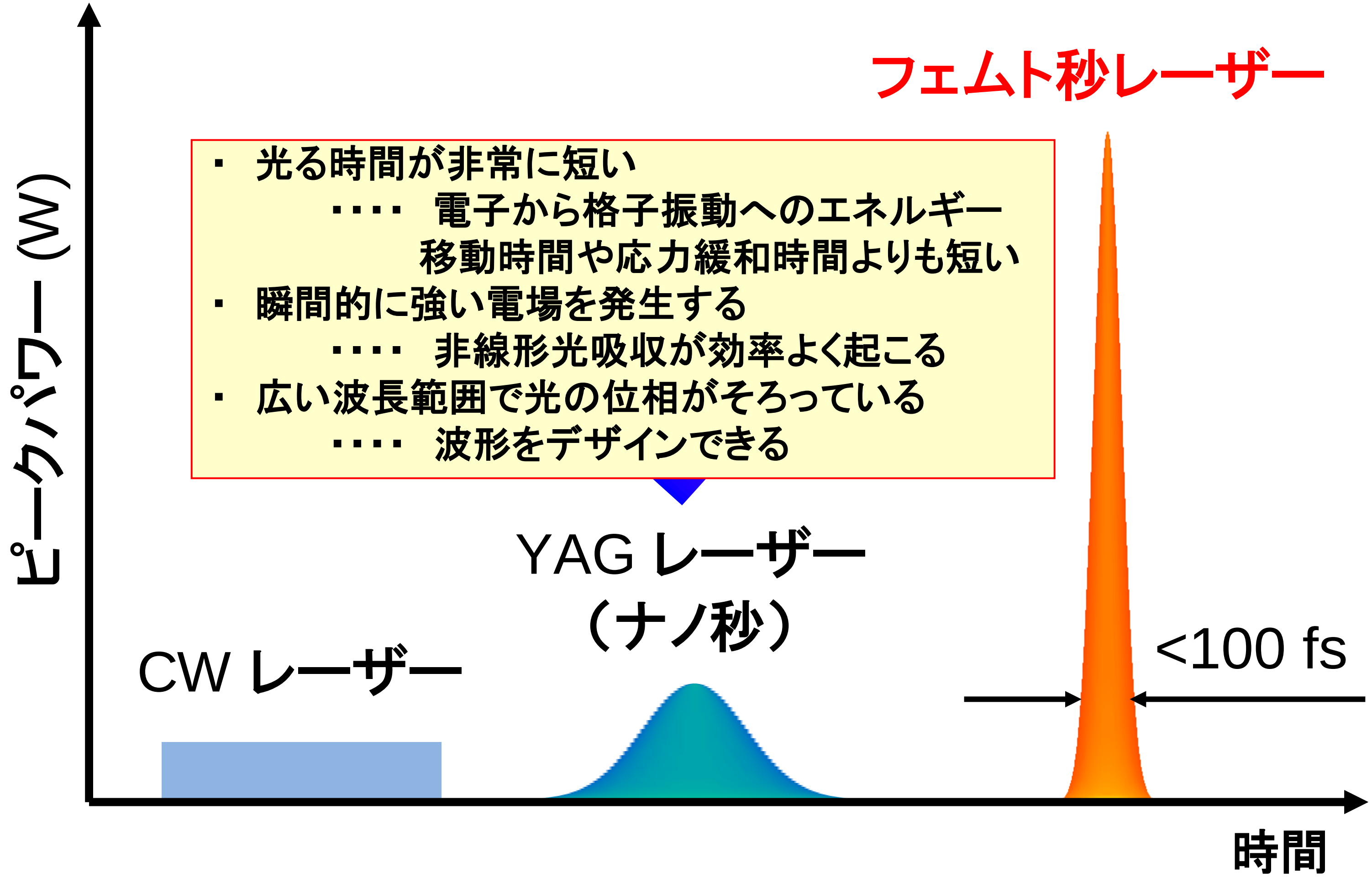
第28回無機材料に関する最近の研究成果発表会

ホログラフィックレーザー加工によるガラス材料への機能性付与

京都大学大学院　工学研究科
三浦清貴

フェムト秒レーザーの特徴

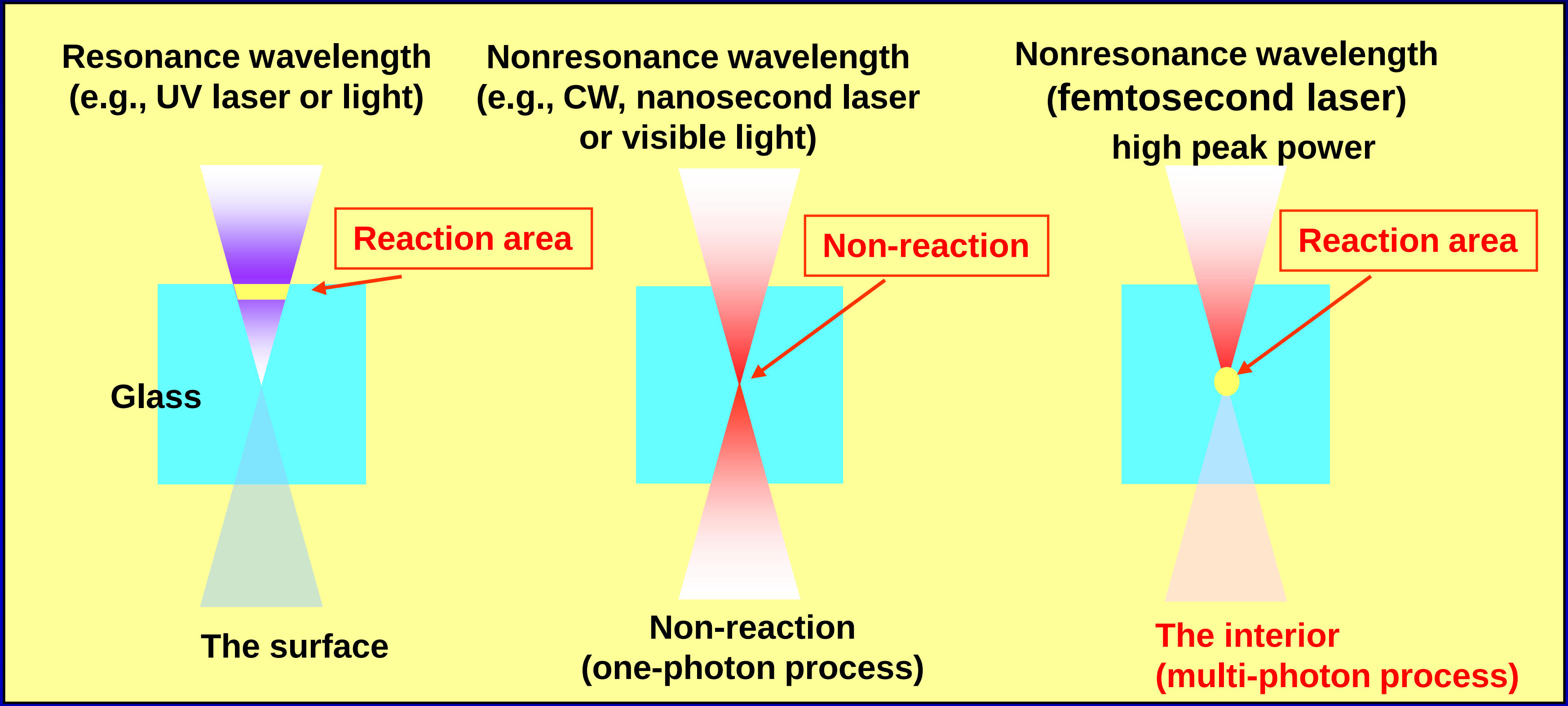


- 光る時間が非常に短い
  - ・・・・　電子から格子振動へのエネルギー移動時間や応力緩和時間よりも短い
- 瞬間的に強い電場を発生する
  - ・・・・　非線形光吸収が効率よく起こる
- 広い波長範囲で光の位相がそろっている
  - ・・・・　波形をデザインできる

1 mJ, 100 fsの場合、瞬間出力が　10^{-3}J/10^{-13}s=10^{10} W=10 GW

日本の原子力発電所の定格出力　1GW よりも大きい。

ガラスとレーザーの相互作用



Resonance wavelength
(e.g., UV laser or light)

Nonresonance wavelength
(e.g., CW, nanosecond laser
or visible light)

Nonresonance wavelength
(femtosecond laser)
high peak power

Reaction area

Non-reaction

Reaction area

Glass

The surface

Non-reaction
(one-photon process)

The interior
(multi-photon process)

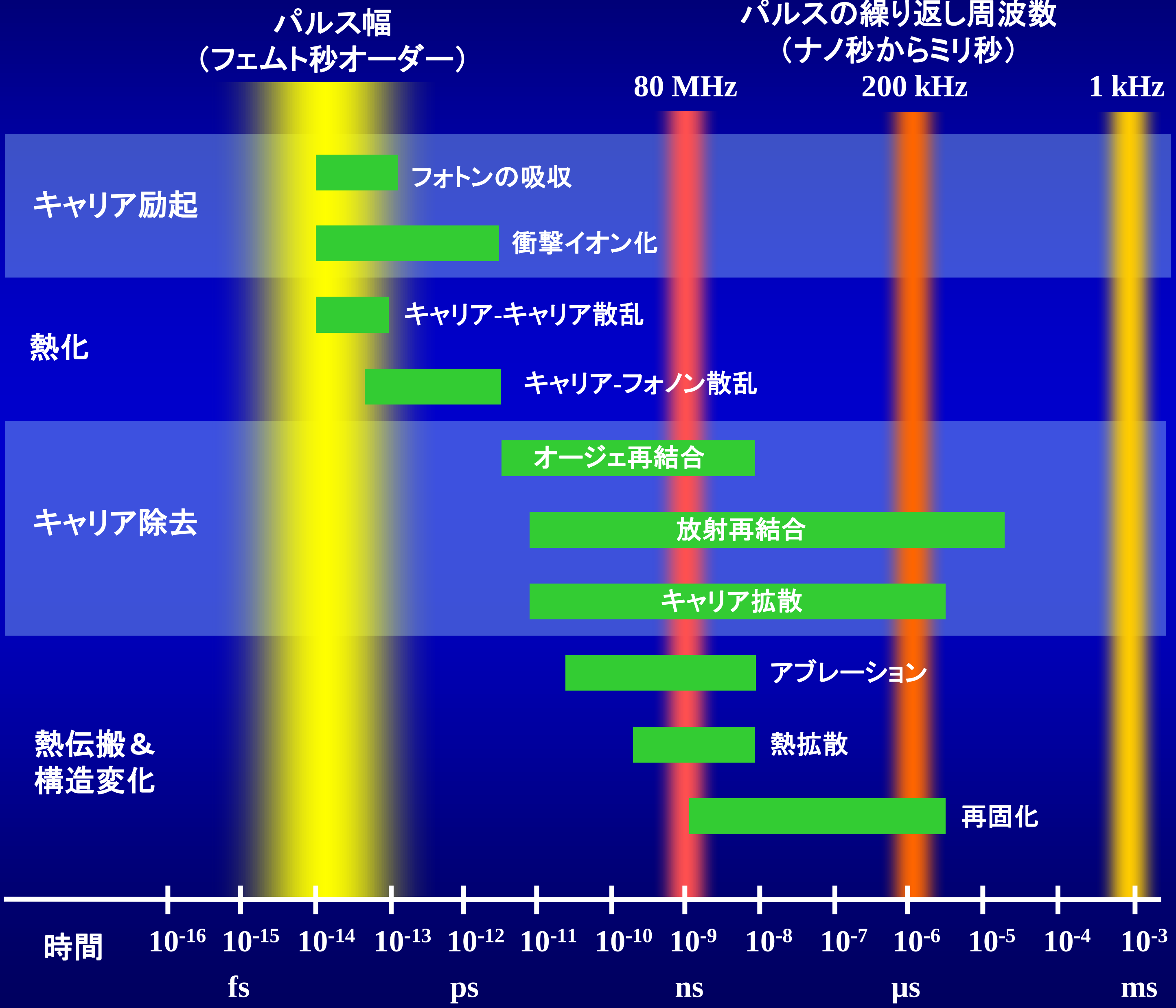
集光領域のみの相互作用 → 三次元構造改質

Optics Letters, Vol.21, No.21, (1996) 1729-1731. 被引用回数:794
Applied Physics Letters, 71, (1997) 3329-3331. 被引用回数:469

発表内容

- fsレーザー材料内部プロセッシングの特徴
- その特徴を利用したガラス材料内部構造改質
- ガラス材料以外への適用
- 空間位相変調器（LCOS-SLM）による
ホログラフィック三次元描画

電子·格子過程の時間スケール



パルス幅
（フェムト秒オーダー）

パルスの繰り返し周波数
（ナノ秒からミリ秒）

80 MHz

200 kHz

1 kHz

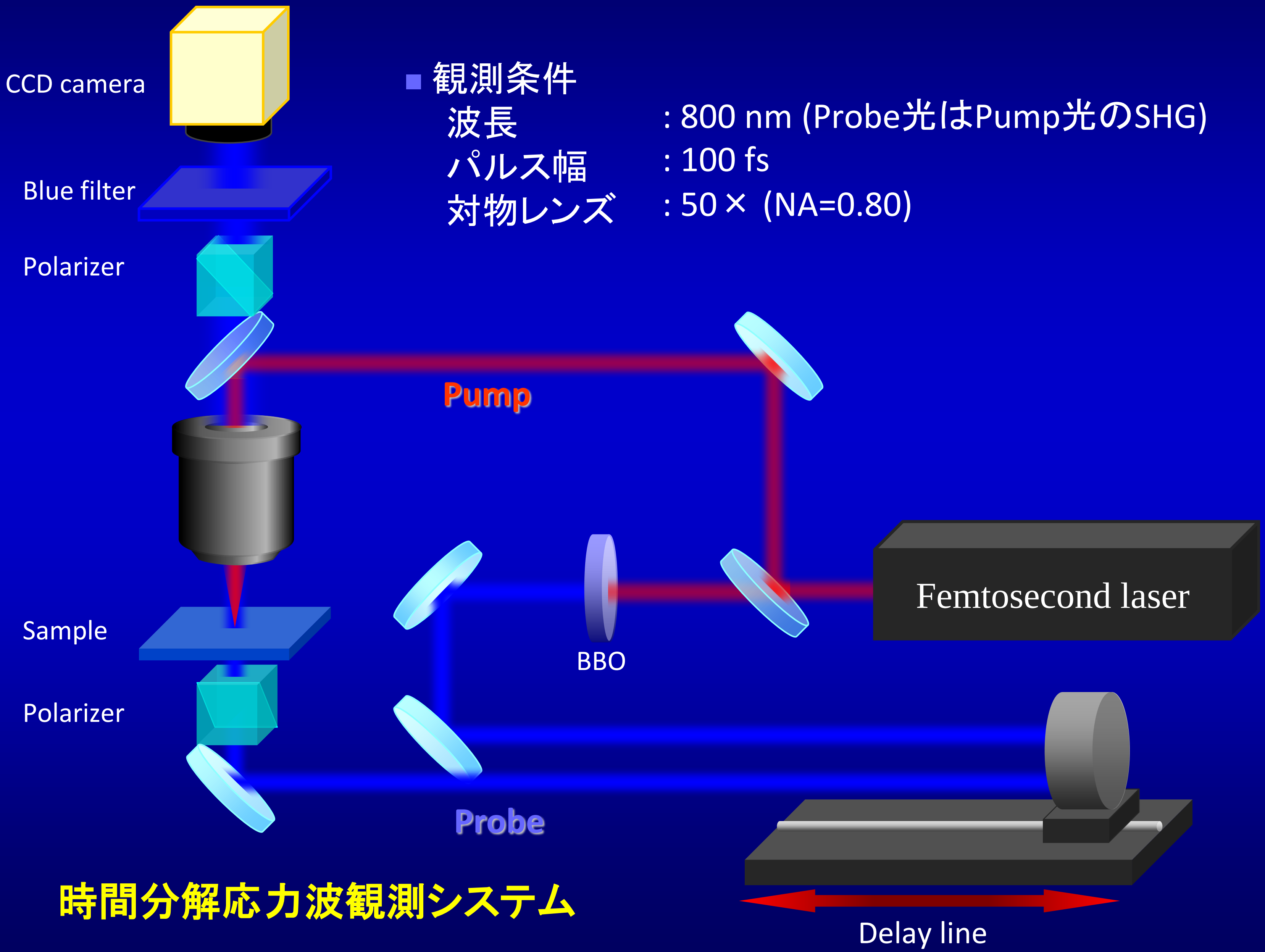
キャリア励起
- フォトンの吸収
- 衝撃イオン化

熱化
- キャリア-キャリア散乱
- キャリア-フォノン散乱

キャリア除去
- オージェ再結合
- 放射再結合
- キャリア拡散

熱伝搬＆構造変化
- アブレーション
- 熱拡散
- 再固化

ポンプ-プローブ法によるダイナミクス観測



- 観測条件

波長　: 800 nm (Probe光はPump光のSHG)
パルス幅　: 100 fs
対物レンズ　: 50× (NA=0.80)

