

氏名	み うら きよ たか 三 浦 清 貴
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2228 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Modification of Glass Structure Using Ultrafast Pulse Laser (超短パルスレーザーを用いたガラス構造改質に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 平尾一之 教授 横尾俊信 教授 川崎昌博

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、超短パルスレーザーをガラスに集光照射することで生じる相互作用に着目し、新規な構造改質現象及びそのメカニズムについて検討すると共に、それら構造改質の光デバイスへの応用について、その可能性を検証した結果をまとめたもので、序論、本論3章および総括からなっている。

序論では、従来のガラスと光との相互作用と超短パルスレーザーの集光照射による相互作用との相違点について指摘し、その相違点(特徴)を利用することで、超短パルスレーザーが三次元的な光回路、光メモリー、波長変換素子やフォトニック結晶等の研究開発における有力なアイテムとなりうる可能性について述べている。

第1章では、超短パルスレーザーによる光誘起屈折率変化をガラス内部に誘起させ、欠陥生成及びSi-O結全角の狭角化を伴う高密度化により屈折率変化(高屈折率化)が生じていることを明らかにしている。高屈折率化の初期メカニズムの詳細等不明な点も残るが、従来報告されているUV光照射による屈折率変化に比べ、より高屈折率化が可能であることや、ガラスの種類を問わず高屈折率化が起こることから、超短パルスレーザーによる高屈折率化とエキシマレーザーに代表されるUVレーザーによるそれとは、形成メカニズムが本質的に異なることを示唆している。更に、光誘起屈折率変化を連続的に誘起させることでガラス内部に描画した光導波路の光伝搬特性や屈折率分布を調べ、フェムト秒レーザーの集光スポットを三次元的に走査することで、ガラス内部へ立体的な光導波回路が描画できる可能性を実証している。

第2章では、レーザー等の活性イオン(発光イオン)として利用される希土類イオンを添加したガラスへの超短パルスレーザー照射効果について調べた結果が示されている。Ce³⁺、Pr³⁺、Tb³⁺をドーブしたガラスへ超短パルスレーザーを照射することで、レーザー集光点近傍のみにおいて、青、緑及び赤色の超残光をそれぞれ観測し、超残光強度の減衰時間依存性から超残光現象が、多光子過程により誘起された電子-正孔ペアが、熱アシストトンネリング過程により再結合することに起因することを明らかにしている。また、超短パルスレーザーによる、ガラス中のサマリウムイオンの価数変化を試み、Sm³⁺を添加したガラスのフェムト秒レーザー照射領域及び末照射の発光スペクトルから、レーザー照射によりサマリウムイオンが三価から二価へ還元されることを明らかにしている。ESRスペクトルの測定結果からは、フェムト秒レーザー照射領域においてホールが捕獲された欠陥の生成を確認し、この結果から、フェムト秒レーザーによる光還元は、多光子吸収を経てガラス内部に形成された電子と正孔がSm³⁺とBO₃ユニット中の非架橋酸素或いはBO₄ユニットにそれぞれ捕獲されることに起因することを示している。更に、サマリウムイオンの価数変化を利用した大容量3D光メモリーを提案し、その可能性を検証している。その結果、従来の屈折率変化型の光メモリーに比べ、大容量且つ低雑音での記録・再生が可能であること、及び再生光のエネルギーを調整することで消去可能(rewriteable)であることを確認し、新規な3D光メモリーとしての可能性を示している。

第3章では、超短パルスレーザー照射により生じる局所溶融現象を利用し、BaO-Al₂O₃-B₂O₃系ガラス内部へのBBO(β-BaB₂O₄)非線形光学結晶の育成を試みた結果が示されている。レーザー照射により、特定のイオンが拡散され

組成変動を起こすことで、BBO がガラス内部に析出していることを、X 線回折および第二高調波の発生から確認している。更に、局所的溶融領域を連続的に移動させることで、粒界が認められない結晶の育成にも成功している。通常、 BaB_2O_4 組成融液からの初晶は結晶構造の対称性により非線形性を示さない高温型の α 相が析出し易く、低温型の β 相を析出させるには Na_2O などのフラックスを添加し融点を下げるか、育成境界面における高い温度勾配が必要となることから、 β 相が析出した要因としてガラス内部への超短パルス光照射による局所的な高圧領域形成や、局所領域を融液状態にすることで実現できる液相と固相との高い温度勾配を示唆し、Czochralski 法や Floating Zone 法等、従来の融液法では育成困難であった組成あるいは構造を有する結晶の新しい育成方法として提唱している。

総括では、本論文で得られた結果の概要を述べ、超短パルスレーザー照射によるガラス内部の構造改質を利用することで、実用に有効な機能性を付与することが可能であることを示唆している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、超短パルスレーザー（フェムト秒レーザー）を集光照射することで実現できる高電場を利用することにより、ガラス内部に誘起させた新規な構造改質のメカニズムについて検討すると共に、これら構造改質の光デバイスへの応用の可能性について検証した結果をまとめたものであり、得られた成果は以下の通りである。

1. 超短パルスレーザー照射により、ガラス内部に屈折率変化が誘起されることを発見し、この屈折率変化が高密度化に起因していること、ガラスの種類を問わずに高屈折率化が可能であること、及び UV レーザーによる屈折率変化とは本質的に形成メカニズムが異なることなどを明らかにしている。更に、この現象を利用した高屈折率化領域を連続的に誘起させることで、ガラス内部に光導波構造を形成すると共に光伝搬特性や屈折率分布を調べ、フェムト秒レーザーによるガラス内部への光導波回路描画の可能性を実証している。
2. 希土類イオンを添加したガラスへの超短パルスレーザー照射効果について調べ、レーザー集光点近傍における青、緑及び赤色の超残光現象を確認している。ESR 等による結果から、これらの発現メカニズムは、希土類イオンの価数変化にもとづくことを明らかにしている。更に、この希土類イオンの価数変化を利用した大容量 3D 光メモリー（Rewriteable）を提唱し、その可能性を実証している。
3. 超短パルスレーザー照射により生じる局所溶融現象を利用し、ガラス内部からの非線形光学結晶の育成に成功している。また、局所的溶融領域を連続的に移動させることで、粒界が認められない結晶（単結晶もしくは単結晶に近い）が育成可能であることを確認している。この方法により、従来技術では育成困難であった組成あるいは構造の新規結晶が育成できる可能性を提唱している。

以上要するに、本論文は、超短パルスレーザーをガラス内部に集光照射することで、従来の光相互作用では確認し得なかった構造変化の誘起や、局所選択的な構造形成が可能であることを明らかにするとともに、実際に誘起屈折率変化や価数変化の光デバイスへの応用を検証することで、“超短パルスレーザーによる誘起構造形成”という、ガラス材料へ機能性を付与する新しい手法を提供するもので、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、平成15年1月22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、合格と認めた。