

石英ガラスの超短パルスレーザー加工の  
メカニズム解明に向けた超高速時間分解測定

Ultrafast time-resolved measurement for elucidating the  
mechanism of ultrashort pulse laser processing of silica  
glass

2023年2月

寺澤 英知  
Eichi TERASAWA

石英ガラスの超短パルスレーザー加工の  
メカニズム解明に向けた超高速時間分解測定

Ultrafast time-resolved measurement for elucidating the  
mechanism of ultrashort pulse laser processing of silica  
glass

2023年2月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科  
物理学及応用物理学専攻 高品質ビーム科学研究

寺澤 英知  
Eichi TERASAWA

# 目次

<b>第1章</b>	<b>序論</b> .....	<b>1</b>
1.1	研究背景.....	1
1.1.1	超短パルスレーザー加工と透明誘電体材料への応用.....	1
1.1.2	超短パルスレーザー加工の課題と非熱的現象.....	5
1.1.3	ポンプ・プローブ法による時間分解測定.....	7
1.2	研究目的.....	13
1.3	本論文の構成.....	14
<b>第2章</b>	<b>超短パルスレーザーと誘電体の相互作用</b> .....	<b>16</b>
2.1	超短パルスレーザー.....	16
2.1.1	光パルスのパルス幅とスペクトル幅.....	16
2.1.2	超短パルスレーザーの発生.....	19
2.1.3	超短パルスレーザーの評価.....	21
2.2	非線形光学.....	26
2.2.1	非線形光学と非線形感受率.....	26
2.2.2	二次の非線形光学.....	28
2.2.3	三次の非線形光学.....	32
2.3	レーザーパルス伝播.....	35
2.3.1	波長分散と位相シフト.....	35
2.3.2	群遅延時間と群遅延分散.....	36
2.3.3	自己収束.....	37
2.3.4	電子正孔プラズマによる発散.....	38
2.4	電子励起.....	40
2.4.1	光励起.....	41
2.4.2	自由電子のエネルギー吸収.....	43
2.4.3	衝突励起.....	43
2.4.4	レート方程式.....	44
2.4.5	臨界電子密度.....	45
2.5	電子格子相互作用.....	46
2.6	表面加工と内部加工.....	47
2.6.1	表面加工における粒子放出.....	47
2.6.2	内部加工.....	49
2.7	加工終状態.....	50
2.7.1	欠陥.....	50

2.7.2	インキュベーション効果.....	52
<b>第 3 章</b>	<b>表面加工現象の過渡反射イメージング.....</b>	<b>54</b>
3.1	はじめに.....	54
3.2	実験内容.....	57
3.3	実験結果と考察.....	61
3.4	おわりに.....	64
<b>第 4 章</b>	<b>内部加工現象の過渡透過イメージング.....</b>	<b>66</b>
4.1	はじめに.....	66
4.2	実験内容.....	66
4.3	実験結果と考察.....	68
4.3.1	過渡透過イメージングと干渉縞.....	68
4.3.2	透過イメージの干渉縞解析.....	72
4.4	おわりに.....	77
<b>第 5 章</b>	<b>内部加工現象の複屈折イメージング.....</b>	<b>79</b>
5.1	はじめに.....	79
5.2	偏光と複屈折.....	80
5.2.1	偏光.....	80
5.2.2	複屈折.....	83
5.2.3	ストークスパラメーター.....	87
5.2.4	ミュラー行列.....	90
5.2.5	偏光カメラ.....	91
5.3	実験内容.....	92
5.3.1	ポンプ・プローブイメージング装置.....	92
5.3.2	シングルショット複屈折イメージング.....	93
5.3.3	遅延時間ゼロ秒の決定.....	96
5.3.4	ポンプパルスとプローブパルスの評価.....	97
5.4	実験結果と考察.....	103
5.4.1	1 パルス照射時のシングルショット複屈折イメージング.....	103
5.4.2	光カー効果および異方性ナノ構造の偏光依存性.....	104
5.4.3	100 パルス照射時のシングルショットイメージング.....	105
5.4.4	1 パルス目と 100 パルス目の照射時の複屈折の時間変化.....	106
5.5	おわりに.....	107
<b>第 6 章</b>	<b>結論.....</b>	<b>109</b>
付録 A	可視フェムト秒レーザーの閾値フルエンスのパルス幅依存性.....	112



A.1	はじめに.....	112
A.2	実験内容.....	112
A.2.1	実験方法.....	112
A.2.2	閾値フルエンスの測定方法.....	113
A.3	実験結果と考察.....	114
A.4	おわりに.....	117
付録 B	閾値フルエンスの定義と呼称.....	118
参考文献	.....	121
謝辞	.....	130

# 目次

図 1.1	スチールの穴あけ加工の電子顕微鏡像 .....	2
図 1.2	超短パルスレーザーによるガラスの加工の例 .....	3
図 1.3	超短パルスレーザーによる内部加工の応用の例 .....	4
図 1.4	超短パルスレーザー加工で生じる典型的な諸現象 .....	6
図 1.5	超短パルスレーザー加工における非熱平衡状態の概要 .....	7
図 1.6	時間分解能が検出器に依存した測定とポンプ・プローブ法による測定の比較 .....	8
図 1.7	時間分解測定による動的な観測の概略 .....	9
図 1.8	不可逆現象を測定する際のポンプ・プローブ時間分解測定方法 .....	10
図 1.9	反射型ポンプ・プローブ測定 .....	11
図 1.10	透過型ポンプ・プローブ測定 .....	11
図 2.1	モード数と光強度波形 .....	20
図 2.2	カーレンズモード同期におけるカーレンズ効果の概念図 .....	21
図 2.3	第二次高調波を用いた自己相関法の測定系の例 .....	22
図 2.4	SHG FROG の測定システムの例 .....	23
図 2.5	FROG の再構成アルゴリズムの概略 .....	24
図 2.6	PG FROG の測定システムの例 .....	25
図 2.7	SD FROG の測定システムの例 .....	26
図 2.8	自己位相変調 .....	40
図 2.9	電子励起 .....	41
図 2.10	ケルディッシュ理論による光電離率 .....	42
図 2.11	衝突電離 .....	44
図 2.12	$\rho - T$ プロット .....	48
図 2.13	励起子エネルギー準位とその生成過程 .....	51
図 2.14	石英ガラス (SiO <sub>2</sub> ) のエネルギー準位の模式図 .....	52
図 3.1	波長 400 nm の可視フェムト秒レーザーを 1 パルス照射した時のクレーター形状 .....	55
図 3.2	赤外フェムト秒レーザーによる誘電体材料のアブレーション過程 .....	56
図 3.3	反射型ポンプ・プローブイメージング装置 .....	59
図 3.4	反射型ポンプ・プローブイメージング装置の外観 .....	59
図 3.5	光カー効果の測定システム .....	60
図 3.6	波長 400 nm、パルス幅 400 fs のレーザーパルスをシングルショット照射した際に石英ガラス上に生成されたクレーターとその断面 .....	61
図 3.7	波長 400 nm のポンプパルス照射後の石英ガラスの過渡反射イメージ .....	62

図 3.8	過渡反射イメージの三つの位置における反射率 ( $\Delta R/R_0$ ) の時間変化.....	63
図 3.9	反射率 ( $\Delta R/R_0$ ) の時間変化 (図 3.8) の規格化.....	64
図 4.1	透過型ポンプ・プローブイメージング装置 .....	67
図 4.2	透過型ポンプ・プローブイメージングによって得られた時間分解透過イメージ .....	69
図 4.3	ホログラムによる微粒子計測技術の概念図と図 4.2 で確認された干渉縞との関係 .....	69
図 4.4	$x = 0 \mu\text{m}$ における $y$ 位置の透過光強度分布の時間変化 (ポンプ光とプローブ光の偏光: 平行) .....	70
図 4.5	$x = 0 \mu\text{m}$ における $y$ 位置の透過光強度分布の時間変化 (ポンプ光とプローブ光の偏光: 垂直) .....	71
図 4.6	遅延時間ナノ秒領域までの $x=0$ における $y$ 位置の透過光強度分布の時間変化とそれを干渉縞の周期パターンで除算したもの .....	72
図 4.7	透過イメージで確認された干渉縞を用いた再構成の概要 .....	72
図 4.8	加工終状態の $z$ 走査イメージの測定方法 .....	73
図 4.9	加工終状態の $z$ 走査イメージ .....	74
図 4.10	加工終状態の $z$ 走査イメージ $x$ 位置の光強度分布 .....	75
図 4.11	加工終状態の $z$ 走査イメージの一枚 ( $z = 0 \mu\text{m}$ ) とそれによる再構成結果 ...	76
図 4.12	測定結果 (図 4.10) と再構成結果 (図 4.11) の中心における光強度の比較.	76
図 4.13	過渡状態 (遅延時間 10 ps) の透過イメージ ( $z = 0 \mu\text{m}$ ) とそれによる再構成結果 .....	77
図 5.1	超短パルスレーザーによる石英ガラス内部の異方性ナノ構造の模式図 .....	79
図 5.2	直線偏光 ( $\delta = 0$ , $E_{0x} = E_{0y}$ の場合) .....	81
図 5.3	円偏光 (右円偏光, $\delta = \pi/2$ , $E_{0x} = E_{0y}$ の場合) .....	82
図 5.4	楕円偏光 ( $\delta = \pi/4$ , $E_{0x} = E_{0y}$ の場合) .....	82
図 5.5	複屈折媒質における位相差と速軸および遅軸 .....	85
図 5.6	構造複屈折の一例 (平行平板を周期的に配列した構造) .....	86
図 5.7	偏光カメラの概念図 (ピクセル偏光子型) .....	91
図 5.8	超高速時間分解シングルショット複屈折イメージング装置 .....	92
図 5.9	超高速時間分解シングルショット複屈折イメージング装置における 複屈折測定システム .....	94
図 5.10	式(5.41)と式(5.42)によって計算された複屈折 .....	94
図 5.11	乱数シミュレーションによる SNR と位相差および遅軸の関係性 .....	96
図 5.12	光カー効果による遅延時間ゼロ秒の決定 .....	97
図 5.13	SHG FROG によるポンプパルス (MO1 前) の測定結果.....	98
図 5.14	SD FROG によるプローブパルス (空間フィルターの前) の測定結果.....	99

図 5.15	ポンプ・プローブ装置を利用した PG XFROG 測定システム .....	100
図 5.16	実測されたプローブパルスの PG XFROG トレース (ゲート光にポンプパルス を使用) .....	101
図 5.17	群遅延分散とパルス幅の関係 .....	102
図 5.18	超高速時間分解シングルショット複屈折イメージングで観察した光カー効果 .....	103
図 5.19	ポンプ光の直線偏光方向度に応じた複屈折イメージ .....	104
図 5.20	図 5.19 の複屈折イメージの中心値のポンプ光の直線偏光方向 $\phi$ に対する依存 性 .....	105
図 5.21	超高速時間分解シングルショット複屈折イメージングで観察した 光カー効果 と異方性ナノ構造 .....	106
図 5.22	1 パルス目および 100 パルス目のポンプパルス照射時の 複屈折イメージの中 心値の時間変化 .....	107
図 A.1	パルス幅とフルエンスの異なる加工クレーターの原子力間顕微鏡像.....	114
図 A.2	各パルス幅におけるレーザーフルエンスとクレーター面積の関係.....	115
図 A.3	波長 400 nm におけるシングルショットの閾値フルエンスのパルス幅依存性 .....	116
図 A.4	各パルス幅におけるレーザーフルエンスとクレーターの深さの関係.....	117

# 表目次

表 2.1	パルス波形毎の $\Delta t \cdot \Delta \nu$ の値.....	18
表 2.2	二次の非線形光学過程.....	30
表 2.3	三次の非線形光学過程.....	34
表 2.4	図 2.10 のケルディッシュ理論による光電離率の計算条件.....	42
表 3.1	ポンプ・プローブ測定の場合.....	60
表 4.1	ポンプ・プローブ測定の場合.....	68
表 5.1	ストークスパラメーターの例.....	89
表 5.2	ミュラー行列の例.....	90
表 B.1	閾値フルエンスの名称とその閾値の一般的な扱われ方.....	119
表 B.2	先行研究における閾値フルエンスの名称とその測定方法.....	120

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 超短パルスレーザー加工と透明誘電体材料への応用

レーザー (Laser) とは、Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation の頭文字で、放射の誘導放出による光増幅を意味し、1917年に Albert Einstein が予測した誘導放出を利用することで、光共振器内で光を増幅させてコヒーレントな光を発生させることをいう。レーザーは時間的な出力の仕方で主に二つに分類でき、連続的にレーザー光を出力する連続波レーザーとパルス状のように断続的にレーザー光を出力するパルスレーザーがある。そのパルスレーザーの中でパルスの時間幅 (パルス幅) が  $10^{-15}$  秒 (フェムト秒) から  $10^{-12}$  秒 (ピコ秒) と非常に短いもの、超短パルスレーザーと呼ぶ。また、そのパルス幅の通りに、フェムト秒レーザーやピコ秒レーザーとも呼ぶ。超短パルスレーザーは、連続波レーザーやナノ秒以上のパルスレーザーと比較して、非常に短いパルス幅 (超短パルス性)、極めて高いピーク強度 (超高強度性) や広帯域なスペクトル幅 (超広帯域性) などの優れた特徴を持つ。これらの特徴は様々な応用を実現させており、超短パルス性や超高強度性によって非熱的な加工を実現させるレーザー微細加工[1-7]、超短パルス性によりフェムト秒オーダーの時間分解能で動的測定を可能にする超高速分光[8-10]、その他にも、テラヘルツ光[11,12]、極端紫外線や X 線[13-16]、レーザー核融合[17-19]、レーザー駆動によるビーム加速器[20-23]、レーシック (Laser in Situ Keratomileusis: LASIK) など生体組織への医学応用[24-26]、二光子励起蛍光顕微鏡や誘導ラマン散乱顕微鏡などのイメージング技術[27-30]、更なる超短パルス化を求めたアト秒レーザー[31-34]など、多くの研究分野を開拓させた。これらの様々な分野の開拓を支えたチャープパルス増幅と呼ばれる超短パルスレーザーの増幅方法は、Gérard Mourou と Donna Strickland によって 1985 年に提案されたものであり、彼らはその功績により 2018 年にノーベル物理学賞を受賞した。

超短パルスレーザーが物質に照射されたとき、そのパルスレーザーの条件が一定の値 (物質の破壊閾値) を超えると、アブレーションなどの現象を通じて物質が破壊される。この非可逆的な破壊現象を利用し、超短パルスレーザーによって材料を加工することを、超短パルスレーザー加工という。超短パルスレーザー加工技術は、他の加工技術と比較して優れた特徴を持つ。まず、非接触加工が可能であることや加工形状の自由度が高いこと、金型が不要であること、デジタル制御が高いこと、脆性材料などの難加工材料でも加工可能であることなど、超短パルスレーザーに限らずレーザー加工技術が持つような利点を有

する。それらの利点に加えて、連続波レーザーやナノ秒以上のパルスレーザーを用いた加工よりも、超短パルスレーザーによる加工は、加工周辺部の熱影響が極めて少なく、高精密かつ高品質な微細加工を可能にすることが挙げられる。その例を図 1.1 に示す。図 1.1 はスチールを 100  $\mu\text{m}$  の深さで穴あけ加工した結果を電子顕微鏡で観察した結果であり、(a)はパルス幅 3.3 ns のナノ秒レーザーで行い、(b)はパルス幅 200 fs のフェムト秒レーザーで行っている[35]。図 1.1 (a)では穴あけ加工の周辺部に熱溶融したような熱影響部が確認されるが、図 1.1 (b)ではそのような熱影響部はほぼ確認されず加工面が明らかに綺麗である。

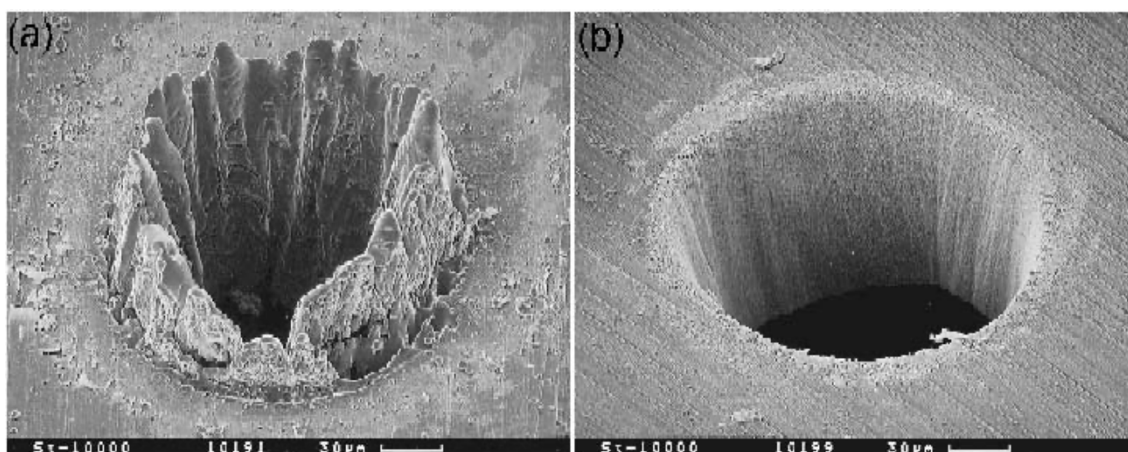


図 1.1 スチールの穴あけ加工の電子顕微鏡像  
(a) ナノ秒レーザー、(b) フェムト秒レーザー ([35]より引用)

レーザー加工技術の空間分解能は基本的にレーザー波長に依存したレーザー集光時のスポット径によって制限されるが、超短パルスレーザーを利用した際に、レーザー集光時の回折限界のサイズよりも小さいナノメートルのスケールで微細加工ができることが数多く報告されており、その方法は一つに限らない。直線偏光の超短パルスレーザーを物質の表面に照射するとその照射面にナノメートルスケールの構造が周期的に並んだ微細構造が形成される[3]。この構造はレーザー誘起周期的表面構造 (Laser-Induced Periodic Surface Structure: LIPSS) と呼ばれ、この構造の周期は照射するレーザー波長以下のものになる[3]。また、光渦の超短パルスレーザーを用いることによって、コーン状のナノ構造の造形およびその位置制御が可能になる[36]。他にも、二つのレーザー光を用いて干渉縞を発生させ、その干渉縞が生じている状態のまま物質に照射することで、干渉縞の縞模様由来した加工を行うことができる[37]。更に、高強度の超短パルスレーザーを特定の試料に照射させた際に発生する高次高調波を利用し、レーザー波長そのものを短波長化させ、ナノメートルサイズの加工を行った事例も報告されている[38]。

石英ガラスなどの透明誘電体材料は、超短パルスレーザー加工技術の利用先として、特手に注目されている材料の一つである。ここでいう透明誘電体材料は、硬度や耐熱性、透過性、絶縁性などが高いものを指しており、例として、石英ガラス (silica glass) やホウケ

イ酸ガラス (borosilicate glass)、ソーダ石灰ガラス (soda-lime glass)、サファイア (sapphire)、ダイヤモンド (diamond) などが挙げられる。この透明誘電体材料が超短パルスレーザーの加工材料として注目されている理由は主に二つある。

一つ目の理由は、機械加工などの従来の加工技術と比較して、超短パルスレーザー加工は切断加工や穴あけ加工などの微細加工を高精密かつ高品質に行えることである。上記の透明誘電体材料は、脆性材料であったり、硬度が高かったり（モース硬度が 7 以上）することから、機械加工は困難とされている。例えば、ガラスの切断加工の場合、ガラス表面に傷をつけ、その傷をつけた部分に外力を加えることで切断するが、その外力を加える段階で、小さなヒビ（クラック）やエッジなどの意図しない加工影響が発生したり、切断の際に生じた残留応力によってガラスの機械的強度が低下したりする[39]。これらの問題は、薄いガラス板や強化ガラス板の加工、そのようなガラス板への複雑な形状（曲線など）の加工を行う際に、より顕著となる[39]。また、ガラスの穴あけ加工の場合、機械加工だとマイクロドリルを使用することになるが、そのような材料を加工するためのドリル自体の作成が困難であったり、加工する最小穴径が制限されていたり（おおよそ 150  $\mu\text{m}$ ）、ドリルを繰り返し使用するとそのドリルが摩耗したりしてしまうため、微細かつ高精度な加工は困難になる[40]。この穴あけ加工の場合でも、クラックなどの加工影響が生じる。超短パルスレーザー加工であれば、意図しない加工影響を最小限に抑えつつ、機械的な力を加えることなく、ナノからマイクロメートルスケールの微細加工が可能であり、ドリル等の加工工具の摩耗を気にする必要がない。超短パルスレーザー加工によるガラスの加工例を図 1.2 に示す。この透明誘電体材料の超短パルスレーザー加工は、スマートフォンに使用されるディスプレイの切断加工や半導体パッケージにおけるガラス基盤のインターポーザ（Through Glass Vias: TGV）の穴あけ加工に応用されている。

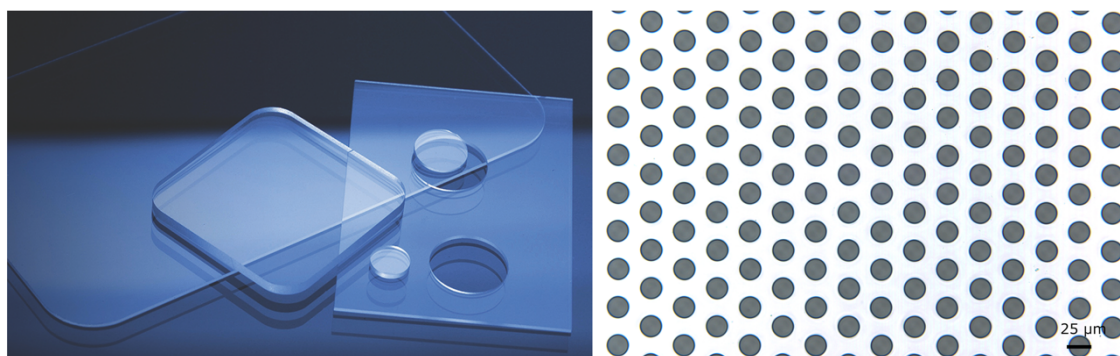


図 1.2 超短パルスレーザーによるガラスの加工の例

(左図) スマートフォンで使用されるディスプレイ等の切断加工 ([41]より引用)、

(右図) ガラスのマイクロ穴あけ加工 ([42]より引用)

二つ目の理由は、超短パルスレーザーを透明誘電体材料の内部に集光すると、その内部の微小な集光領域のみを内部加工することができることである。この透明誘電体材料の内



部加工技術は、超短パルスレーザーによる超高強度性によってなされる多光子吸収などの非線形吸収現象を利用することで実現できるもので、機械加工などの他の加工技術では不可能であることから超短パルスレーザー加工の特徴的なものと言える。透明誘電体材料の多くは、可視光領域を含め広い波長領域で透明であり、超短パルスレーザーでよく用いられる近赤外領域の波長（チタンサファイアレーザーの波長 800 nm や Yb レーザーの波長 1  $\mu\text{m}$  など）でも透明である。しかし、そのような透明な波長領域でも超短パルスレーザーであれば、多光子吸収などの非線形吸収によって、透明誘電体材料内でのレーザー光の吸収率を急激に増加させることができる。非線形吸収現象の一つである多光子吸収は、複数の光子を同時に吸収することであり、光子を時空間的に高密度の状態では物質に照射すれば多光子吸収を誘起することができる。例えば、瞬間的に超高強度な超短パルスレーザーをレンズ等で空間的に集光して物質に照射すれば、その集光領域で光子が高密度になり、多光子吸収が発生する。多光子吸収によって吸収されたエネルギーがその領域で加工現象を誘起するため、レーザー波長に対して透明な材料の内部に集光すると、その集光した領域のみレーザーエネルギーを吸収させ、その内部領域を加工することができる。この透明誘電体材料の内部加工は、三次元光導波路の作成[43-46]や光学データストレージ[47-49]、マイク

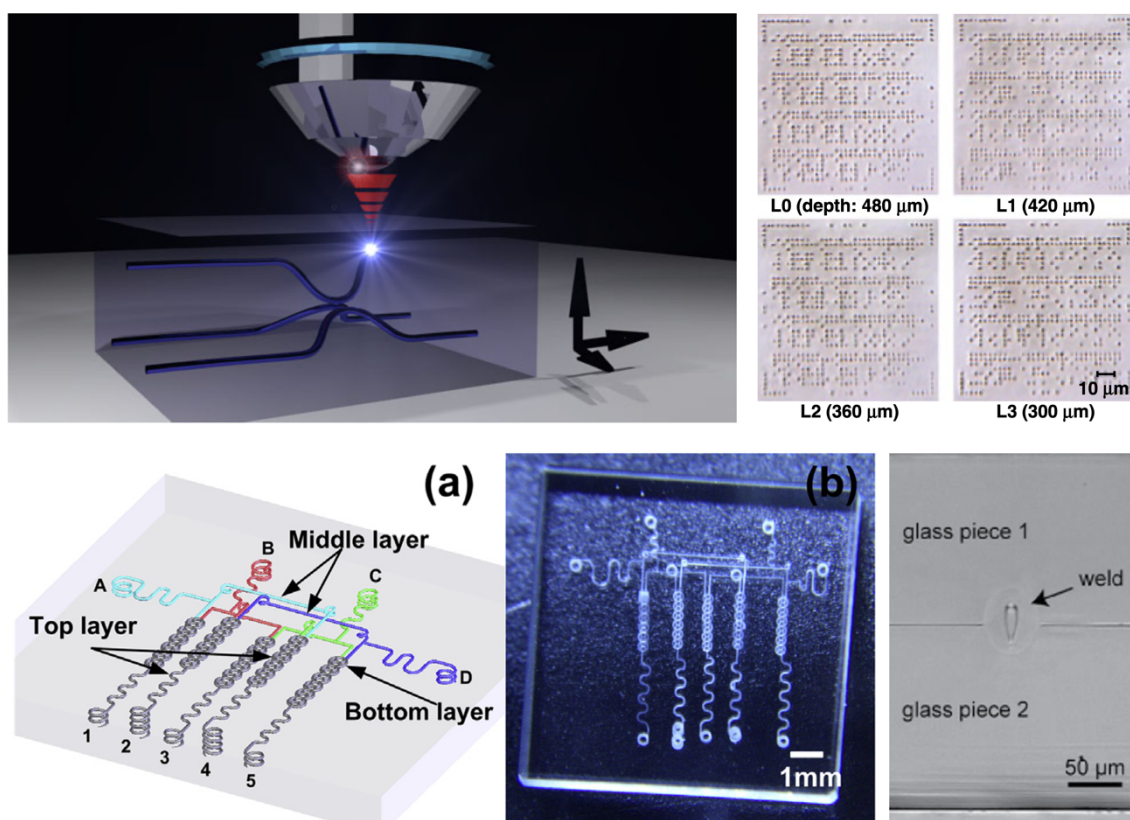


図 1.3 超短パルスレーザーによる内部加工の応用の例  
 (左上図) 光導波路 ([45]より引用)、(右上図) 光学データストレージ ([49]より引用)、  
 (左下図) マイクロ流路 ([50]より引用)、(右下図) ガラス溶接 ([51]より引用)

ロ流体[50,52,53]、ガラスの溶接[51,54]などに応用されている。

### 1.1.2 超短パルスレーザー加工の課題と非熱的現象

超短パルスレーザー加工は、熱影響を抑えることで高精密かつ高品質な微細加工や、レーザー集光時の回折限界のサイズよりも小さいナノメートルのスケールの微細加工、それらによる難加工材料の透明誘電体材料の微細加工などを可能にする利点を持ち合わせているが、その実用化に向けて課題が存在する。それは、超短パルスレーザーの加工パラメーターが膨大であり、任意の加工に対してそれに応えられるような最適な加工条件の探索に多くの試行錯誤を要し、また最適な加工条件をゼロから推定することが困難であるという課題である。加工パラメーターの例を挙げれば、レーザーパラメーターだと、レーザー波長、パルス幅、パルスエネルギー、偏光、繰り返し周波数、パルス数、照射強度プロファイルなどが挙げられ、加工材料によってその最適な加工条件も異なるものとなる。加工パラメーターが膨大であるということは、様々な加工材料に対して多種多様な加工に応えられる可能性があるという側面を持つが、そういった場合でもそれぞれの加工材料や加工形状に対する最適な加工条件の導出には多くの試行錯誤を要することとなる。

これらの課題を解決するための本質的なアプローチとして、超短パルスレーザーによる加工現象のメカニズムの解明が挙げられる。そのメカニズムを活用することで、シミュレーション等を通して、最適な加工を事前に推定することが可能となる。超短パルスレーザー加工の可能性が実験的に確認されてから、加工現象のメカニズムについて多くの考察がなされている。超短パルスレーザー加工で生じる典型的な諸現象がその時間スケールと併せて簡略的にまとめられたもの[55]を図 1.4 に示す。図 1.4 ではその諸現象を時間スケールで三つのグループに分け、一つ目がフェムト秒からピコ秒で生じる超短パルスレーザーによる電子励起とそれに対応して発生する超高速現象（黄色）、二つ目がピコ秒からサブナノ秒で生じる励起状態の電子から格子へのエネルギーによって生じた急速な非平衡相転移（緑色）、三つ目がそれ以降で生じる照射された試料の表面領域の冷却および固化（青色）である[55]。物質にレーザー照射されると、金属の場合だと自由電子が存在するためそのまま自由電子のレーザーのエネルギー吸収が生じるが、半導体および誘電体の場合だとバンドギャップの存在により自由電子が存在しないためエネルギー吸収の前にレーザー励起による自由電子生成過程を経る。その際、物質中の電子系エネルギーと格子系エネルギーの間で非熱平衡状態になる。半導体および誘電体だと、その自由電子密度が急上昇することによって原子間結合の一時的な変化を引き起こし非熱的相転移が生じる場合がある[56,57]。また、自由電子によるエネルギー吸収によって、材料のプラズマ化や誘電体の表面領域で電子放出と帯電によりクーロン爆発を引き起こす[58]。電子系から格子系へのエネルギー移動は、 $10^{14}$  K/s を超える速度で急速に加熱され[59,60]、均一な溶融または超臨界