時間分解応力波観測システム

fs レーザー内部プロセッシングの特徴 ① ～ナノ秒領域

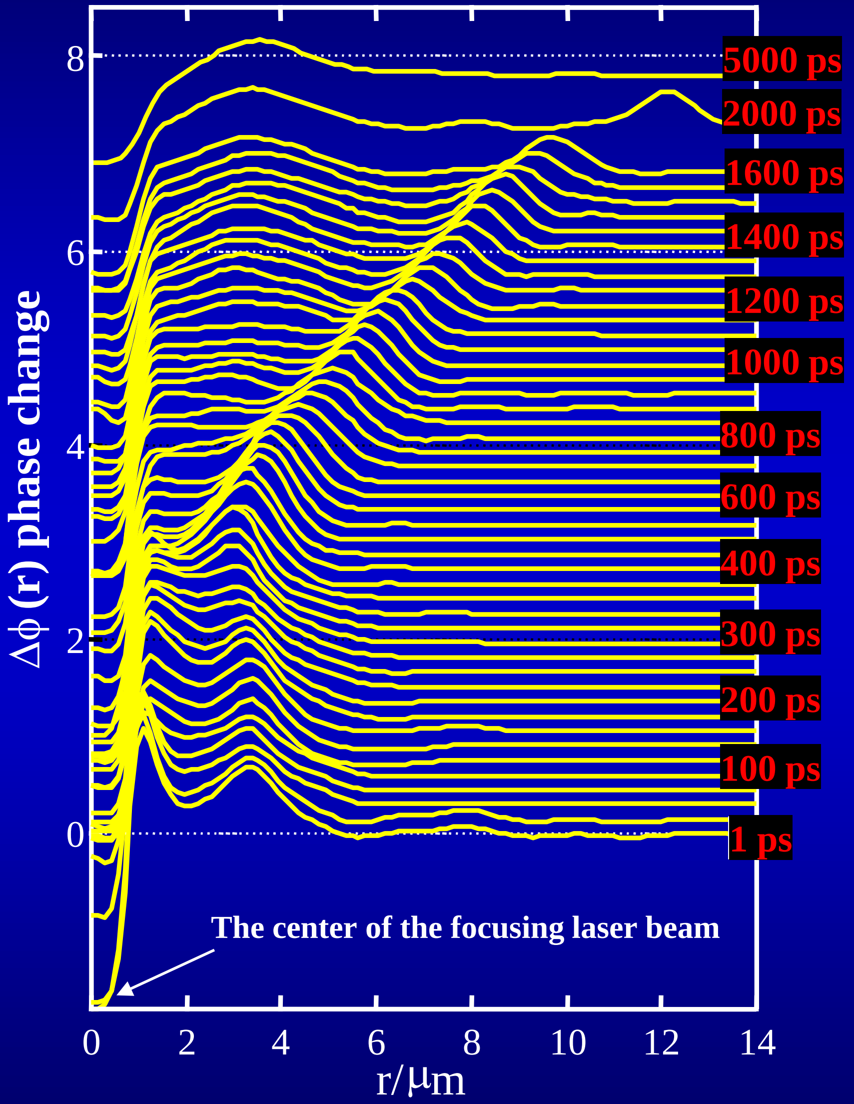
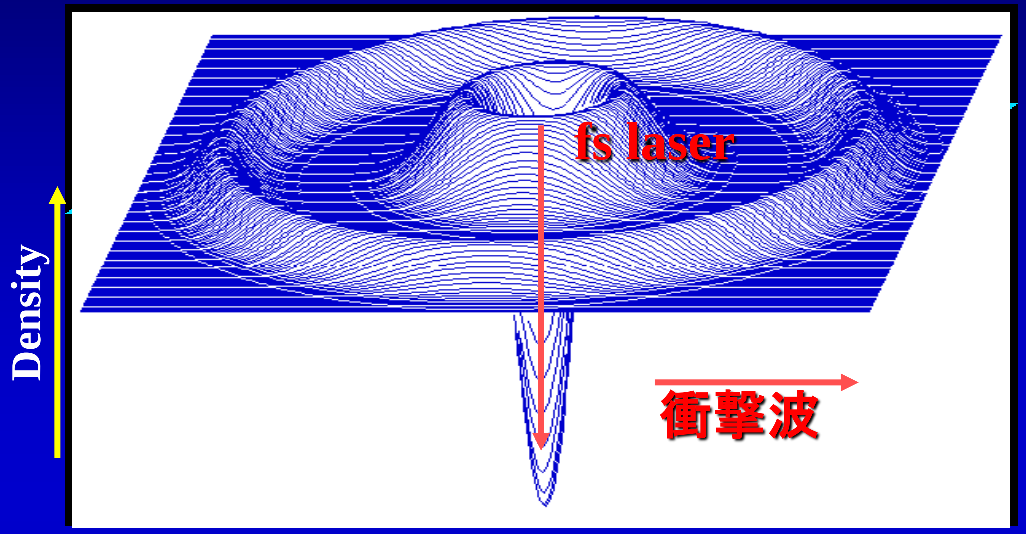


Fig. The phase distribution obtained by a phase retrieval calculation of the spatial pattern.



The positive peak due to the pressure wave propagates outward with a constant velocity.

~6.2 μm/ns

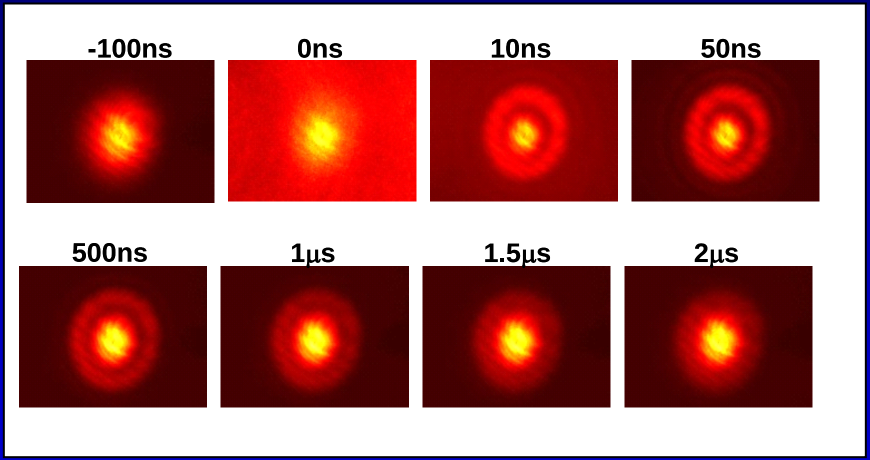
The temperature and pressure of this region rises very rapidly and dramatically.

>3000 K, ~1 GPs

fsレーザー集光照射に特徴的

fs レーザー内部プロセッシングの特徴 ②　ナノ秒からマイクロ秒領域

ナノ秒～マイクロ秒



◆ 温度上昇の見積もり

$$\Delta\phi_{th} = 2\pi\frac{\Delta nl}{\lambda} \sim 2\pi\frac{l}{\lambda}\left(\frac{dn}{dT}\right)\Delta T$$

l=50μmと仮定すると、石英ガラスに関して
Δn~0.012, ΔT~1400 K @0.2 μJ/pulse
Δn~0.029, ΔT~3400 K @0.6 μJ/pulse

⇨ **中心の温度：3600°C→280°C,**
分布幅：1.2μm→4.4μm

冷却速度　>10^9 K/s

Cooling rate: 2.7x 10^8 K/s

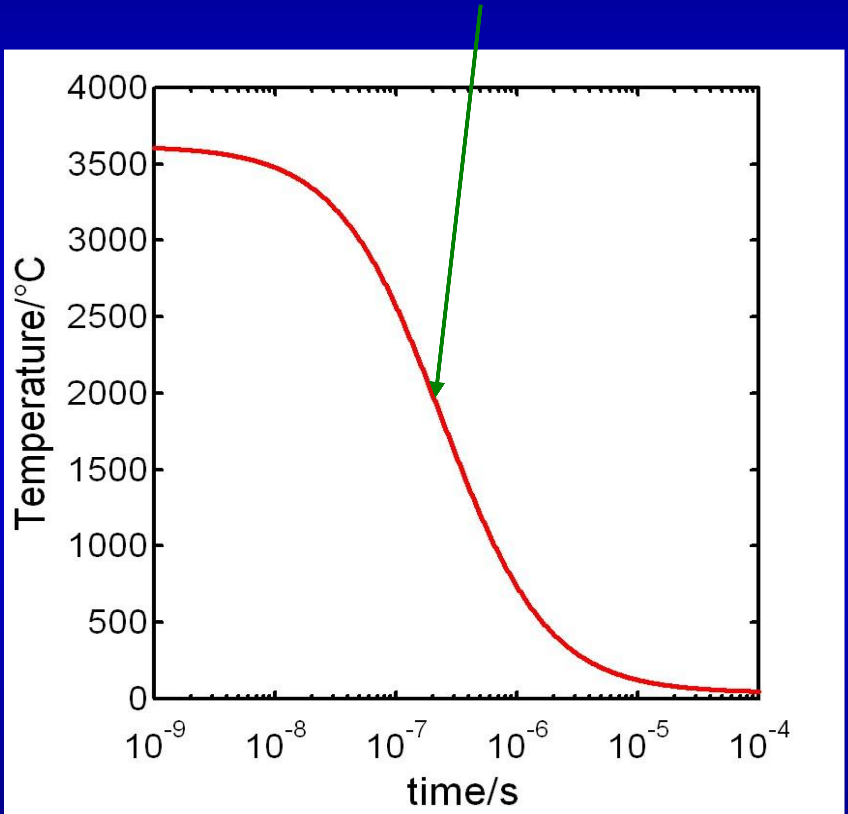
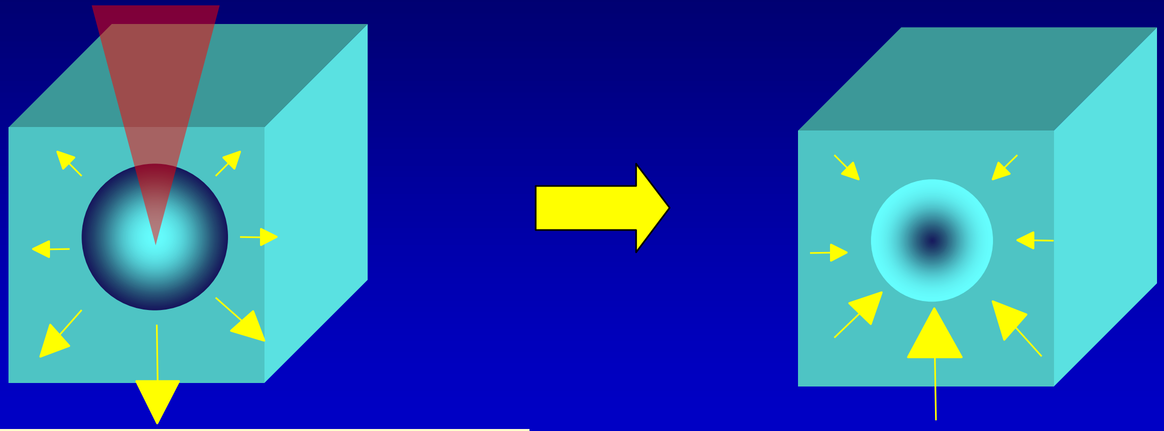


Fig. Temporal evolutions of temperature at the center of the irradiated region.

熱緩和時間：10 μs

fsレーザー照射によるガラス内部の挙動



The irradiation of a single pulse

Temperature increase and thermo-elastic stress should be induced in a very limited volume.

↓

The relaxation of the thermo-elastic stress produces the force driving the shock wave.

↓

The shock wave propagates outward.

↓

The structure of the glass is extended outside.

After pulse irradiation

Compressive stress moves back toward the center.

↓

A graduated high-density region is formed in the laser-focusing area.

↓

Structural change becomes a permanent refractive-index change.

