

## 論文の内容の要旨

論文題目           Development of New Ultrafast Photothermal Methods based on Transient Reflecting Grating Method and their applications  
過渡反射格子法に基づく新しい超高速光熱変換測定法の開発とその応用

氏名               片山 建二

### 【背景】

光熱変換分光法とは、物質に光を照射して発生する熱波や音波を計測することで、その物質の熱・弾性・光学物性評価を行う計測法の総称である。この分光法は、1880年に Bell によって光音響現象が発見されたことに端を発する非常に古い分光法であるが、固体表面の計測法として用いられるようになったのは、1973年に Rosencwaig によって開発されて以降のことである。固体表面における光熱変換分光法は、通常分光法では測定困難な光散乱性の物質（生体試料・ゲル状物質・液晶など）から半導体デバイス材料まで多種多様な物質が測定できることから、急速に進展し確立してきた。ここ 10 年来、本分野で最も進展してきた分野が高速光熱変換分光法と呼ばれる分野であり、本論文はその範疇に入る。この新しい分野では、パルスレーザーを固体表面に照射後の熱や音のダイナミクスをナノ秒程度の時間分解能で計測する。このようなダイナミックな熱や音の情報は基礎物理的に有用な情報を与えるとともに、従来法で得られる情報よりマイクロな局所領域の熱・弾性物性を観測できるというメリットがある。さらに、近年では、時間分解能がフェムト秒領域まで向上することで熱・音の発生素過程である励起キャリアに関する情報が得られるようになってきた。そのようなキャリア挙動は、さまざまな界面化学反応の素過程と密接に関わっており、これらの情報は、界面物理化学過程を明らかにする上で有用である。しかし、このような固体表面での高速光熱変換分光法に類する手法は、ナノオーダーの微小な界面領域を計測するため、通常バルク計測に比べて数桁感度が劣り、また、時間分解能の向上により、さまざまな光熱変換過程が計測されるため、情報の選択性が問題となっている。本研究では、これらの課題を解決するため、高速光熱変換分光法の一つであり、感度が優れ、観測領域が界面 10nm 程度の過渡反射格子(TRG)法をさまざまな視点から改良した。それらの新たに

開発した手法をいくつかの応用例に適用することで本手法を固体表面・固液界面における新たな分光分析手法として提案するのを目的としている。

【測定法の原理】図1に示すように TRG 法では 2 本の励起光を固体表面に交差して同時に入射することで、焦点部分を干渉縞状に励起する。その焦点部分では、電子の励起、熱による温度変化などにより、干渉縞状に屈折率が変化する。その焦点部分にプローブ光を入射すると、それらの屈折率変化により回折光が発生する。その回折光の強度変化を時間分解計測することで、屈折率変化、すなわちさまざまな物理化学過程の変化を観測する。

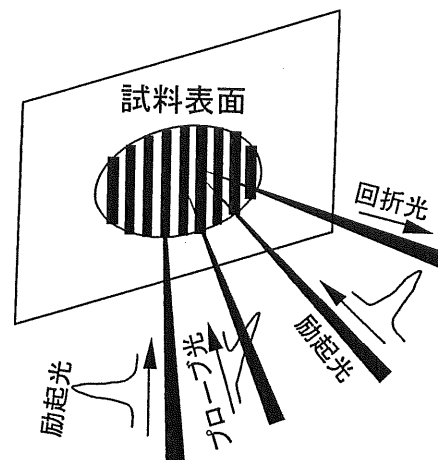


図1 TRG 法の原理

### 【結果と考察】

#### 1. サブナノ秒時間分解表面プラズモン(SP)共鳴 TRG 法の開発とその応用

SP とは固体表面に局在する電子の粗密波であるが、近年、光学的に励起された SP を界面のプローブとして化学・バイオセンサーが実用化されている。SP の特徴として①光を共鳴的に吸収する、②固体/液体界面における高感度なプローブとなる、という特徴をいかして TRG 法に適用することを着想した。すなわち、①の特徴を利用して、SP を光熱変換現象の元となる効率的な熱源として利用し、②の特徴を利用して、界面における電子励起・熱や音発生による界面での変化を高感度に検出することを考えた。実際に、①や②の着想通り、最大 2 桁の信号増幅に成功した。しかも、励起光とプローブ光の SP 共鳴条件をコントロールすることで、TRG 法で観測できる電子・熱・音のダイナミクスを選択的に観測できることが見出された。