流体を生じさせる[61]。超高温かつ高圧力の状態だと、不均一な準安定相の生成を引き起こし[62–64]、それはフォトメカニカル効果によるスパレーション[65,66]や融解・蒸発・昇華した物質が混合したアブレーションが生じる[67,68]。その後、格子温度が融点を下回ると再凝固が始まり、表面形状やマイクロ構造の形成や、その領域に欠陥[69,70]やナノ結晶[71]などの形成につながる。

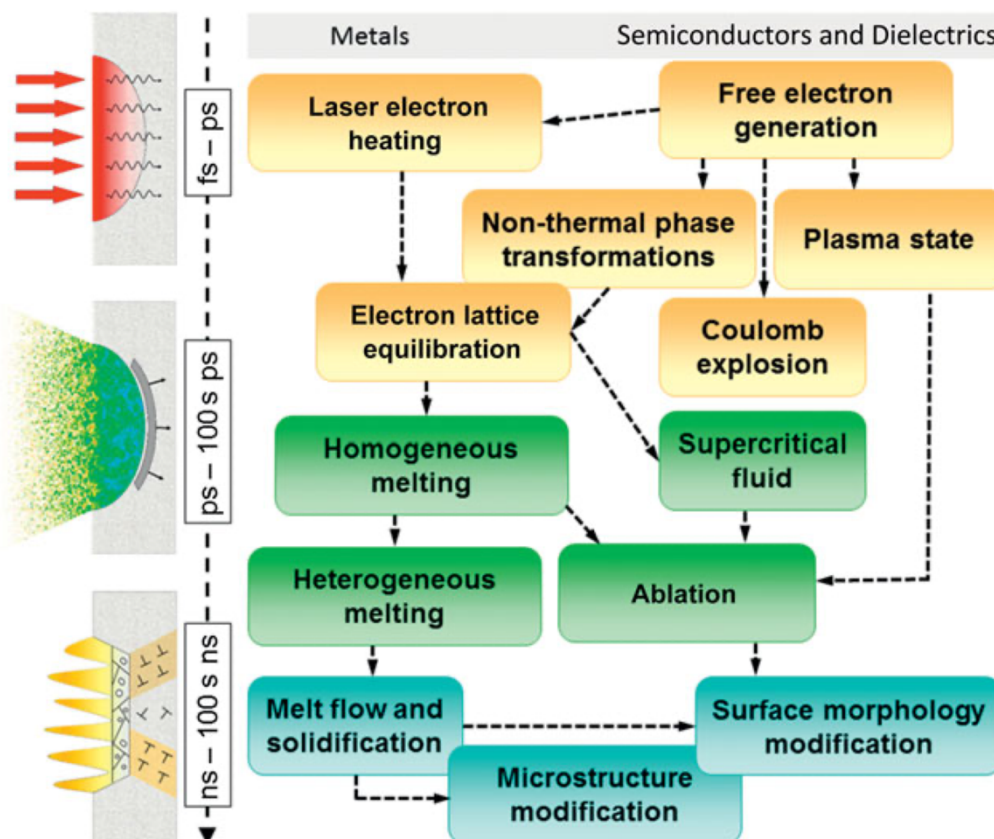


図 1.4 超短パルスレーザー加工で生じる典型的な諸現象  
([55]より引用)

超短パルスレーザー加工では、他のレーザー加工では生じない超短パルスレーザー加工のみで生じる特徴的な現象がある。それは、超短パルスレーザーが物質に照射された直後のフェムト秒からピコ秒の時間領域において、物質中で非熱的現象が生じていることである[4,55,72]。その概念図を図 1.5 に示す。超短パルスレーザーが物質に照射されると、超短パルスレーザーの超高強度性によってフェムト秒からピコ秒の時間領域で物質の電子系エネルギーが急上昇し、電子系エネルギーの上昇に格子系エネルギーはその時間領域内では追従されず、物質中の電子系エネルギーと格子系エネルギーの間で非熱平衡状態になる。その状態は、時間の経過と共に、電子格子相互作用を介して、電子系のエネルギーが格子系へ移行して熱平衡状態となる。その際に、格子系のエネルギーが材料の融点や沸点に到達した場合に、アブレーション等の破壊現象を引き起こすとされる。連続波レーザーやナ

ノ秒以上のパルスレーザーでは、比較的長い時間領域で電子系エネルギーが上昇し、それと同時に格子系エネルギーも上昇するため、この非熱平衡状態は生じない。このような非熱的現象が超短パルスレーザー加工のみの現象であることから、超短パルスレーザー加工現象のメカニズムを解明する上で、この非熱的現象やそれが生じている時間領域の現象をより詳細に理解することが重要になる。

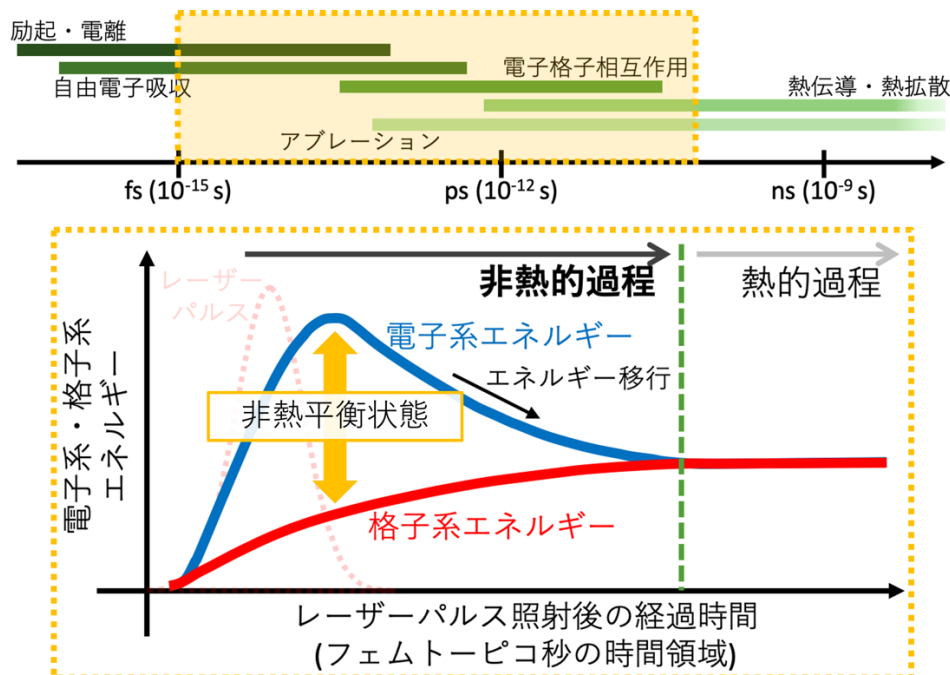


図 1.5 超短パルスレーザー加工における非熱平衡状態の概要

### 1.1.3 ポンプ・プローブ法による時間分解測定

超短パルスレーザー加工現象のメカニズムを解明するには、非熱平衡状態を経ているフェムト秒 ( $10^{-15}$  秒) からピコ秒 ( $10^{-12}$  秒) の時間領域の超高速現象を理解することが重要になる。フェムト秒からピコ秒の時間領域の現象を理解するために、その時間領域を観察できるような計測手法、つまりフェムト秒程度の時間分解能を有したものが必要となる。しかし、フォトダイオードなどの検出器を用いた場合、その時間分解能はフェムト秒程度でないものがほとんどである。例えば、InGaAs フォトダイオードの応答時間はサブナノ秒 ( $10^{-8}$  秒) からナノ秒 ( $10^{-9}$  秒) のオーダーであり、イメージングに関して言えば優れた時間分解能を有するハイスピードカメラの時間分解能はナノ秒程度である。ただ、そういった検出器を使用しても、フェムト秒程度の時間分解能を実現できる手法がある。それがポンプ・プローブ法である。時間分解能が検出器に依存した測定とポンプ・プローブ法を使用した測定のそれぞれの例を図 1.6 に示す。ポンプ・プローブ法は、ポンプ光によって測定対象の現象を誘起し、その現象をプローブ光によって測定することである。ポンプ光と

プローブ光がパルス光であるとして、ポンプ光に対してプローブ光に遅延時間を生じさせて測定すると、ポンプ光によって特定の現象が誘起されてから、その遅延時間分が経過した時の現象のみがプローブ光に干渉する。その際、プローブ光のパルス幅がフェムト秒程度であると、フェムト秒程度の時間幅でしかプローブ光は干渉されない。つまり、ポンプ・プローブ法を用いた測定だと、その時間分解能はプローブ光のパルス幅に対応することとなる。プローブ光にパルス幅がフェムト秒のパルスレーザーを用いれば、その時間分解能は検出器によらずにフェムト秒程度になる。

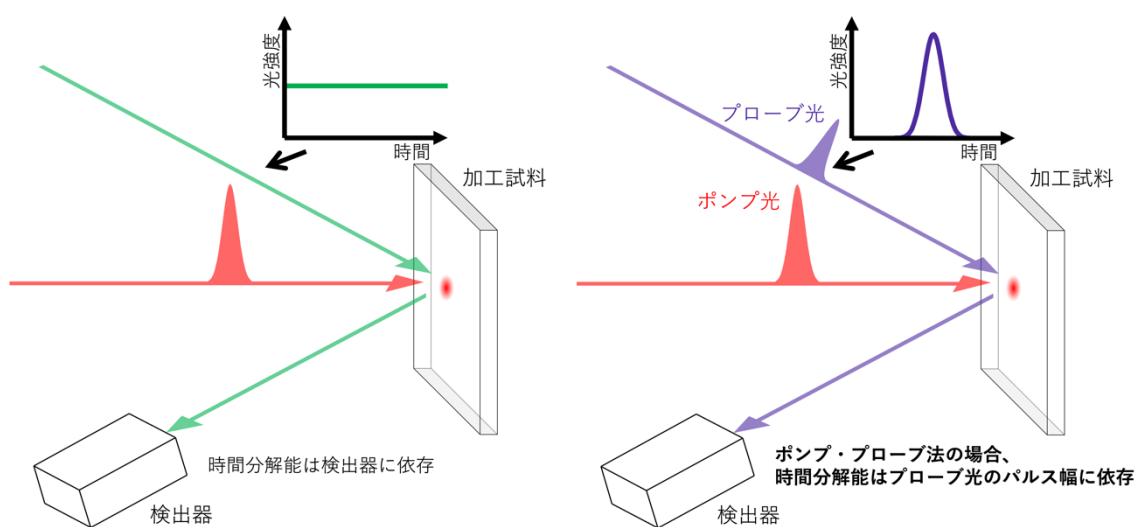


図 1.6 時間分解能が検出器に依存した測定とポンプ・プローブ法による測定の比較  
 (右図) 時間分解能が検出器に依存した測定、(左図) ポンプ・プローブ法による測定

ポンプ・プローブ法によってポンプ光に対してプローブ光に遅延時間を生じさせて測定すれば、ポンプ光が照射されてからその遅延時間分が経過した時の現象のみがプローブ光から観測される。ある特定の遅延時間から遅延時間を長くさせて測定すれば、遅延時間を長くさせた分だけ遅れた現象を観測することになり、遅延時間を短くさせた場合も同様である。そこで、このように遅延時間を変化させながら遅延時間毎で測定を繰り返して行くと、その現象の時間変化を捉えることとなり、動的な観測が可能になる。このように、遅延時間毎に分割された測定を繋ぎ合わせることで動的な観測を行うことを、時間分解測定という。時間分解測定の概略図を図 1.7 に示す。



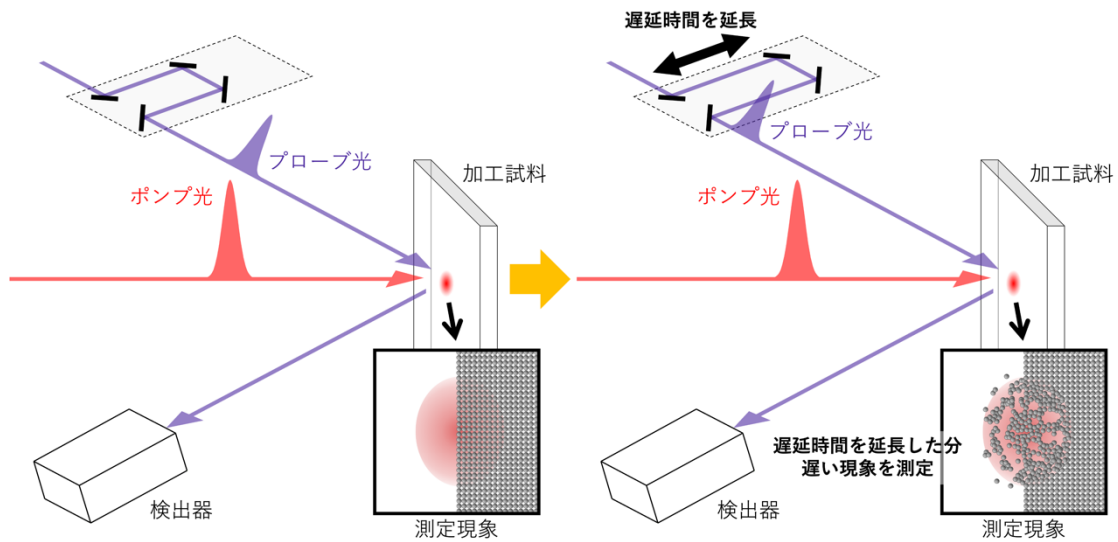


図 1.7 時間分解測定による動的な観測の概略

超短パルスレーザー加工現象は、言い換えれば加工試料の破壊現象であり、不可逆的な現象であるが、ポンプ・プローブ法を用いた時間分解測定でこのような不可逆現象を測定対象とする場合、可逆現象を測定対象とした場合と同様に測定することはできない。時間分解測定では、遅延時間を変化させながらそれぞれの遅延時間で測定を繰り返し行う必要がある。可逆現象を測定対象とする場合、特定の遅延時間で測定を行った後、ある程度時間が経過すれば試料は始状態に戻る。次に別の遅延時間で測定を行おうとした時に、その試料は元の始状態に戻っているため、そのまま次の測定を行うことができる。しかし、非可逆現象を測定対象とする場合、特定の遅延時間で測定を行うと、その測定を行った試料の箇所が破壊されてしまう。それは、次に別の遅延時間で測定を行おうとした時に、その測定箇所が破壊されてしまっているため、その前の遅延時間の試料の始状態とは異なっている状態になっていることになる。つまり、非可逆現象を時間分解測定する場合、それぞれの遅延時間で繰り返し測定を行う際に、同様の箇所で行うことができないのである。非可逆現象を時間分解測定する方法の一つは、測定毎に測定箇所をその都度変えて、元の試料から何も変化していない箇所で行うことである。その概念図を図 1.8 に示す。

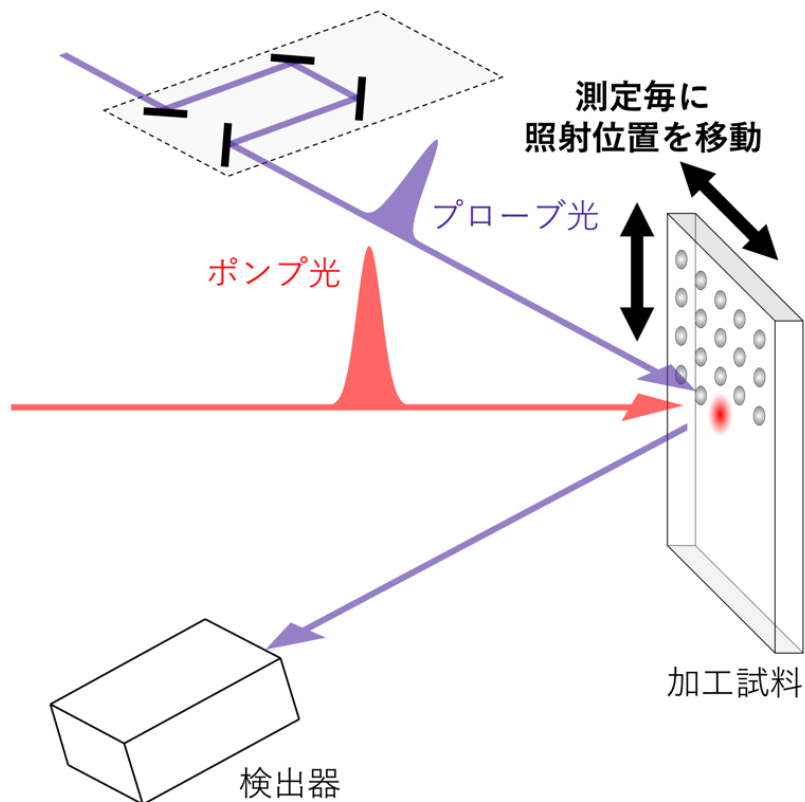


図 1.8 不可逆現象を測定する際のポンプ・プローブ時間分解測定方法

ポンプ・プローブ法を用いた測定は、超短パルスレーザー加工現象の測定に関する研究で広く用いられている。以下では、その測定法についてまとめる。超短パルスレーザー加工現象を測定対象とする場合、ポンプには任意の加工現象に応じた超短パルスレーザーがそのまま使用されることになるのだが、プローブには計測したい物理量などに応じてさまざまな測定法が用いられている。そのプローブには、ポンプ光と同様のレーザーパルスが用いられることがほとんどである。その際、超短パルスレーザー光源から出射される一つのレーザーパルスを二つに分割させて、それぞれのレーザーパルスをポンプ光とプローブ光として利用していることが多い。このプローブ光の反射光や透過光の変化から、測定対象の光学特性の変化を計測する。超短パルスレーザー加工現象の測定において、反射光もしくは透過光のどちらかを選択するかによって、加工現象が生じる加工位置（表面、内部）や加工現象の観察方向（正面、背面、側面）などが決まる。反射光を取得する場合、試料表面からの反射光を観察することになるため、試料表面で生じる加工現象を対象としており、その表面加工現象を正面から捉えることとなる。反射型の測定方法の模式図を図 1.9 に示す。反射型の測定方法は主に二種類あり、一つがポンプ光を試料に対して垂直入射させ、プローブ光を斜入射させるもの、もう一つがポンプ光を斜入射させ、プローブ光を垂直入射させるものである。後者は、プローブ光による反射光を取得するために、偏光子と

1/4  $\lambda$  波長板が必要となる。透過光を取得する場合、プローブ光が試料を透過することが前提となるが、表面加工現象に加えて内部加工現象も測定する事ができ、そのどちらの加工現象でも正面（もしくは背面）や側面から捉えられる。透過型の測定手法の模式図を図 1.10 に示す。図 1.10 で記載されている透過型の正面観察の測定方法は、ポンプ光とプローブ光を同軸で入射させているが、そのどちらかを斜入射させて、正面観察を行う場合もある。透過型で側面観察を行うことをシャドウグラフィィーと言う。

反射型・正面観察①  
ポンプ光：垂直入射、プローブ光：斜入射

反射型・正面観察②  
ポンプ光：斜入射、プローブ光：垂直入射

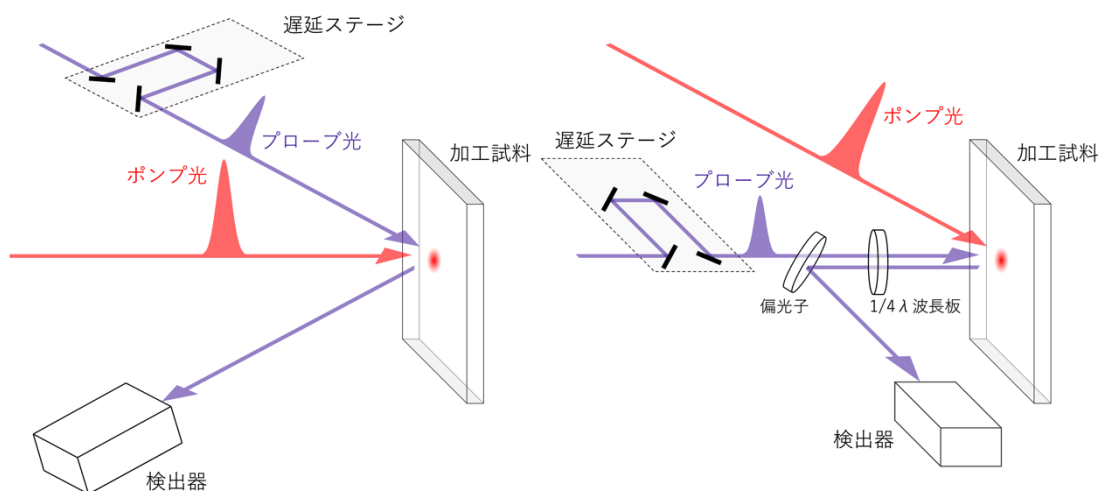


図 1.9 反射型ポンプ・プローブ測定

(左図) 反射型・正面観察① ポンプ光：垂直入射、プローブ光：斜入射

(右図) 反射型・正面観察② ポンプ光：斜入射、プローブ光：垂直入射

透過型・正面観察

透過型・側面観察

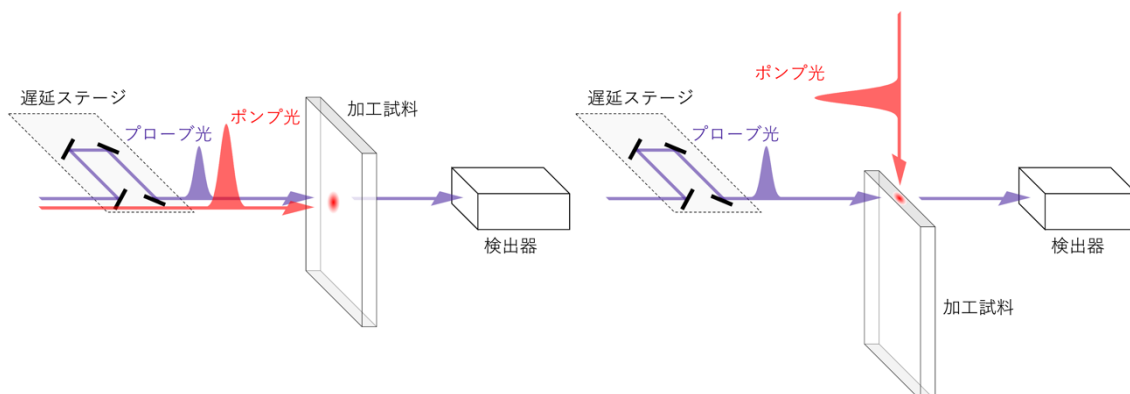


図 1.10 透過型ポンプ・プローブ測定

(左図) 透過型・正面観察、(右図) 透過型・側面観察（シャドウグラフィィー）



ポンプ・プローブ法を用いた測定において、プローブ光を検出する検出器やプローブ光を行う解析方法もさまざまである。その検出器や解析手法について、以下にまとめる。最もシンプルな検出器は、光検出器（例えば、フォトダイオード）で、プローブ光の光強度を電気信号として取得する。他に、イメージングを行う場合は光学カメラ（例えば、CCD（Charge Coupled Device）カメラや CMOS（Complementary Metal-Oxide-Semiconductor）カメラ）、プローブ光のスペクトルを取得する場合は分光器が使用される。プローブ光の光強度以外のさらなる情報を得るために行われる解析方法は、主に二つのものが多く利用されており、どちらも光の性質を利用したものである。一つは、干渉を利用するものである。任意の方法でプローブ光に生成した干渉縞を解析することで、プローブ光の位相情報の取得[73-75]や屈折率変化の測定[76]、三次元的な記録（ホログラフィー）[77-79]などを行うことができる。二つは、偏光を利用するものである。プローブ光の偏光状態を解析することで、複屈折などの光学異方性の評価[80-83]、複素屈折率変化の測定（エリプソメトリー）[84-89]などを行うことができる。

時間分解測定で動的な観測を行う場合は、一連の遅延時間毎に繰り返し測定する必要がある。各遅延時間で生じる現象が同じであるという仮定のもとで行われる。測定対象が原理的に再現不可能なもの（例えば、カオスレーザーダイナミクス[90]、生体組織における光散乱[91]など）や実験的に再現が困難なもの（例えば、超短パルスレーザーによる高密度プラズマ[92,93]、レーザー核融合爆縮[94]など）である場合、前述の仮定が成立しなくなるため、時間分解測定を適用することができない。そこで、このような現象の測定を可能にするために、一回の測定で時間的に連続なイメージングを行う測定手法が開発されている[8,10,95,96]。これらの手法の多くは、超短パルスレーザーのパルス列を使用している。パルス列におけるそれぞれのパルスが、波長[97-99]や空間位置[100]、角度[101]などを利用することで時間的に区別できるようになっており、そのパルス列をパルス毎に分割して測定することで、一回の測定で連続的なイメージングを可能にしている。超短パルスレーザー加工においても、再現が困難な現象（例えば、ガラス加工においてランダムで発生するマイクロクラックなど）が存在するため本手法は有益であるが、空間分解能や時間分解能、一回で測定可能な時間範囲、パルス列内での並列測定（例えば、波長で分割する場合、パルス列内で波長が異なってしまうため測定対象の光学特性も異なる）などに課題が存在する。

なお、前述ではプローブにレーザーパルスを使用したものについて説明しているが、X線自由電子レーザー[102]やフェムト秒電子ビーム[103]のようなそれ以外の光源や粒子源を使用したものもある。

ポンプ・プローブ法を用いた測定は、超短パルスレーザー加工のメカニズムの解明に多く貢献してきた。しかし、先行研究において測定されてきた加工条件（ポンプ光の条件など）は未だ限られている。例えば、ポンプ光に用いられる超短パルスレーザーの波長はほとんどが赤外領域（チタンサファイアレーザーの波長 800 nm や Yb レーザーの波長 1  $\mu\text{m}$  な

ど)である。他にも、測定したい加工現象(表面加工現象、内部加工現象など)や評価したい物性値(反射率、透過率、複素屈折率、複屈折、温度など)に対して、それらに適した測定システムはまだまだ改善の余地があり、超短パルスレーザー加工現象の包括的なメカニズム解明に向けて、ポンプ・プローブ法を用いた測定技術の更なる発展が求められている。

## 1.2 研究目的

本研究の目的は、超短パルスレーザー加工技術の利用が期待される透明誘電体材料の石英ガラスにおける超短パルスレーザー加工のメカニズムの解明、特に超短パルスレーザー加工特有の現象である非熱的現象が生じる超高速時間領域のダイナミクスの解明とした。超高速時間領域の現象を測定するために、ポンプ・プローブ法を用いた時間分解測定を採用し、加工現象という非可逆現象を時間分解測定するために、遅延時間後毎の測定箇所をその都度変えて行なうこととした。

本研究の内容は、主に三つに分けられる。一つは、可視フェムト秒レーザーによる石英ガラスの表面加工現象の過渡反射イメージングである。超短パルスレーザー加工において、そこで使用されるレーザー波長は、吸収率や集光性などを通して加工に影響を及ぼす。その中でも、レーザーの短波長化は、加工の効率化や微細化が期待されている。しかし、超短パルスレーザー加工に関する研究の多くが、赤外領域(チタンサファイアレーザーの波長 800 nm など)に限られており、より短波長領域の研究は未だ少ない。そこで、本研究では、可視フェムト秒レーザーによる石英ガラスの表面加工現象を測定対象とし、過渡反射イメージングを行なった。ポンプ光には可視フェムト秒レーザーである波長 400 nm、プローブ光には波長 800 nm の超短パルスレーザーをそれぞれ利用し、プローブ光の反射イメージを取得した。測定対象である表面加工現象の中で、特に波長 400 nm のフェムト秒レーザーの加工特性評価の研究[104]で確認された二つのアブレーション現象(ジェントルアブレーションとストロングアブレーション)に関して考察を行なった。

二つは、超短パルスレーザーによる石英ガラスの内部加工現象の過渡透過イメージングである。超短パルスレーザーによる透明誘電体材料への内部加工は、他の加工技術ではなし得ないものであり、多くの応用が期待されている。本研究では、石英ガラスの内部加工現象を測定対象とし、過渡透過イメージングを行なった。ポンプ光には波長 800 nm、プローブ光には波長 400 nm の超短パルスレーザーをそれぞれ利用し、プローブ光の透過イメージを取得した。その際、内部加工中のポンプ光照射領域の周辺に干渉縞が観察され、その干渉縞がホログラムによる微粒子計測技術に用いられる干渉縞と類似していることがわかった。微粒子計測技術で用いられている干渉縞からその微粒子の情報(大きさや形状、位置、屈折率など)を測定できることから、本研究で観察された干渉縞から加工状態の情報

について同様に獲得できると考えられる。そこで、本研究で観察された干渉縞に対して解析を行い、ホログラフィックイメージングが可能でないか試みた。

三つは、超短パルスレーザーによる石英ガラスの内部加工現象の複屈折イメージングである。超短パルスレーザーを特定の条件で石英ガラス内部に集光させた際、その集光領域の内側にナノ構造が数百 nm 程度の周期で形成される。このナノ周期構造は、レーザーの偏光方位に対して垂直に整列し、その偏光方位により周期方向が変化する。これはナノ周期構造の生成および制御が可能であることを意味し、ナノ周期構造によって生じる構造複屈折も同様に生成および制御が可能となる。ナノ構造の生成や微小領域における複屈折の付与を利用し、ナノ流体や五次元データストレージ（空間の三次元と複屈折（方位と位相差）の二次元を合わせたもの）などの応用がなされている。しかし、ナノ周期構造の生成メカニズムが完全に理解されているとは言えず、電子励起や励起子などのフェムトからピコ秒領域の超高速キャリアダイナミクスがナノ周期構造形成の重要な役割を果たすと考察されているが、それらについて実験的観測は未だ行われていない。そこで、本研究では、石英ガラスの内部加工現象、特にナノ周期構造を測定対象とし、複屈折イメージングを行なった。ナノ周期構造によって生じる複屈折を測定することで、その形成過程の観察を可能にした。ポンプ光には波長 800 nm、プローブ光には波長 400 nm の超短パルスレーザーをそれぞれ利用し、プローブ光の透過イメージに偏光解析を行うことで複屈折計測を行なった。さらに、複屈折計測において、イメージングシステムの複雑化や複数回の測定などの課題が存在したが、四直線偏光方位の光強度イメージを同時取得可能な偏光カメラを利用することで、シングルショットで複屈折イメージングを可能にした。