- **パルスエネルギー　小　→　欠陥生成**
- **パルスエネルギー　大　→　空洞化**
- **繰り返し　>100 kHz　→　局所溶融,組成移動**

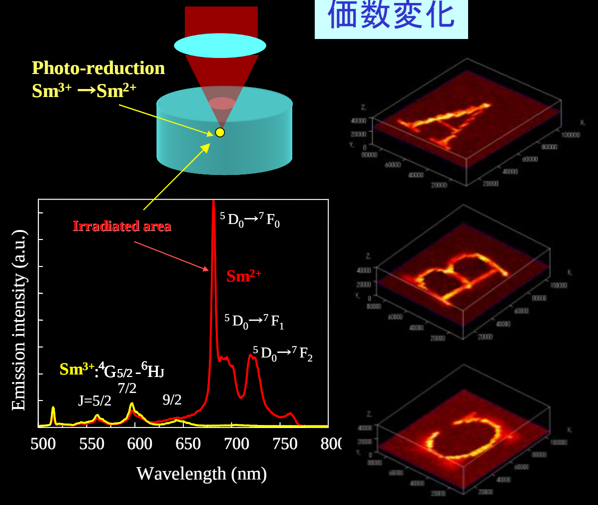
UVレーザーやナノ秒パルスレーザーとは異なる

特徴的な構造変化例

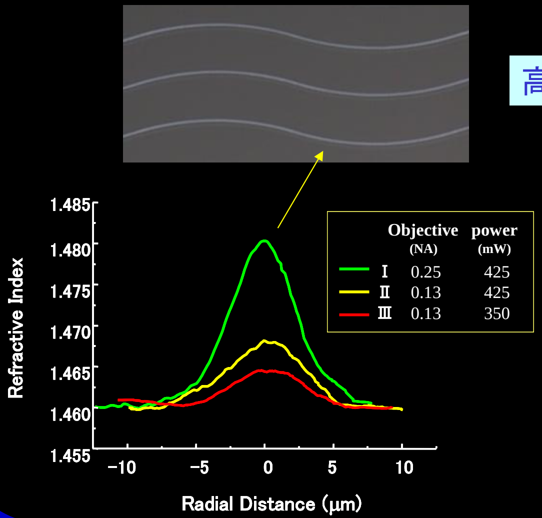
Energy density

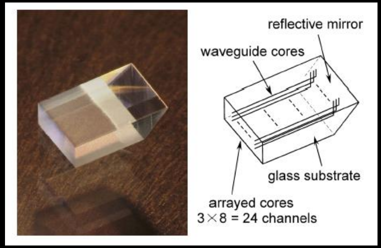
Low → High

価数変化

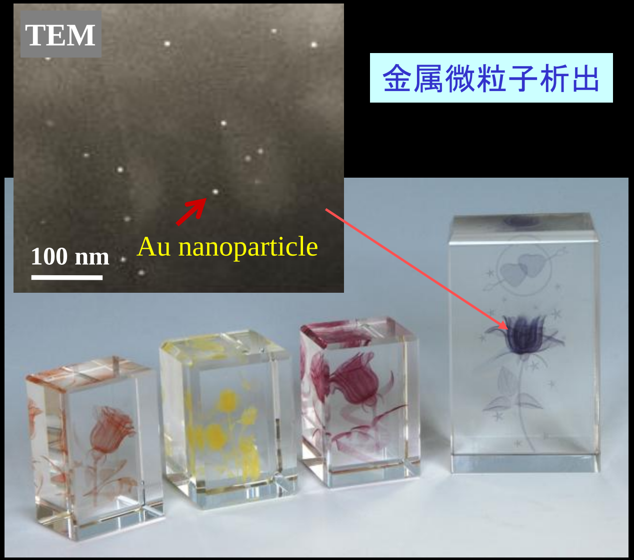


高密度化による屈折率変化

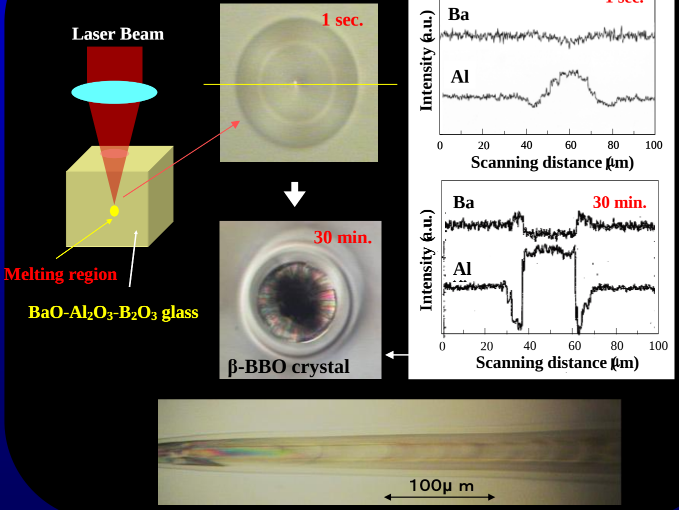




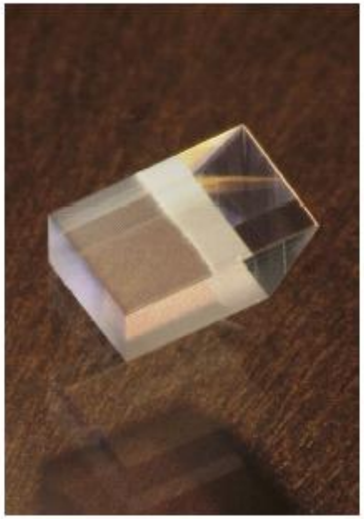
金属微粒子析出

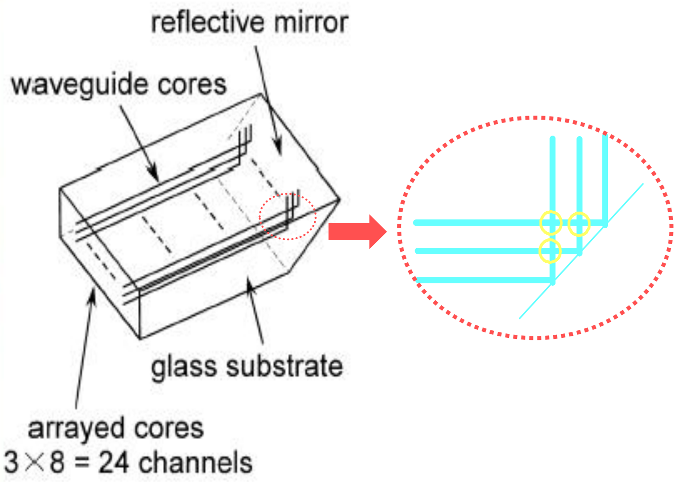


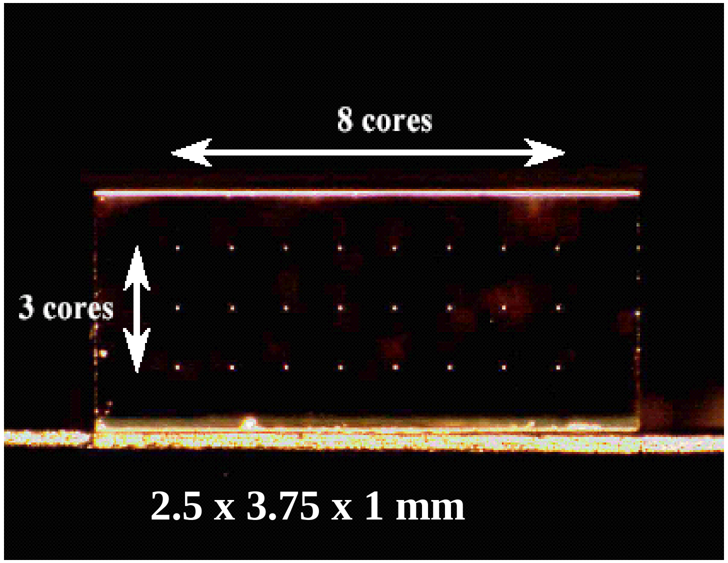
非線形光学結晶析出



高密度化を利用した直角光路変換光導波路







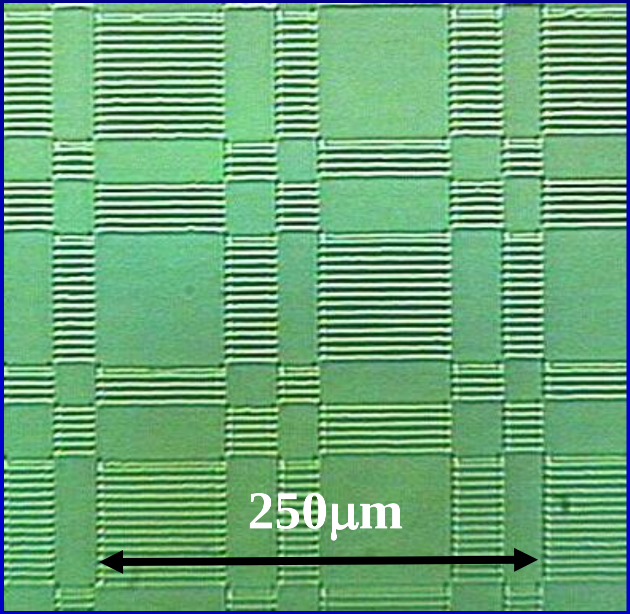
The characteristics of a writing waveguide can be controlled by adjusting the writing conditions

Table　Guide mode and mode field diameter calculated from the refractive-index profile

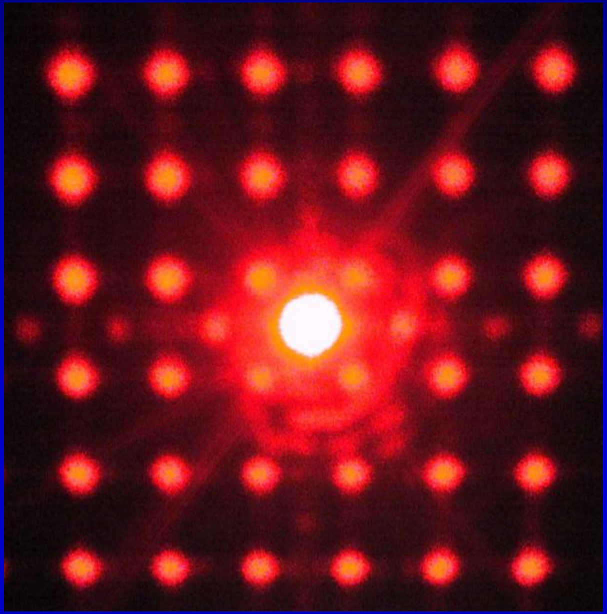
	Refractive index reference[%]	Change diameter[µm]	MFD@1.3 µm	MFD@1.55 µm	Calculated guide mode@1.3µm	Calculated guide mode@1.55µm
I	**1.32**	**20**	**6.0**	**6.7**	**LP_{01}, LP_{02}, LP_{11}**	**LP_{01}, LP_{11}**
II	**0.53**	**18**	**9.0**	**10.3**	**LP_{01}, LP_{11}**	**LP_{01}, LP_{11}**
III	**0.27**	**11**	**12.0**	**13.5**	**LP_{01}**	**LP_{01}**

屈折率変化を利用したDammannグレーティング

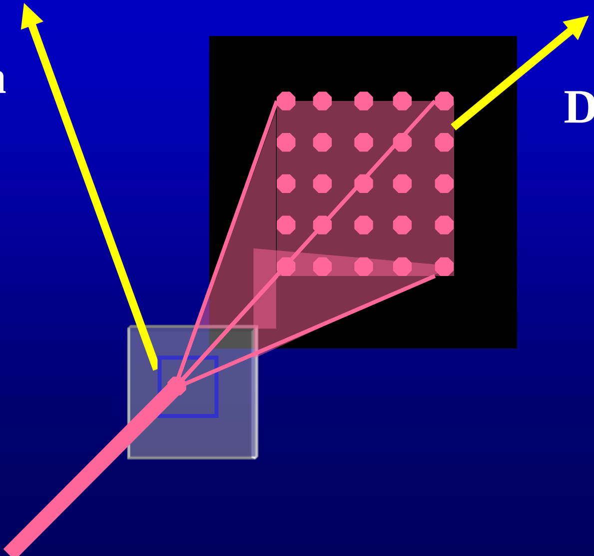
Dammann grating (microscopic view)



Photograph of the image pattern



Material : Synthesized silica
Laser power : 300mW
Objective lens : 20x (NA0.4)
Scanning speed : 60µm/sec



Diffraction efficiency = 7.7%

λ=633nm

屈折率変化を利用したバイナリーレンズ

Binary lens (microscopic view)

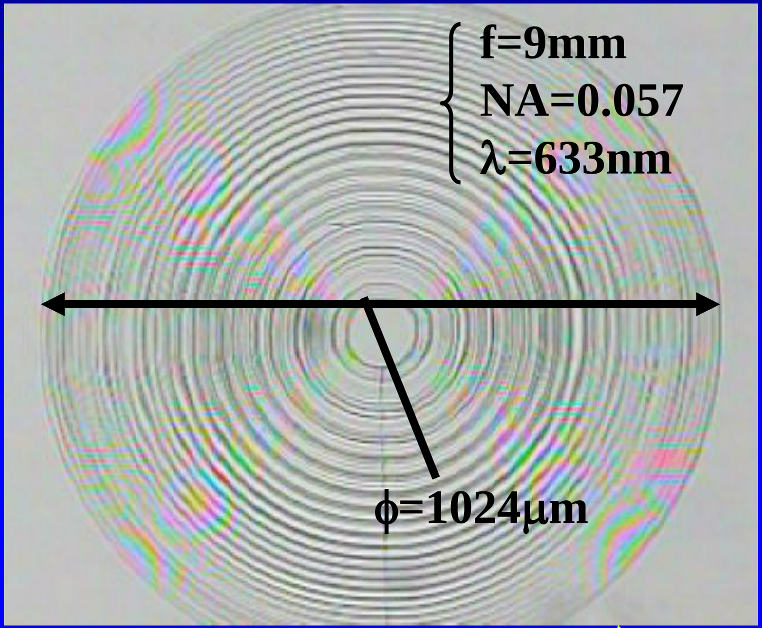
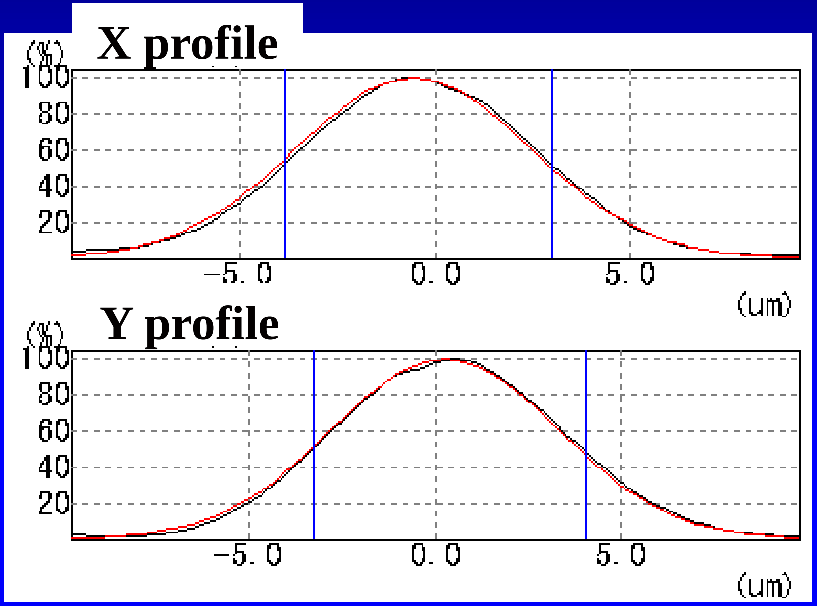
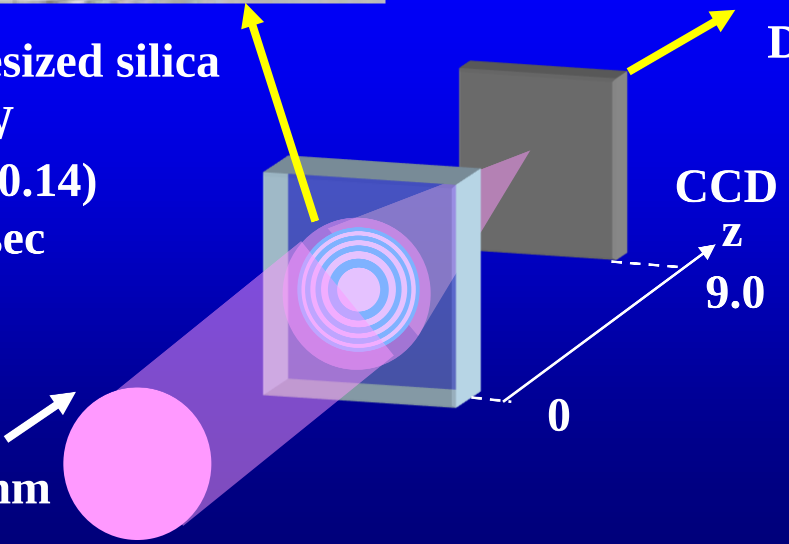


Image at the focal plane

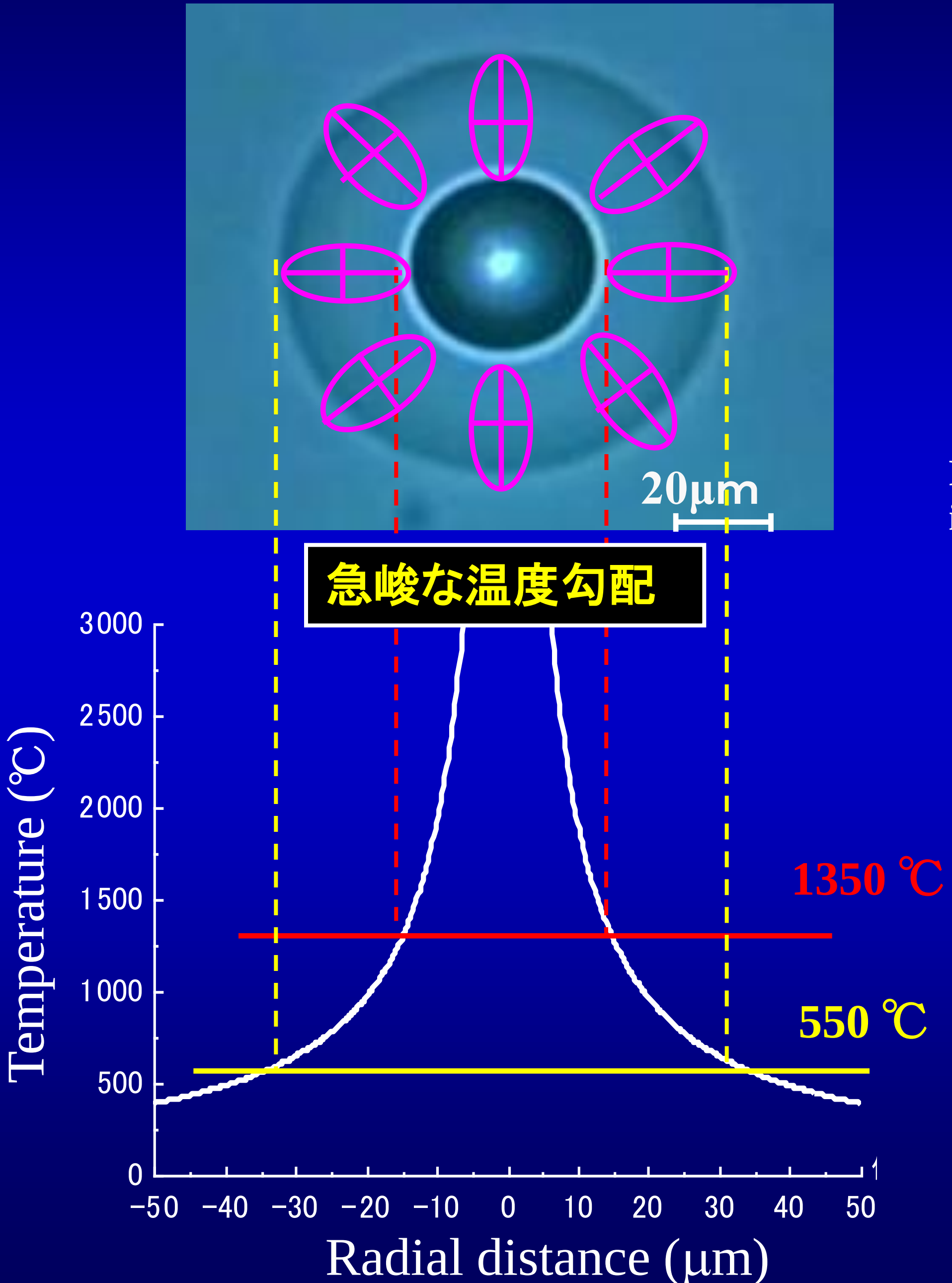


Material : Synthesized silica
Laser power : 160mW
Objective lens : 5x (NA0.14)
Scanning speed : 25µm/sec



