

京都大学	博士 (工学)	氏名	栗田 寅太郎
論文題目	Internal modification and functionality control of transparent materials by femtosecond laser irradiation (フェムト秒レーザー照射による透明材料内部改質および機能制御)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、フェムト秒レーザーによる透明材料、特に無機酸化物ガラスとダイヤモンドの内部改質およびそれらを利用した機能発現と制御に関するものであり、序章および全三章から構成されている。</p> <p>序章では、研究の背景として、フェムト秒レーザーによる透明材料プロセッシングに関して、集光点において瞬間的に高い電場強度を実現することで、材料内部のみの構造を空間選択的に改質可能であるという点や、熱影響の少ない改質が可能であるといったことについて、フェムト秒レーザー材料プロセッシングの一般的な特徴を説明するとともに、その応用例について述べている。さらに、構造改質に関わる物理過程として、光イオン化、熱化・熱伝導およびパルスの空間伝搬について解説することで、材料内部の局所構造改質におけるフェムト秒レーザーの有効性と学術的な意義を説明している。</p> <p>第 1 章では、フェムト秒レーザー照射によるガラス内部の元素移動領域の形態制御の可能性について検討している。レーザー集光点近傍での元素移動が温度勾配を駆動力とする拡散 (Soret 効果) に起因することに着目し、空間光位相変調器を用いたガラス内部へのレーザー多点同時照射により、集光点付近の温度分布を三次元的に制御することで元素分布の形態制御を試みている。SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-CaO ガラスに対し、高繰返しフェムト秒レーザー (250 kHz) と同時に、空間光位相変調器により 4 点に分割した熱蓄積を伴わない低繰返しレーザー (1 kHz) を 250 kHz レーザー集光点を中心とする正方形に集光照射することで、四角形状の元素分布が形成できることを示している。また、250 kHz レーザーに対する 1 kHz レーザーの集光深さを相対的に変化させることで、ガラス構成元素の拡散方向の制御を試み、相対深さを -15 μm および -25 μm にすることで Si 成分が下方に、相対深さを +15 μm にすることで上方に移動することを明らかにするとともに、この現象を利用し、サンプルをレーザー光軸と並行にスキャンすることで、リボン上の Si リッチ領域を任意の位置に形成させることに成功している。さらに、元素分布の形成に対し、レーザー照射中に 1 kHz レーザー集光点付近で激しいガラス流動が観察され、特に相対深さ +15 μm の場合には、ガラス流動の元素分布への影響が強く示唆されるなど、Soret 効果によるイオンの拡散移動に加え、ガラス流動の効果についても考察されている。</p> <p>第 2 章では、各種ガラス内部へのフェムト秒レーザー照射によるナノ周期構造形成を実現している。従来、ガラス内部へのナノ周期構造形成に関する報告は SiO₂ を主成分とするガラスのみであったが、SiO₂ と同様な網目形成酸化物である GeO₂ ガラスや、Al₂O₃-Dy₂O₃ ガラス内部へもナノ周期構造が形成可能であることを明らかにしている。ナノ周期構造の破断面 SEM 観察により、GeO₂ ガラスでは、ナノ周期構造内部に幅 50 nm 程度からなるナノポア構造 (< 10 nm) が形成されていること、0.4 μJ 以上のパルスエネルギーでは Ge-O の乖離に由来する酸素分子 O₂ がナノポア内部に存在することを見いだしている。また、ガラス転移温度より 100 K 以上高い温度でアニールすることで、酸素分子がガラス内部に溶け込みナノ周期構造が消滅することも明らかにしている。Al₂O₃-Dy₂O₃ ガラス内部に形成された周期構造では、周期的に配列した結晶化</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	栗田 寅太郎
<p>[Dy₃Al₂(AlO₄)₃]領域が確認され、また磁気力顕微鏡 (MFM) 測定により周期構造に沿って磁気特性が変化していることも見いだしている。さらに、SiO₂ ガラスにドーピングされた種々のアニオン (Cl⁻, F⁻, OH⁻) がナノ周期構造形成に与える影響を調べることで、F⁻ や OH⁻が増加すると複屈折が低下し、Cl⁻の増加は複屈折を増加させることを明らかにし、SiO₂ ガラスで高いリタデーションを得るためには Cl⁻の高濃度ドーピングが有効であると結論している。</p> <p>第3章では、ダイヤモンド中へのフェムト秒レーザーによるアンサンブル窒素-空孔 (NV) センター形成におけるパルス幅の影響を調べ、高濃度 NV センター形成の可能性について議論している。時間波形整形器により分散補償したのち、チャープを加えることでパルス幅を 40 fs~1 ps まで制御し、CVD 合成 II a 型ダイヤモンドに対する照射パルスエネルギー依存性を比較することで、短パルスであるほど高効率に NV センター形成が可能であることを見いだしている。この結果をもとに、最短である 40 fs のレーザーパルスを用い、照射パルス数とパルスエネルギーを制御することで、熱処理を伴わないレーザー照射のみにより、不純物窒素を高濃度に含む I b 型ダイヤモンド内部への高濃度 NV センター (最大 3×10¹⁶/cm³) が形成可能であることを示している。また、形成された NV 濃度の照射パルス数依存性について、照射エネルギーを変化させて調べている。パルス数の増加により NV 濃度は増加の後、飽和あるいは減少する傾向にあるが、さらにレーザーを照射し続けることで照射エネルギーに関係なく NV 濃度が再度上昇する特異な傾向を示すことを確認している。また、ハーンエコー測定により、レーザー照射部と未照射部でコヒーレンス時間 (T₂) に大きな差がないことも確認しており、デコヒーレンスへのレーザーによる損傷の影響は、ダイヤモンド中の不純物窒素のスピンの影響に比べて小さいことを明らかにしている。</p>			