## 1.3 本論文の構成

本論文は6章で構成される。第1章では、序論として、研究の背景と目的を述べた。まず、透明誘電体材料への超短パルスレーザー加工の有用性が応用事例と共に解説された。次に、超短パルスレーザー加工を実用化する上で、超短パルスレーザー加工現象のメカニズム解明が求められていることがその理由と共に解説された。本論文では、超短パルスレーザー加工特有の非熱的現象が生じる超高速時間領域に着目し、透明誘電体材料である石英ガラスの超短パルスレーザー加工のメカニズムの解明、特に超高速時間領域のダイナミクスの解明が目的であることが述べられた。また、超高速時間領域の現象の測定を可能にするポンプ・プローブ法を用いた時間分解測定について説明された。

第2章では、超短パルスレーザーと誘電体の相互作用を述べた。本章では、超短パルスレーザー加工現象を議論する上で必要となる基礎事項が解説された。まず、超短パルスレーザーの基礎として、その性質や発生原理、評価手法が解説された。次に、超短パルスレーザーのような高強度な光が透明材料に照射された際に生じる非線形光学現象が解説され

た。また、超短パルスレーザーが透明材料を伝播する際に考慮すべきことがまとめられた。そして、透明誘電体材料の超短パルスレーザー加工現象の基礎として、電子励起や電子格子相互作用、表面加工・内部加工、加工終状態などが解説された。

第3章では、表面加工現象の過渡反射イメージングの研究結果について述べた。本章では、石英ガラスの表面加工現象、特に可視フェムト秒レーザー加工を行った際に確認された二つのアブレーション現象（ジェントルアブレーションとストロングアブレーション）のダイナミクス解明に向けた研究についてまとめられた。実験では、開発した反射型ポンプ・プローブイメージング装置によって、二つのフルエンスのポンプ光の過渡反射イメージが取得された。その過渡反射イメージの位置毎の反射率の時間変化から二つのアブレーション現象の寄与について考察された。

第4章では、表面加工現象の過渡透過イメージングの研究結果について述べた。石英ガラスの超短パルスレーザー加工現象を理解するには、表面加工現象だけではなく、超短パルスレーザー加工の特有の内部加工現象についても議論する必要がある。本章では、透過型ポンプ・プローブイメージング装置を用いて、石英ガラスの内部加工現象を測定した研究についてまとめられた。測定された過渡透過イメージにおいて、ポンプ光照射領域周辺に干渉縞が確認され、その干渉縞が微粒子計測ホログラフィーで使用される干渉縞と同様のものであることが示された。また干渉縞を用いた電磁場再構成の可不可について検討された。

第5章では、内部加工現象の複屈折イメージングの研究結果について述べた。超短パルスレーザーによって、石英ガラス内部に形成される異方性ナノ構造の形成過程を観察するため、本章では、異方性ナノ構造で生じる複屈折を評価対象とし、ポンプ・プローブイメージングによる複屈折測定を行なった研究についてまとめられた。本測定によって、超高速時間領域における光カー効果とレーザー誘起の異方性ナノ構造の複屈折が確認された。

第6章では、本論文を総括し、結論を述べた。

付録では、可視フェムト秒レーザーの石英ガラスの閾値に関することを述べた。

## 第2章 超短パルスレーザーと誘電体の相互作用

本研究で加工対象としている透明誘電体材料の石英ガラスの加工メカニズムについて議論するために、超短パルスレーザーと誘電体で生じる相互作用の一般的な理解について整理する必要がある。そのため、本章では、超短パルスレーザーと誘電体の相互作用についてまとめた。まず、超短パルスレーザーの基礎事項、超短パルスレーザーなどの高強度の光と物質が相互作用する際に生じる非線形光学応答、レーザーパルスが伝播する際に考慮すべき事項について述べた。次に、透明誘電体材料の超短パルスレーザー加工において広く理解されているメカニズムとして、超短パルスレーザーによる電子励起、励起した電子と格子の相互作用、表面加工と内部加工におけるそれぞれの加工現象、加工終状態についてまとめた。

### 2.1 超短パルスレーザー

本節では、超短パルスレーザーの基礎事項をまとめた。まず、超短パルスレーザーの生成原理に重要な概念となる光パルスとスペクトル幅の関係について説明した。次に、超短パルスレーザーの発生手法としてモード同期について説明した。さらに、超短パルスレーザーを実験的に評価する手法をまとめた。本節の内容は[105,106]を参考にした。

#### 2.1.1 光パルスのパルス幅とスペクトル幅

光はマクスウェルの方程式から電磁波の一種であり、波動性をもつ。任意の波形の電磁波は、さまざまな周波数の波の重ね合わせで表すことができ、その時間波形とそれを構成する波の周波数スペクトルは、フーリエ変換が成り立つ。そこで時間領域の光の電場 $E(t)$ と周波数領域の光の電場 $\tilde{E}(\omega)$ のフーリエ変換を

$$\tilde{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt E(t) \exp(-i\omega t) \quad (2.1)$$

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega E(\omega) \exp(i\omega t) \quad (2.2)$$

とする。 $t$ は時間、 $\omega$ は角周波数である。なお、その光強度はポインティングベクトルの理論から、

$$I(t) \propto |E(t)|^2 \quad (2.3)$$

$$I(\omega) \propto |E(\omega)|^2 \quad (2.4)$$

となる。

任意の光パルスのパルス幅とスペクトル幅の関係性について説明する。ここで、それぞれの軸における強度分布の幅を、標準偏差として以下のように定義する。

$$\Delta t^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dt t^2 |E(t)|^2 \quad (2.5)$$

$$\Delta \omega^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^2 |E(\omega)|^2 \quad (2.6)$$

$\Delta t$ はパルス幅、 $\Delta \omega$ はスペクトル幅である。この式(2.5)と式(2.6)の積は、

$$\begin{aligned} \Delta t^2 \cdot \Delta \omega^2 &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} dt t^2 |E(t)|^2 \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^2 |E(\omega)|^2 \right) \\ &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} dt t^2 |E(t)|^2 \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} dt |\dot{E}(t)|^2 \right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる。なお、式(2.7)における $\Delta \omega^2$ は、 $E(t)$ の時間微分 $\dot{E}(t)$ のフーリエ変換である $i\omega E(\omega)$ を、フーリエ変換可能な任意関数 $F(t)$ で成立するパーセバルの等式

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt |f(t)|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega |f(\omega)|^2 \quad (2.8)$$

に適用することで、

$$\begin{aligned} \Delta \omega^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^2 |E(\omega)|^2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt |\dot{E}(t)|^2 \end{aligned} \quad (2.9)$$

と変形させた。式(2.9)の関係をシュワルツの不等式

$$\left( \int_{-\infty}^{\infty} dt |f(t)|^2 \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} dt |g(t)|^2 \right) \geq \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt f^*(t)g(t) \right|^2 \quad (2.10)$$

に適用すると、

$$\begin{aligned} \Delta t^2 \cdot \Delta \omega^2 &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} dt |tE(t)|^2 \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} dt |\dot{E}(t)|^2 \right) \\ &\geq \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt tE^*(t)\dot{E}(t) \right|^2 \end{aligned} \quad (2.11)$$

となる。式(2.11)を部分積分すると

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt tE^*(t)\dot{E}(t) = \left[ t \frac{1}{2} |E(t)|^2 \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{1}{2} |E(t)|^2 \quad (2.12)$$

となる。この際、 $|E(\pm\infty)| = 0$ で、光パルスのエネルギーが、以下のように規格化されているとすると、

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt |E(t)|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega |E(\omega)|^2 = 1 \quad (2.13)$$

式(2.11)は、

$$\Delta t \cdot \Delta\omega \geq \frac{1}{2} \quad (2.14)$$

となる。式(2.14)より、パルス幅が短いほどスペクトル幅は広がり、逆にスペクトル幅が狭いとパルス幅は長くなることがわかる。

式(2.14)の右辺は一般的に、

$$\Delta t \cdot \Delta\nu \geq K \quad (2.15)$$

と示される。 $\Delta\nu$ は周波数領域のスペクトル幅であり、 $\Delta\nu = \Delta\omega/2\pi$ である。式(2.15)における $K$ は、パルス波形もしくはスペクトル分布に依存した定数であり、多くの場合はガウシアンなどある分布を仮定してその値が決定される。式(2.15)で $\Delta t \cdot \Delta\nu$ の値と $K$ の値が同じである時のパルス幅のことを、フーリエ限界パルス幅 (fourier limited pulse duration) という。表 2.1 にいくつかのパルス波形の形状における $\Delta t \cdot \Delta\nu$ の値を示す。表 2.1 では、それぞれの波形の時間振幅を仮定しており、時間振幅およびその時間振幅をフーリエ変換した角周波数振幅におけるそれぞれの強度波形の半値全幅 (Full Width Half Maximum: FWHM) から $\Delta t \cdot \Delta\nu$ の値が算出された。 $\Delta t$ は時間領域の強度波形の半値全幅、 $\Delta\omega$ は角周波数領域の強度波形の半値全幅である。それぞれの強度は、振幅の絶対値の二乗に比例するものとして計算された。

表 2.1 パルス波形毎の $\Delta t \cdot \Delta\nu$ の値

波形	時間振幅 $E(t)/E_0$ (強度波形の半値全幅)	角周波数振幅 $\tilde{E}(\omega)/\tilde{E}_0$ (強度波形の半値全幅)	$\Delta t \cdot \Delta\nu$
Gauss	$\exp(-t^2/2\tau^2)$ ( $\Delta t = 2\sqrt{\ln 2} \tau$ )	$\exp(-\omega^2\tau^2/2)$ ( $\Delta\omega = 2\sqrt{\ln 2} / \tau$ )	$2 \ln 2 / \pi$ $\approx 0.441$
sech	$\text{sech}(t/\tau)$ ( $\Delta t = 2 \ln(\sqrt{2} + 1)\tau$ )	$\text{sech}(\pi\tau\omega/2)$ ( $\Delta\omega = 4 \ln(\sqrt{2} + 1) / \pi\tau$ )	$4 \ln^2(\sqrt{2} + 1) / \pi^2$ $\approx 0.315$
Lorentz	$\frac{1}{1 + (t/\tau)^2}$ ( $\Delta t = 2\sqrt{\sqrt{2} - 1}\tau$ )	$\exp(-\tau \omega )$ ( $\Delta\omega = \ln 2 / \tau$ )	$\sqrt{\sqrt{2} - 1} \ln 2 / \pi$ $\approx 0.142$

## 2.1.2 超短パルスレーザーの発生

超短パルスレーザーはモード同期を行うことによって発生できる。モード同期とは、レーザー共振器内に存在する周波数モード（縦モード）の位相が固定されていることである。モード同期によって超短パルスレーザーが生成される原理を以下で説明する。レーザーの共振器長を $L$ とすると、共振器内で存在できる光の波長 $\lambda_n$ は、

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} \quad (2.16)$$

となる。 $n$ は自然数を意味する。共振器内で存在できる角周波数 $\omega_n$ を

$$\omega_n = \omega_0 + n\Delta\omega = \omega_0 + \frac{\pi c}{L} \quad (2.17)$$

と表すこととする。 $\omega_0$ は任意の角周波数、 $\Delta\omega$ はそれぞれの角周波数モードの間隔、 $c$ は光速を意味する。このような周波数成分のことを縦モードという。レーザー共振器内において、その共振器長に応じて存在する $n$ 番目の周波数モードの電場は、

$$E_n(t) = E_{0n} \exp(-i(\omega_n t + \phi_n)) \quad (2.18)$$

である。 $E_{0n}$ は各モードの振幅、 $\phi_n$ は各モードの位相である。これらのモードの電場を足し合わせたものが共振器内における電場波形となる。共振器内に $N$ 個のモードがあるとし、それらのモードの合成電場は

$$E(t) = \sum_{n=0}^{N-1} E_n(t) = \sum_{n=0}^{N-1} E_{0n} \exp(-i(\omega_n t + \phi_n)) \quad (2.19)$$

となる。ここで、各モードにおける位相 $\phi_n$ を、ある一定の値 $\phi_n = \phi_0$ に固定した場合を考える。その時、式(2.19)は、

$$E(t) = \exp(-i\phi_0) \sum_{n=0}^{N-1} E_{0n} \exp(-i\omega_n t) \quad (2.20)$$

となる。角周波数 $\omega_n$ を中心角周波数 $\omega_0$ と角周波数の間隔 $\Delta\omega$ で以下のように表し、

$$E(t) = \exp(-i(\omega_0 t + \phi_0)) \sum_{n=0}^{N-1} E_{0n} \exp(-in\Delta\omega t) \quad (2.21)$$

話を簡単にするため、 $E_{0n}$ が $n$ に依らずに一定の値 $E_0$ だとすると、式(2.21)は、



$$\begin{aligned}
E(t) &= E_0 \exp(-i(\omega_0 t + \phi_0)) \sum_{n=0}^{N-1} \exp(-in\Delta\omega t) \\
&= E_0(t) \sum_{n=0}^{N-1} \exp(-in\Delta\omega t)
\end{aligned}
\tag{2.22}$$

となる。そして、この合成電場の光強度 $I$ は、

$$I = EE^* = |E_0|^2 \frac{\sin^2(N\Delta\omega t/2)}{\sin^2(\Delta\omega t/2)}
\tag{2.23}$$

と表される。式(2.23)によって計算されたモード数 $N$ 毎の光強度波形を図 2.1 に示す。なお、図 2.1 の光強度はそれぞれの最大強度によって規格化された。図 2.1 からわかる通り、モード数 $N$ が大きいほど短パルスのレーザーが生成されることがわかる。このように、各モードの位相を固定して、モード数 $N$ が大きい状態、つまりスペクトル幅が広い状態にすれば、より短いパルス幅のレーザーパルスを生成できる。この結果は、式(2.15)と同様に、パルス幅がより短いレーザーパルスを生成するには、スペクトル幅をより広くする必要があり、ということを表している。

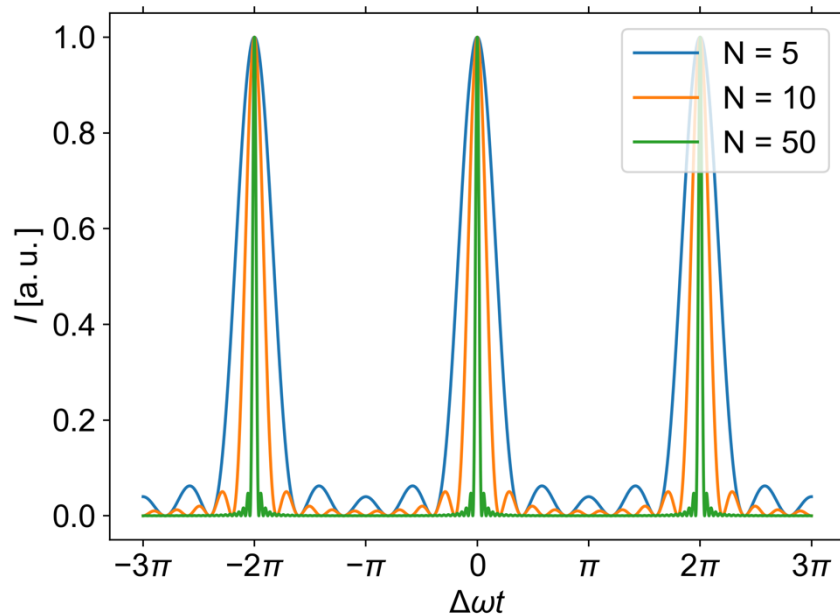


図 2.1 モード数と光強度波形

モード同期を行う方法は大きく分けて二つあり、能動モード同期と受動モード同期である。能動モード同期は、外部制御型の光変調素子（例えば、電気光学変調器や音響光学変調器）を用いて、その外部の変調信号によってモード同期させるものである。一方、受動モード同期は可飽和吸収の性質をもつ素子を用いて、共振器内でその可飽和吸収の性質に

よってモード同期させるものである。可飽和吸収とは、高い光強度成分には吸収率が低く、低い光強度成分には吸収率が高く働く性質であり、この性質により高い光強度成分のみが残っていくため受動的にパルスが形成される。

超短パルスレーザーの生成には、受動モード同期が用いられる。受動モード同期の手法の一つに、非線形光学効果の一つであるカー効果を利用した、カーレンズモード同期がある。光強度が十分に高いと、その光強度に比例して屈折率が増加するカー効果が生じる。空間的に中央が強く周辺が弱い光強度分布の場合、そのカー効果による屈折率変化領域が、凸レンズのように働く。このことをカーレンズ効果と呼ぶ。スリットを併せて利用したり、パルス成分のみが共振するような共振器に設計したりすると、カーレンズ効果によって収束された高強度成分のみを選択的に取り出すことができる。図 2.2 にカーレンズモード同期におけるカーレンズ効果の概念図を示す。カーレンズモード同期は、チタンサファイアレーザーなどの固体レーザーでよく用いられる。

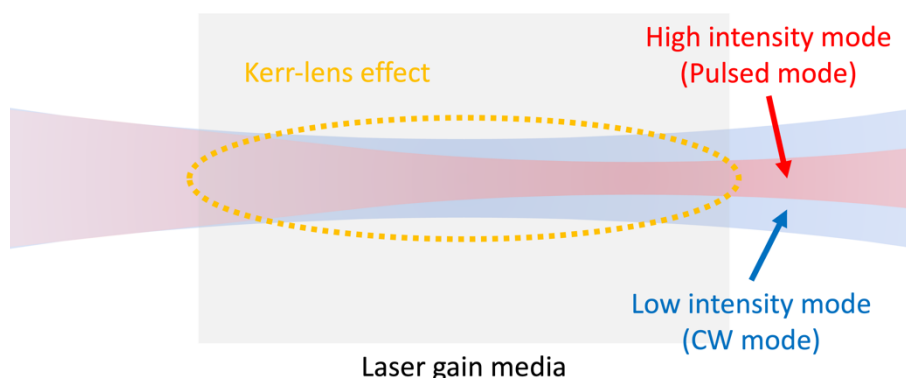


図 2.2 カーレンズモード同期におけるカーレンズ効果の概念図

### 2.1.3 超短パルスレーザーの評価

超短パルスレーザーのパルス幅はフェムト秒からピコ秒であり、一般的に使用されるフォトダイオードなど検出器の時間分解能はサブナノ秒程度であるため、その測定やパルス幅などの超短パルスレーザーの特性の評価をすることは困難である。しかし、そういった検出器でも超短パルスレーザーを評価するために、時間分解測定などの手法を用いた測定手法が開発されている。以下では、超短パルスレーザーの評価方法について説明する。

最も一般的に用いられている方法は、第二次高調波を用いた自己相関法 (autocorrelation) である。図 2.3 にその測定システムの例を示す。本手法は、測定対象のパルスを偏光子等で二つに分け、その二つのパルスの遅延時間を変化させながら、第二次高調波を発生させる非線形光学結晶に入射させ、時間的に重なった時に発生する第二次高調波を検出する。この第二次高調波の時間分解測定を行い、測定対象のパルスの自己相関波形を得る。光パ

ルスの電場振動は以下の式で記述される。

$$E(t) = E_0(t) \exp[-i(\omega_0 t - \phi(\omega))] \quad (2.24)$$

ここで、 $E_0(t)$ は光パルスの包絡関数、 $\phi(\omega)$ は電場振動の位相項を示す。光パルスの強度波形は、

$$I(t) = E(t)E^*(t) = E_0(t)E_0^*(t) \quad (2.25)$$

と表される。一つ目のパルスを $E(t)$ 、もう一つの遅延時間 $\tau$ を生じさせた方のパルスを $E(t - \tau)$ とした時、自己相関波形 $A$ は、遅延時間 $\tau$ の関数として以下の式で記述される。

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt \quad (2.26)$$

本手法によって、パルスの強度が取得でき、その強度からパルス幅を測定することができる。

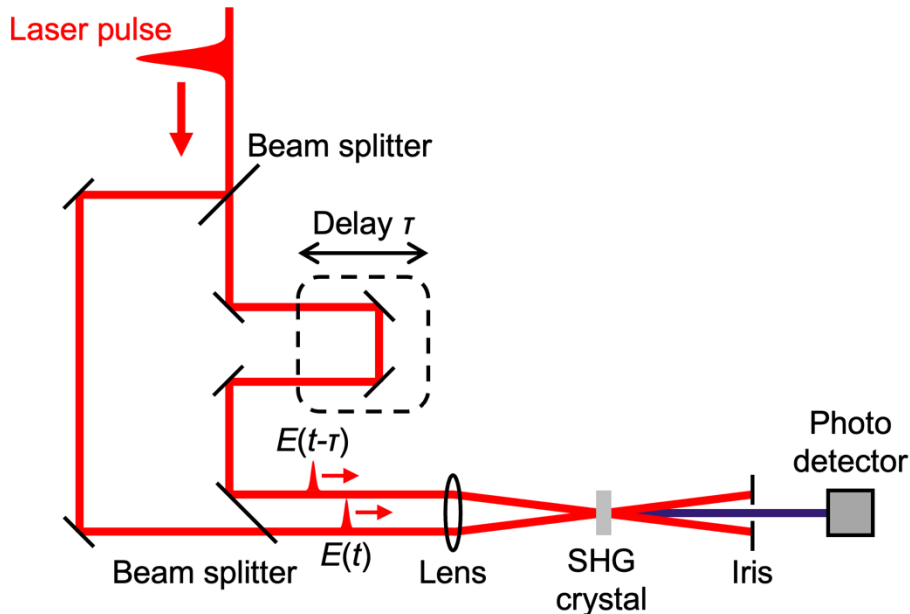


図 2.3 第二次高調波を用いた自己相関法の測定系の例

自己相関法の場合、パルスの強度は取得できるが、パルスの位相の情報を得ることができない。そこで、パルスの強度の加えて位相の情報も取得する手法として開発されたのが、周波数分解光ゲート法 (Frequency Resolved Optical Gating: FROG) である。この方法は、時間分解測定の際に、検出光 (第二次高調波など) の光強度だけではなく、その波長および周波数を測定する。周波数分解光ゲート法の検出光は、システムによってさまざまなものが用いられる。一つは、第二次高調波 (Second Harmonic Generation: SHG) であり、その手法は SHG FROG と呼ばれる。図 2.4 に SHG FROG の測定システムの例を示す。光学系のシステムは自己相関法とほぼ同様であるが、第二次高調波の光強度だけではなく、そのスペクトルを測定し、時間と波長のそれぞれで分解された強度プロファイルを取得する。その

強度プロファイルのことを FROG トレースといい、SHG FROG の場合が SHG FROG トレースとなる。

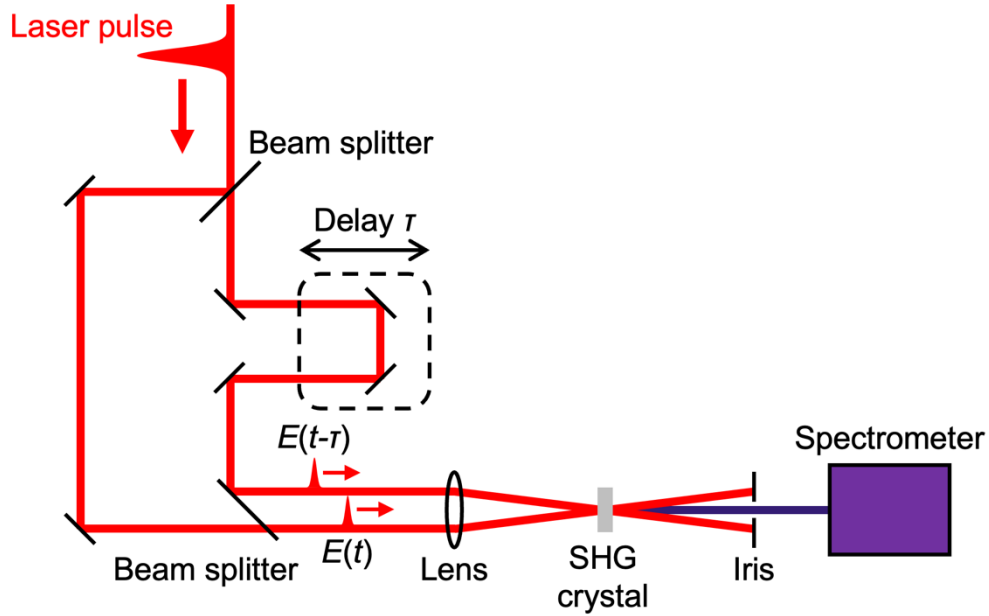


図 2.4 SHG FROG の測定システムの例

パルスの位相の情報は、この FROG トレースを用いて、以下の最適化計算によって求められる。この最適化計算の一連のアルゴリズムのことを光電場の再構築という。本再構成アルゴリズムの一連の流れを以下に示す。初めに、適当な電場波形  $E(t)$  を仮定する（包絡関数  $E_0(t)$  と位相項  $\phi(\omega)$  を適当に決定）。SHG FROG の場合、相関波形は

$$E_{\text{sig}}(t, \tau) = E(t)E(t - \tau) \quad (2.27)$$

となる。次に、この相関波形  $E_{\text{sig}}(t, \tau)$  に対してフーリエ変換を行い、 $\tilde{E}_{\text{sig}}(\omega, \tau)$  を得る。その後、光パルスの包絡関数に対応する  $\tilde{E}_{\text{sig}}(\omega, \tau)$  の振幅成分に、測定結果である  $I_{\text{FROG}}(\omega, \tau)$  を組み込む。 $I_{\text{FROG}}(\omega, \tau)$  は、式(2.27)の相関波形から、

$$I_{\text{FROG}}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)E(t - \tau) \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \quad (2.28)$$

となり、以下のように測定結果を組み込む。

$$\tilde{E}'_{\text{sig}}(\omega, \tau) = \frac{\tilde{E}_{\text{sig}}(\omega, \tau)}{|\tilde{E}_{\text{sig}}(\omega, \tau)|} \sqrt{I_{\text{FROG}}(\omega, \tau)} \quad (2.29)$$

この組み込みでは、位相項は変化せず、最初に仮定した適当な電場波形  $E(t)$  に、測定値が組み込まれる。この時得られた結果に対して逆フーリエ変換を行うと、 $E'_{\text{sig}}(t, \tau)$  が得られる。この  $E'_{\text{sig}}(t, \tau)$  は、当初仮定した  $E_{\text{sig}}(t, \tau)$  よりも、 $I_{\text{FROG}}(\omega, \tau)$  に近づいた結果になる。この過程をいくつか繰り返すことで、実測した  $I_{\text{FROG}}(\omega, \tau)$  を構成する電場波形へと収束する。収束状態の評価は、以下の FROG エラー  $G$  によって行う。

$$G = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N |I_{\text{FROG}}(\omega_i, \tau_j) - \alpha I_{\text{FROG}}^{(k)}(\omega_i, \tau_j)|^2} \quad (2.30)$$

ここで、 $\omega_i, \tau_j$ はそれぞれ、再構築アルゴリズムの繰り返している間の*i*回目の角周波数と*j*回目の遅延時間、 $\alpha$ は*G*を最小化する規格化定数である。この一連の再構築アルゴリズムで計算された $\tilde{E}_{\text{sig}}(\omega, \tau)$ と、実測した FROG トレース $I_{\text{FROG}}(\omega, \tau)$ の差が十分に小さくなったものを、電場波形 $E(t)$ とする。そして、この電場波形 $E(t)$ から、光電場の包絡関数 $E_0(t)$ と位相項 $\phi(\omega)$ が得られる。FROG の再構築アルゴリズムを図 2.5 に示す。