Diffraction efficiency = 38.7%
Spot size = 12.3µm

fs レーザー内部プロセッシングの特徴 ③



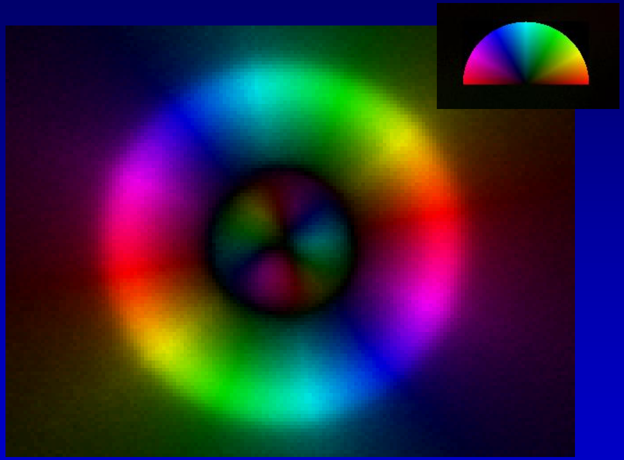
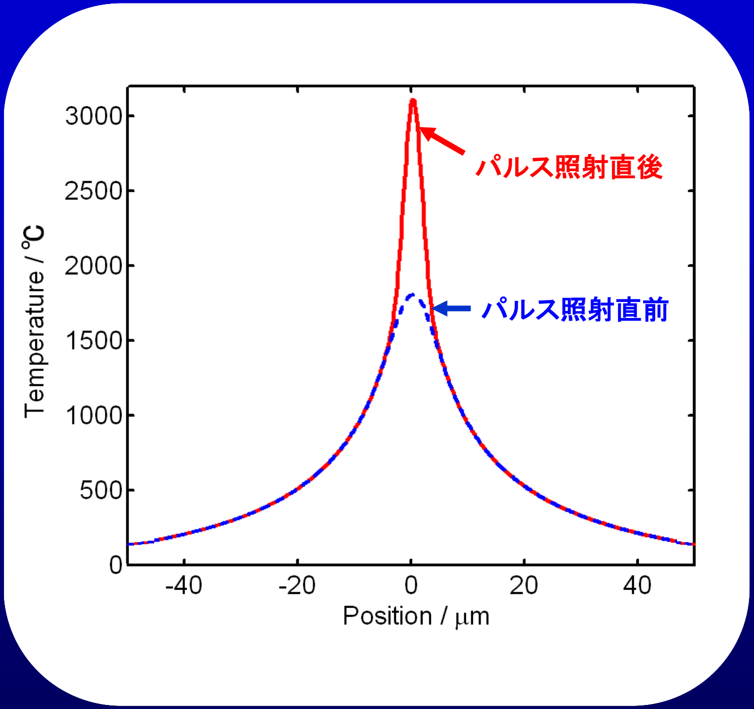
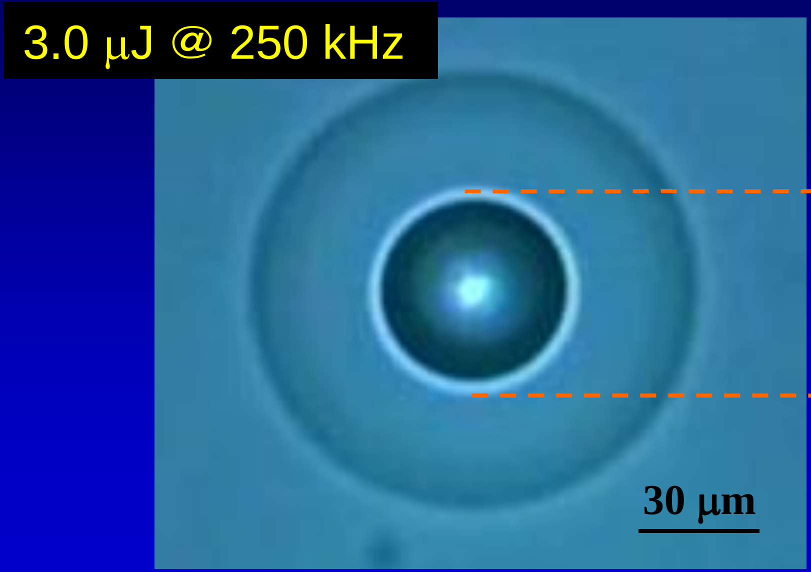


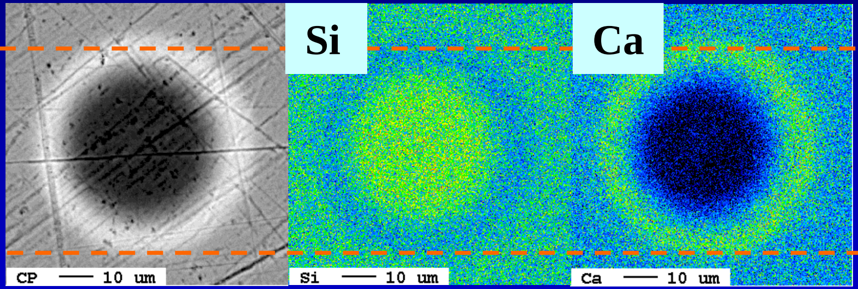
Fig. Images colored with the slow axis orientation in modified region by a polarization microscope



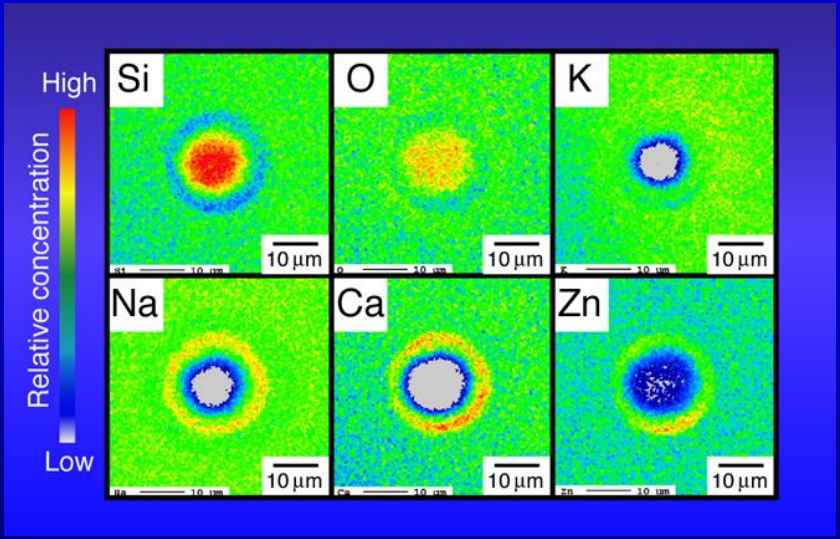
元素分布形成



Formation of elemental distribution



Observation by EPMA



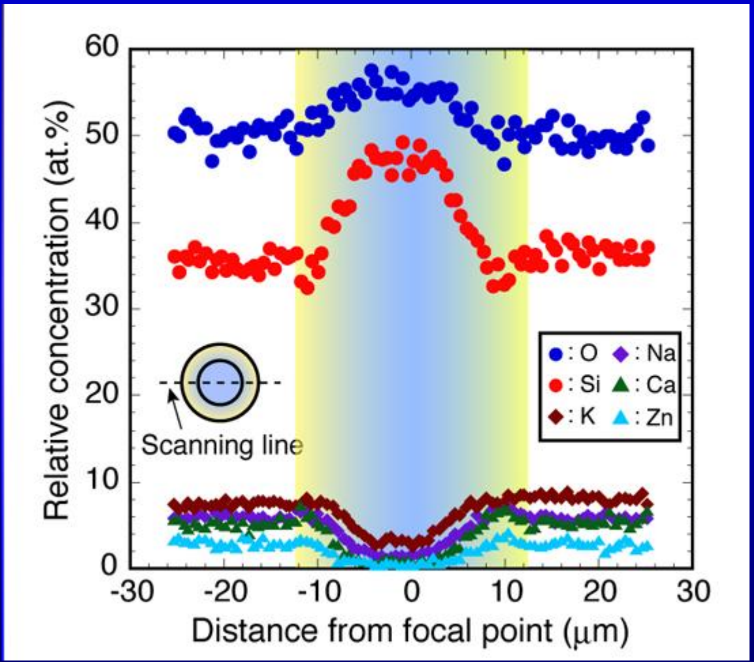
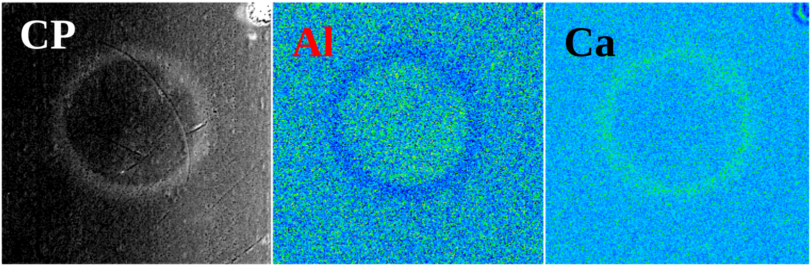


Fig. Elemental distribution around the focal point after laser irradiation and relative concenntration profile of each element across the modified area.