氏名	栗田 寅太郎
----	--------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、透明材料内部の三次元空間選択的な改質手法として注目を集めているフェムト秒レーザー改質において、無機酸化物ガラスとダイヤモンドの内部改質およびそれらを利用した機能発現と制御に関してまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

(1) ガラス内部に繰返し周波数の異なるレーザーを、空間光位相変調器を用いて多点同時照射することで、集光点付近の温度分布およびガラス流動の制御が可能であることを示し、多角形状の元素分布形成領域や、特定元素の移動方向の制御や局所空間への凝縮が可能であることを明らかにした。

(2) 従来報告されていた SiO_2 を主成分とするガラスに加え、 SiO_2 と同様な網目形成酸化物である GeO_2 ガラス内部へのナノ周期構造や、ガス浮遊溶融法により得られた $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ガラス内部への非晶質/結晶界面からなるナノ周期構造形成に成功した。さらに、 SiO_2 ガラスにドーパされた種々のアニオン (Cl^- , F^- , OH^-) がナノ周期構造形成に与える影響を調べることで、 SiO_2 ガラスで高いリタデーションを得るためには Cl の高濃度ドーパが有効であることを明らかにした。

(3) 短パルスのレーザーを用いることが、ダイヤモンド内部への高効率な NV センター形成に有効であることを見だし、分散補償により得られたパルス幅 40 fs のレーザーにより、熱処理を伴わないレーザー照射のみで、窒素を高濃度に含む Ib 型ダイヤモンド内部への高濃度 NV センター ($10^{16}/\text{cm}^3$ オーダー) の形成に成功した。さらに、ハーンエコー測定により、デコヒーレンスへのレーザーによる損傷の影響が、ダイヤモンド中の不純物窒素に比べて小さいことを明らかにした。

以上、本論文は、ガラス内部の局所的な物性変化を伴う空間選択的な元素分布の形状制御に成功するとともに、 SiO_2 以外のガラス内部へのナノ周期構造形成に加え、ナノポア以外に非晶質/結晶界面による周期構造形成が実現可能であることやナノ周期構造の応用上重要となる高リタデーション化の具体的な手法を見いだしている。さらに、ダイヤモンド内部への高濃度 NV センター形成への指針を示すとともに、その効果を実証したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 3 年 4 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。