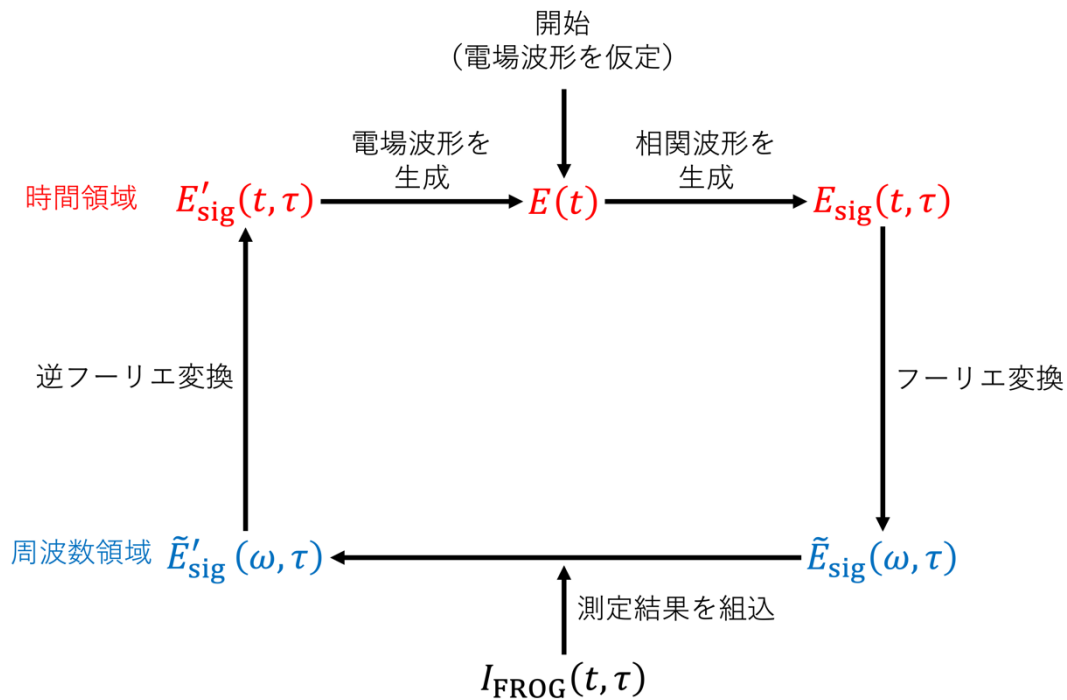


図 2.5 FROG の再構成アルゴリズムの概略

FROG には、第二次高調波を利用する方法以外のものも存在する。光カー効果による複屈折によって偏光状態が変化した光を検出するものが、偏光周波数分解光ゲート法 (Polarization-gated FROG: PG FROG) である[107]。図 2.6 に、その測定システムを示す。本手法では、光パルスを二つに分割し、一つをプローブ光 (検出光) とし、もう一方を三次の非線形光学効果である光カー効果を生じさせるゲート光として利用する。プローブ光の光路に非線形媒質の前後に二つの偏光子をクロスニコルで配置させ、ゲート光による複屈折で偏光状態が変化したプローブ光を検出するものとなっている。その際、ゲート光の偏光方位は、その偏光子の透過軸に対して $\pm 45$ 度の位置で配置する。このプローブ光の相関電場は以下の式で表され、

$$E_{\text{sig}}^{\text{PG}}(t, \tau) \propto E(t)|E(t - \tau)|^2 \quad (2.31)$$

FROG トレースは以下となる。

$$I_{\text{FROG}}^{\text{PG}} = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)|E(t - \tau)|^2 \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \quad (2.32)$$

非線形媒質には、三次の非線形効果が生じる石英ガラスなどが用いられる。

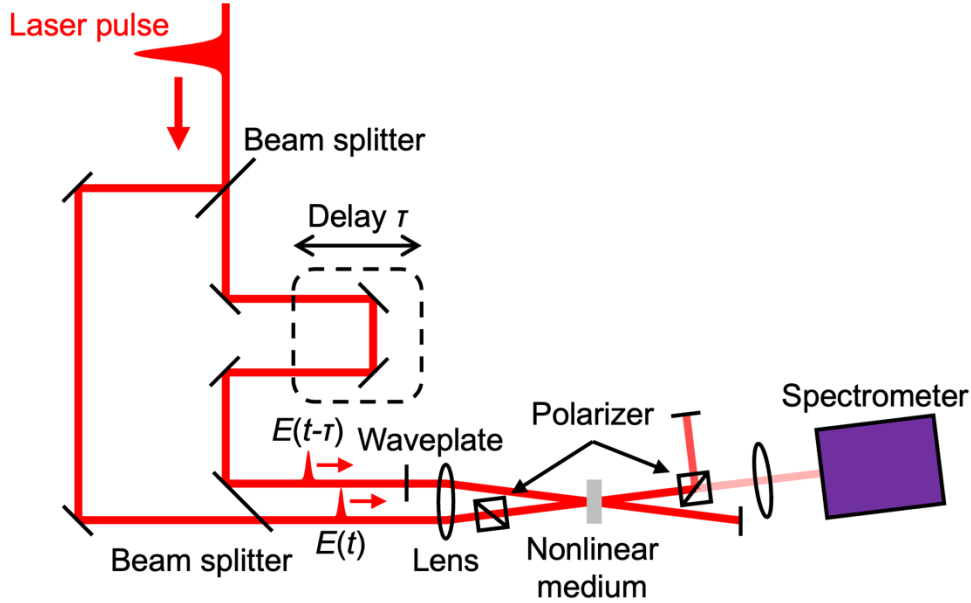


図 2.6 PG FROG の測定システムの例

二つのレーザーパルスが重なった時に生じる自己回折光を用いたものが、自己回折周波数分解光ゲート法 (Self-diffraction FROG: SD FROG) である [107]。図 2.7 に、その測定システムを示す。本手法は、三次の非線形光学効果による自己回折を利用しており、二つのレーザーパルスが重なった際に光カー効果によって回折格子が生成され、その回折格子によって回折された回折光を検出するものである。自己回折光の相関電場は以下の式で表され、

$$E_{\text{sig}}^{\text{SD}}(t, \tau) \propto E^2(t)E^*(t - \tau) \quad (2.33)$$

FROG トレースは以下となる。

$$I_{\text{FROG}}^{\text{SD}} = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E^2(t)E^*(t - \tau) \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \quad (2.34)$$

非線形媒質には、PG FROG と同様に、三次の非線形効果が生じる石英ガラスなどが用いられる。SD FROG は、PG FROG で必要となる偏光子を必要としないため、現状偏光子の利用が好ましくないようなもの (例えば、紫外領域の光パルス) に向いているとされる。

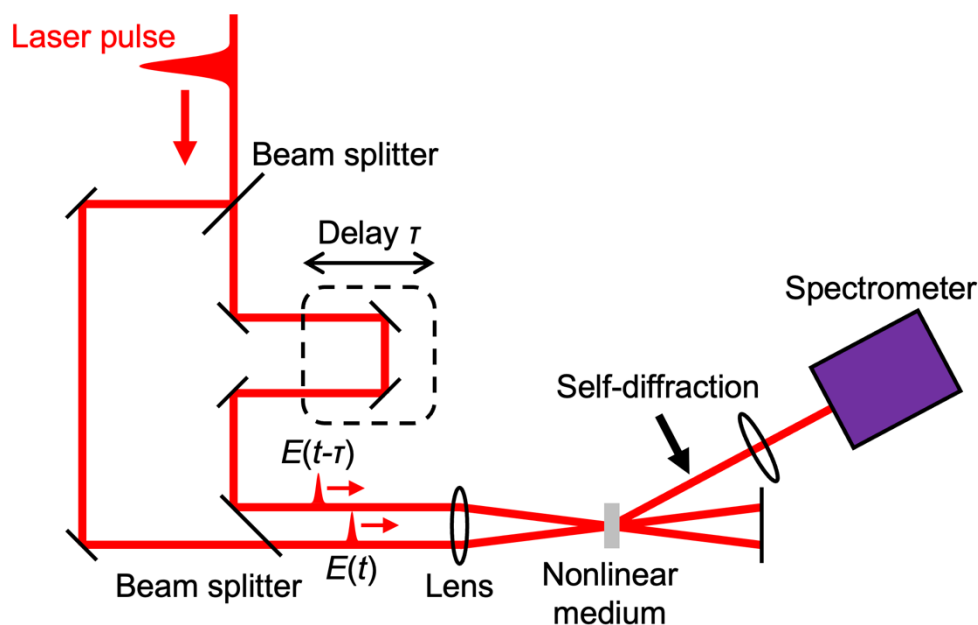


図 2.7 SD FROG の測定システムの例

上記で説明した FROG は、測定したい未知のパルスを二つに分割させ、それらの二つのパルスを用いて FROG トレースを取得するものだった。他方で、事前に評価された基準となるような既知のパルスがあれば、その既知のパルスを用いて未知のパルス进行评估することができる。この方法を相互相関周波数分解光ゲート法 (Cross-correlation FROG: XFROG) という[107]。XFROG で測定を行う場合、上記で説明したような FROG のシステムを用いて行うが、既知のパルスと未知のパルスによる和周波を測定する場合が多い。

## 2.2 非線形光学

本節では、超短パルスレーザーのような光強度の光が物質に照射された際に生じる非線形光学現象についてまとめた。まず、非線形光学の概要とそれを記述する非線形感受率について説明した。そして、非線形光学効果の中で代表的なものとして、二次の非線形光学と三次の非線形光学について説明した。本節の内容は[108]を参考にした。

### 2.2.1 非線形光学と非線形感受率

レーザーの出現によって、これまでの光源と比較して、光強度が強い光を使用することができるようになった。それまでの弱い光によって生じる現象、例えば、反射、透過、吸収、屈折、回折、干渉、散乱などのことを線形光学現象という。この線形というのは、光

に対する物質の応答が線形であるという意味で、つまり光の電場 $E$ に比例していることである。光に対する物質の応答は、分極 $P$ として表現される。この分極は、光電場によって物質中に生じる電気双極子モーメントの単位体積当たりの密度を意味する。線形光学現象では、分極 $P$ が光電場 $E$ に比例し

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (2.35)$$

となる。ここで、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\chi$ はその媒質の感受率である。

光強度、つまり電場強度が強い場合、上記の線形現象は成立しなくなる。物質中の分子や原子は原子核と電子によって構成されるが、それらの分子・原子がつくる電気双極子モーメントの大きさは、一般には電場 $E$ に比例しない。特に、その強度が強いときにその効果が顕著であり、

$$P \sim E \quad (2.36)$$

となる。このように、物質の応答と光電場の関係が非線形で生じるさまざまな現象を、非線形光学現象という。

広く認知されている非線形現象は主に三つある。一つは、周波数変換である。線形光学の場合は、入射光の電場によって物質中に生じる分極は、その電場と同じ周波数で振動し、反射や透過などの現象となる。一方で、非線形光学の場合、入射光の電場の異なる周波数成分の分極が生じる。これは、入射光と異なる周波数の光が発生することであり、周波数が変換されることとなるのだ。入射光の二倍の周波数が発生する現象を第二高調波発生 (second harmonic generation)、異なる周波数成分の和・差の周波数が発生する現象をそれぞれ和周波発生 (sum frequency generation)・差周波発生 (difference frequency generation) といい、これらの現象を光波混合 (optical wave mixing) と呼ぶ。これらの現象は、二次の非線形光学現象によって生じる。

二つは、物性制御である。非線形光学では、強度の高い入射光が物質に照射されると、その物質の光学特定 (屈折率や吸収係数) がその電場に応じて変化する。この現象を表すと以下のようになり、

$$P = \epsilon_0 \chi(E) E \quad (2.37)$$

媒質の感受率 $\chi$ が光電場 $E$ に依存し、非線形現象となっている。このような現象を電気光学効果という。電気光学効果において、電場振幅 (電場振幅の一乗) によって物質の屈折率が変化する現象をポッケルス効果 (pockels effect) もしくは一次電気光学効果、光電場の強度 (電場振幅の二乗) によって物質の屈折率が変化する現象を光カー効果 (kerr effect) もしくは二次電気光学効果といい、それぞれ二次の非線形光学現象、三次の非線形光学現象によって生じる。

三つは、多光子吸収である。光が弱い場合、物質の基底状態と励起状態のエネルギー差と同じ分だけの光子エネルギー $\hbar\omega$ が、その物質に入射されるとその一光子分のエネルギーが吸収される。ここで $h = 2\pi\hbar$ はプランク定数、 $\omega$ は光の角周波数である。この過程は一光



子吸収 (one-photon absorption) と呼ばれ、線形光学現象である。一方で、光が強い場合、物質の基底状態と励起状態のエネルギーよりも光子エネルギー  $\hbar\omega$  が明らかに低くても、二光子、三光子など複数個分のエネルギーが同時に吸収され、励起状態に遷移することがある。この過程のことを多光子吸収 (multi-photon absorption) といい、その光子数に応じて二光子吸収 (two-photon absorption)、三光子吸収 (three-photon absorption) という。多光子吸収は光が強い場合にのみ生じ、その発生確率は光強度の  $n$  乗に比例することが知られており、非線形光学現象である。

非線形光学現象は、式(2.35)における分極を電場に対して冪級数に展開することで、以下のようにモデル化される。

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots] \\ &= \mathbf{P}^L + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots \\ &= \mathbf{P}^L + \mathbf{P}^{NL} \end{aligned} \quad (2.38)$$

ここで、 $\chi^{(1)} = \chi$  は通常感受率であり、線形感受率となるので、

$$\mathbf{P}^L = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (2.39)$$

は線形分極となる。一方で、二次以降の線形分極からのずれである

$$\mathbf{P}^{NL} = \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots \quad (2.40)$$

がまとめて非線形分極となる。その非線形分極で電場の  $n$  乗に比例する項

$$\mathbf{P}^{(n)} = \varepsilon_0 \chi^{(n)} \mathbf{E}^n \quad (2.41)$$

のことを、 $n$  次の非線形分極といい、そのそれぞれの感受率  $\chi^{(n)}$  のことを  $n$  次の非線形感受率という。 $n$  次の非線形感受率は、複数のベクトル量の間を関係づける量であるため、厳密には  $(n+1)$  階のテンソルで表される。次項以降では、簡単のため、電場や分極をスカラーとして考慮し、感受率をスカラー量として扱うことにする。

## 2.2.2 二次の非線形光学

二次の非線形分極は、式(2.41)より、

$$\mathbf{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 \quad (2.42)$$

と表される。この二次の非線形光学効果は、第二高調波発生などの光の周波数変換などに広く用いられている。なお、二次の非線形光学効果は、反転対称性のない物質のみで起こる効果である。

二次の非線形分極で発生す非線形光学過程を角周波数成分毎に考える。入射電場  $\mathbf{E}$  がそれぞれ角周波数  $\omega_1$  と  $\omega_2$  を持つ電場から成るとすると、

$$E(t) = \left[ \frac{1}{2} E^{(\omega_1)} \exp(-i\omega_1 t) + \text{c. c.} \right] + \left[ \frac{1}{2} E^{(\omega_2)} \exp(-i\omega_2 t) + \text{c. c.} \right] \quad (2.43)$$

のように表すことができる。ここで、c. c.は、それより前に書かれたすべての項の複素共役を表す。式(2.42)に式(2.43)を代入および展開し、二次の非線形分極をそれぞれの角周波数毎に整理したものが以下となる。

$$P^{(2)}(t) = \left[ \frac{1}{2} P^{(2\omega_1)} \exp(-2i\omega_1 t) + \text{c. c.} \right] + \left[ \frac{1}{2} P^{(2\omega_2)} \exp(-2i\omega_2 t) + \text{c. c.} \right] \\ + \left[ \frac{1}{2} P^{(\omega_1+\omega_2)} \exp(-i(\omega_1 + \omega_2)t) + \text{c. c.} \right] \quad (2.44) \\ + \left[ \frac{1}{2} P^{(\omega_1-\omega_2)} \exp(-i(\omega_1 - \omega_2)t) + \text{c. c.} \right] + P^{(0)}$$

$$P^{(2\omega_1)} = \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(2)}(2\omega_1; \omega_1, \omega_1) [E^{\omega_1}]^2 \quad (2.45)$$

$$P^{(2\omega_2)} = \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(2)}(2\omega_2; \omega_2, \omega_2) [E^{\omega_2}]^2 \quad (2.46)$$

$$P^{(\omega_1+\omega_2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2; \omega_2, \omega_1) E^{(\omega_2)} E^{(\omega_1)} \quad (2.47)$$

$$P^{(\omega_1-\omega_2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2; -\omega_2, \omega_1) [E^{(\omega_2)}]^* E^{(\omega_1)} \quad (2.48)$$

$$P^{(0)} = \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(2)}(0; \omega_1, \omega_1) [E^{(\omega_1)}] * E^{(\omega_1)} + \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(2)}(0; -\omega_2, \omega_2) [E^{(\omega_2)}]^* E^{(\omega_2)} \quad (2.49)$$

式(2.45)、式(2.46)において角周波数 $2\omega_1$ 、 $2\omega_2$ の電磁波が発生する現象を第二高調波発生 (second-harmonics generation: SHG)、式(2.47)において角周波数 $\omega_1 + \omega_2$ の電磁波が発生する現象を和周波発生 (sum frequency generation)、式(2.48)において角周波数 $\omega_1 - \omega_2$ の電磁波が発生する現象を差周波発生 (difference frequency generation)、式(2.49)において角周波数が0となる現象を光整流 (optical rectification) という。式(2.48)の差周波発生を応用し、例えば、角周波数 $\omega_1$ のポンプ光のエネルギーを角周波数 $\omega_2$ のシグナル光と角周波数 $\omega_1 - \omega_2$ のアイドラー光に変換させ、角周波数 $\omega_2$ のシグナル光を増幅させることを光パラメトリック増幅 (optical parametric amplification) という。また、一次の電気光学効果であるポッケルス効果は、角周波数成分の変換は行われない効果であるが、和周波発生および差周波発生で一方の入射光の周波数が 0 である効果とすれば、これまでの二次の非線形光学効果のように扱うことができる。これまでの二次の非線形光学過程を以下の表 2.2 にまとめる。

表 2.2 二次の非線形光学過程

入力	出力	非線形感受率	非線形光学過程
$\omega$	$2\omega$	$\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$	第二高調波発生
$\omega_1, \omega_2$	$\omega_1 + \omega_2$	$\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2)$	和周波発生
$\omega_1, \omega_2$	$\omega_1 - \omega_2$	$\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2; \omega_1, -\omega_2)$	差周波発生 光パラメトリック増幅
$\omega$	0	$\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)$	光整流
$\omega, 0$	$\omega$	$\chi^{(2)}(\omega; \omega, 0)$	ポッケルス効果

第二高調波発生に重要となる位相整合について説明する。二次の非線形媒質に、角周波数 $\omega$ の強い光（基本波）を入射すると、式(2.45)、式(2.46)の通り角周波数 $2\omega$ の分極が生じ、角周波数 $2\omega$ の光である第二高調波（二倍波）が発生する。その際、基本波と二倍波の位相が媒質中の光路で揃っていると、より強い第二次高調波が発生する。基本波と二倍波の位相揃えることを位相整合という。位相整合させる条件は、それぞれの二つの位相速度が一致することである。そこで、基本波と二倍波の波数をそれぞれ $k_1$ 、 $k_2$ とし、角周波数 $\omega$ 、 $2\omega$ における屈折率 $n(\omega)$ 、 $n(2\omega)$ を用いて、

$$k_1 = n(\omega) \cdot \frac{\omega}{c} \quad (2.50)$$

$$k_2 = n(2\omega) \cdot \frac{2\omega}{c} \quad (2.51)$$

表す。それぞれの二つの波数の差が以下のようにになる。

$$\Delta k = 2k_1 - k_2 = \frac{2\omega}{c} [n(\omega) - n(2\omega)] \quad (2.52)$$

位相整合条件はそれぞれの二つの位相速度が一致すること（ $\Delta k = 0$ ）であるため、そのようになるための条件は

$$n(\omega) = n(2\omega) \quad (2.53)$$

となる。つまり、基本波と二倍波が伝播する際の屈折率が同じになる必要がある。

屈折率は光の周波数に依存する。第二次高調波で使用されるような透明媒質は、多くのレーザーで使用されるような可視光領域周辺の周波数領域において、正常分散であるものが多い。正常分散とは、周波数が高いほど屈折率は大きいことをいう。逆のものを異常分散という。つまり、そういった正常分散である透明媒質の場合、基本波と二倍波の屈折率は

$$n(2\omega) > n(\omega) \quad (2.54)$$

以下のような関係になってしまし、位相整合条件は満たされない。

異なる周波数同士の光で位相整合条件を満たすために、複屈折性を持つ非線形光学媒質

が利用できる。以下では、複屈折性の媒質による位相整合条件の満たし方について説明する。なお、複屈折性の媒質として、一般に広く用いられる一軸性の結晶を考える。一軸性結晶は、媒質中の三つの主屈折率のうち二つの屈折率が等しく、光学軸が一つのものをいう。光学軸に対して角度 $\theta$ の方向に進行する光を考えると、この光において、電場が光学軸に垂直な偏光と、光学軸方向にも電場成分を持つ偏光の二つの偏光成分に分けられる。電場が光学軸に垂直な偏光成分は、その屈折率が進行方向 $\theta$ によらず一定である。この成分を常光線 (ordinary wave) という。それに対して進行方向 $\theta$ によって屈折率が変化するものを異常光線 (extraordinary wave) という。常光線と異常光の屈折率を $n_o(\theta)$ 、 $n_e(\theta)$ とすると、それぞれの $\theta$ 依存性は、

$$n_o(\theta) = n_o \quad (2.55)$$

$$\frac{1}{[n_e(\theta)]^2} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \quad (2.56)$$

となる。なお、 $n_e > n_o$ の場合を正の一軸性結晶、 $n_e < n_o$ 場合を負の一軸性結晶という。 $n_e(\theta)$ の屈折率の値が、 $n_o$ の屈折率の値と同じになる角度 $\theta_m$ が存在すると、基本波の屈折率 $n^\omega$ と2倍波の屈折率 $n^{2\omega}$ の関係は、それぞれの正・負の一軸性結晶において

$$n_e^\omega(\theta_m) = n_o^{2\omega}(\theta_m) \quad (2.57)$$

$$n_e^{2\omega}(\theta_m) = n_o^\omega(\theta_m) \quad (2.58)$$

となり、位相整合条件が満たされる。このように、位相整合条件を満たす光の進行角 $\theta_m$ を位相整合角という。このように位相整合を実現する方法をタイプI位相整合という。

なお、常光線と異常光線のどちらもの偏光成分を持つ基本波を用いて、

$$\frac{1}{2}[n_o^\omega(\theta_m) + n_e^\omega(\theta_m)] = n_e^{2\omega}(\theta_m) \quad (2.59)$$

のように位相整合条件を満たして、第二高調波を発生させる方法をタイプII位相整合という。

複数の入射光を同じ方向に重ねて進行させる場合を共軸 (collinear) という。一方、異なる方向で交差させて進行させる場合を非共軸という。これまで説明してきた第二高調波発生では共軸として考えてきたが、非共軸でも第二高調波を発生することができる。波数ベクトルの異なる二つの基本波の光 $\mathbf{k}_1$ 、 $\mathbf{k}'_1$ を非線形光学媒質に入射したとき、第二高調波の波数ベクトル $\mathbf{k}_2$ が、

$$\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}'_1 \quad (2.60)$$

を満たせば、 $\mathbf{k}_2$ の方向に第二高調波が発生する。 $\mathbf{k}_2$ の方向は二つの入射光の進行方向の中間の方向である。本手法は、超短パルスレーザーの評価方法の一つである自己相関法などに用いられる。

### 2.2.3 三次の非線形光学

三次の非線形分極は、式(2.41)より、

$$P^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \quad (2.61)$$

と表される。この三次の非線形光学効果は、光カー効果などの現象を発生させる。三次の非線形光学効果は、反転対称性のある物質でも起こる効果であり、どのような媒質においても起こりうる最低次の非線形光学効果である。三次の非線形分極は電場の三乗に比例することとなるので、入射光に含まれる三つの周波数の間の和や差の周波数を持つ新たな光が、分極から発生することになる。

三次の非線形分極で発生する非線形光学過程を角周波数成分毎に考える。入射電場 $E$ がそれぞれ角周波数 $\omega_1$ と $\omega_2$ と $\omega_3$ を持つ電場から成るとすると、

$$E(t) = \frac{1}{2} E^{(\omega_1)} \exp(-i\omega_1 t) + \frac{1}{2} E^{(\omega_2)} \exp(-i\omega_2 t) + \frac{1}{2} E^{(\omega_3)} \exp(-i\omega_3 t) + \text{c. c.} \quad (2.62)$$

式(2.61)にこれを代入した際、非線形分極は異なる周波数成分が 44 個存在することとなる。そのうちの 22 個を以下に記し、それらと正負を反転させたものを合わせて 44 個の全てとなる。

$$\begin{aligned} & 3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, \omega_1, \omega_2, \omega_3, \\ & 2\omega_1 \pm \omega_2, 2\omega_1 \pm \omega_3, 2\omega_2 \pm \omega_1, 2\omega_2 \pm \omega_3, 2\omega_3 \pm \omega_1, 2\omega_3 \pm \omega_2, \\ & \omega_1 + \omega_2 + \omega_3, \omega_1 + \omega_2 - \omega_3, \omega_1 - \omega_2 + \omega_3, -\omega_1 + \omega_2 + \omega_3, \end{aligned} \quad (2.63)$$

非線形分極を

$$P^{(3)}(t) = \frac{1}{2} \sum_n [P^{(\omega_n)} \exp(-i\omega_n t) + \text{c. c.}] \quad (2.64)$$

と書くと、非線形分極の角周波数成分の複素振幅は、以下となる。

$$\begin{aligned}
P(3\omega_1) &= \frac{\varepsilon_0 \chi^{(3)}}{4} [E^{(\omega_1)}]^3, P(3\omega_2) = \frac{\varepsilon_0 \chi^{(3)}}{4} [E^{(\omega_2)}]^3, P(3\omega_3) = \frac{\varepsilon_0 \chi^{(3)}}{4} [E^{(\omega_3)}]^3, \\
P(\omega_1) &= \frac{\varepsilon_0 \chi^{(3)}}{4} \left\{ 3[E^{(\omega_1)}]^2 [E^{(\omega_1)}]^* + 6E^{(\omega_1)} E^{(\omega_2)} [E^{(\omega_2)}]^* + 6E^{(\omega_1)} E^{(\omega_3)} [E^{(\omega_3)}]^* \right\}, \\
P(\omega_2) &= \frac{\varepsilon_0 \chi^{(3)}}{4} \left\{ 3[E^{(\omega_2)}]^2 [E^{(\omega_2)}]^* + 6E^{(\omega_2)} E^{(\omega_1)} [E^{(\omega_1)}]^* + 6E^{(\omega_2)} E^{(\omega_3)} [E^{(\omega_3)}]^* \right\}, \\
P(\omega_3) &= \frac{\varepsilon_0 \chi^{(3)}}{4} \left\{ 3[E^{(\omega_3)}]^2 [E^{(\omega_3)}]^* + 6E^{(\omega_3)} E^{(\omega_1)} [E^{(\omega_1)}]^* + 6E^{(\omega_3)} E^{(\omega_2)} [E^{(\omega_2)}]^* \right\}, \\
P(2\omega_1 + \omega_2) &= \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} [E^{(\omega_1)}]^2 E^{(\omega_2)}, P(2\omega_1 - \omega_2) = \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} [E^{(\omega_1)}]^2 [E^{(\omega_2)}]^*, \\
P(2\omega_1 + \omega_3) &= \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} [E^{(\omega_1)}]^2 E^{(\omega_3)}, P(2\omega_1 - \omega_3) = \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} [E^{(\omega_1)}]^2 [E^{(\omega_3)}]^*, \\
P(2\omega_2 + \omega_1) &= \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} [E^{(\omega_2)}]^2 E^{(\omega_1)}, P(2\omega_2 - \omega_1) = \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} [E^{(\omega_2)}]^2 [E^{(\omega_1)}]^*, \\
P(2\omega_2 + \omega_3) &= \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} [E^{(\omega_2)}]^2 E^{(\omega_3)}, P(2\omega_2 - \omega_3) = \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} [E^{(\omega_2)}]^2 [E^{(\omega_3)}]^*, \\
P(2\omega_3 + \omega_1) &= \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} [E^{(\omega_3)}]^2 E^{(\omega_1)}, P(2\omega_3 - \omega_1) = \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} [E^{(\omega_3)}]^2 [E^{(\omega_1)}]^*, \\
P(2\omega_3 + \omega_2) &= \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} [E^{(\omega_3)}]^2 E^{(\omega_2)}, P(2\omega_3 - \omega_2) = \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} [E^{(\omega_3)}]^2 [E^{(\omega_2)}]^*, \\
P(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) &= \frac{3}{2} \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^{(\omega_1)} E^{(\omega_2)} E^{(\omega_3)}, \\
P(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) &= \frac{3}{2} \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^{(\omega_1)} E^{(\omega_2)} [E^{(\omega_3)}]^*, \\
P(\omega_1 - \omega_2 + \omega_3) &= \frac{3}{2} \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^{(\omega_1)} [E^{(\omega_2)}]^* E^{(\omega_3)}, \\
P(-\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) &= \frac{3}{2} \varepsilon_0 \chi^{(3)} [E^{(\omega_1)}]^* E^{(\omega_2)} E^{(\omega_3)}
\end{aligned} \tag{2.65}$$

また、以下を用いると、

$$E^{(-\omega)} = [E^{(\omega)}]^* \tag{2.66}$$

式(2.65)を、まとめて

$$P(\omega_i + \omega_j + \omega_k) = \frac{K}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} (\omega_i + \omega_j + \omega_k; \omega_i, \omega_j, \omega_k) E^{(\omega_i)} E^{(\omega_j)} E^{(\omega_k)} \tag{2.67}$$

と表せる。ここで $\omega_i, \omega_j, \omega_k$ は、それぞれ $\pm\omega_1, \pm\omega_2, \pm\omega_3$ のうちのどれかである。因子 $K$ は縮退因子といわれるもので、電場の周波数の組 $(\omega_i, \omega_j, \omega_k)$ に対して、異なる並びの組み合わせの数を表す。 $\omega_i, \omega_j, \omega_k$ が全て同じであれば $K = 1$ 、二つのみが同じであれば $K = 3$ 、三つとも異なれば $K = 6$ となる。

角周波数 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ 、波数ベクトル $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$ の光によって、角周波数 $\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$ 、波数ベクトル $\mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2 \pm \mathbf{k}_3$ の光を発生させる現象を四光波混合 (four-wave mixing) という。角周波数 $\omega$ の光によって、 $3\omega = \omega + \omega + \omega$ の光を発生させる現象を、第三高調波発生 (third-harmonic generation: THG) という。 $\omega = \omega + \omega - \omega$ の非線形分極によって同等の周波数の光を発生させる現象を、縮退四光波混合 (degenerate four-wave mixing) という。縮退とは、関係する光の周波数が全て等しいという意味である。このとき、入射光の波数ベクトル $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$ がそれぞれ異なると、発生する光の波数ベクトルは $\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ となり、