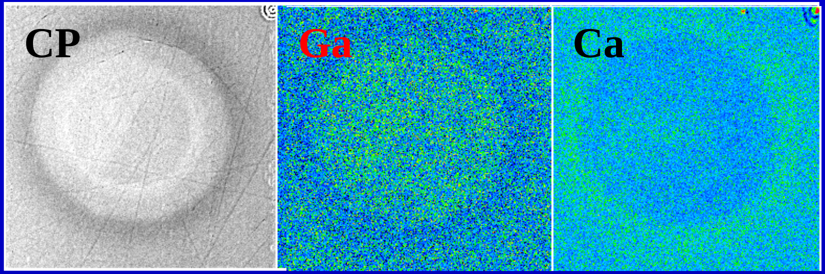
中心領域の高屈折率化

P_2O_5-Al_2O_3-CaOガラス



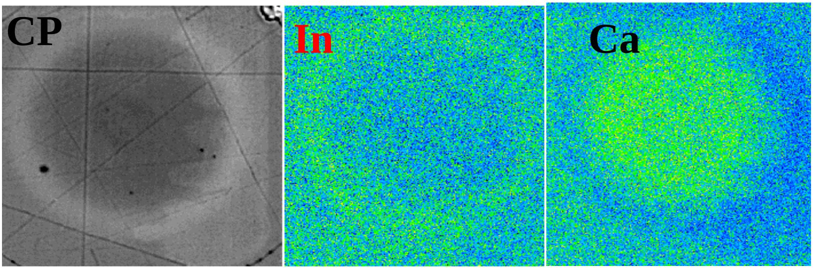
30 mm

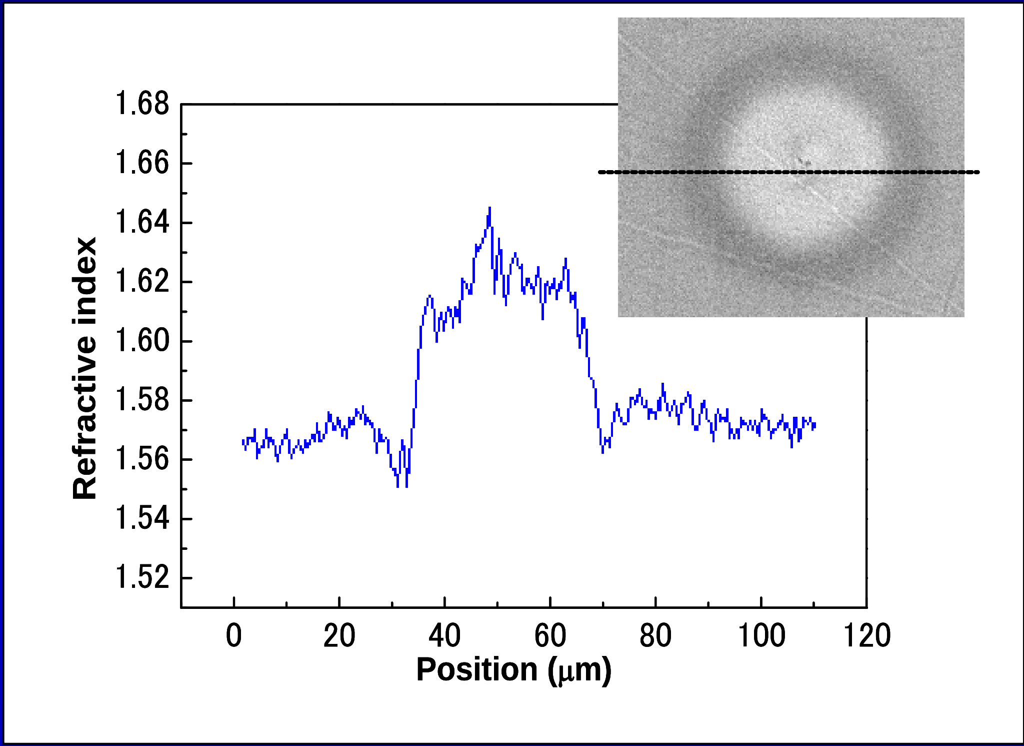
P_2O_5-Ga_2O_3-CaOガラス

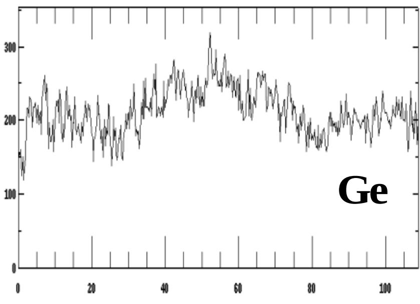


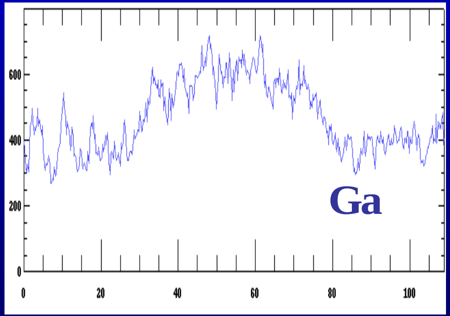
30 mm

P_2O_5-In_2O_3-CaOガラス





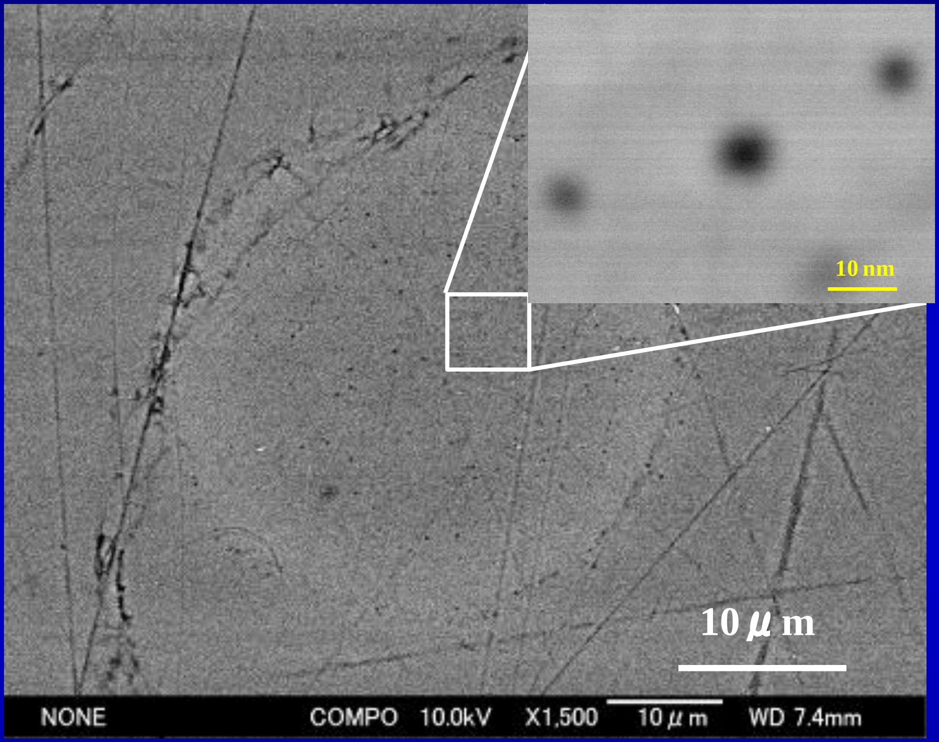




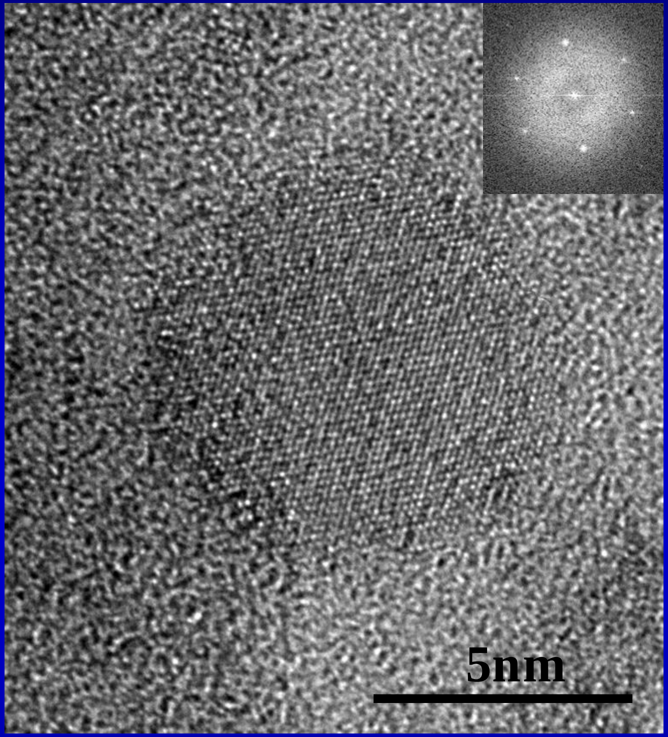
屈折率差:0.05（密度変化では10^{-2}オーダー）

元素分布形成を伴うSiナノ微粒子析出

金属Al添加シリケート ガラス



Backscattering electron images on Si rich region in previous slide by field emission scanning electron microscopy.

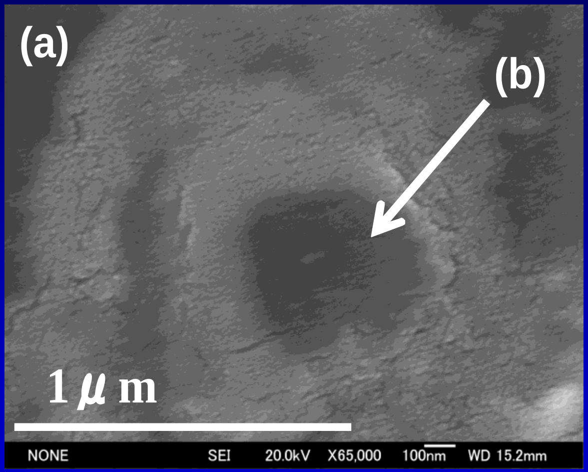


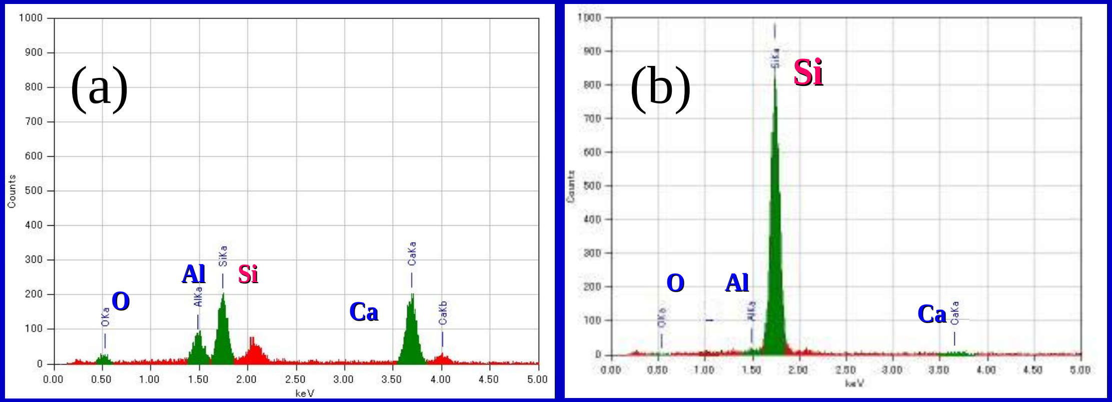
Silicon nano-particles were precipitated near the focal spot by the fs laser irradiation.

熱処理によるSi粒子の成長

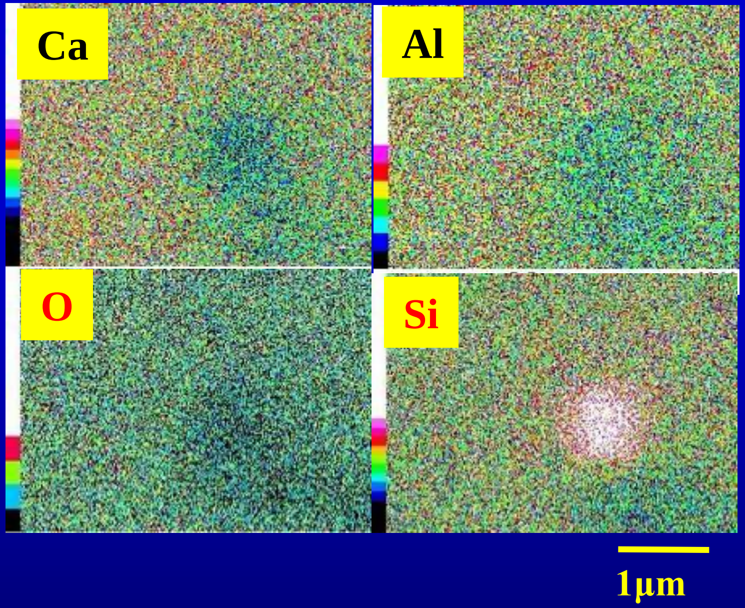
LASER
Pulse width: 130 fs
Pulse energy: 3 μJ
Repetition rate: 200kHz
Objective: 50x, NA=0.85
Irradiation Time: 5 sec.

＋ Heat treatment at 850 ℃





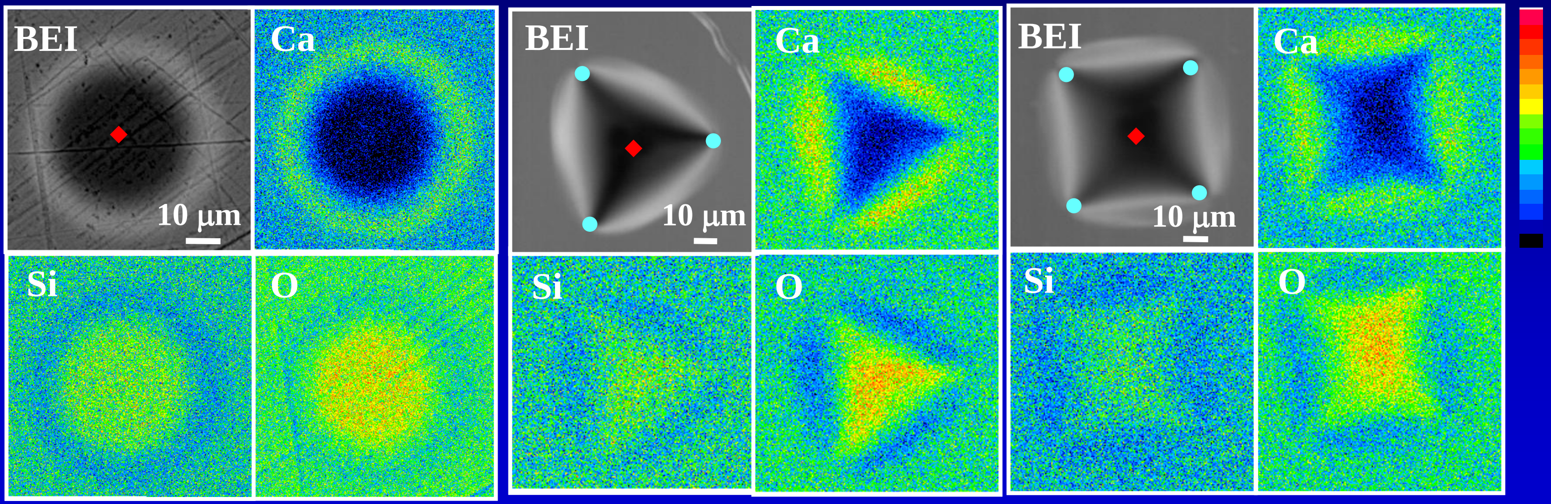
SEM image and the graph plots the results of elemental analysis by EDS of polished glass surface to depth of focal point.
(a) non-irradiated, (b) laser irradiation and after subsequent heat treatment at 850 ℃.