この開発した手法を用いて以下の応用研究を行った。①界面の熱ダイナミクスを選択的に観測できることを利用して、数 nm 膜厚のアルカンチオール自己組織化膜による熱抵抗測定に成功した。②固液界面ナノ空間内の熱エネルギーの移動を分子レベルで解釈することを試みた。金-電解質水溶液間のエネルギー移動過程を調べ、ナノ空間内でのエネルギーの移動過程は固体のフォノン振動だけではなく、電子的な相互作用が関与していることを見出した。

#### 2. フェムト秒時間分解過渡反射(TR)・TRG 同時測定法の開発とその応用

TR 法は、固体表面の高速光熱変換分光法の 1 つであり、TRG 法と異なり、反射率変化により高速ダイナミクスをモニターする。TR 法と TRG 法を比べると、感度は TRG 法の方が優れている。含まれる物理的な情報としては、TRG 信号には、TR 信号に含まれる情報に励起キャリアの界面水平方向への拡散による効果が付加される。そのため、TR 信号と TRG 信号を比較することで、キャリアの表面領域での拡散速度に関する情報を抽出することができる。シリコンの場合、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度の高密度キャリアでは、キャリア密度に非線形に依存する拡散速度が見出された。このことは熱的に非平衡状態のキャリアが拡散に関与しているものと考えられる。

#### 3. TRG スペクトル法の開発とその応用

高速光熱変換分光法においてナノ秒程度の時間分解能の測定では、熱や音のダイナミクスを観測していたが、フェムト秒時間分解能の計測になると、観測される現象が熱や音の発生素過程となるキャリア（電子やホール）のダイナミクスとなり、時間軸方向の1軸情報しかもたない高速光熱変換信号では、どのような物理現象が関わっているのかを明らかにするのは困難な状況になってきた。そこで、キ

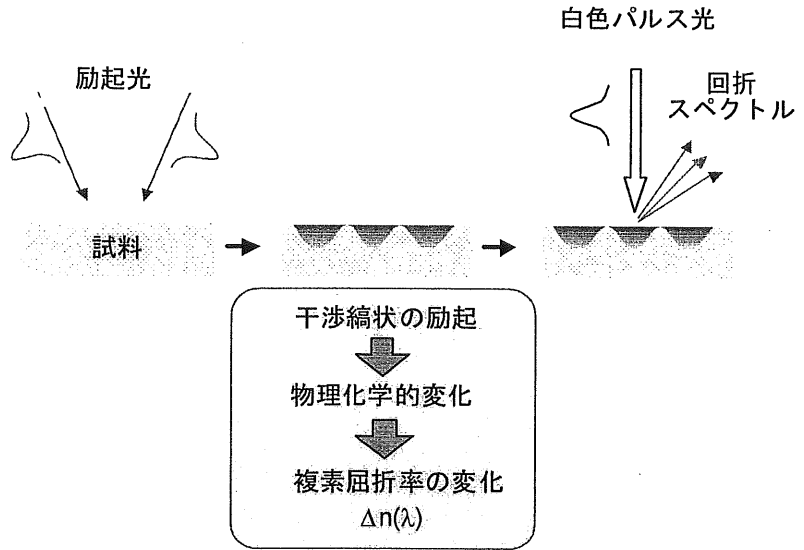


図2 TRG スペクトル法の原理図

ャリヤダイナミクスが、どのエネルギー準位・中間状態を経て緩和しているかを明らかにするために、TRG 法にスペクトル情報を付加することを着想した。具体的には図2に示すように、プローブ光に白色フェムト秒パルス光を用いることで、従来のように単一波長における屈折率変化を測定していたのを、様々な波長における屈折率変化を同時計測できるように改良した。この開発により、①キャリアの緩和過程を各エネルギー準位ごとに観測できるようになり、②キャリアの緩和過程とそれともなう熱の発生素過程を選択的に観測できるようになった。

本手法の応用例として、まず、従来の測定法で詳細は不明な熱平衡状態に達する以前の非平衡キャリアの緩和過程（熱化過程）を調べた。TRG スペクトル法による金表面での測定結果を図3に示す。図3に示す2つのピークは2つの異なる励起状態を意味している。2つのピークは異なる緩和過程を示している。この信号の解析から、熱化過程には励起状態に応じて異なる2段階の過程があることが見出された。

また、半導体表面における熱の発生素過程を調べた。この研究はキャリアの緩和過程と熱による温度変化を選択的に測定できるようになったことによって可能となった。シリコンでは、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度から熱の発生素過程は非線形なキャリア再結合が起因となっていることを見出した。そのため、ピコ秒時間領域では表面温度は励起光強度に対して非線形に増加することが見出された。この現象は近年、注目されているフェムト秒レーザー加工技術とも関連があることを示した。