その周波数の光が新たな方向に発生する。光強度に依存して屈折率が変化する現象である光カー効果 (optical Kerr effect) や吸収係数が光強度によって変化する現象である吸収飽和 (absorption saturation)、二光子吸収 (two-photon absorption) は、周波数と波数ベクトルが入射光と同じ三次の非線形分極によって生じる。また、それらの現象は、二つの異なる角周波数 $\omega_1$ 、 $\omega_2$ を持つ入射光から $\omega_1 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_2$ の非線形分極によって生じる場合もある。角周波数 $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、 $\omega_3$ によって角周波数 $\omega_3 + \omega_2 - \omega_1$ の光を発生させる現象を非縮退四光波混合 (nondegenerate four-wave mixing) といい、 $\omega_2 - \omega_1$ の周波数が、物質内の振動モードや音響フォノンモードと共鳴している際は、振動モードの場合を誘導ラマン散乱 (stimulated Raman scattering) またはコヒーレント・ラマン散乱 (coherent Raman scattering)、音響フォノンモードの場合を誘導ブリルアン散乱 (stimulated Brillouin scattering) またはコヒーレント・ブリルアン散乱 (coherent Brillouin scattering) という。入射光の一つまたは二つが周波数 0 であるとした場合、電磁誘起第二高調波発生 (field-induced second harmonic generation) や dc カー効果 (dc カー効果) を、三次の非線形光学効果と扱うことができる。これまでの三次の非線形光学過程を表 2.3 にまとめた。

表 2.3 三次の非線形光学過程

入力	出力	非線形感受率	非線形光学過程
$\omega$	$3\omega$	$\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$	第 3 高調波発生
$\omega$	$\omega$	$\text{Re}[\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)]$	光カー効果
$\omega$	$\omega$	$\text{Im}[\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)]$	吸収飽和 二光子吸収
$\omega$	$\omega$	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$	フォトンエコー 過渡的回折格子 位相共役発生 縮退四光波混合
$\omega_1, \omega_2$	$\omega_1$	$\text{Re}[\chi^{(3)}(\omega_1; \omega_1, \omega_2, -\omega_2)]$	光カー効果 誘導吸収
$\omega_1, \omega_2$	$\omega_1$	$\text{Im}[\chi^{(3)}(\omega_1; \omega_1, \omega_2, -\omega_2)]$	二光子吸収 誘導ラマン利得 逆ラマン効果
$\omega_1, \omega_2$	$\omega_1$	$\chi^{(3)}(\omega_1; \omega_1, \omega_2, -\omega_2)$	過渡的回折格子 コヒーレント ・ラマン散乱
$\omega_1, \omega_2$	$2\omega_2 - \omega_1$	$\chi^{(3)}(2\omega_2 - \omega_1; \omega_2, \omega_2, -\omega_1)$	四光波混合
$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	$\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$	$\chi^{(3)}(\omega_3 \pm \omega_2 \pm \omega_1; \omega_3, \pm\omega_2, \pm\omega_1)$	非縮退四光波混合
$\omega, 0$	$\omega$	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, 0, 0)$	dc カー効果
$\omega, 0$	$2\omega$	$\chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0)$	電場誘起 第二高調波発生

光電場の強度によって物質の屈折率が変化する現象を光カー効果 (optical kerr effect) という。このとき媒質の屈折率 $n$ は

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.68)$$

と表される。ここで、 $I$ は光強度 (電場振幅 $|E|^2$ )、 $n_0$ は物質の線形屈折率、 $n_2$ は非線形屈折率である。ほとんど透明媒質において、 $n_2$ は正の値となる。光カー効果は、電子励起が生じていなければ、その物理的な起源は電子分極の非線形性による寄与と分子運動による寄与に分けられる。

光カー効果によって、光強度に応じて媒質の屈折率が変化すると、さまざまな光学現象が生じることが知られている。以下にその現象をいくつか説明する。一つはカーレンズ効果 (kerr lens effect) である。通常使用されるレーザー光は、レーザー強度プロファイルがガウシアンのものであり、その中央付近の強度が高い。そのレーザー光が非線形媒質を通過すると、光カー効果の影響によって中央付近の屈折率が高くなり、凸レンズのように働く。このことをカーレンズ効果 (kerr lens effect) という。二つは自己集束 (self-focusing) である。これはカーレンズ効果によって生じた凸レンズのような屈折率分布によって、レーザー光が集束されることである。このカーレンズ効果による自己集束を利用することで、その媒質を透過した際に可飽和吸収体として機能できることが知られている。これを用いて受動モード同期を起こすことができ (カーレンズモード同期)、チタンサファイアレーザーなどの超短パルスレーザーの発生に使用される。三つは自己位相変調 (self-phase modulation) である。光パルスが非線形媒質を伝播しているときを考える。光パルスの強度はそのピークが高く、パルスの始まりや終わりの部分は低い。これは、光カー効果によって、媒質を伝播する際に光パルスが感じる屈折率はパルス内の時間によって異なっており、ピーク付近の屈折率が大きく、始まりや終わりの部分は小さくなる。そうすると、屈折率によって伝播速度は異なりピーク付近では遅れるため、光電場の振動が、パルスの前半で間延びし、後半で詰まる。そうなった時、光の周波数として見ると、パルス前半では低周波側にシフトしており、後半では高周波側にシフトしていることとなる。このような現象を自己位相変調 (self-phase modulation) という。自己位相変調が顕著に生じていると、光パルスのスペクトルが広がる様子が確認される。

## 2.3 レーザーパルス伝播

### 2.3.1 波長分散と位相シフト

波長 (および周波数) に依存して、光の伝播時間が異なることを波長分散という。波長



分散はある媒質を光が透過した時に生じる。それは媒質の屈折率は波長によって異なることに起因し、このように媒質の屈折率の波長依存性によって生じる波長分散のことを材料分散という。超短パルスレーザーのようなスペクトル幅を有する光が媒質を透過する場合、波長分散が光パルスの位相に及ぼす影響を考慮する必要がある。

$z$ 方向に伝搬する光パルスの位相 $\phi$ を

$$\phi = \omega t - kz + \phi_0 \quad (2.69)$$

とする。ここで、 $\omega$ は角周波数、 $t$ は時間、 $k$ は光パルスの波数、 $\phi_0$ は初期位相である。波数 $k$ は、媒質の屈折率 $n(\omega)$ を用いて、

$$k(\omega) = \frac{\omega n(\omega)}{c} \quad (2.70)$$

で表される。ここで、 $c$ は真空中の光速である。媒質の屈折率は波長（および周波数）によって異なるため、光が分散媒質を透過した場合、式(2.70)の位相が変化することとなる。この分散媒質の透過に伴う位相の変調のことを、位相シフト（phase shift）という。位相シフト量は

$$\Delta\phi(\omega) = k(\omega)l = \frac{\omega n(\omega)}{c}l \quad (2.71)$$

で与えられる。 $l$ は光が伝播した分散媒質の厚さである。

### 2.3.2 群遅延時間と群遅延分散

分散媒質が光パルスの位相に与える影響を記述するために、位相シフトを角周波数 $\omega$ で微分した群遅延時間（group delay: GD）が用いられる。群遅延時間は、光パルスが分散媒質を伝播する際に生じる位相シフト量の周波数依存性であり、以下のように表される。

$$\frac{d\phi(\omega)}{d\omega} = \frac{dk(\omega)}{d\omega}l = \frac{l}{c} \left( n(\omega) + \omega \frac{dn(\omega)}{d\omega} \right) = \frac{l}{v_g(\omega)} = t_g(\omega) [s] \quad (2.72)$$

ここで、 $v_g(\omega)$ は媒質における光パルスの群速度である。光パルスが分散媒質を透過すると、光パルスに含まれる周波数成分毎の屈折率が異なるためそれぞれ異なる速度で伝播し、周波数成分毎に位相シフトが生じる。フーリエ限界パルスが分散媒質を透過した場合、その周波数成分毎の位相シフトによって、パルス幅が広がり、周波数に時間依存性が生じる。このことをチャープ（chirp）という。

光パルスのチャープ特性を評価するために、群遅延時間を $\omega$ で微分した群遅延分散（group delay dispersion: GDD）が用いられる。群遅延分散は以下のように与えられる。

$$\frac{d^2\phi(\omega)}{d\omega^2} = \frac{d^2k(\omega)}{d\omega^2}l = \frac{l}{c} \left( 2 \frac{dn(\omega)}{d\omega} + \omega \frac{d^2n(\omega)}{d\omega^2} \right) = \frac{dt_g(\omega)}{d\omega} [s^2] \quad (2.73)$$

群遅延分散の値が正（GDD>0）であるということは、群遅延時間が角周波数 $\omega$ に関して単調に増大する場合を意味し、光パルスに含まれる周波数成分の高周波数成分の方が低周波数成分に比べて時間遅れが大きい。このような群遅延時間を与える分散媒質のことを、正常分散媒質という。逆に、群遅延分散の値が負（GDD<0）である分散媒質のことを、異常分散媒質という。正常分散媒質を透過すれば光パルスに正のチャープ（アップチャープ）が生じ、異常分散媒質を透過すれば負のチャープ（ダウンチャープ）が生じる。

これまで、群遅延時間と群遅延分散をそれぞれ位相シフト量の $\omega$ の一階微分と二階微分として扱ってきたが、これらについて位相シフトを光パルスの中心角周波数 $\omega_0$ の近傍でテイラー展開したときの一次と二次の展開係数として扱うことができる。

$$\phi(\omega) = \phi^{(0)}(\omega_0) + \phi^{(1)}(\omega_0)(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\phi^{(2)}(\omega_0)(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (2.74)$$

$$\phi^{(0)}(\omega_0) = k(\omega_0)l = \frac{\omega_0 n(\omega_0)}{c}l \quad (2.75)$$

$$\phi^{(1)}(\omega_0) = \frac{d\phi(\omega)}{d\omega} = \frac{dk(\omega)}{d\omega}l = \frac{l}{c}\left(n(\omega) + \omega \frac{dn(\omega)}{d\omega}\right) = \frac{l}{v_g(\omega)} = t_g(\omega) \quad (2.76)$$

$$\phi^{(2)}(\omega_0) = \frac{d^2\phi(\omega)}{d\omega^2} = \frac{d^2k(\omega)}{d\omega^2}l = \frac{l}{c}\left(2 \frac{dn(\omega)}{d\omega} + \omega \frac{d^2n(\omega)}{d\omega^2}\right) = \frac{dt_g(\omega)}{d\omega} \quad (2.77)$$

このような展開において、群遅延分散がパルスに与えるチャープを線形チャープといい、さらに高次の展開係数が与えるチャープは二次のチャープ（二次分散）、三次のチャープ（三次分散）など次数に応じたチャープといわれる。

### 2.3.3 自己収束

超短パルスレーザーのような超高強度な光は、2.2.3 で議論した三次の非線形光学効果である光カー効果によって、その強度に比例して媒質の屈折率を変化させる。多くの超短パルスレーザーの光強度の空間分布は、ガウシアン分布で近似されるようになっており、中央の強度が最も高く、端の方にいくにしたがって強度が低い。そのような光強度分布の場合、光カー効果は凸レンズのような屈折率分布を形成する（カーレンズ効果）。この凸レンズのような屈折率分布によって、レーザーが集束されることを自己集束（self-focusing）という。自己集束効果は、レーザーパルスのピークパワーが臨界点 $P_{cr}$

$$P_{cr} = \frac{3.77\lambda^2}{8\pi n_0 n_2} \quad (2.78)$$

を超えた時に支配的になる[109]。ここで、 $\lambda$ はレーザー波長、 $n_0$ は屈折率、 $n_2$ は非線形屈折率を意味する。一方で、電子励起によってプラズマが生成されると、それはレーザー伝

播に発散させる影響を及ぼし、自己集束効果による収束を抑えるようになる。

### 2.3.4 電子正孔プラズマによる発散

超短パルスレーザーがワイドバンドギャップ透明誘電体材料に照射されると、多光子吸収やトンネル効果などの非線形吸収現象を通じて、その材料で電子励起が生じ、電子正孔プラズマが生成される。電子正孔プラズマの存在は材料の屈折率に影響を及ぼし、電子正孔における自由電子密度を用いて、屈折率の実部 $n$ は以下のように表すことができる[110]。

$$n = n_0 - \frac{1}{2n_0} \frac{n_e}{n_{cr}} \quad (2.79)$$

ここで、 $n_0$ は材料の屈折率、 $n_e$ は自由電子密度であり、 $n_{cr}$ は臨界電子密度を意味し、

$$n_{cr} = \frac{\omega^2 \epsilon_0 m_e}{e^2} \quad (2.80)$$

で表され、式(2.79)は $\omega_p/\omega \ll n_0$ の場合で生じる。ここで、 $\omega$ はレーザーの角周波数、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $m_e$ は電子質量、 $e$ は電気素量である。式(2.79)からわかる通り、電子正孔プラズマの存在は屈折率の低下をもたらす。照射される超短パルスレーザーの光強度の空間分布がガウシアン分布のようなものであれば、生成される電子正孔プラズマの自由電子密度の空間分布も同様にガウシアン分布のようになり、中央付近で最も多くの自由電子が生じ、端の方にいくにしたがってその数が減少する。そうすると、電子正孔プラズマは凹レンズのような働きをする。つまり、電子正孔プラズマの存在は、超短パルスレーザーの伝播に対して発散させる効果を与える。電子正孔プラズマの存在が発散の効果があるのに対して、前項 2.3.3 の自己集束効果は収束の効果があり、レーザー伝播に対して逆の効果をもたらしている。この電子正孔プラズマ生成と自己集束効果が釣り合っただけの場合、レーザーパルスは一定の大きさの径でコリメートされたような状態で伝播する。この現象はファイラメンテーションと呼ばれる。

### 2.3.5 自己位相変調

前述の 2.3.3 や 2.3.4 では、超短パルスレーザーによる屈折率変化によって生じる空間プロファイルへの影響（収束や発散）について記載したが、一方で、その屈折率変化は時間軸上における影響も及ぼす。その一つに、自己位相変調（self-phase modulation: SPM）がある。これは光カー効果による光強度に依存した屈折率変化が伝播中のレーザーパルスの位相を変調させるものである。

光パルスの位相 $\phi$ を、

$$\phi = \omega t - kz + \phi_0 \quad (2.81)$$

とする。ここで、 $\omega$ は角周波数、 $t$ は時間、 $k$ は光パルスの波数、 $z$ は $z$ 方向の位置、 $\phi_0$ は初期位相である。波数 $k$ は、媒質の屈折率 $n$ を用いて、

$$k = \frac{n\omega}{c} \quad (2.82)$$

で表される。ここで、 $c$ は真空中の光速である。媒質の屈折率 $n$ は、超短パルスレーザーによる光カー効果が生じる場合、以下の通りになる。

$$n = n_0 + n_2 I(t) \quad (2.83)$$

ここで、 $n_0$ は屈折率、 $n_2$ は非線形屈折率、 $I(t)$ は光強度を意味し、光強度はその時間波形がパルスであるため時間の変数となっている。屈折率が式になるとした時に、位相の時間微分から瞬時角周波数を定義すると、瞬時角周波数 $\tilde{\omega}(t)$ は、

$$\tilde{\omega}(t) = \frac{d\phi}{dt} = \omega - \frac{dk}{dt}z = \omega - \frac{n_2\omega}{c} \frac{dI(t)}{dt}z \quad (2.84)$$

となる[110]。式(2.84)の第二項は、超短パルスレーザーの光強度に依存して時間変化する位相を表す項となる。超短パルスレーザーによる自己位相変調を表したものを図 2.8 に示す。なお、図 2.8 は $n_2 > 0$ としたものである。図 2.8 における周波数の時間依存性から、パルスのピーク付近で正のチャープが生じていることがわかる。また、自己位相変調は、時間位相の変化によってスペクトルを広げており、超短パルスレーザーのスペクトルの広帯域化の効果も併せ持つ。

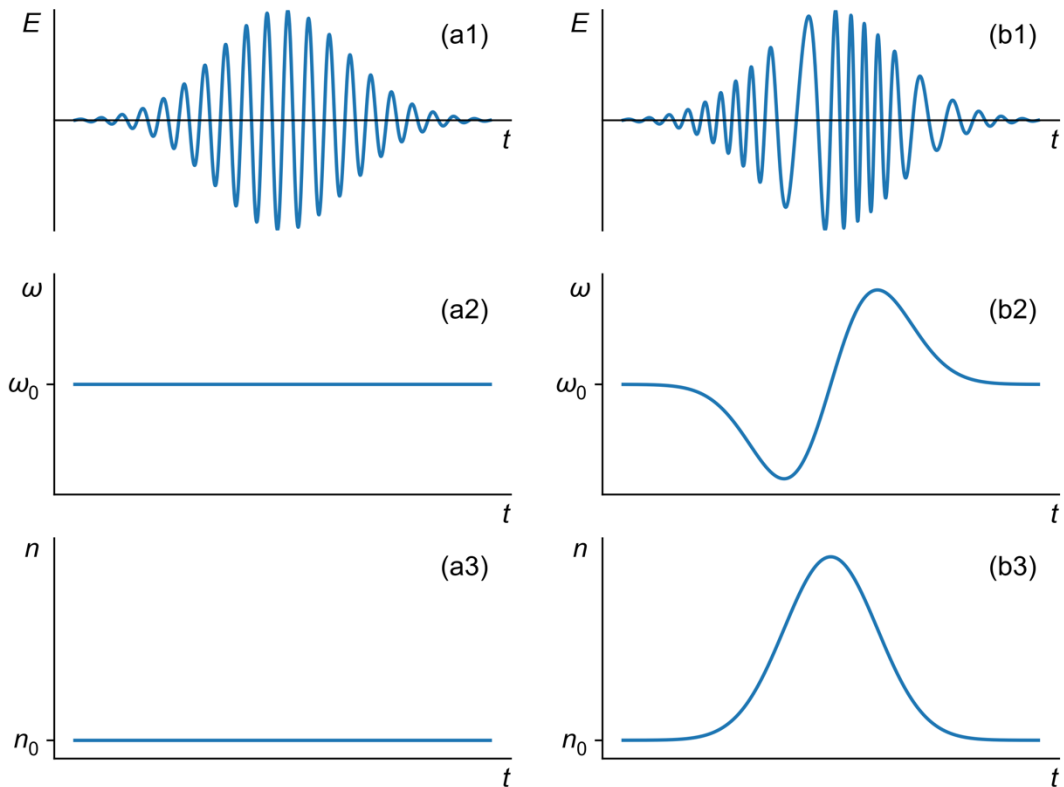


図 2.8 自己位相変調

(a)自己位相変調なし（光カー効果なし）、(b)自己位相変調あり（光カー効果あり）、  
(a1,a2) 電場波形、(a2,b2) 瞬時周波数、(a3,b3) 屈折率

## 2.4 電子励起

超短パルスレーザーは、そのレーザー波長の光子エネルギーが透明誘電材料のバンドギャップエネルギーよりも小さくても、その超高強度性によって電子励起を引き起こす。超短パルスレーザーによって引き起こされる励起現象を説明する上で、重要となる三つの現象がある。それらの現象が、(1)超高強度レーザーによる光励起（photoexcitation）、(2)伝導帯における自由電子のエネルギー吸収（energy absorption）、(3)一定のエネルギーを吸収した電子による衝突励起（collisional excitation）である。図 2.9 にこれらの現象の概略を示す。本節ではこれらの三つの現象に加えて、電子励起による自由電子密度を定量的に記述するレート方程式と、自由電子密度で評価する上で重要な基準となる臨界電子密度について説明する。本節の内容は[111]を参考にした。

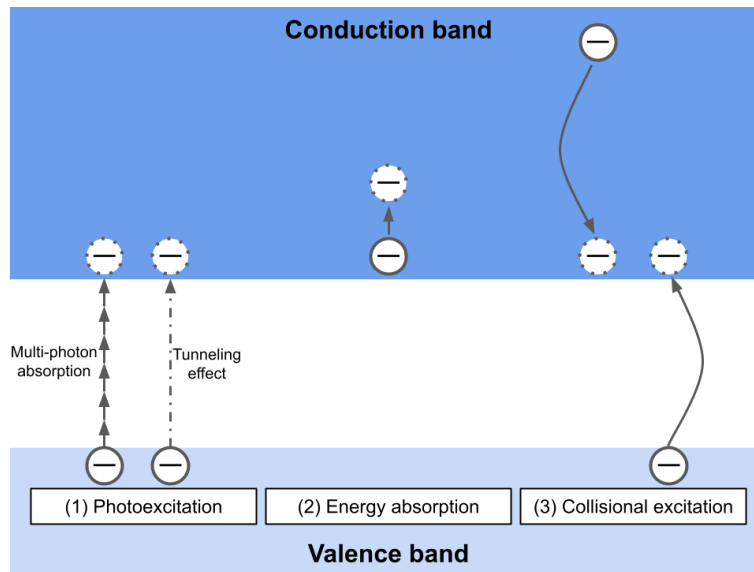


図 2.9 電子励起

## 2.4.1 光励起

レーザーなどの光が固体に吸収されることで、その固体内の電子がよりエネルギーの高い状態に遷移することを光励起 (photoexcitation) と呼ぶ。また、光吸収によって固体内部の束縛電子が自由電子となることを光電離 (photoionization) と呼ぶ。超短パルスレーザーのような超高強度なレーザーを物質に照射した際、その超高度性が引き起こす非線形吸収現象によって、これらの光励起および光電離が生じる。その非線形吸収現象は、多光子吸収とトンネル効果によるものである。多光子吸収は、複数の光子を同時に吸収することで、一光子エネルギーよりも大きいバンドギャップを超えて、伝導帯に電子を遷移させることである。この多光子吸収の確率 $P(I)$ は、

$$P(I) = \sigma_m I^m \quad (2.85)$$

の近似によって記述される[110]。ここで、 $\sigma$ は $m$ 光子吸収の吸収断面積、 $I$ はレーザー強度、 $m$ はバンドギャップエネルギー ( $E_{\text{gap}}$ ) を越えるのに必要な光子数 ( $E_{\text{gap}} < m h \nu$ ) を意味する。もう一つのプロセスであるトンネル効果は、超高強度レーザーの電場が原子核のクーロンポテンシャルに作用することにより、束縛されていた電子がそのポテンシャル障壁を超えて自由電子になることである。

これらの多光子吸収とトンネル効果は、ケルディッシュによって提唱された理論モデルで同一的に取り扱うことができる。この理論モデルはケルディッシュ理論と呼ばれる。ケルディッシュ理論の優れた点は、多光子吸収とトンネル効果が起こる範囲を、このモデルにおいて定義したパラメーターであるケルディッシュパラメーターによって区別できることである。ケルディッシュパラメーター $\gamma$ は以下の式で表されるものである。

$$\gamma = \frac{\omega\sqrt{m^*U}}{eE_1} \quad (2.86)$$

上記の式において、 $\omega$ はレーザーの周波数、 $m^*$ は電子の換算質量、 $U$ はバンドギャップエネルギー、 $e$ は電気素量、 $E_1$ はレーザー電場を意味する。ケルディッシュパラメーターは、レーザー電場の振動時間と電子がポテンシャル障壁を通り抜け時間の比によって定義されている。 $\gamma \gg 1$ となる場合は多光子吸収が支配的であり、一方で $\gamma \ll 1$ となる場合はトンネル効果が支配的である。

ケルディッシュ理論による固体の光電離率 $\dot{n}_{PI}$ は以下の式で記述される。

$$\dot{n}_{PI} = \frac{2\omega}{9\pi} \left( \frac{\omega m^*}{\hbar\gamma_1} \right)^{\frac{3}{2}} Q(\gamma, x) \times \exp \left[ -\pi \langle x + 1 \rangle \frac{K(\gamma_1) - E(\gamma_1)}{E(\gamma_2)} \right] \quad (2.87)$$

上記の式において、 $\gamma_1 = \gamma/\sqrt{1+\gamma^2}$ 、 $\gamma_2 = 1/\sqrt{1+\gamma^2}$ 、 $\langle x \rangle$ の記号は $x$ の整数部分を意味し、 $K$ と $E$ の関数はそれぞれ第一種完全楕円積分と第二種完全楕円積分で、関数 $Q(\gamma, x)$ は、

$$Q(\gamma, x) = \sqrt{\frac{\pi}{2K(\gamma_2)}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ -\pi n \frac{K(\gamma_1) - E(\gamma_1)}{E(\gamma_2)} \right] \times \Phi \left[ \pi \sqrt{\frac{2(x+1) - 2x + n}{2K(\gamma_2)E(\gamma_2)}} \right] \quad (2.88)$$

であり、 $\Phi(z) = \int_0^z \exp(y^2 - z^2) dy$ 、 $x = (2U/\pi\gamma_1)E(\gamma_2)/\hbar\omega$ となる、図 2.10 に式(2.87)によって計算された光電離率と表 2.4 にその計算条件を示す。表 2.4 において $m_e$ は電子の質量を意味する。

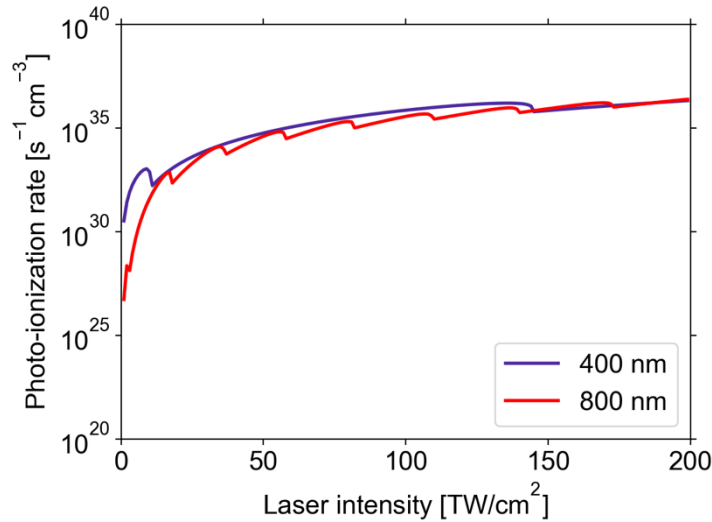


図 2.10 ケルディッシュ理論による光電離率

表 2.4 図 2.10 のケルディッシュ理論による光電離率の計算条件

バンドギャップエネルギー $U$ [eV]	9 eV
電子の換算質量 $m^*$ [kg]	$0.5m_e$

## 2.4.2 自由電子のエネルギー吸収

伝導帯へ遷移した自由電子は、その電子にレーザーが照射された際にレーザー電場加速による逆制動放射 (inverse bremsstrahlung) を通してそのレーザーのエネルギーを吸収する。また、誘電体における伝導帯の自由電子は金属における自由電子と同じような振る舞いであり、その自由電子の存在は誘電体の光学特性を金属と似たような振る舞いにさせるものである。

自由電子が存在する物性を記述するモデルの一つとしてドルーデモデルがある。ドルーデモデルは、自由電子とイオンによって構成され、電子とイオンもしくは電子と電子の相互作用は衝突のみによって行われるという仮定のもと、その自由電子の運動を古典的な運動方程式に当てはめることで導かれる。ドルーデモデルでは、複素誘電率 $\bar{\epsilon}$ を以下の式によって表される。

$$\bar{\epsilon} = 1 - \omega_p^2 \left[ \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \right] \quad (2.89)$$

ここでは、 $\tau$ は電子の衝突によってなされる散乱の緩和時間、 $\omega$ は外部電場の周波数、 $\omega_p$ はプラズマ周波数であり、プラズマ周波数 $\omega_p$ は、

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m}} \quad (2.90)$$

で与えられる。 $e$ は電気素量、 $n_e$ は自由電子密度、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $m$ は電子の有効質量を意味する。

## 2.4.3 衝突励起

伝導帯に存在する自由電子は、レーザー電場のエネルギーを吸収することで、高いエネルギー状態になる。その自由電子の中で、価電子帯の電子を伝導帯に遷移できるほどのエネルギーを吸収したものは、その価電子帯の電子と衝突することによって新たに励起を引き起こす。この励起現象を衝突励起 (collisional excitation) もしくは衝突電離 (impact ionization) と呼ぶ。図 2.11 にその現象の概略を示す。レーザー電場がより超高強度である場合、衝突励起が連鎖的に発生し、より多くの自由電子が生成されることがある。この現象のことを、電子なだれ (electron avalanche) やアバランシェ電離 (avalanche ionization) という。



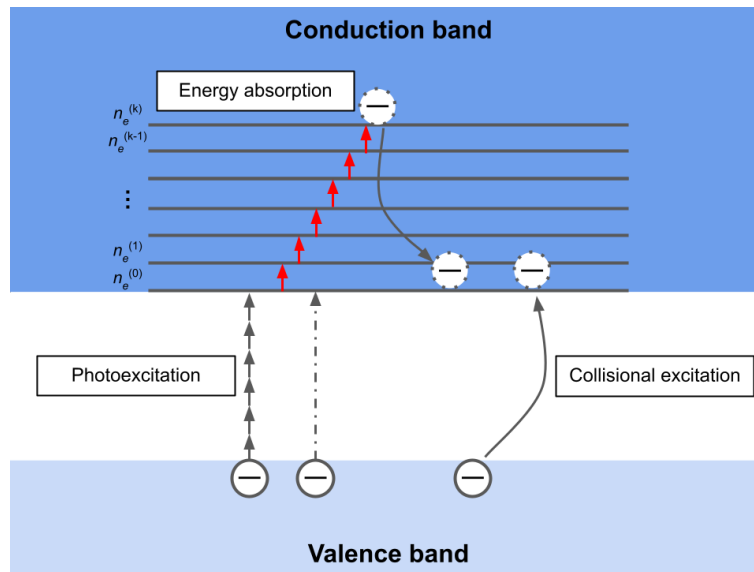


図 2.11 衝突電離

## 2.4.4 レート方程式

上記で説明した電子励起現象の数々（光励起、自由電子のエネルギー吸収、衝突電離）は、そこで生成される自由電子密度を基準として、レート方程式（rate equation）によって定量的に記述される。最もシンプルなレート方程式は、光電場 $E_1$ を変数として、以下のようになる。