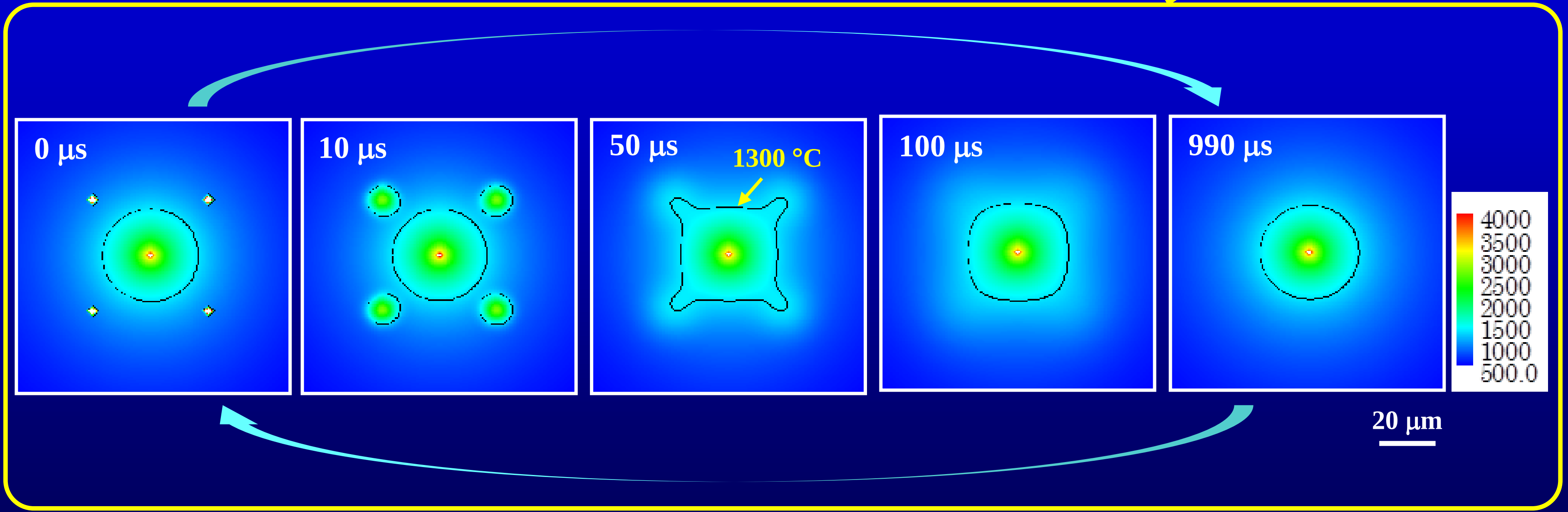
Si はガラスの2倍以上の屈折率を有する
↓
Siフォトニクスへの展開

多点同時照射による元素分布の形状制御

アルカリシリケートガラス　　フェムト秒レーザーの焦点位置： ◆ 高繰り返し（250 kHz） ● 低繰り返し（1 kHz）

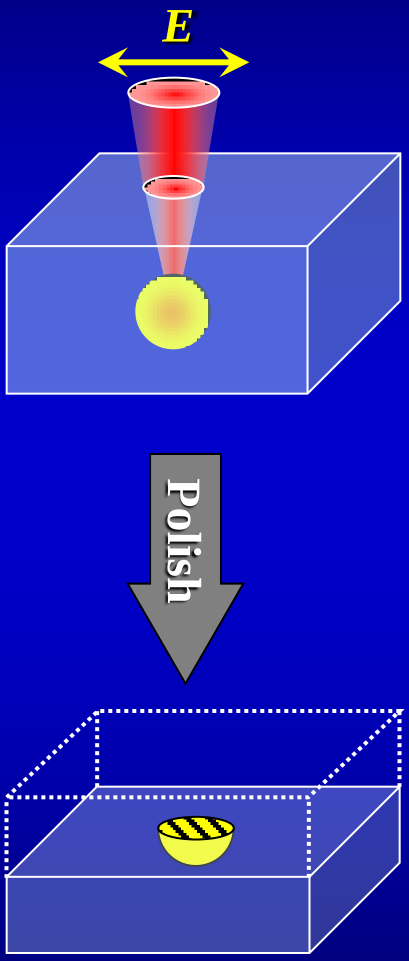


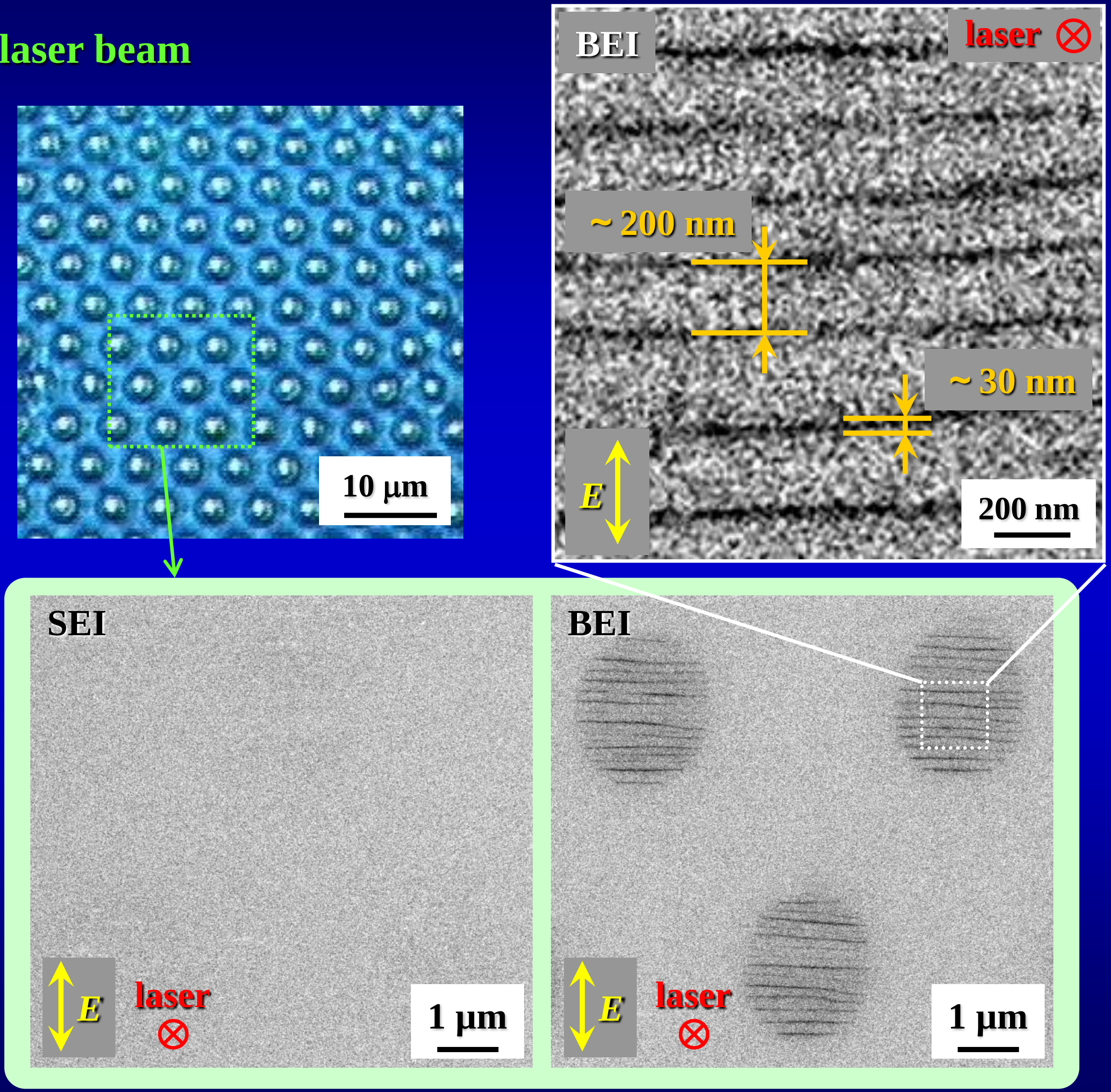
温度分布シミュレーション



シングルビーム照射によるナノグレーティング形成

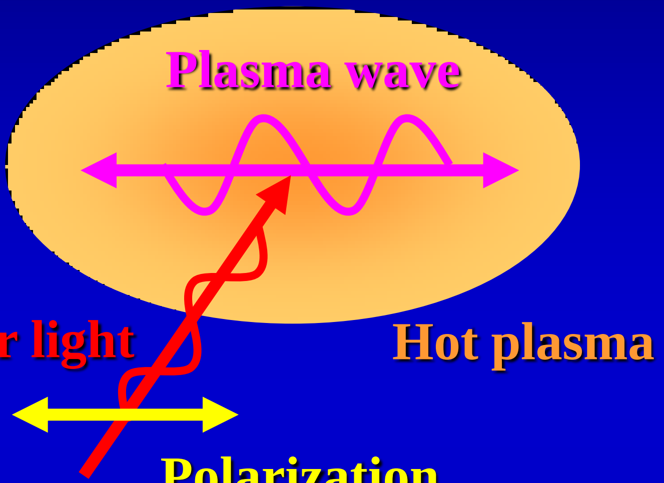
Focusing of single fs-laser beam





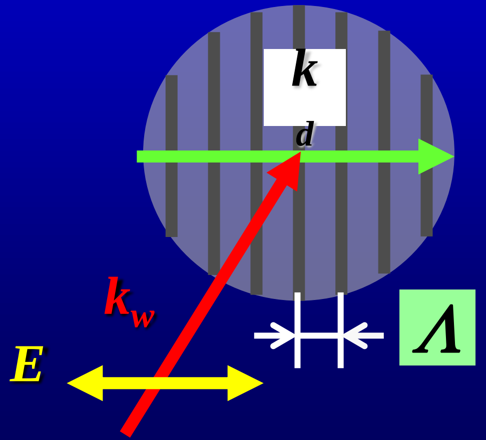
ナノグレーティング形成メカニズム

Electron plasma wave propagation



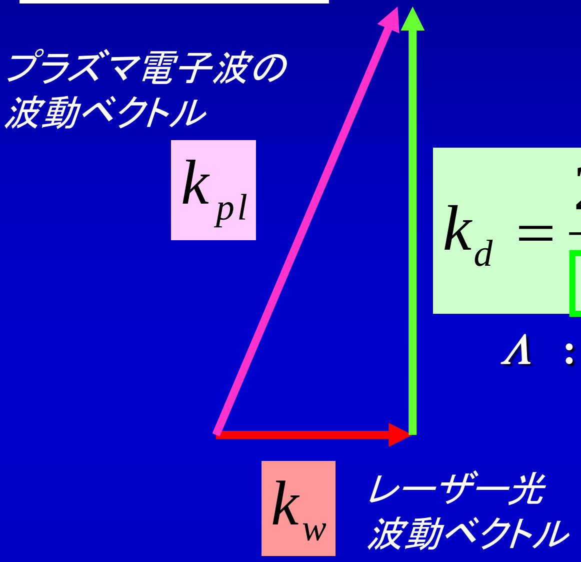
Polarization

Formation of periodic nanostructure



Momentum conservation

$$\vec{\mathbf{k}}_{pl} = \vec{\mathbf{k}}_w + \vec{\mathbf{k}}_d$$



$$k_d = \frac{2\pi}{\boxed{\Lambda}}$$

Λ ：周期間隔

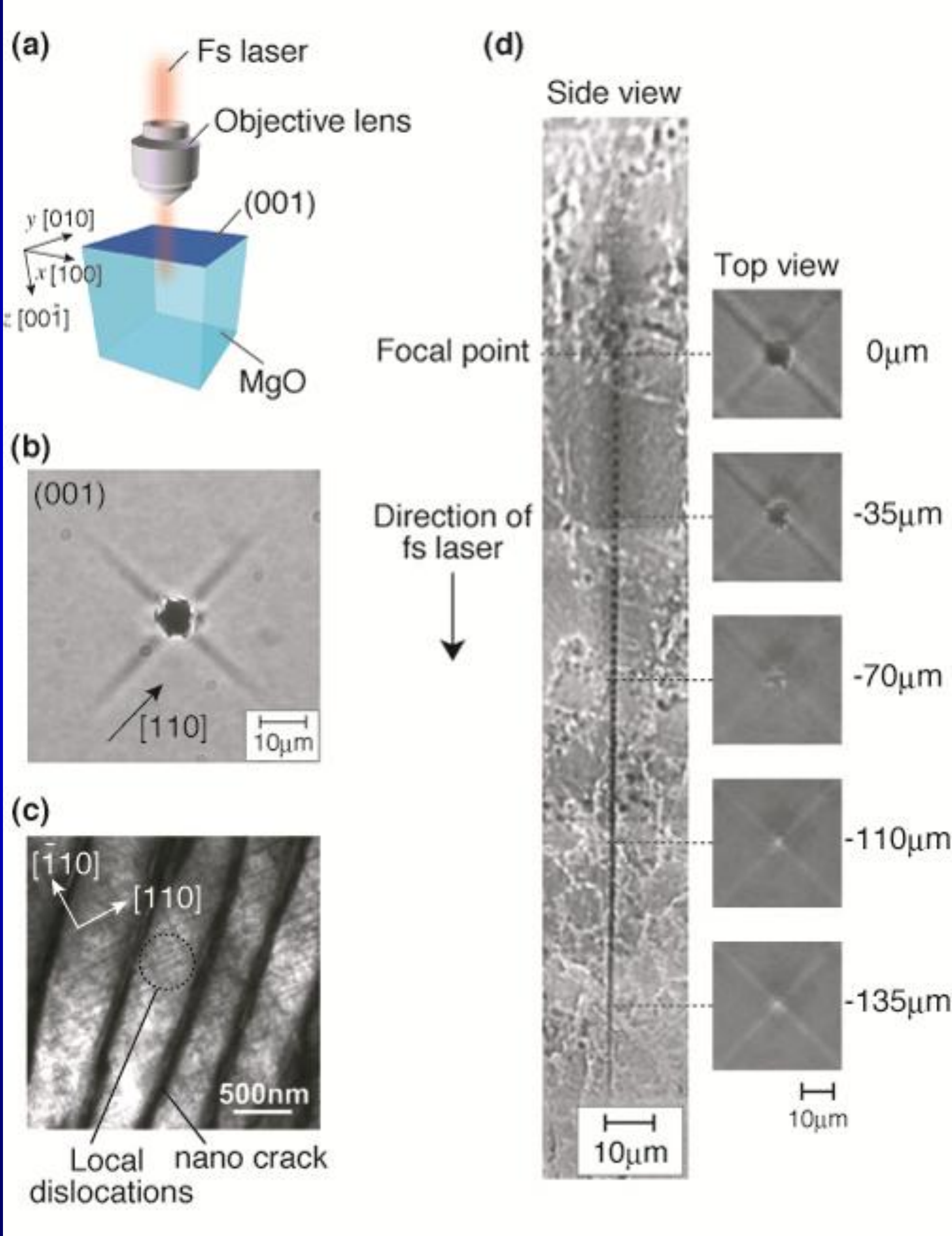
プラズマ電子波の分散

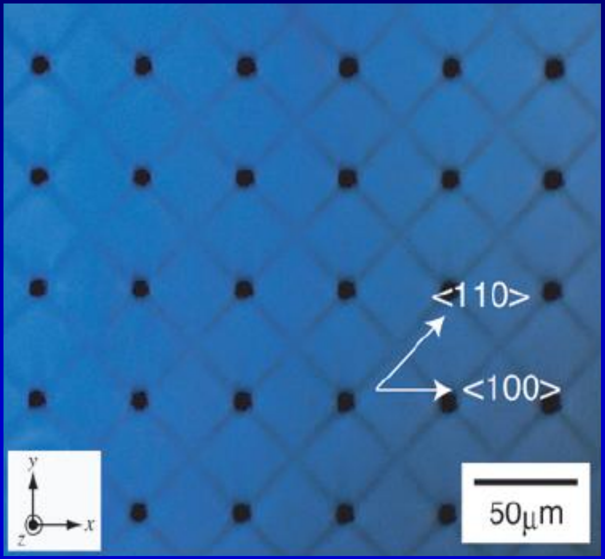
$$\omega_{pl}^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e} + \frac{3\kappa_B T_e}{m_e} k_{pl}^2$$

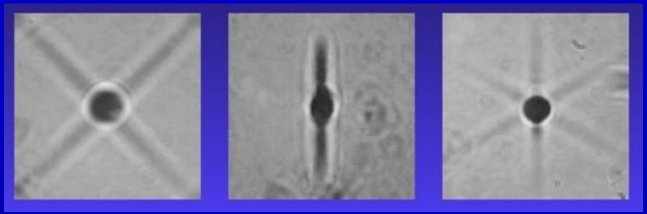
$$\omega_w^2 = \omega_{pl}^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e} + \frac{3\kappa_B T_e}{m_e}\left(k_w^2 + k_d^2\right)$$

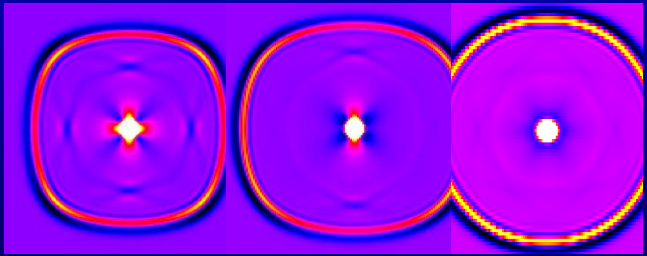
T_e: 電子温度、n_e: 電子密度、m_e: 電子質量、k_B: ボルツマン定数、e: 電荷

単結晶(MgO)中のナノドットアレイ

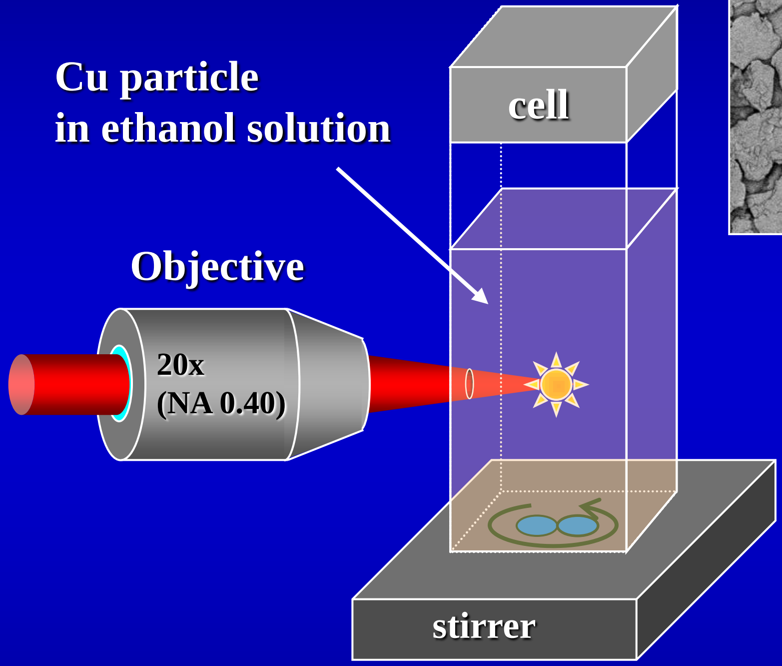


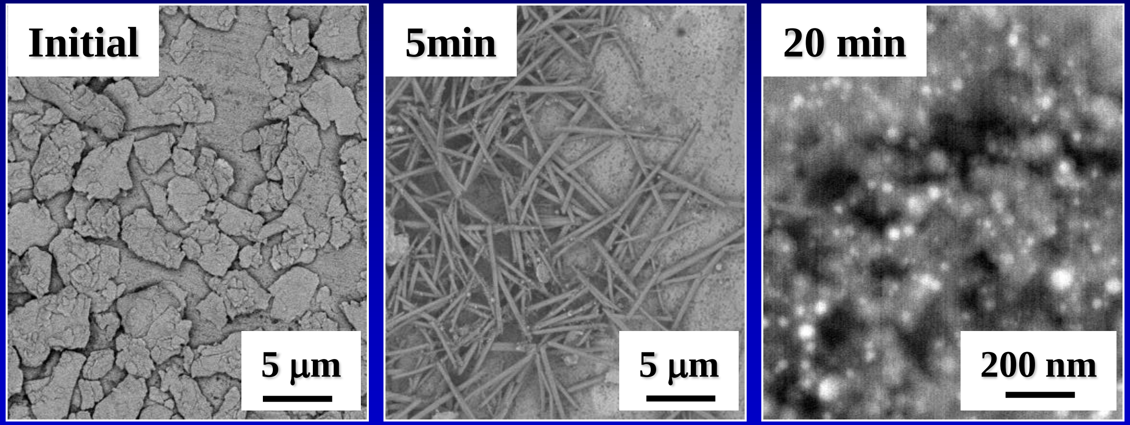


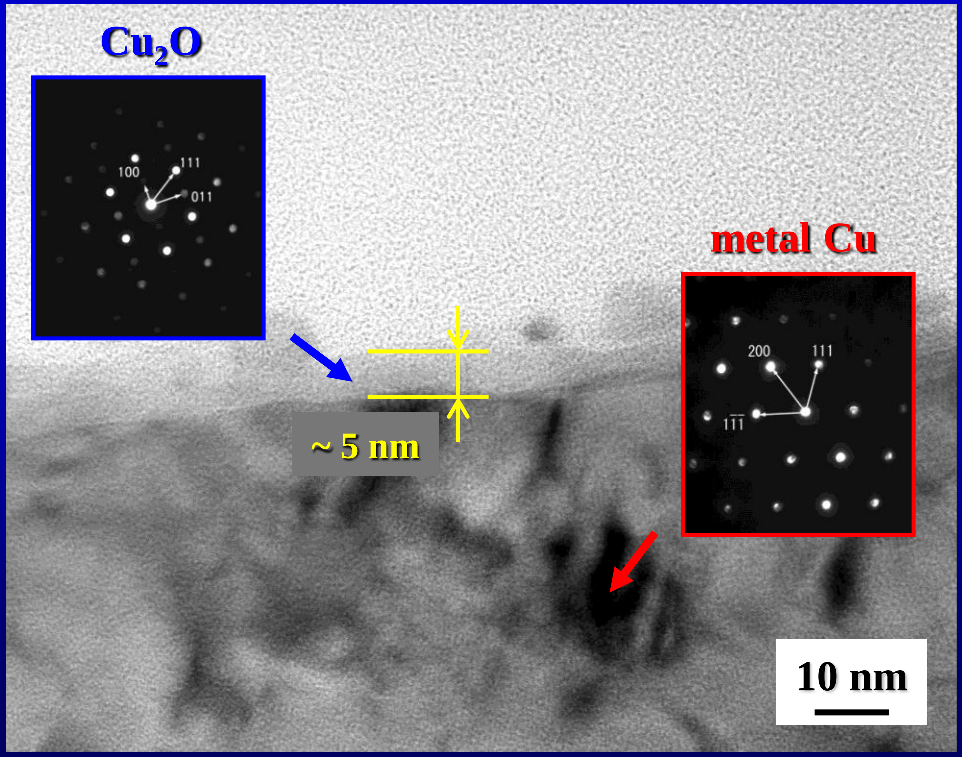

(001)　(101)　(111)