分光的な応用例として表面増強ラマン散乱 (SERS)効果の発生素過程を調べた。SERS 効果とは、特定の金属表面に吸着した分子のラマン

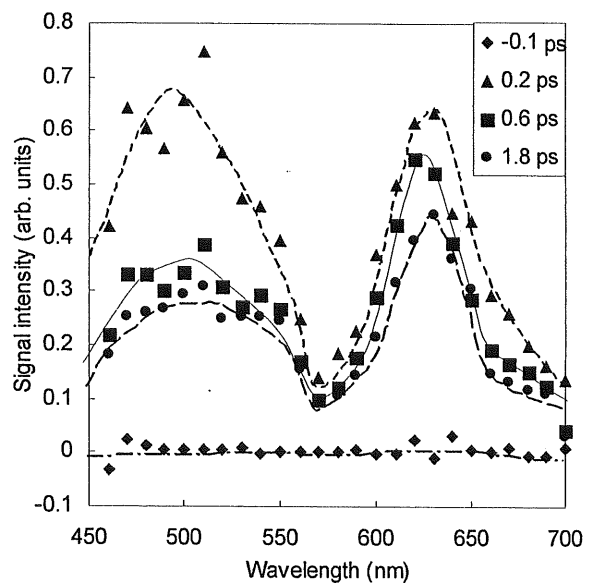


図3 金薄膜（膜厚 100 nm）の TRG スペクトル

散乱強度が  $10^4$  から  $10^6$  倍増強される現象であるが、その増強の起因は、明らかにされているとはいえない。そこで、SERS 効果がおこる場合とおこらない場合で金属と吸着分子の間の電子的な相互作用を調べた結果、SERS 効果に関与する電荷移動が 200fs 以内でおきていることを見出した。これは、SERS 効果の素過程を直接観測したはじめての例である。

実用的な応用例として、半導体表面における欠陥評価をおこなった。光励起キャリアは、欠陥や不純物によって形成されたエネルギー準位にトラップされやすい。そこで、キャリアの各エネルギー準位ごとの緩和過程を観測することで、様々なトラップ準位を形成する欠陥・不純物を検出できると考えた。イオン注入をほどこし、様々な時間アニールすることで欠陥状態を変化させたシリコン表面に適用して、欠陥準位を検出した。2種類の欠陥準位を検出することに成功し、また、各欠陥準位でのキャリア寿命の測定にも成功した。

#### 4. 高次回折光の時間分解ダイナミクス測定によるキャリア非線形効果の観測

TRG 法では、従来1次回折光により、固体表面における屈折率変化を観測してきた。それは、屈折率変化を観測する上で、何次の回折光を観測しても得られる物理情報は同じであり、回折効率の面から考えると1次回折光を観測するのが最も感度がよいと考えられたからである。しかし、2次回折光のダイナミクスを計測したところ1次とは全く異なる過渡応答を示すことを見出された。このことは、TRG で誘起する干渉縞が正確な正弦波形から崩れていることによることが示された。この原因は、キャリアの非線形効果によりキャリア密度に応じて緩和過程が異なることに起因する。したがって、高次回折光を観測することでキャリアの非線形相互作用による緩和過程を選択的に観測できることが分かった。

#### 【まとめと展望】

本研究では、近年急速に進歩してきた高速光熱変換分光法に属する新しい手法を提案した。従来の高速光熱変換分光法では、熱や音のダイナミクスから熱・弾性物性を測定することが多かったが、本研究では時間分解能をフェムト秒時間領域まで向上させることで、熱や音の素過程となるキャリアの過程を測定することが可能となってきた。キャリア→熱へのプロセスは、吸着分子との相互作用や欠陥へのトラップ過程など様々な界面化学反応と密接に関係がある。したがって、太陽電子・光触媒・光機能性表面などにおける光化学反応素過程を明らかにしたり、そのキャリアをプローブとして様々な表面分析も可能である。また、ナノテクの進展にともない重要視される高密度なキャリア状態での非線形なキャリア相互作用に関しても、その物性評価に本手法が適用可能であることも示された。したがって、本研究で示されたフェムト秒時間分解・高密度励起キャリア・スペクトル情報・高次回折光などの実験条件を組み合わせた TRG 法は固体表面における新時代の物性評価法として期待される。