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \dot{n}_{PE}(E_1) + \alpha(E_1)n_e \quad (2.91)$$

ここでは、 $n_e$ は自由電子密度、 $\dot{n}_{PE}$ は光励起によって生成された自由電子の密度、 $\alpha$ は衝突励起係数を意味する。式(2.91)において、一つ目の項が光励起によって生成された自由電子の密度、二つ目の項が衝突励起によって生成された自由電子の密度であり、二つ目の項では、衝突励起による自由電子生成がその時間に存在する自由電子密度に依存していることを示している。

式(2.91)では衝突電離を衝突励起係数 $\alpha$ で記述していたが、本来、衝突励起は励起できるほどのエネルギーを吸収した伝導帯の自由電子のみによってなされるものである。そこで、自由電子のエネルギー順位によって衝突励起に寄与する電子を制限した理論モデルが、マルチレート方程式である[112,113]。以下にマルチレート方程式を示す。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial n_e^{(0)}}{\partial t} &= \dot{n}_{\text{PI}} + 2\tilde{\alpha}n_e^{(k)} - w_{1\text{pt}}n_e^{(0)} \\
\frac{\partial n_e^{(1)}}{\partial t} &= w_{1\text{pt}}n_e^{(0)} - w_{1\text{pt}}n_e^{(1)} \\
&\vdots \\
\frac{\partial n_e^{(k-1)}}{\partial t} &= w_{1\text{pt}}n_e^{(k-2)} - w_{1\text{pt}}n_e^{(k-1)} \\
\frac{\partial n_e^{(k)}}{\partial t} &= w_{1\text{pt}}n_e^{(k-1)} - \tilde{\alpha}n_e^{(k)}
\end{aligned} \tag{2.92}$$

ここで、 $k$ は伝導帯における離散化されたエネルギー状態の数、 $n_e^{(k)}$ は $k$ のエネルギー状態における自由電子密度、 $\dot{n}_{\text{PI}}$ は光電離率、 $\tilde{\alpha}$ は衝突電離率、 $w_{1\text{pt}}$ は一光子吸収確率を意味する。上記の $k$ は

$$k = \left\lfloor \frac{\varepsilon_{\text{crit}}}{\hbar\omega_1} + 1 \right\rfloor \tag{2.93}$$

と表され、 $\omega_1$ はレーザーの周波数、 $\varepsilon_{\text{crit}}$ は伝導帯の電子が衝突電離を引き起こすのに必要最低限のエネルギーであり、

$$\varepsilon_{\text{crit}} = \frac{1 + 2\mu}{1 + \mu} (U + \langle \varepsilon_{\text{osc}} \rangle) \tag{2.94}$$

と示され、 $\mu = m_{\text{CB}}/m_{\text{VB}}$ 、 $m_{\text{CB}}$ は伝導帯における電子の有効質量、 $m_{\text{VB}}$ は価電子帯における電子の有効質量、 $U$ はバンドギャップエネルギー、 $\langle \varepsilon_{\text{osc}} \rangle$ はポンドロモーティブエネルギーを意味する。ポンドロモーティブエネルギー $\langle \varepsilon_{\text{osc}} \rangle$ は、

$$\langle \varepsilon_{\text{osc}} \rangle = \frac{e^2 E_1}{4m^* \omega_1} \tag{2.95}$$

となり、換算質量 $m^*$ は $m^* = (1/m_{\text{CB}} + 1/m_{\text{VB}})^{-1}$ である。ポンドロモーティブエネルギーは、空間的・時間的に振幅が変化する電磁波の中で、運動する荷電粒子が感じるポテンシャルエネルギーでありそのエネルギーも必要最低限のエネルギーに加算される。

## 2.4.5 臨界電子密度

式(2.96)で示されたプラズマ周波数がレーザー周波数と等しい自由電子密度を臨界電子密度 $n_{\text{cr}}$ という。臨界電子密度 $n_{\text{cr}}$ は以下で表され、

$$n_{\text{cr}} = \frac{\omega^2 \varepsilon_0 m_e}{e^2} \tag{2.96}$$

ここで、 $\omega$ はレーザーの角周波数、 $\varepsilon_0$ は真空の誘電率、 $m_e$ は電子質量、 $e$ は電気素量である。この臨界電子密度は、レーザーアブレーションの閾値として用いられることが多い[114–117]。臨界電子密度がアブレーション閾値を意味するという主張に、価電子帯の電子は固

体の結合軌道を形成していることから、一定の割合の価電子帯の電子が自由電子になると、材料は不安定になりアブレーションが開始されるというものがある[118]。他にも、臨界自由電子密度に達すると、吸収が非常に大きくなり、たとえ少量のエネルギーであってもアブレーションを引き起こすのに十分であるという主張もある[118]。

## 2.5 電子格子相互作用

超短パルスレーザーが物質に照射され、物質内の電子が吸収したエネルギーは、格子系に移行する。そのことを電子格子相互作用という。本節ではその電子格子相互作用とそれを記述する二温度モデルについて簡単に述べる。本節の内容は[111,118]を参考にした。

超短パルスレーザーが物質に照射されると、物質内の電子はそのエネルギーを吸収する。エネルギー吸収によって、電子温度は上昇し、電子温度と格子温度の間で非熱平衡状態（電子系と格子系の非熱平衡状態）になる。その後の電子系と格子系のエネルギーのやりとりは、フーリエの法則に従うとされ[119]、

$$c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = -c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\alpha(T_e - T_i) \quad (2.97)$$

で表される。ここで、 $T_i$ は格子温度、 $T_e$ は電子温度、 $c_i$ は格子系の熱容量、 $c_e$ は電子系の熱容量、 $\alpha$ は電子格子系のエネルギー交換率を表す。式(2.97)に空間的な熱散逸の影響を考慮すると、

$$\begin{aligned} c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \text{div}(\kappa_e \nabla T_e) - \alpha(T_e - T_i) + Q \\ c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} &= \text{div}(\kappa_i \nabla T_i) + \alpha(T_e - T_i) \end{aligned} \quad (2.98)$$

のように表すことができる。ここで、 $\kappa_e$ は電子系の熱伝導率、 $\kappa_i$ は格子系の熱伝導率、 $Q$ は外部からのエネルギー吸収を表し、今回の場合、吸収されたレーザーエネルギーを意味する。これらの電子系と格子系の温度によって評価されるモデルを二温度モデル（two-temperature model）と呼ぶ。この二温度モデルは、電子温度 $T_e$ と電子温度 $T_i$ によって記述されているため、電子系および格子系のそれぞれのエネルギー分布が、それぞれが一様な熱平衡分布であるという仮定の上で成り立っている。もし、電子系における各々の電子が非熱平衡状態である場合、つまり電子電子散乱によって電子系が熱平衡状態になるまでの間の場合、二温度モデルにそのまま電子温度を適用するには疑問が残るとしている[120]。二温度モデルは、自由電子が存在する金属で生じるアブレーション現象に適用されたものが多いが[121]、誘電体におけるアブレーション現象に適用された例もある。L. Jiangらの研究では[115]、レート方程式と二温度モデルを用いて、超短パルスレーザー照射時のクレータプロファイルをシミュレーションしており、そのシミュレーションにおいて自由電子密度を閾値としたものと格子温度を閾値としたものを比較したところ、それらの結果は非常

に類似していることがわかった。また、B. Chimier らの研究では[122]、レート方程式と二温度モデルによってレーザー誘起損傷閾値とアブレーション閾値をシミュレーションしており、そのシミュレーションで得られたそれらの閾値のパルス幅依存性は実験値とよく一致した。

## 2.6 表面加工と内部加工

### 2.6.1 表面加工における粒子放出

超短パルスレーザー照射を通じて、ある一定以上のレーザーエネルギーが物質に吸収されると、その物質の粒子が放出される。本節では、表面加工生じるような粒子放出について説明する。まず、熱力学的観点から、電子格子相互作用を通じて格子系の温度が上昇した後に生じる物質の粒子放出、つまりアブレーション現象について相図を用いて説明する。それに加えて、誘電体材料で生じるとされる、電磁相互作用に起因するアブレーション現象についても説明する。本節の内容は[111,118]を参考にした。

粒子放出のメカニズムは、熱力学的な相図（および状態図）を用いてよく議論される。相図は、横軸に材料の密度 $\rho$ 、縦軸に物質の温度 $T$ をプロットしたものが用いられる[118]。この相図を説明するために、[123]から引用した $\rho-T$ プロット（図2.12）を用いて、以下でその説明を行う。図2.12の $\rho-T$ プロットは、物質の液相と気相のバイノーダル曲線によって特徴付けられており、それぞれバイノーダル線（binodal）とスピノーダル線（spinodal）、臨界点（critical point: CP）と三重点（triple point: TP）が記載されている。バイノーダル線は状態の安定点を繋げた線であり、その両側は準安定状態である。その状態の安定性が変化する箇所をスピノーダル点といい、その点を繋げた線がスピノーダル線である。このスピノーダル線の内側は、液体（liquid: L）と気体（vapor: V）が不安定な状態にある[9]。

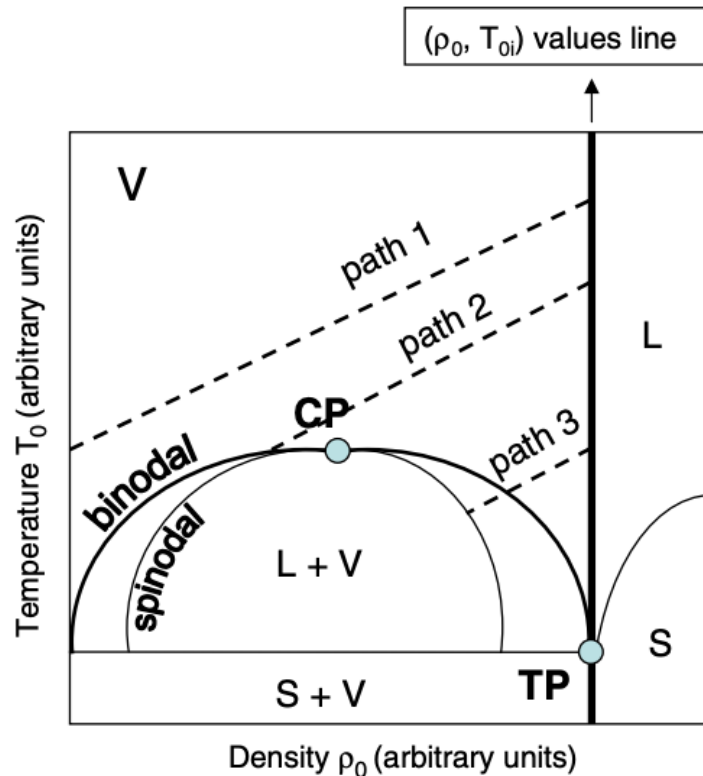


図 2.12  $\rho - T$  プロット  
([123]より引用)

超短パルスレーザーによってなされる照射物質の状態変化は、図 2.12 における三つの軌跡 (path 1、path 2、path 3) とそれに続く断熱冷却によって説明される。超短パルスレーザーが照射されて、電子系と格子系が平衡状態になる間、つまり格子系の温度が上昇する間は、それまでの時間が短く (おおよそ数ピコ秒)、物質の膨張はほとんど生じない。そのため、まず初めに、固体の密度は変化せずに温度のみが上昇する定積加熱が引き起こされる。これは、図 2.12 において、固体の密度を意味する横軸では変化せず、固体の温度を意味する縦軸で変化することを意味する。図 2.12 の縦軸で示されるように温度が上昇した状態は、その上昇した温度によって、物質の相状態は主に三つの軌跡 (path 1、path 2、path 3) をたどることになる。

図 2.12 の path 1 は、この状態が完全に気相であることを意味し、放出されるプルームの中でも速い成分として現れる[118]。図 2.12 の path 2 は、path 1 と比較してより低い温度であり、圧力によって誘起される断片化もしくは臨界相分離が発生する[118,125]。図 2.12 の path 3 は、断片化を引き起こすには十分ではないが、その領域で熱散逸するよりも十分に早くその状態になる。その後、バイノーダル線を超えて準安定領域に入ると、そこで均質な気泡形成、つまり相爆発が始まる。その状態は液体と蒸気の混合物に分割されたものであり、スピノーダル限界に近づくほどその状態変化が支配的になる。この相爆発が、超短

パルスレーザーアブレーションによって引き起こされる材料除去の支配的なメカニズムであると考えられている[118,126]。

上記で説明された材料放出のメカニズムは熱力学的な記述によってなされてきたものであるが、その物質が誘電体の場合は電磁相互作用に起因するクーロン爆発というアブレーション現象が生じる。クーロン爆発は、物質内で複数の電子が一斉に失われた時、その電子が失われることにより生じた正の電荷の原子が、それぞれのクーロン斥力によって反発することで生じるものである。

このクーロン爆発は、誘電体における超短パルスレーザーアブレーション現象において、実験的に確認されている。誘電体の超短パルスレーザーアブレーション現象には、ジェントルアブレーション、ストロングアブレーションと呼ばれる二つの現象が確認されている[127-131]。例えば、A. C. Tamらの研究[128]では、レーザーショット数の増加によって、加工痕形状（表面の滑らかさなど）やアブレーション効率に大きな違いをもたらすことが報告された。その中で、低ショット数から低フルエンスの時に生じるのがジェントルアブレーションであり、そのジェントルアブレーションは、イオン飛行時間分光調査に基づく実験[129,130]から、クーロン爆発によってなされたものであるとされる。一方で、ストロングアブレーションは、その加工痕に溶融した痕跡（液滴等）が確認されていることから、相爆発[123,132,133]によって引き起こされると理解される。このこのストロングアブレーションは、ジェントルアブレーションと比較して、アブレーション効率が高い。

## 2.6.2 内部加工

超短パルスレーザーによって加工試料の内部のみを加工することを内部加工という。透明誘電体材料の内部加工は、超短パルスレーザーの超高強度性によって生じる透明誘電体材料内での非線形吸収現象を利用したものである。石英ガラスなどの透明誘電体材料のバンドギャップエネルギーは、超短パルスレーザーで使用されるレーザーの光子エネルギーよりも非常に高い。例えば、波長 800 nm の光子エネルギーは $\sim 1.5$  eV であるのに対し、石英ガラスのバンドギャップエネルギーは $\sim 9$  eV である。そのため、一光子によってバンドギャップを超えることはなく、線形な吸収は生じない。しかし、超短パルスレーザーのように光強度が非常に高い場合、多光子吸収やトンネル効果、アバランシェ電離が生じ、非線形な吸収が生じる。非線形吸収が生じた後、電子に吸収されたエネルギーは、電子格子作用を介して、材料の非可逆的な変化をもたらす。非線形吸収現象は、超高強度な光が照射された際に生じる。ある材料の内部にレーザーを集光した場合、その集光領域で光強度が高くなり、光強度が一定の値を超えれば、集光領域周辺のみでエネルギー吸収が生じる。つまり、エネルギー吸収が生じた材料内部の集光領域周辺のみに、材料の非可逆的な変化をもたらすこととなり、材料の内部を加工することができるのである。

超短パルスレーザー加工による透明ガラス材料の内部加工状態は、レーザーパルスのエネルギーに依存して、三つに分類される。一つは、低エネルギーの場合に生じる、屈折率が増加した状態である。この状態を Type-I という。この屈折率の増加は、その領域で等方的に生じ、その値はおおよそ  $10^{-4}$  から  $10^{-3}$  である。この屈折率が増加した状態は、石英ガラスを構成する  $\text{SiO}_4$  四面体の六員環構造の結合が切断され、三員環および四員環が生成されることで、体積密度が増加したことに由来すると考えられている[134]。二つは、中エネルギーの場合に生じる、異方性ナノ構造が生成された状態である。この状態を Type-II という。この異方性ナノ構造は数十 nm 以下の横幅の大きさであり、レーザーの偏光方位に応じてその異方性の空間的方向が変化する。レーザー加工条件次第では、その異方性ナノ構造が周期的に形成されたナノ周期構造を形成することもある。可視光領域のレーザーでは、その波長に比べて異方性ナノ構造の大きさが十分に小さいため、異方性ナノ構造に由来した構造複屈折が生じる。この異方性ナノ構造の終状態では、石英ガラス中の酸素が豊富な箇所および欠乏している箇所が周期的に形成されていることが確認されている[135]。三つは、高エネルギーの場合に生じる、ボイドやクラックが生成された状態である。この状態を Type-III という。この状態は、他の二つの状態に加えて、ボイドやクラックなどの熱機械的効果（圧縮、圧力波、希薄波、キャビテーションなど）に由来するものが生じている。

## 2.7 加工終状態

超短パルスレーザーを物質に照射し加工現象が生じた後、その加工終状態はその形状も含め加工される前の始状態から変化する。本項において、加工終状態で見られる変化の一つである欠陥とその欠陥が一因で生じるとされるインキュベーション効果について説明する。本節の内容は[111,118]を参考にした。

### 2.7.1 欠陥

超短パルスレーザーが照射されることで物質に吸収されたエネルギーは、電子格子相互作用などを通して、その物質内で散逸される。広いバンドギャップを有する誘電体において、そのエネルギー散逸過程で、アブレーションなどの加工現象以外にも、物質の状態を変化させるものがある。それは、固体内部で生成される励起子（exciton）や自己束縛励起子（self-trapped exciton: STE）、欠陥（defect）であり、その固体に過渡的および永久的な変化をもたらす。以下では、励起子や自己束縛励起子、欠陥が生成される過程について説明する。

広いバンドギャップを持つ誘電体に超短パルスレーザーが照射された際、多光子吸収やトンネル効果などの非線形吸収現象によって電子励起が誘発され、伝導体に電子が遷移し、それと同時に価電子帯に正孔が生じる。その時、電子と正孔がクーロン力で束縛されることがある。このように電子と正孔が結び付いた状態のことを励起子 (exciton) と呼ぶ。この励起子は電気的に中性である。広いバンドギャップを持つ誘電体における、励起子エネルギー準位[110]を図 2.13 に示す。励起子が生成される過程は、一度伝導体に遷移した励起電子が非弾性散乱過程を経て生成されるもの (図 2.13 (a)) や励起子のエネルギー準位にレーザー光子が直接吸収されるもの (図 2.13 (b)) が考えられる。広いバンドギャップを持つ誘電体の場合、これらの過程は超短パルスレーザーが照射されてからおおよそ 1 ps 以内の時間で生じることが多い[110]。

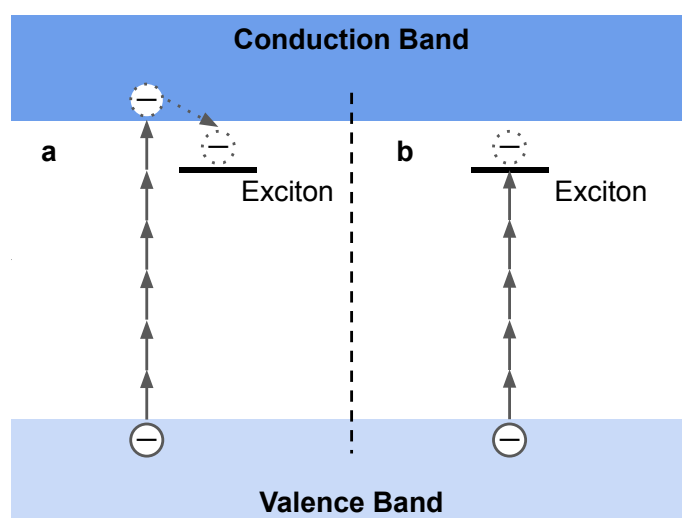


図 2.13 励起子エネルギー準位とその生成過程

励起子はそれが存在する箇所に局所的な格子の変形を引き起こし、その変形がある程度強くなると格子歪みによって電子正孔対が束縛される[136]。このように束縛された励起子のことが自己束縛励起子である。格子歪みが生じるような励起子は、時間経過とともに自己束縛励起子となる。また、格子歪みの中に正孔が閉じ込められ、その正孔の存在によって自由電子を捕獲した場合においても、自己束縛励起子が生成される[110]。このような自己束縛性は、主に広いバンドギャップを持つ誘電体 (石英ガラス ( $\text{SiO}_2$ ) やアルカリはライドなど) において生じる[110]。例えば、石英ガラスは、中心にケイ素 (Si) が位置し、その四隅にそれぞれ酸素 (O) が存在する  $\text{SiO}_4$  四面体構造であるが、自己束縛励起子が生成されると、正孔による電子捕獲で  $\text{SiO}_2$  格子の強い歪みが伴い、シリコンと酸素の結合が切れて、酸素アニオンが元々の格子の位置からずれたような構造ができるとされる[137]。

自己束縛励起子は、電子のホッピングによって緩和する[110]。自己束縛励起子が再結合すると、ルミネセンスが生じる[110,138–140]。例えば、石英ガラスでは、励起直後に青色の光を発行し[110,137]、この発光は、石英ガラスのバンドギャップエネルギーに対して、



大きなストークスシフトに対応することがわかる。

これらの光励起は誘電体内における格子構造において空格子点や格子間原子などの欠陥を生成することも十分にあり[110]、その中でも、自己束縛励起子は、電子励起による一連の緩和過程において格子構造の変位によって固有の欠陥を開始するのに必要なエネルギー（数 eV）を保持している[110]。

超短パルスレーザー照射に生じる欠陥はその固体の種類によって異なるが、石英ガラス（ $\text{SiO}_2$ ）の場合では、E'中心（E' center）、非架橋酸素正孔中心（Non-Bridging Oxygen-Hole Center: NBOHC）、酸素過剰型欠陥（peroxy linkage）と呼ばれる点欠陥が生成される[136]。E'中心は酸素が結合されず酸素が欠乏した欠陥であり、一方で非架橋酸素正孔中心はその結合されなかった酸素を有するものである。また、未結合の酸素が、元々結合している酸素とシリコンの間に入り込み、酸素過剰型欠陥が形成されることもある。これらの欠陥は、本来のバンド構造に新たな準位を生成することを意味する[110]。図 2.14 にそのエネルギー順位を単純化したものを示す。

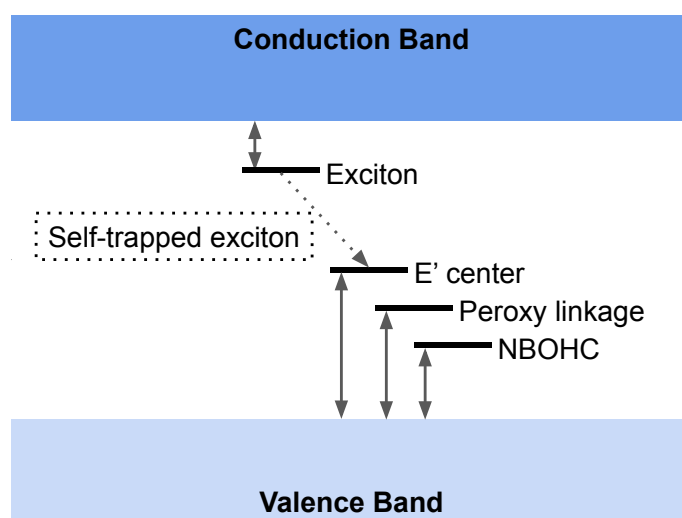


図 2.14 石英ガラス（ $\text{SiO}_2$ ）のエネルギー準位の模式図

## 2.7.2 インキュベーション効果

超短パルスレーザーを加工試料に照射した際に、その加工試料で加工が生じ始めるフルエンスのことを、閾値フルエンスという。この閾値フルエンスは、ある特定の箇所に対してシングルパルス照射した際に測定されるものと、マルチパルス照射した際に測定されるものがあるが、ほとんどがシングルパルス照射した際に測定されるものが用いられる。シングルパルス照射した際のこの閾値フルエンスとマルチパルス照射した際の閾値フルエンスを比較すると、マルチパルス照射した際の方が低く、パルス数が多いほどその閾値が下がる傾向になることが知られている。このように照射するパルス数が多いほどその閾値フ

ルエンスが下がることを、インキュベーション効果という。このインキュベーション効果は、前項 2.7.1 で説明した欠陥の存在が一因である。マルチショット照射する場合、初めの方のパルスによって欠陥が生成され、その欠陥によって加工試料の閾値が下がっていると解釈することができる。ただ、インキュベーション効果の原因は、欠陥の存在だけではなく、他にも熱蓄積や応力なども示唆される。

# 第3章 表面加工現象の過渡反射イメージング

## 3.1 はじめに

超短パルスレーザー誘起アブレーションに由来する材料の表面加工現象は、熱影響を極めて抑え、様々な材料の高精度な加工を可能にする[141]。石英ガラスは、耐熱性、透過性、絶縁性、耐薬品性などの優れた特性を有している反面、硬度が高く脆性材料であることから難加工材料として知られている。それに対して、超短パルスレーザー加工は、機械加工や従来のレーザー加工（連続波レーザーや数ナノ秒以上のパルスレーザー）では困難であった、石英ガラスの高精度な微細加工を実現できると期待されている。超短パルスレーザー加工には多くの加工パラメーターが存在し、石英ガラスに対して任意の加工を実行する際には、その加工形状などに応じてレーザー加工パラメーター（レーザー波長、パルス幅、パルスエネルギー、偏光、繰り返し周波数、パルス数、スポットサイズなど）を最適化することが重要となる。しかし、石英ガラスのフェムト秒レーザー加工に関する多くの先行研究では、近赤外領域の波長（例えば、800 nm や 1030 nm）が使用されており、多くの加工パラメーターに対する加工特性の評価や加工現象の理解は十分とは言えない。したがって、他の加工パラメーター、特に近赤外領域以外の波長で加工を実行し、その加工特性の評価や加工メカニズムを理解することが、加工パラメーターの最適化に重要となる。

著者は、以前、波長 400 nm の可視フェムト秒レーザーで石英ガラスを加工した際のアブレーションの閾値を調べた[104]（詳細は付録 A に記載される）。その研究において、アブレーションされたクレーターには、「ジェントルアブレーション (gentle ablation)」と「ストロングアブレーション (strong ablation)」の二つの領域が確認された。そのクレーターを図 3.1 に示す。図 3.1 において、 $D_1$  がストロングアブレーション由来する加工領域、 $D_2$  がジェントルアブレーション由来する加工領域である。この二つの領域は、それぞれクーロン爆発[130,142]と相爆発[123]によるアブレーション現象によるものであると説明された。

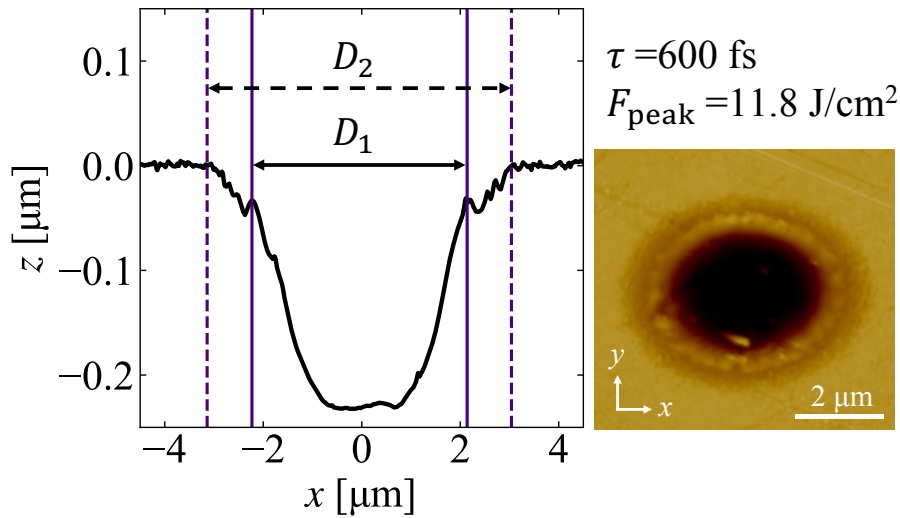


図 3.1 波長 400 nm の可視フェムト秒レーザーを 1 パルス照射した時のクレーター形状 (左図)、加工痕の断面図、(右図) 原子力間顕微鏡像

図 3.1 で確認された二つのアブレーション現象のうちの 1 つであるストロングアブレーションのアブレーション過程は、先行研究[143]で考察された。その先行研究[143]で提案されたアブレーション過程を図 3.2 に示す。図 3.2 は赤外フェムト秒レーザーによる誘電体材料のアブレーション過程を示したものであり、その概要を簡単に説明する。まず、レーザーが照射されてから 1 ps 以下を示す(a)では、レーザーによって自由電子 (free electrons) が生成され、その自由電子密度が臨界自由電子密度を超え、光学破壊 (optical breakdown) が生じている。次に、1 ps から 10 ns の間に、光学破壊によって生じたプラズマが膨張している様子を示しており、それに伴い、大気中での衝撃波の発生および溶融領域が外に追いやられ、縁に位置するリムが生成される。それ以降の時間経過ではプラズマや溶融領域が拡散し、アブレーションが終了すると溶融領域が再凝固してそのクレーター形状が形成される。