応力波シミュレーション

液相レーザーアブレーションによる無機ナノワイヤー形成



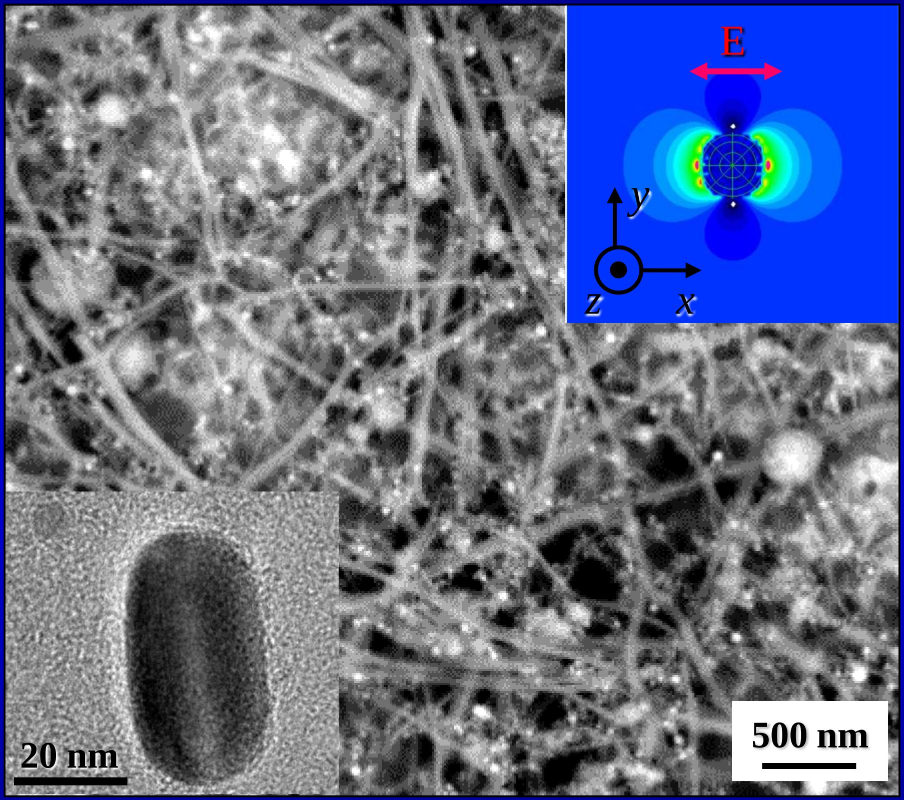




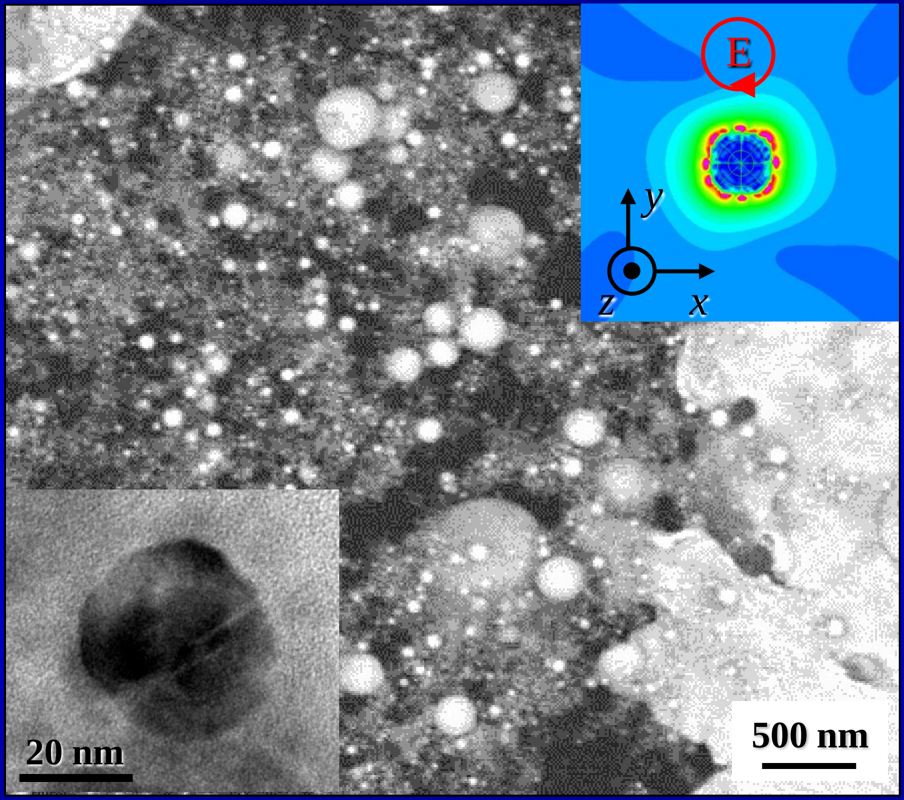
fs-laser condition

rep. rate: 50 Hz ~ 1 kHz
pulse duration: 225 fs
wavelength: 780 nm
pulse energy: ~300 μJ

粒成長に対する照射レーザーの偏光依存



Linear polarization



Circular polarization

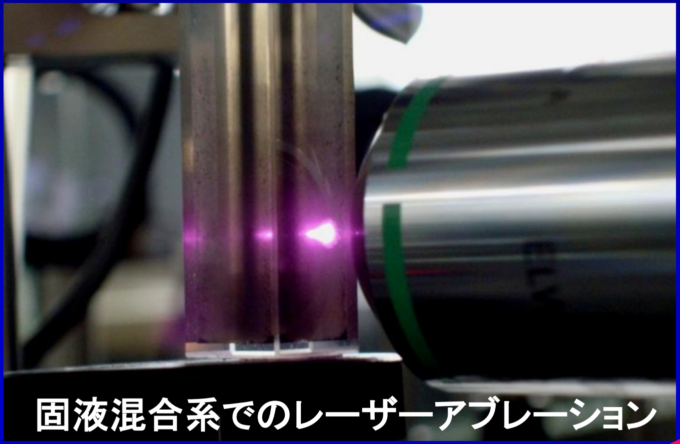
初期に形成した核がレーザーの偏光方向の影響を受ける

⇩

入射光と金属表面のプラズモンとの相互作用

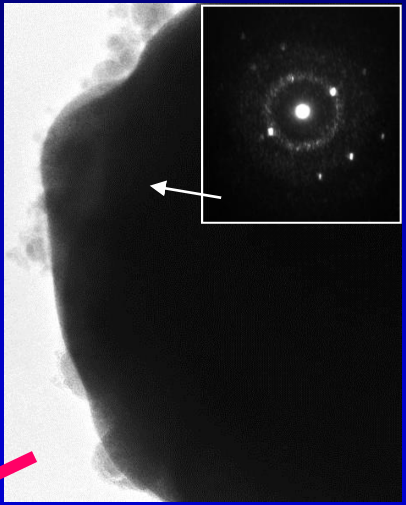
液相レーザーアブレーションによるネオジウム磁石のナノ微粒子化

大気中では;
- **生成粒子の回収が困難**
- **酸化してしまう**

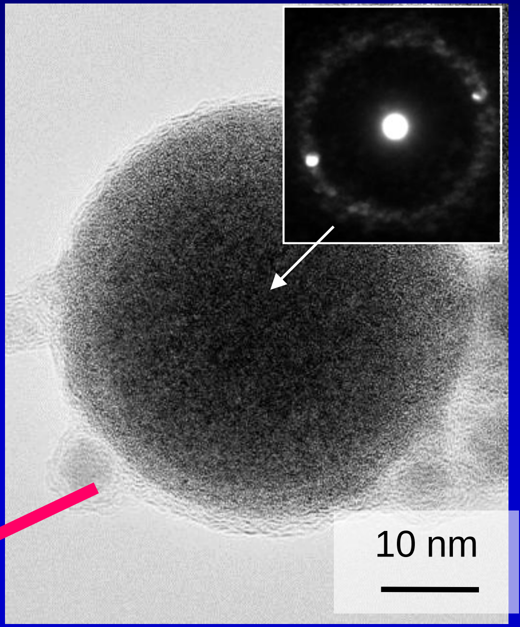


固液混合系でのレーザーアブレーション

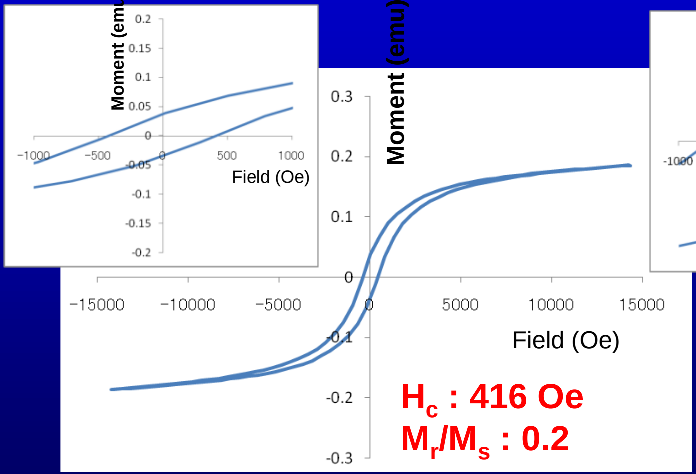
$Nd_2Fe_{14}B$



$Nd_2Fe_{14}B$ ナノ微粒子

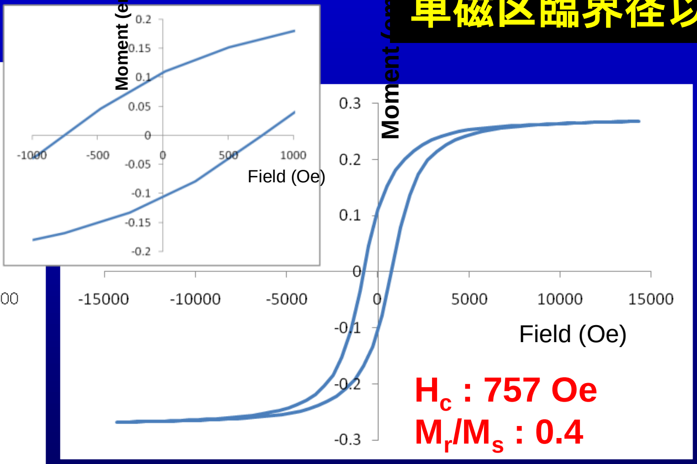


レーザー照射前



H_c : 416 Oe
M_r/M_s : 0.2

レーザー60 min照射後

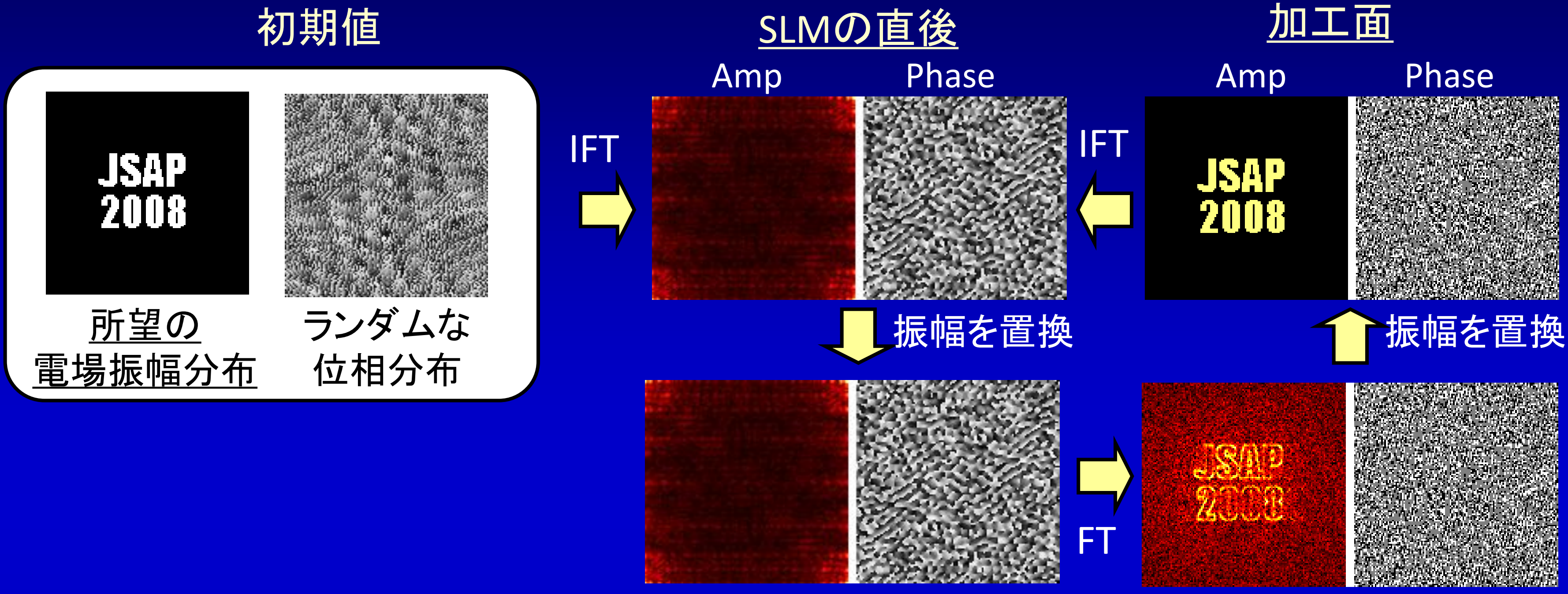


H_c : 757 Oe
M_r/M_s : 0.4

単磁区臨界径以下(平均粒径：40 nm)

