  方位で符号が反転した干渉パターンが得られた。一方、空気中で加熱処理した  $\text{TiO}_2$  結晶の干渉パターンは結晶方位依存性がなかった。故に、TMA/ $\text{TiO}_2$  の FRS 信号の振動スペクトルの向きが  $[001]$  方位と  $[1\bar{1}0]$  方位で反転していた原因は  $\chi^{(2)}$  位相が  $[001]$  方位と  $[1\bar{1}0]$  方位で反転していたからである可能性が高い。また、空気中で加熱処理することで  $\text{TiO}_2$  の方位角依存性が消失したことから、 $[001]$  方位での符号反転は真空下のアニール処理に起因する不純物準位の影響である可能性が高い。これら  $\chi^{(2)}$  位相変化の要因についても議論を行いたい。

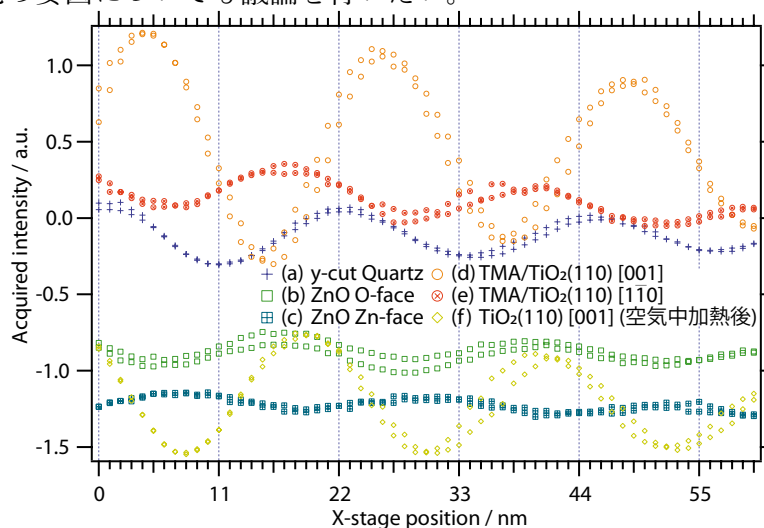


図 2 : 検出された SH 光強度の水晶板 - 試料間距離依存性測定結果。各 2 回の測定を行い、以下の試料を使用した。(a) y カット水晶 (b) 酸化亜鉛 O 面 (c) 酸化亜鉛 Zn 面 (d) TMA/ $\text{TiO}_2(110)[001]$  (e) TMA/ $\text{TiO}_2[1\bar{1}0]$  (f) 空気中で加熱後の TMA/ $\text{TiO}_2$  試料  $[001]$ 。

### 【References】

- [1] Fujiyoshi, *et al.*, JPCB, 108 (2004) 10636. [5] Nomoto, Sasahara and Onishi, JCP, 131 (2009) 084703  
 [2] Nomoto and Onishi, PCCP, 9 (2007) 5515. または第 2 回分子科学討論会予稿 2D11, 2008 年.  
 [3] Nomoto and Onishi, CPL, 455 (2008) 343. [6] Kemnitz, *et al.*, CPL, 131 (1986) 285.  
 [4] Nomoto and Onishi, Appl. Spectrosc., 63 (2009) 941.