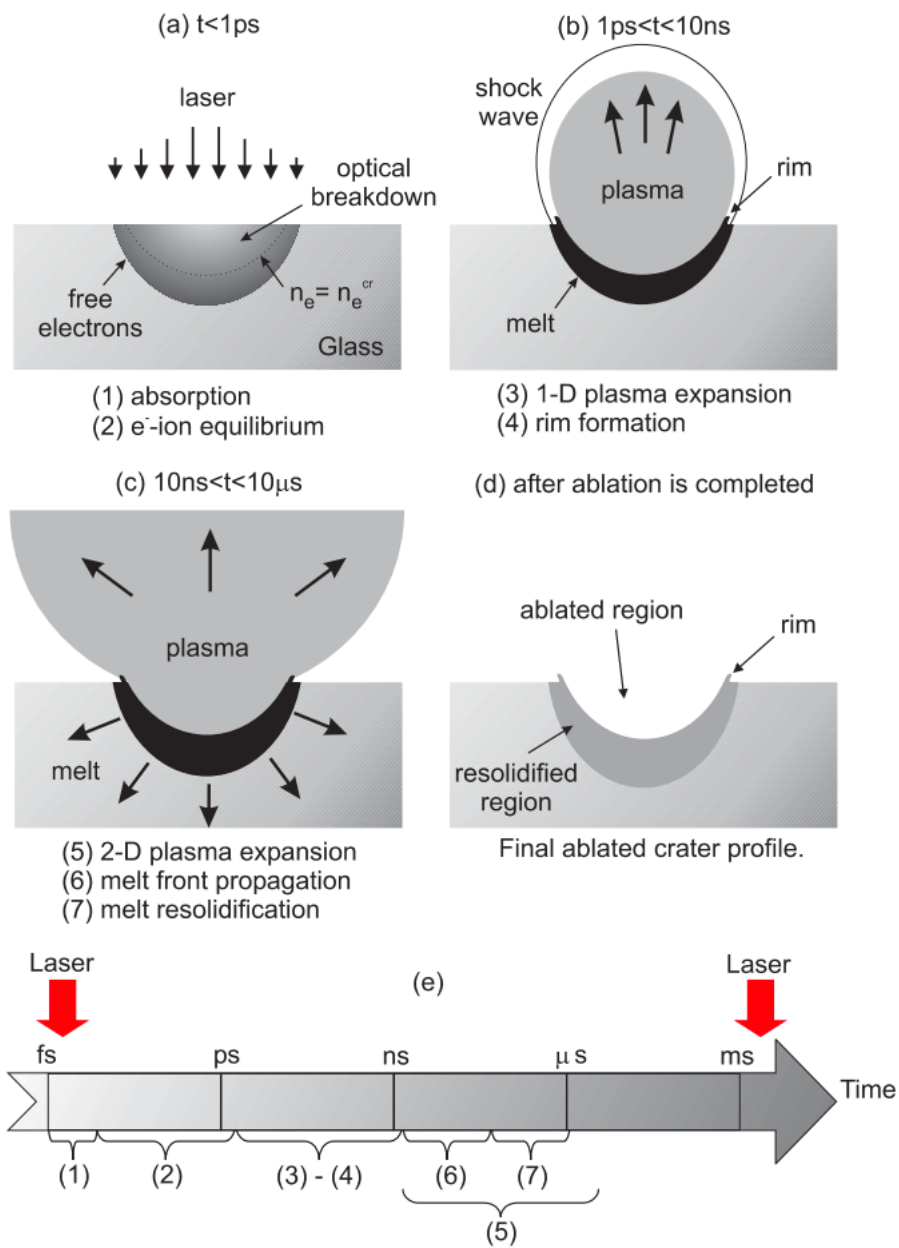


図 3.2 赤外フェムト秒レーザーによる誘電体材料のアブレーション過程  
(a-d) アブレーション過程、(e) (a-d)の過程の時間スケール  
([143]より引用)

図 3.1 のクレーター形状から確認された二つのアブレーション現象のダイナミクスについて、図 3.2 の赤外フェムト秒レーザーによる誘電体材料のアブレーション過程を元に考察する。図 3.1 において、その二つの領域が確認されたクレーターにおいて、ストロングアブレーションによって形成された溶融痕であるリム構造が、ジェントルアブレーションによって形成された浅いクレーターの上にできていることがわかる。このリム構造は、図

3.2 で示される通り、プラズマ膨張に伴い、溶融領域が外に追いやられることに生成されるものである。そうすると、図 3.1 のリム構造は、浅いクレーターが形成された後に、プラズマ膨張によってその浅いクレーターの上に生成したことが示唆される。もしこのリムが浅いクレーターが形成される前に生成されたとすると、その浅いクレーターに由来したアブレーションがリム構造を含む領域を除去してしまい、加工終状態のクレーターにリム構造は残らないはずである。つまり、そのようなリム構造の生成に由来するアブレーション（ストロングアブレーション）と浅いクレーターに由来するアブレーション（ジェントルアブレーション）は時間的に分離して生じるものであり、ジェントルアブレーションの方がストロングアブレーションよりも発生し、それらが異なるダイナミクスによるものであることが示唆される。

超短パルスレーザー誘起アブレーション現象の過渡測定に、ポンプ・プローブ法を用いた過渡反射イメージングは有用であり、金属[144–146]、半導体[144,145,147]、誘電体[144,148–153]、高分子[145]の励起、溶融、表面変形などの測定に利用されている。この過渡反射イメージングでは、次のようなものが測定される。まず、光励起が起こり、反射率を増加させる。反射率の増加はドルーデモデルに基づいたものであることが明らかにされている[147,148,152,154]。次に、励起された電子が励起子として捕獲される、もしくはエネルギーが格子系に移動し溶融が始まる。この溶融状態の反射率は、試料表面の反射率よりも低くなる[145,146]。その後、材料は膨張する。この時にニュートン・リングや希薄波の兆候が確認される[147,151,152]。レーザー加工パラメーターや加工材料による過渡反射イメージの違いについて調査されている[146,154]。しかし、アブレーション現象の違い、特にジェントルアブレーション現象のダイナミクスについては、不明なことが多い。

本研究では、波長 400 nm の可視フェムト秒レーザーで確認された、ジェントルアブレーションとストロングアブレーションのアブレーションダイナミクスの実験的観察およびその解明を目的とし、波長 400 nm のフェムト秒レーザーによる表面加工を行えるポンプ・プローブ法による過渡反射イメージング装置を開発し、その二つのアブレーション現象のダイナミクスを調べた。

## 3.2 実験内容

本研究では、ポンプ・プローブ法による時間分解過渡反射イメージングを行った。図 3.3 に開発した反射型ポンプ・プローブイメージング装置の概略を示す。また、実際に開発した反射型ポンプ・プローブイメージング装置の外観を図 3.4 に示す。フェムト秒レーザー光源には、チャープパルス増幅に基づくチタンサファイア再生増幅器を使用した。この光源は、中心波長 800 nm のガウシアンプロファイルのフェムト秒レーザーパルスを出射した。レーザー装置のチャープパルス増幅システムにおける回折格子の距離を変えることでレー

ザーのパルス幅を調整し、ジェントルアブレーションとストロングアブレーションの二つの影響が確認される領域を生成した。その際のレーザーパラメーターの詳細は後で述べる。フェムト秒レーザーは、 $1/2 \lambda$ 波長板 (half-wave plate: HWP1) と薄膜偏光子 (thin-film plate: TFP1) の組み合わせにより、ポンプパルスとプローブパルスに分割された。ポンプパルスの波長は BBO 結晶 (barium borate crystal) を用いて二次高調波の波長 400 nm に変換し、BBO 結晶の手前にある  $1/2 \lambda$ 波長板 (HWP2) と薄膜偏光子 (TFP2) の組み合わせでエネルギーを調整した。ポンプパルスは焦点距離 75 mm の平凸レンズ (convex lens: CL1) で集光し、石英ガラスの試料面に s 偏光で入射角 55 度に照射した。斜入射のため、ビーム形状とアブレーションクレーターは楕円形となった。ビームウエスト半径 ( $1/e^2$ ) は Liu plot[155]を用いて、 $\omega_x = 11 \mu\text{m}$ 、 $\omega_y = 4.6 \mu\text{m}$ と測定され、楕円率は 0.42 であった。

TFP1 で分割されたプローブパルスは、波長 400nm のポンプパルスによって発生するアブレーションダイナミクスを顕微鏡観察するために使用された。プローブパルスのプロファイルは、タングステン製のピンホール (直径 50  $\mu\text{m}$ ) と二枚の平凸レンズからなる空間フィルタを用いて高次モードを除去し、ガウシアンプロファイルに変換された。ポンプパルスとプローブパルス間の時間遅延は、最小ステップサイズ 2  $\mu\text{m}$  で最大動作距離 200 mm の遅延ステージにより、最大 1.2 ns まで調整可能であった。顕微鏡観察は、対物レンズ (microscopic objective: MO) (50 倍、N.A. = 0.42、W.D. = 17.0mm) を用いて行われた。対物レンズの後方に配置した平凸レンズ (CL2) によりプローブパルスを集光し、試料面をほぼ平行光で照明した。試料からの反射光は再び対物レンズを通過し、薄膜偏光子 (TFP3) と  $1/4$ 波長板 (quarter-wave plate: QWP1) により撮像系に輸送した。撮像系では、中心波長 800 nm のバンドパスフィルターにより、波長 400 nm のポンプ光とアブレーション時に発生するプラズマ発光などの波長 800 nm 以外の光が除去された。その後、チューブレンズ (TL、 $f=200 \text{ mm}$ ) によって集光し、12 ビットの CMOS カメラで撮影した。

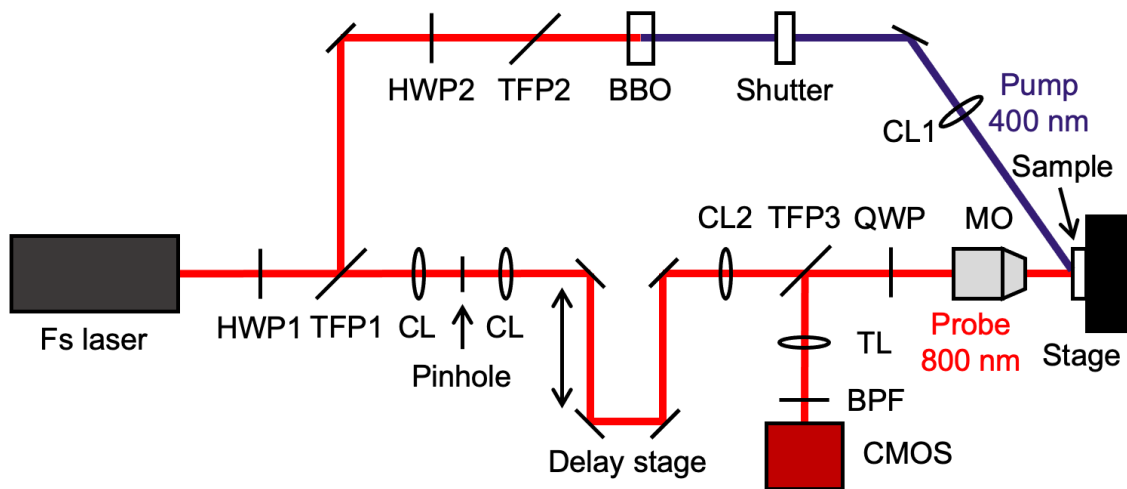


図 3.3 反射型ポンプ・プローブイメージング装置

HWP :  $1/2 \lambda$  波長板 (half-wave plate)、TFP : 薄膜偏光子 (thin-film plate)、  
 CL : 平凸レンズ (convex lens)、QWP :  $1/4 \lambda$  波長板 (quarter-wave plate)、  
 TL : チューブレンズ (tube lens)、MO : 対物レンズ (microscopic objective)、  
 BPF : バンドパスフィルター (bandpass filter)

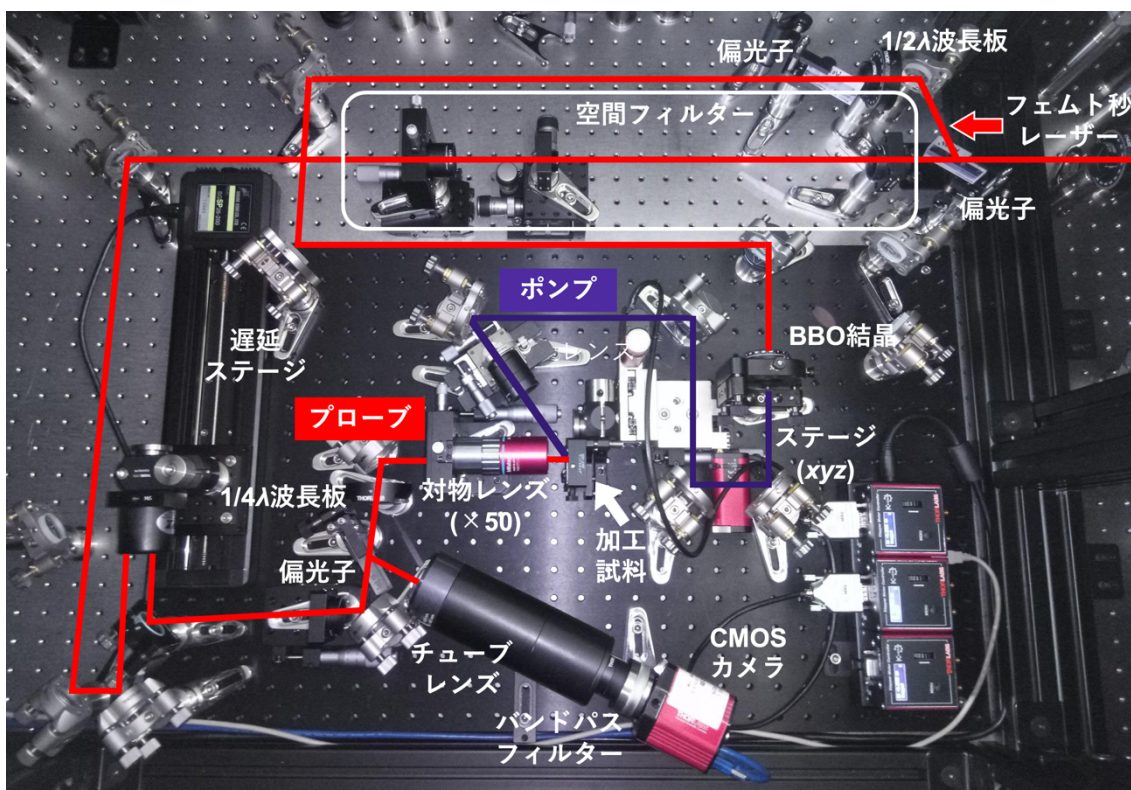


図 3.4 反射型ポンプ・プローブイメージング装置の外観



ポンプ光とプローブ光の間の遅延時間ゼロ秒は、光カー効果を用いて決定された。この方法は、石英ガラスやサファイアなどの透明誘電体材料のポンプ・プローブ実験に一般的に用いられているものである[154]。図 3.5 に、光カー効果の測定に使用したシステムを示す。試料を透過したプローブパルスは、グランレーザープリズム (gram laser prism: GLP) の後に配置された光検出器 (photo detector: PD) を用いて測定された。プローブ光は 1/4 波長板 (QWP2) で直線偏光にし、GLP はクロスニコル状態で配置した。ポンプ光とプローブ光の偏光角は $\pm 45^\circ$ であった。QWP2 による遅延を補償するために、1/4 波長板 (QWP3) を BBO 結晶の前に配置した。遅延時間を変化させたときに、光検出器で検出される光強度のピークの遅延時間をタイムゼロとした。このタイムゼロは、ポンプパルスとプローブパルスのピークが重なる時間を表している。

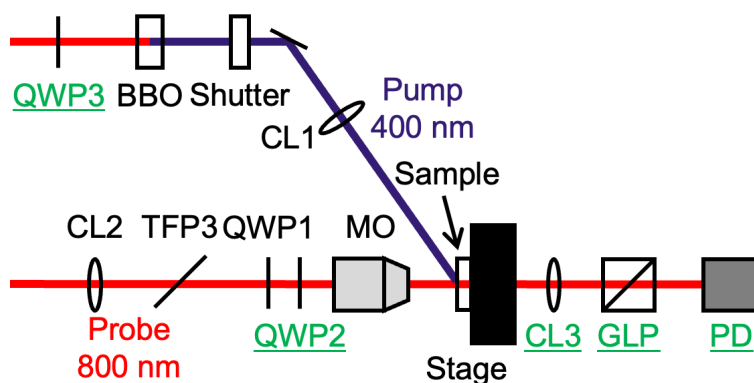


図 3.5 光カー効果の測定システム

GLP：グランレーザープリズム (gram laser prism)、PD：光検出器 (photo detector)

上記の諸条件を以下の表 3.1 にまとめる。

表 3.1 ポンプ・プローブ測定条件

ポンプ光		プローブ光	
レーザー波長	400 nm	レーザー波長	800 nm
パルス幅	400 fs	パルス幅	400 fs
レンズ	$f = 75 \text{ mm}$	対物レンズ	50 倍
入射角度	55 deg (s 偏光)	入射角度	0 deg
ビーム径( $1/e^2$ )	$\omega_x = 11.2 \mu\text{m}$ $\omega_y = 4.59 \mu\text{m}$	-	-

試料は石英ガラス (23×23×1 mm、両面鏡面、AGC：合成石英ガラス AQ) を用い、3 軸ステージ上に設置した。インキュベーション効果の影響を排除するため、ポンプパルスはシングルショットで照射をされた。

本実験は、ジェントルアブレーションとストロングアブレーションが確認されるレーザ

加工条件で行った。ポンプ光のパルス幅は 400 fs とした。また、ピークフルエンスは  $6.88 \text{ J/cm}^2$ 、 $8.23 \text{ J/cm}^2$  とし、それぞれジェントルアブレーション、ジェントルアブレーションとストロングアブレーションが測定できる値にした。ここで、ピークフルエンスとは、石英ガラス試料の表面直前で集光された際のもを意味する。図 3.6(a, c)は、ピークフルエンス  $6.88 \text{ J/cm}^2$  の 400 fs パルスを照射したクレーターを示したもので、クレーターは幅  $3.4 \mu\text{m}$ 、深さ  $50 \text{ nm}$  である。これはジェントルアブレーションに相当する[104]。図 3.6(b, d)は、ピークフルエンス  $8.23 \text{ J/cm}^2$  で照射したクレーターを示す。このクレーターは、内側が幅  $3.8 \mu\text{m}$ 、深さ  $130 \text{ nm}$  の領域、外側が幅  $4.9 \mu\text{m}$ 、深さ  $30 \text{ nm}$  の浅い領域という二つの影響を受けている。これらは、それぞれストロングアブレーションとジェントルアブレーションに相当する[104]。これらのポンプパルスの条件下で、図 3.3 の反射型ポンプ・プローブイメージング装置を用いて時間分解測定を行った。

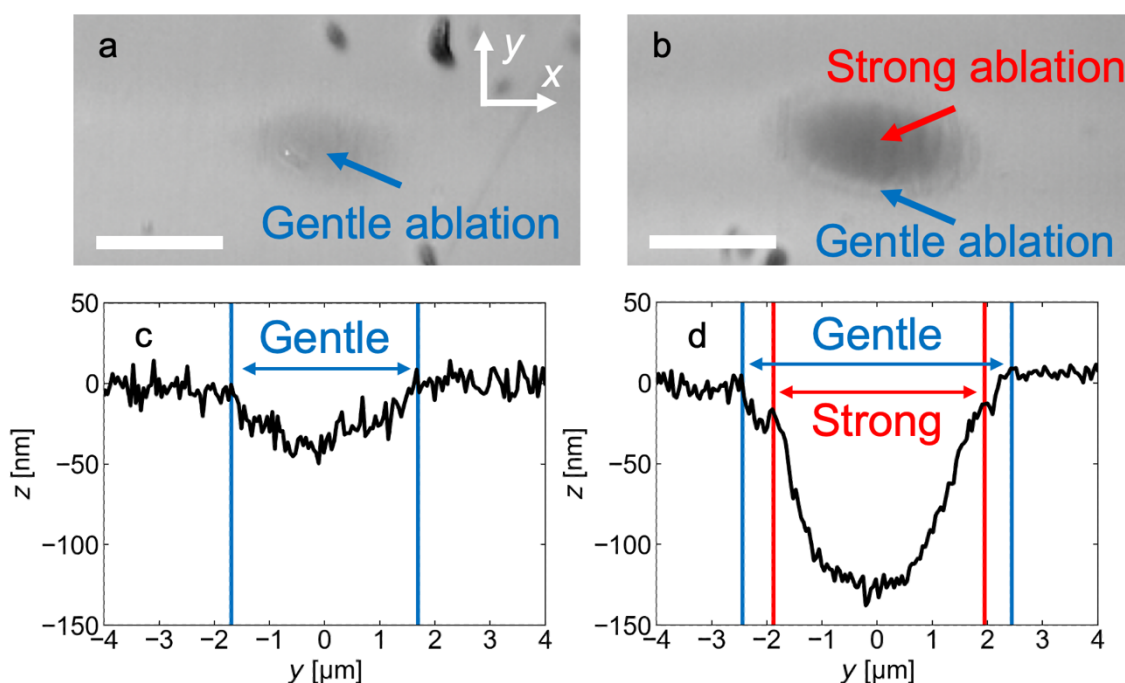


図 3.6 波長  $400 \text{ nm}$ 、パルス幅  $400 \text{ fs}$  のレーザーパルスをシングルショット照射した際に石英ガラス上に生成されたクレーターとその断面  
(a, c)ピークフルエンス  $6.88 \text{ J/cm}^2$ 、(b, d)ピークフルエンス  $8.23 \text{ J/cm}^2$  のレーザーパルスを使用し、クレーター形状はレーザー共焦点顕微鏡で測定した。

### 3.3 実験結果と考察

図 3.7 は、各遅延時間における石英ガラス上の時間分解反射イメージである。上段と下

段の画像のピークフルエンスは、それぞれ  $6.88 \text{ J/cm}^2$  と  $8.23 \text{ J/cm}^2$  である。反射率は遅延時間  $1 \text{ ps}$  付近で増加し、これは光励起による自由電子生成を示す[154]。その後、 $1 \text{ ps}$  を過ぎるとその反射率は減少してゆく。ピークフルエンス  $6.88 \text{ J/cm}^2$  では、非照射面（元々の石英ガラス表面）の反射率を下回ることはない。一方、ピークフルエンス  $8.23 \text{ J/cm}^2$  では、非照射面の反射率より低くなった。これは、溶融の兆候であると報告されている[145,146]。

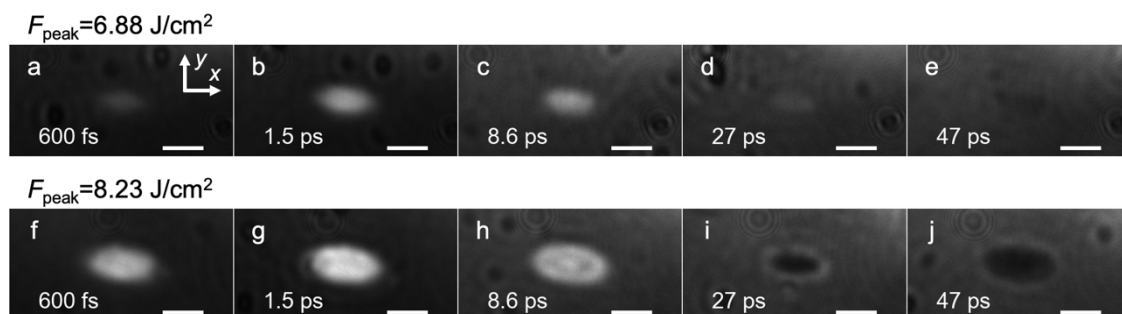


図 3.7 波長  $400 \text{ nm}$  のポンプパルス照射後の石英ガラスの過渡反射イメージ (a-e) 上段はピークフルエンス  $6.88 \text{ J/cm}^2$ 、(f-j) 下段はピークフルエンス  $8.23 \text{ J/cm}^2$  のもの。スケールバーは  $5 \mu\text{m}$  を示す。

図 3.8 は、図 3.7 に示した時間分解反射イメージの三つの位置における反射率を遅延時間毎にプロットした。最初の位置(A)はピークフルエンス  $6.88 \text{ J/cm}^2$  のイメージの中心である。二つ目の位置(B)はピークフルエンス  $8.23 \text{ J/cm}^2$  におけるイメージの中心であり、三つ目の位置(C)はピークフルエンス  $6.88 \text{ J/cm}^2$  におけるイメージの中心である。三番目の位置(C)は、ピークフルエンス  $8.23 \text{ J/cm}^2$  において、中心から  $y = -2.0 \mu\text{m}$  の距離に位置する。反射率の変化は次のように定義される。

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R(t) - R_0}{R_0} \quad (3.1)$$

ここで、 $R_0$  と  $R(t)$  は、それぞれポンプ光の非照射面（元々の石英ガラス表面）の反射率とポンプ光の照射面の反射率である。(C)は図 3.7(b, d)のジェントルアブレーションの位置に相当する。この位置での局所的なフルエンスは  $5.64 \text{ J/cm}^2$  であり、Liu plot を用いて得られたストロングアブレーションの閾値 ( $7.80 \text{ J/cm}^2$ ) よりも低い。反射率は遅延時間  $1.5 \text{ ps}$  で増加しており、これは光励起による自由電子生成を示している。 $\Delta R/R_0$  は、(A)、(B)、(C) でそれぞれ  $5.92$ 、 $7.77$ 、 $4.69$  である。約  $30 \text{ ps}$  で反射率がポンプ光の非照射面より低下しているのは、溶融の兆候である。この減少は、(B)のストロングアブレーションが起こった領域でのみ確認され、 $\Delta R/R_0 \sim -0.5$  である。これは、溶融後に発生するアブレーションはストロングアブレーションであると考えられる。遅延時間 $\infty$ で得られた最終状態の反射率  $\Delta R/R_0$  は、(A)、(B)、(C)でそれぞれ  $-0.196$ 、 $-0.354$ 、 $-0.216$  であった。

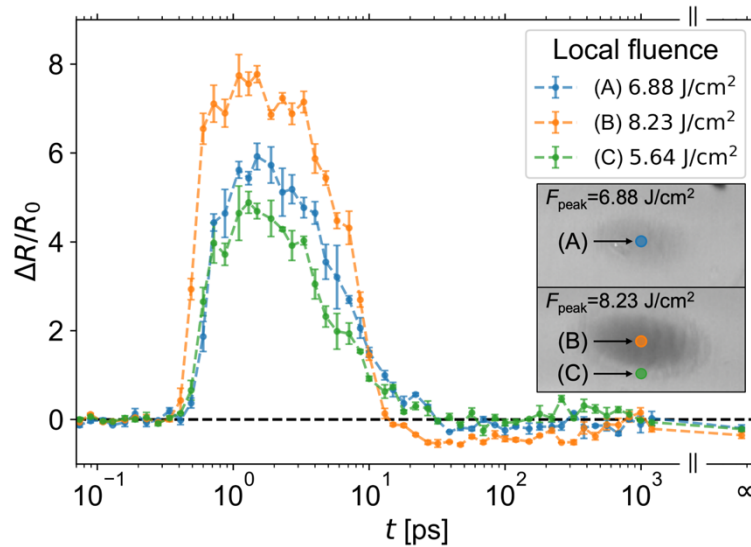


図 3.8 過渡反射イメージの三つの位置における反射率 ( $\Delta R/R_0$ ) の時間変化

(A)はピークフルエンス  $6.88 \text{ J/cm}^2$  のパルスで発生したクレーター上のもので、(A)の局所フルエンスは  $6.88 \text{ J/cm}^2$  である。(B)と(C)はピークフルエンス  $8.23 \text{ J/cm}^2$  のパルスで生成されたクレーター上でのもので、(B)と(C)の局所フルエンスはそれぞれ  $8.23 \text{ J/cm}^2$  と  $5.64 \text{ J/cm}^2$  である。エラーバーは、同じ実験条件下での三つの反射像から計算された標準偏差を表す。

図 3.8 の(A)と(C)の位置は、ジェントルアブレーションが行われなかった領域に相当し、これらの位置での反射率の時間変化は似たような挙動を示した。遅延時間  $1.5 \text{ ps}$  付近で反射率が増加し、その後減少した。そして、この反射率の減少は、ストロングアブレーションとは異なり、非照射面の反射率を下回らなかった (遅延時間  $30 \text{ ps}$  付近)。このように、ジェントルアブレーションとストロングアブレーションに対応する反射率の変化は異なっていた。図 3.9 は、規格化反射率  $((R - R_{\min}) / (R_{\max} - R_{\min}))$ 、すなわち図 3.8 に示した最大強度と最小強度で規格化したものを示している。遅延時間  $10 \text{ ps}$  から  $40 \text{ ps}$  の場合、ジェントルアブレーション(A, B)に対応する反射率低下の傾向は、ストロングアブレーション(B)に対応するものと異なっている。この反射率低下傾向の違いは、照射された試料が屈折率の異なる二つの層に分離したと考察することができる。ジェントルアブレーションでは、試料表面は光励起による高反射領域とアブレーションされていない表面の領域の二層に分離する。その結果、両方の層から反射が検出され (図 3.9 の挿入図)、その後時間経過に伴って反射率が徐々に低下した。また、図 3.7(h)に見られるリング状の反射率低下は、試料表面が光励起によって生じた高反射領域の下に、溶融によって生じた低反射領域が現れ、その領域のみの反射率が低下したことを表していると説明できる。

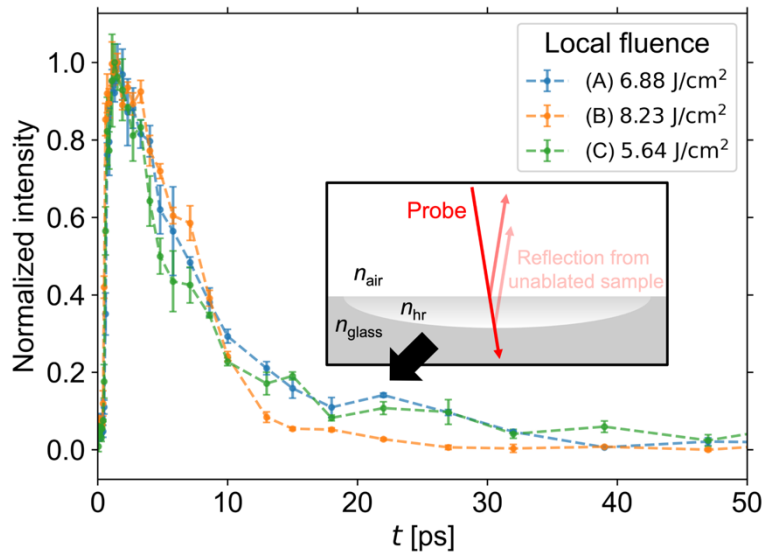


図 3.9 反射率 ( $\Delta R/R_0$ ) の時間変化 (図 3.8) の規格化

挿入図は、照射した試料を屈折率の異なる二層に分けた模式図である。 $n_{\text{hr}}$ は励起によって生じた高反射領域、 $n_{\text{glass}}$ はアブレーションされていない石英ガラス試料である。