保磁力が約1.6倍増加

位相ホログラムの計算例



初期値

所望の電場振幅分布

ランダムな位相分布

IFT

SLMの直後

Amp

Phase

振幅を置換

FT

加工面

Amp

Phase

IFT

振幅を置換

◆ **Gerchberg-Saxton法（フーリエ反復法）**

所望の光振幅分布

$|F_{image}(X,Y)|$

適当な位相分布

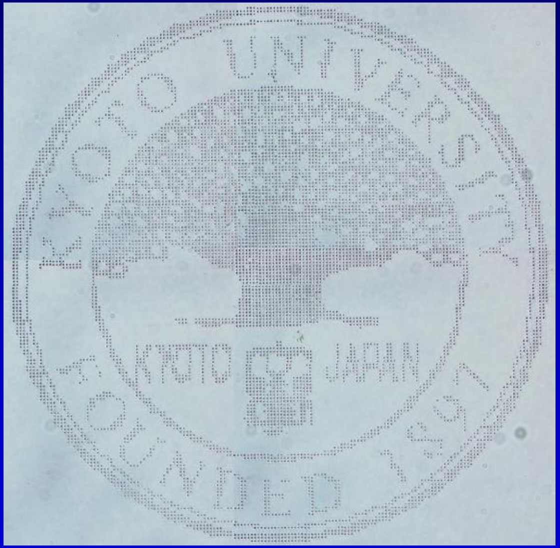
$\Delta\Phi_0(X,Y)$

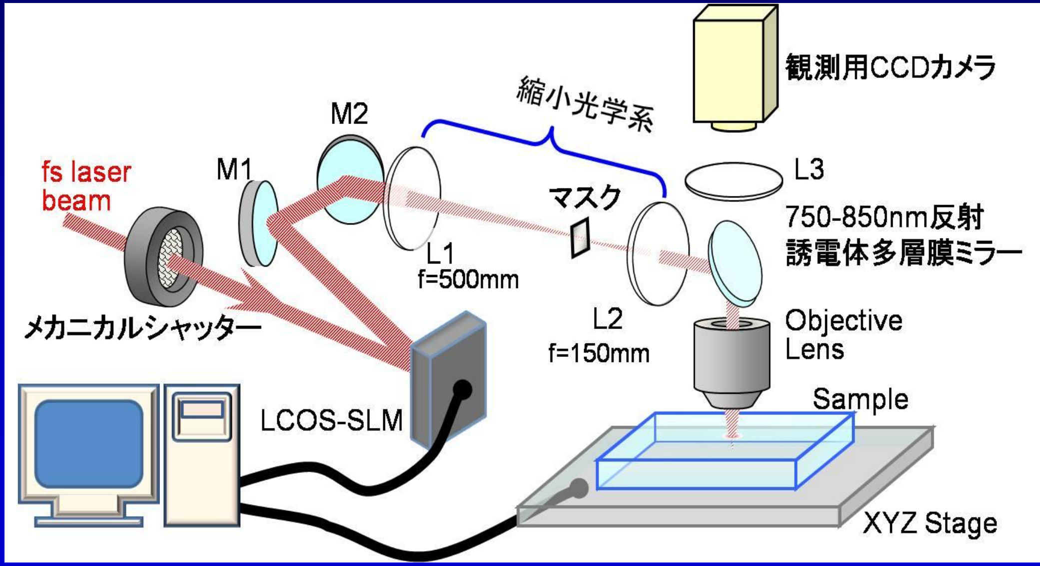
初期値

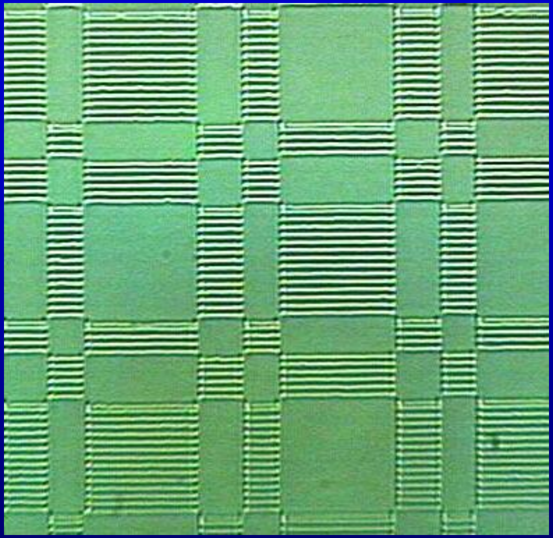
②

$$\begin{tikzcd}
\left|g_{object}^{(m)}(x,y)\right|\exp[-i\Delta\phi^{(m)}(x,y)] \arrow[d, "\text{振幅部分を置換}"] & \left|F_{image}(X,Y)\right|\exp[-i\Delta\Phi^{(m)}(X,Y)] \arrow[l, "②"'] \\
\left|f_{object}(x,y)\right|\exp[-i\Delta\phi^{(m)}(x,y)] \arrow[r, "①"] & \left|G_{image}^{(m)}(X,Y)\right|\exp[-i\Delta\Phi^{(m)}(X,Y)] \arrow[u, "\text{振幅部分を置換}"']
\end{tikzcd}$$

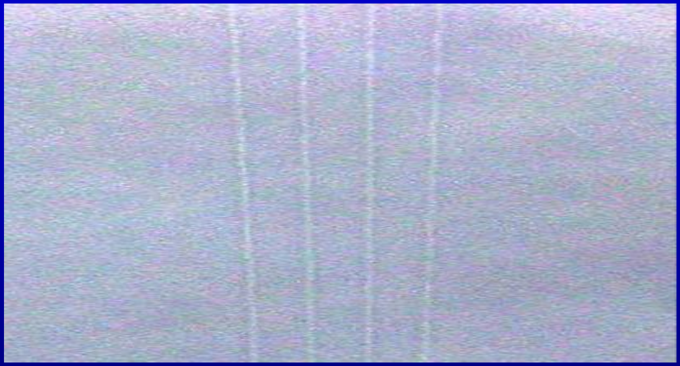
空間位相変調素子を利用した二次元一括加工





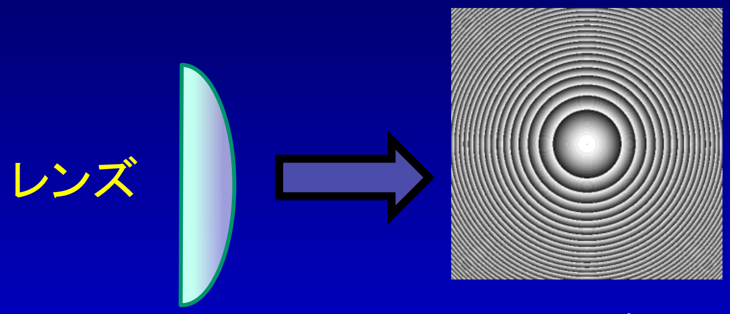


Dammann grating

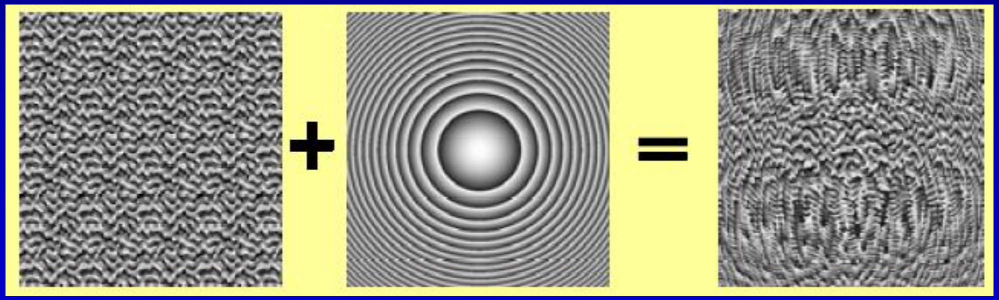


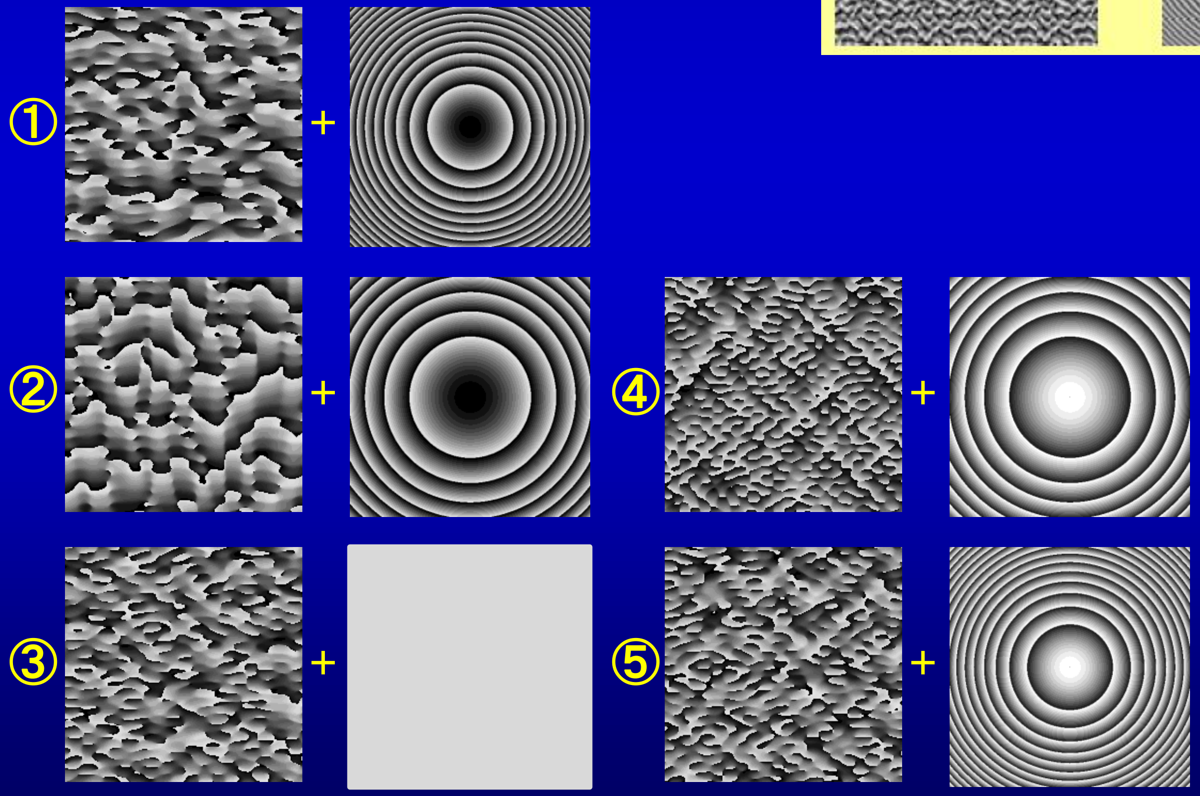
Waveguide Array

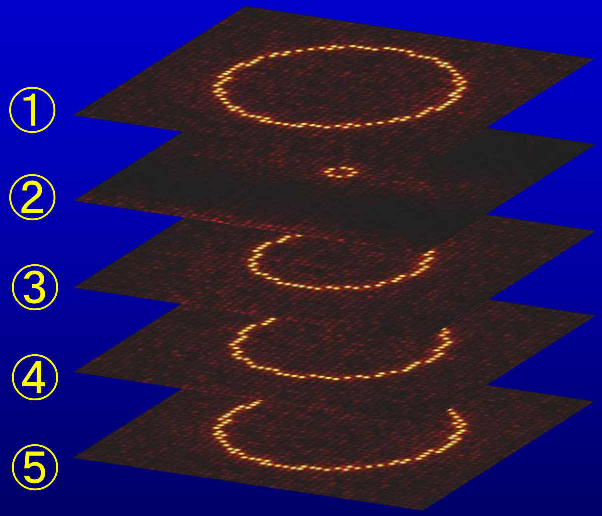
フレネルレンズを組み合わせた三次元一括加工



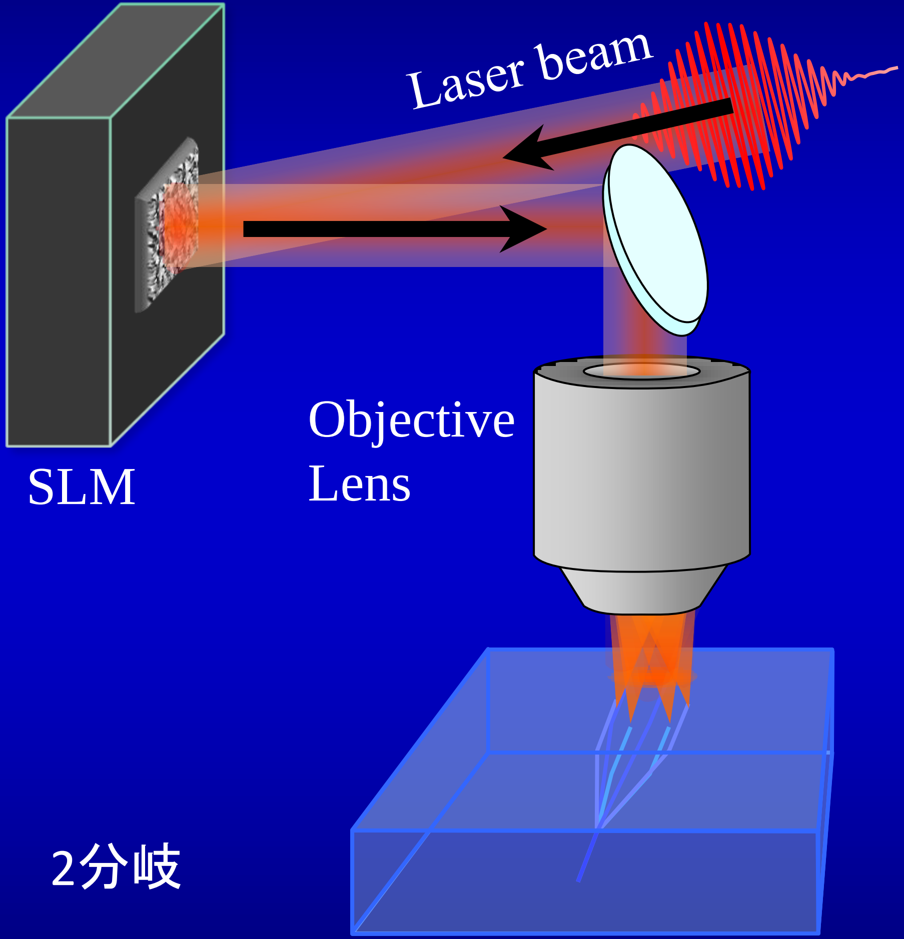
位相分布

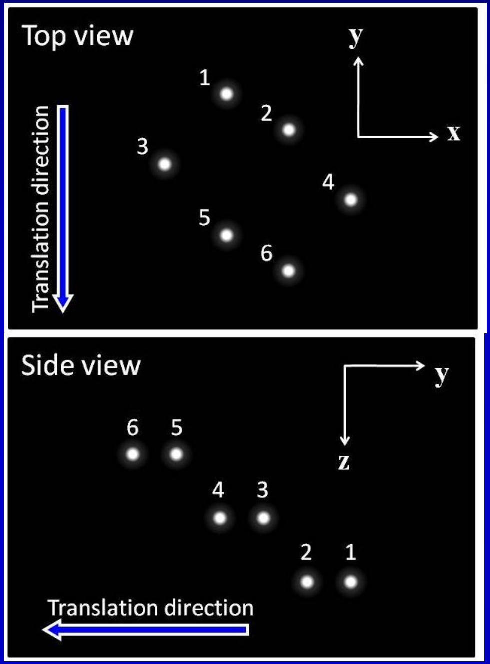




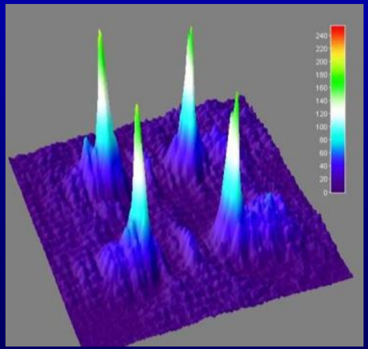


ホログラフィック三次元加工による立体分岐光導波路描画

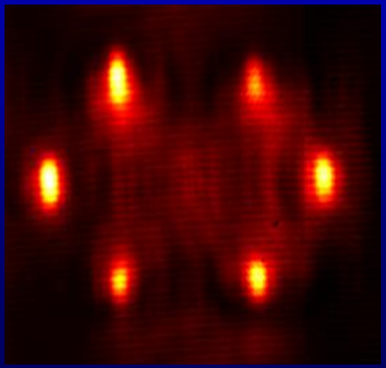




4分岐



6分岐



2分岐