

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 片山建二

本論文は、近年急速に進展してきた高速光熱変換分光法の分野に属するものである。本研究は、そのなかで固体表面測定法の一つである過渡反射格子(TRG)法に基づいて、いくつかの新しい手法を開発・提案し、様々な応用例を通してそれら新規な手法の有用性を示すものである。光熱変換分光法とは、物質に光を照射した後の熱波や音波を計測することで、熱・弾性・光学物性評価を行う計測法の総称である。1970年代以降、固体表面における光熱変換分光法は、通常の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されてきた。これらが発展する形で高速光熱変換分光法と呼ばれる分野が生まれた。この分光法では、パルスレーザーを固体表面に照射し、発生する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非線形波動などの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。

しかし、このような高速光熱変換分光法に類する手法は、観測領域がナノメートルオーダーであるために通常のバルク計測に比べて数桁感度が劣り、測定できる試料が限定されていた。また、観測される熱・音の現象を分離して観測することが難しかった。そこで、高速光熱変換分光法の一つであり、その中では感度に優れている TRG 法を選択し、本法に表面プラズモン(SP)共鳴現象を利用して高感度化・情報選択性の向上に取り組んだ。その結果、熱や音のダイナミクスの選択的測定及び、最大2桁の高感度化に成功した。本装置を用いて単分子膜の熱物性評価や固液界面ナノ空間エネルギー移動の解析を行った。

また、高速光熱変換分光の分野では、より直接的な熱・音のダイナミクスを計測したいという欲求が高まってきたため、従来のナノ秒からフェムト秒時間領域まで時間分解能を向上させる試みに取り組んだ。そのことにより、従来観測された熱や音のダイナミクスだけではなく、熱や音の発生素過程となるキャリア（電子やホール）のダイナミクスも観測されるようになった。

これらのキャリアのダイナミクスが観測できるようになって、さらに多くの応用分野が広がってきた。それは、このような励起キャリアは、太陽電池・光触媒・光機能性表面などにおける反応素過程に関与しており、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でおこる反応を調べる上で有益な情報を与えるからである。一方で、光励起初期のキャリアの振る舞いは、キャリア同士の散乱・フォノン散乱・欠陥や不純物へのトラップなど多くの過程が含まれ、それぞれの過程で熱が発生するため複雑となり、解析が困難になった。そこで、情報の選択性を向上させるために、キャリアの空間的な拡散情報を抽出することができる過渡反射(TR)-TRG 複合測定法の開発やキャリアの緩和過程をエネルギー準位選択的に観測できる TRG スペクトル法の開発などを行った。特に、TRG スペクトル法は本研究中最も多くの成果をあげた手法であり、非平衡キャリアの緩和過程・キャリアの非線形相互作用に基づく熱発生過程・表面増強ラマン散乱効果の素過程の観測・半導体表面欠陥の評価など世界的にはじめて見出された事項をいくつか含んでいる。

また、別の視点として、近年のデバイス等の微細化・高速化やフェムト秒パルスレーザー加工など、局所的に高密度なキャリア生成がおこる場面が増えるとともに、そのような条件下でおこる様々な非線形効果に関する知見が重要視されるようになってきた。そこで、高密度キャリア条件でのキャリア・熱挙動の情報を得ることができる高速光熱変換計測の適用を考えた。TR・TRG 複合測定による空間的なキャリア伝搬過程のキャリア密度依存性の解析や、TRG スペクトル測定によるキャリア多体効果に基づく熱発生過程の測定や、高次回折光の時間分解計測によるキャリアの非線形挙動の直接測定を行った。

本論文の構成としては、第1章では本研究の位置づけと目的を示すために、背景となる光熱変換分光法やTRG法の原理、測定例について述べた。第2章では表面プラズモン共鳴TRG(SP・TRG)法について述べてある。SP・TRG法による電子・熱・音ダイナミクスの選択的な観測についてと界面ナノ領域における固液界面間エネルギー移動過程の解析について述べている。第3章ではTR・TRG複合測定に関して述べており、シリコン表面における高密度キャリアの動的過程の特異性が示されている。第4章では、TRGスペクトル法の開発・理論・測定例が示されており、本論文の中心的な部分である。スペクトル情報の付加による情報量の増加により、多くの物理化学過程が明らかにされた。非平衡キャリアの緩和過程・キャリアの非線形相互作用に基づく熱発生過程・表面増強ラマン散乱効果の素過程の観測・半導体表面欠陥の評価という4つの応用例に関して述べている。第5章では、高次回折光の時間分解測定により、キャリアの非線形効果を直接測定した例が示されている。

以上要約したように、本研究により、高速および超高速光熱変換分光法における感度・情報選択性をきわめて向上させることに成功した。特に超高速時間領域で観測されるキャリアダイナミクスの情報は、光化学反応の素過程を明らかにし、様々な光誘起プロセスの指針をあたえると同時に、光励起キャリアをプローブとした新しい界面分析手法の開発にもつながっていくものと考えられる。今後、短パルスレーザー光源の低価格化や簡易取り扱いが進めば、これらの分光法がますます進展していくものと期待される。

以上のことから、本論文は工学博士の学位にふさわしい内容を持つものと判断した。