先行研究において反射率の過渡的な変化として希薄波による材料状態の変化が報告されている[147,151,152]。本研究で観測された反射率の時間変化と希薄波による反射率の時間変化には違いがある。希薄波がアブレーション層と加工試料との境界に到達するのが遅れると、希薄波とその加工母材が不連続性になることにより、一時的に反射率が上昇することが確認された[147]。本実験では、この一時的な反射率の増加は観察されなかった。この理由は、加熱溶融を伴わないジェントルアブレーションが発生し、希薄化波が発生しなかったためと考察できる。

波長 400 nm で発生したこれら二つのアブレーションが、他のレーザー加工パラメーター（レーザー波長、パルス幅、パルスエネルギーなど）でも発生するかどうかの確認は未実施であり、これらのアブレーション現象のダイナミクスを理解するためには、そのような他のレーザー加工パラメーターでの検討が必要になる。

### 3.4 おわりに

波長 400 nm の可視フェムト秒レーザーを用いて、ポンプ・プローブ法を用いた過渡反射イメージングにより、石英ガラスにおける超短パルスレーザー誘起アブレーション現象のダイナミクスを調べた。ピークフルエンス 6.88 J/cm² においてジェントルアブレーションのみが発生した。反射率の時間変化は、6.88 J/cm² の局所フルエンスの位置(A)で定量的に評価された。ピークフルエンス 8.23 J/cm² においてジェントルアブレーションとストロングア

ブレーションが発生した。この場合、反射率の時間変化は、(B)と(C)の位置で、それぞれ  $8.23 \text{ J/cm}^2$  と  $5.64 \text{ J/cm}^2$  の局所フルエンスで評価された。それぞれの局所フルエンスの値は、ジェントルアブレーションとストロングアブレーションが発生する領域に対応するものである。(A)、(B)、(C)ではそれぞれ  $\Delta R/R_0 = 5.92$ 、 $7.77$ 、 $4.69$  となり、三つの位置とも光励起による自由電子生成によって反射率が増加した。その後、(B)では、遅延時間  $30 \text{ ps}$  付近で反射率が非照射面以下 ( $\Delta R/R_0 \sim -0.5$ ) に減少した。これは、溶融後に発生したアブレーションが、ストロングアブレーションに相当すると考えられる。反射率の時間変化は(A)と(C)でほぼ同じであり、ジェントルアブレーションに相当する。(A)と(C)では、反射率の減衰傾向が遅延時間  $20 \text{ ps}$  付近で変化しており、光励起による高反射領域とアブレーションされていない石英ガラス試料からの反射光が検出されたためであると考えられた。

## 第4章 内部加工現象の過渡透過イメージング

### 4.1 はじめに

石英ガラスは硬度や耐熱性、透過性、絶縁性などの性能が優れているものの、その石英ガラスの微細加工は脆性材料であったり硬度が高かったりすることから、特に機械加工において困難とされている。一方で、超短パルスレーザー加工は、超短パルスレーザーによる非線形吸収現象によって、石英ガラスの高品質かつ高精細な微細加工を実現することができる。そして、超短パルスレーザー加工は、石英ガラス加工において他の加工技術ではなし得ない加工を行うことができる。それが内部加工である。内部加工とは、超短パルスレーザーを対物レンズで試料内部に集光し、その集光領域 (<数  $\mu\text{m}$ ) のみを微細加工するものである。この内部加工は、その集光領域を走査することで、複雑なプロセスを必要とせず、三次元に加工できるという利点を持っており、例えば、三次元光導波路や、光学データストレージ、マイクロ流路などの応用が期待されている。

第3章において、超短パルスレーザーによる加工現象のメカニズム、超高速時間領域のダイナミクスの解明を目的とし、ポンプ・プローブ分光法を用いた表面加工現象の過渡反射イメージングを行った。しかし、内部加工現象を捉える場合、そのような反射イメージングシステムは適していない。本研究では、今まで行ってきたポンプ・プローブイメージング装置の測定対象範囲のさらなる拡大に向け、超短パルスレーザー加工の応用が期待される石英ガラスの内部加工現象を対象とした、ポンプ光を加工光としプローブ光を試料透過光とする同軸入射型のポンプ・プローブイメージング装置を開発し、その測定を行った。

### 4.2 実験内容

本研究において開発したポンプ・プローブイメージング装置の概略を図 4.1 に示す。レーザー光源には波長 800 nm のフェムト秒チタンサファイアレーザーを利用した。レーザー光源のパルスレーザーを薄膜偏光子 (thin film polarizer: TFP) で二つに分け、それぞれをポンプ光とプローブ光として利用した。ポンプ光は対物レンズによって加工試料の内部に集光され、それによって内部加工が行われた。ポンプ光には波長 800 nm のフェムト秒パルスレーザーを使用しており、ポンプ光のパルスエネルギーは  $1/2 \lambda$  波長板 (half-wave plate: HWP) と薄膜偏光子によって調整した。また、照射するパルスの回数は電動シャッターに

よって制御した。プローブ光はポンプ光に誘起された内部加工現象の透過イメージングに使用した。プローブ光には、BBO結晶 (barium borate crystal) によって2倍波変換された波長 400nm のパルスレーザーを使用しており、対物レンズによって拡大された透過光イメージを CMOS カメラでイメージングした。その際、CMOS カメラの前にバンドパスフィルター (bandpass filter: BPF) を設置し、プローブ光の波長とは異なる、波長 800 nm のポンプ光やプラズマ発光などの光を除去した。ポンプ光とプローブ光は、ダイクロイックミラー (dichroic mirror: DM) を用いることで、同軸で垂直に入射し、透過イメージングを可能にした。ポンプ光とプローブ光の遅延時間は、1 ステップ間隔が  $2 \mu\text{m}$  の遅延ステージによって調整した。

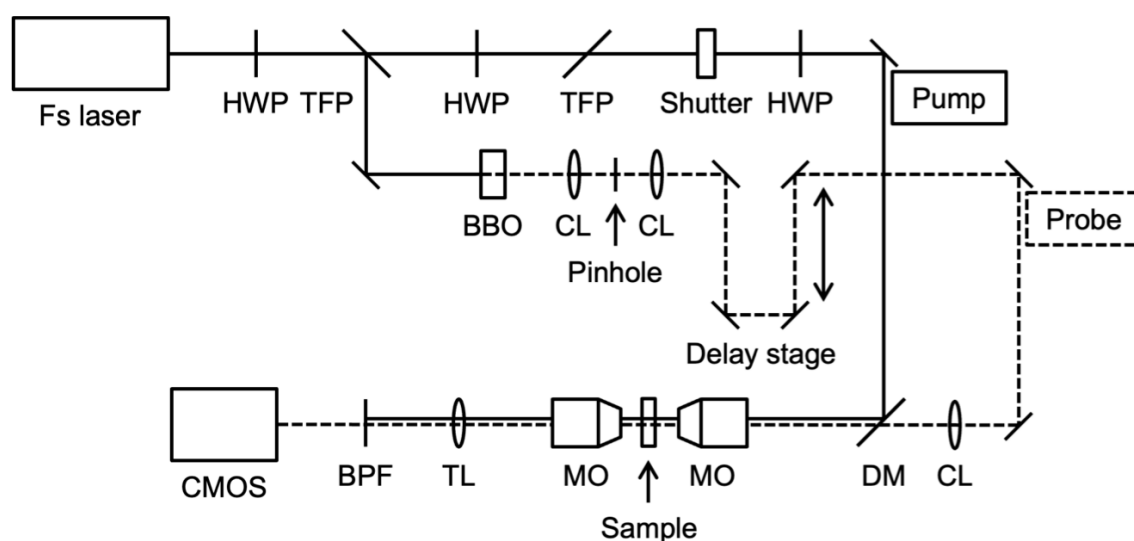


図 4.1 透過型ポンプ・プローブイメージング装置

HWP :  $1/2 \lambda$  波長板 (half-wave plate)、TFP : 薄膜偏光子 (thin-film plate)、  
DM : ダイクロイックミラー (dichroic mirror)、MO : 対物レンズ (microscopic objective)、  
BBO : BBO 結晶 (barium borate crystal)、CL : 平凸レンズ (convex lens)、  
TL : チューブレンズ (tube lens)、BPF : バンドパスフィルター (bandpass filter)

本実験の測定試料は、石英ガラス ( $23 \times 23 \times 1 \text{ mm}$ 、両面鏡面) であり、三軸方向に移動可能なサンプルホルダーに設置された。ポンプ光による加工は、パルスエネルギーが  $200 \text{ nJ}$ 、パルス幅が  $130 \text{ fs}$  のパルスレーザーを全てシングルショットで行った。サンプルホルダーを移動させることで、全ての測定でポンプ光がレーザー未照射の位置に照射された。対物レンズによる集光の深さは、試料の表面から約  $500 \mu\text{m}$  の位置であった。本実験の遅延時間の基準は、ポンプ光とプローブ光の最大強度が重なる時間によって定め、その時間を  $t = 0 \text{ ps}$  と定義した。

また、以下の式(4.1)のように、各遅延時間における透過光イメージ  $T'(t)$  は、ポンプ光の照射中の透過光イメージ  $T$  をポンプ光の照射前の透過光イメージ  $T_0$  で規格化することで、



遅延時間毎の測定で生じるバックグラウンドの影響を除去した。

$$T'(t) = \frac{T(t)}{T_0} \quad (4.1)$$

上記の諸条件を以下の表 4.1 にまとめる。

表 4.1 ポンプ・プローブ測定条件

ポンプ光		プローブ光	
レーザー波長	800 nm	レーザー波長	400 nm
パルス幅 (FWHM)	130 fs*	パルス幅 (FWHM)	> 130 fs*
エネルギー	200 nJ/pulse	エネルギー	< 40 nJ/pulse
ショット数	1	遅延時間間隔	13 fs/step
		遅延時間範囲	-160 ps-1.2 ps

\*対物レンズ (MO) 入射前

## 4.3 実験結果と考察

### 4.3.1 過渡透過イメージングと干渉縞

ポンプ光照射中に測定したプローブ光の透過光イメージの一つを図 4.2 に示す。図 4.2 のイメージは遅延時間 1.67 ps で測定されたもので、図中のスケールバーは 5 μm を示す。ポンプ光のスポット径 (1/e<sup>2</sup>) はおおよそ 2 μm であり、図 4.2 のそのスポット径に対応する中央の領域がポンプ光照射領域となる。図 4.2 のポンプ光照射領域の周辺に、同心円状の干渉縞のような光強度パターンが形成されていることがわかる。この干渉縞のような光強度パターンの大きさは 10 μm を超えるものであることから、ポンプ光によってこのような加工が行なわれているとは考えにくい。

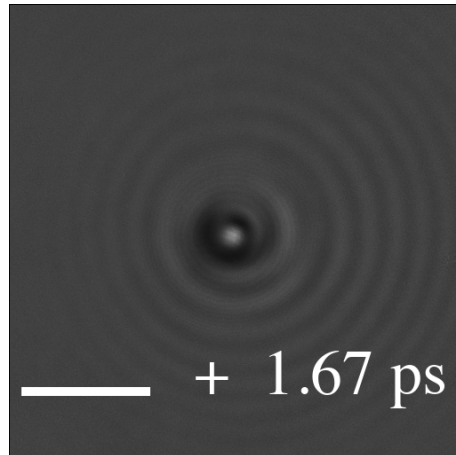


図 4.2 透過型ポンプ・プローブイメージングによって得られた時間分解透過イメージ  
(遅延時間は 1.67 ps、スケールバーは 5  $\mu\text{m}$ )

図 4.2 で確認された干渉縞が、ホログラムによる微粒子計測技術[156,157]に使用されている干渉縞と類似していることがわかった。この技術は、測定光である入射波とその入射波が微粒子によって散乱された散乱波が干渉することによって生じる干渉縞から、観察対象である微粒子の情報（大きさや位置、屈折率など）を取得するものである。本研究と関連付けると、観察対象がポンプ光による状態変化領域、入射波がプローブ光、散乱波がポンプ光由来の状態変化領域により散乱したプローブ光になる。ホログラムによる微粒子計測技術の概念図とその関係を図 4.3 に示す。つまり、本装置によって得られた透過光イメージから微粒子計測ホログラムと類似した干渉縞を確認し、これはポンプ光照射による材料の状態変化によって干渉縞が形成されたことが示唆された。

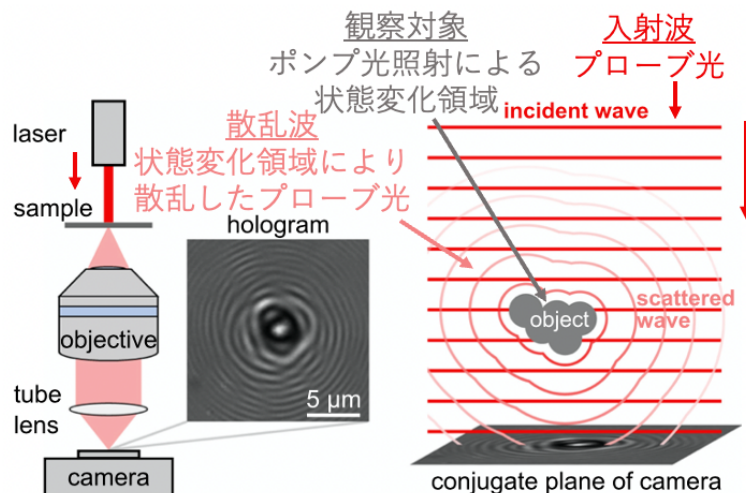


図 4.3 ホログラムによる微粒子計測技術の概念図と図 4.2 で確認された干渉縞との関係  
([158]より引用)

透過イメージの時間変化について述べる。図 4.4 に、 $x = 0 \mu\text{m}$  の  $y$  位置の透過光強度分布を遅延時間毎にプロットしたものを示す。横軸が遅延時間、縦軸が  $y$  位置、色でポンプなしの透過光強度で割った透過光強度を示している。なお、ポンプ光とプローブ光の偏光は、どちらも直線偏光で平行であった。この図 4.4 において、 $y = 0 \mu\text{m}$  の遅延時間 0 ps 周辺に見られる強度の増加は、カーレンズ効果に対応していると考えられる。このカーレンズ効果に関する議論は、次の段落で改めて行う。遅延時間 0 ps 付近で  $y \pm 2.5 \mu\text{m}$  の位置で干渉縞の発生が確認できる。そして、この干渉縞が発生した後、その間隔や強度が遅延時間 1 ps 付近まで変化していることがわかる。これは、レーザー照射後すぐに材料の状態が変化し、その状態が 1 ps に渡って時間変化していることが示唆される。

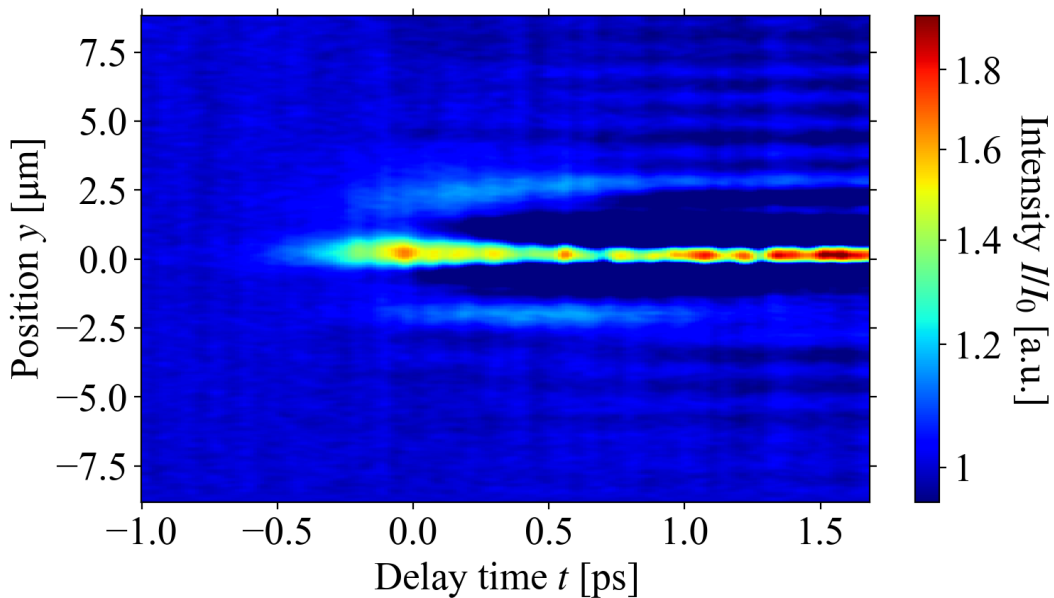


図 4.4  $x = 0 \mu\text{m}$  における  $y$  位置の透過光強度分布の時間変化  
(ポンプ光とプローブ光の偏光：平行)

図 4.4 において考えられたカーレンズ効果について考察する。カーレンズ効果とは、光カー効果の影響によって中央付近の屈折率が高くなり、平凸レンズのように働くことである。この光カー効果は、光電場の強度によって物質の屈折率が変化する現象である。遅延時間 0 ps では、ポンプ光の光強度に応じて光カー効果が生じ、それによってカーレンズ効果が生る。そのカーレンズ効果によって、プローブ光が集束され、図 4.4 のように遅延時間 0 ps 付近で透過光強度が上がったものと考えられる。カーレンズ効果であるかどうか確かめるために、ポンプ光とプローブ光の偏光方位を変化させ、偏光の影響を確認した。図 4.5 は、図 4.4 の結果からプローブ光の偏光方位を 90 度回転させポンプ光と垂直にさせた条件下で透過透過イメージングを行なったものである。これらの図を比較すると、この

遅延時間 0 ps 付近で透過光強度の変化量が異なることがわかる。これは、ポンプ光とプローブ光の偏光方向を垂直にすることで、ポンプ光による光カー効果の影響をプローブ光が受けなくなったからであると考えられる。

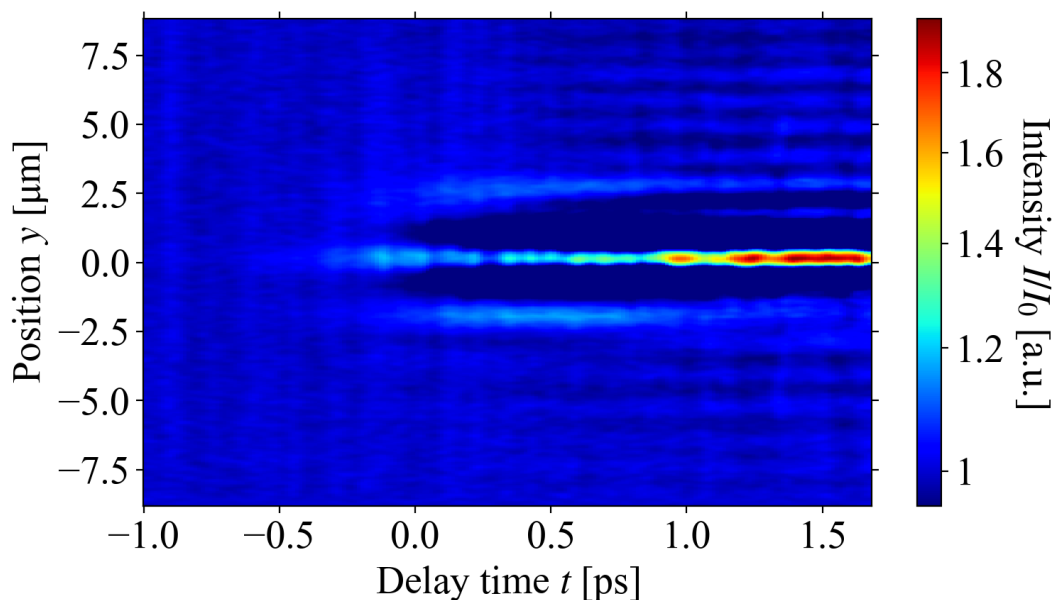


図 4.5  $x = 0 \mu\text{m}$  における  $y$  位置の透過光強度分布の時間変化  
(ポンプ光とプローブ光の偏光：垂直)

遅延時間をナノ秒まで延長させたときの結果を図 4.6 の左図に示す。図 4.6 において、非常にわずかであるが、放射状に広がる強度の増加が確認された。この変化を詳細に捉えるため、干渉縞の周期パターンを除算したものが図 4.6 の右図である。時間が経過するにつれ、強度増加領域が中央から放射状に広がっていることが確認できる。この現象は、先行研究で知られている、ポンプ光照射によって発生する圧力波の伝播に対応していると考えられる。この圧力波は弾性波の一種であり、弾性波の速度は基本的にその伝播する材料に依存する。石英ガラスの弾性波の速度は、縦波 5.90 km/s、横波 3.75 km/s である[159]。図 4.6 から、圧力波の伝播速度は約 5.9 km/s であると算出された。この伝播速度が石英ガラスの縦波の弾性波の速度と一緒であることは、観測されたものが圧力波であることを裏付けるものである。また、この圧力波の速度は、石英ガラスのレーザー加工に関する先行研究[160]で測定された値とほぼ一致した。

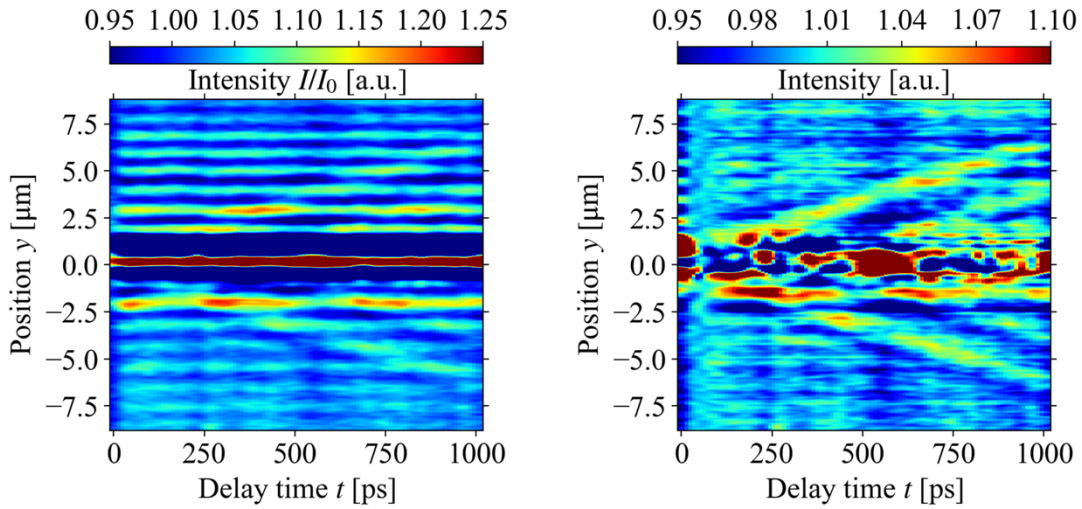


図 4.6 遅延時間ナノ秒領域までの  $x=0$  における  $y$  位置の透過光強度分布の時間変化とそれを干渉縞の周期パターンで除算したもの

### 4.3.2 透過イメージの干渉縞解析

4.3.1 で考察された干渉縞が、図 4.3 のような微粒子計測ホログラムに類似していることから、ポンプ光による材料の状態変化により干渉縞が形成されていると考察した。このホログラムによる微粒子計測技術は、入射波とその入射波が微粒子によって散乱された散乱波の干渉縞から、微粒子の情報を得るものである。本研究と対応付けると、観察対象がポンプ光による状態変化領域、入射波がプローブ光、散乱波がポンプ光由来の状態変化領域により散乱したプローブ光になる。微粒子計測ホログラムの干渉縞から微粒子の情報（空

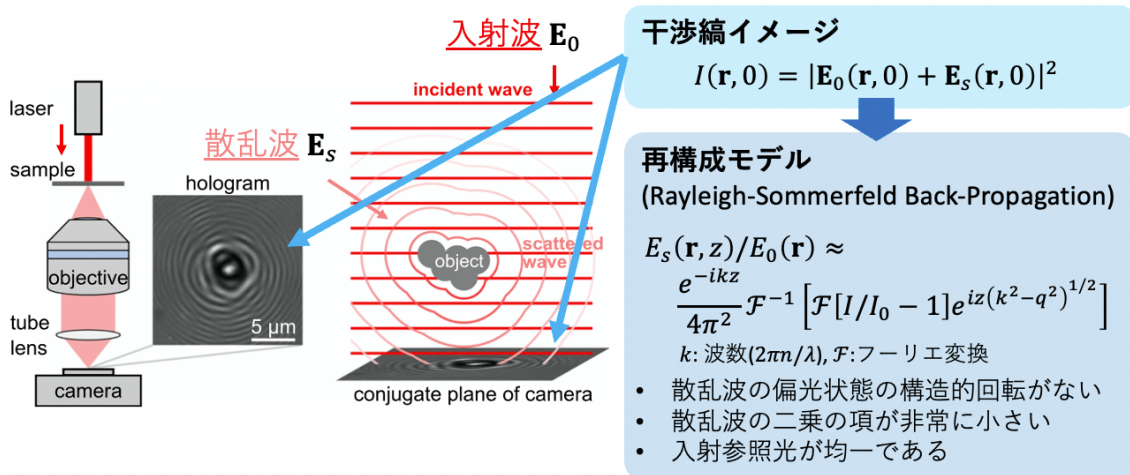


図 4.7 透過イメージで確認された干渉縞を用いた再構成の概要

間分布や屈折率など)を取得していることを踏まえると、本研究で得られている干渉縞を微粒子計測ホログラムと同様に扱えば、加工状態を推定可能なのではないかと考えられる。そこで、微粒子計測ホログラムの先行研究で使用される再構成モデル(レイリー-ゾンマーフェルトバックプロパゲーション)を用いて再構成を試みる。その概要を図4.7に示す。

過渡透過イメージから得られた干渉縞の解析手法について説明する。今回測定された干渉縞が観察対象つまりポンプ光照射による状態変化領域によるものだとすると、その干渉縞イメージ  $I(\mathbf{r}, 0)$  は、入射波  $E_0$  と散乱波  $E_s$  を用いて、

$$I(\mathbf{r}, 0) = |E_0(\mathbf{r}, 0) + E_s(\mathbf{r}, 0)|^2 \quad (4.2)$$

と表せる。今回、入射波と散乱波は平面波であると仮定する。今回は、微粒子計測ホログラムに関する先行研究で提案されているレイリー-ゾンマーフェルトバックプロパゲーションを用いたモデルを利用して、再構成を行う。本モデルは

$$\frac{E_s(\mathbf{r}, z)}{E_0(\mathbf{r})} \approx \frac{e^{-ikz}}{4\pi^2} \mathcal{F}^{-1} \left[ \mathcal{F} \left[ \frac{I}{I_0} - 1 \right] e^{iz(k^2 - q^2)^{1/2}} \right] \quad (4.3)$$

であり、散乱波の偏光状態の構造的回転がなく、散乱波の二乗の項が非常に小さく、入射光が均一であるという仮定であれば、その散乱波について近似解を得ることができる。

まず、上記のモデルを用いた再構成の可否について、加工終状態の測定において観察された干渉縞のイメージから検証する。再構成結果を評価するため、加工終状態の  $z$  方向の走査イメージの測定を行った。その測定方法を図4.8に示す。本測定では、測定対象である加工終状態に対して、対物レンズを  $z$  方向に走査し、 $z$  走査透過イメージを取得する。加工終状態の加工条件は、今まで行ってきたポンプ・プローブ実験の条件と同様である(表4.1)。また、対物レンズと測定対象が最も近づいた位置を、 $z = 0.0 \mu\text{m}$  として定義した。

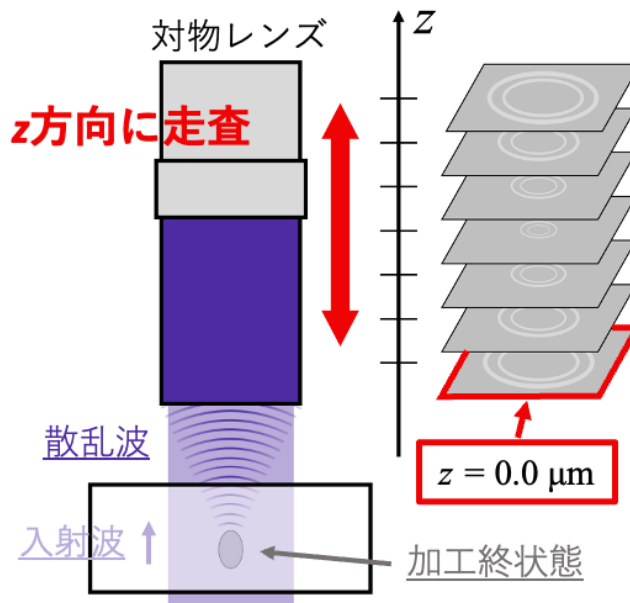


図4.8 加工終状態の  $z$  走査イメージの測定方法



図 4.8 によって測定した加工終状態の  $z$  走査イメージを図 4.9 に示す。図 4.9 は  $z$  走査透過イメージを、 $50\ \mu\text{m}$  の範囲でその  $z$  位置毎に取得したものである。また、この  $z$  走査透過イメージにおける  $y=0\ \mu\text{m}$  の  $x$  位置の光強度分布を  $z$  方向ごとにプロットしたものが図 4.10 になる。横軸が  $x$  位置、縦軸が  $z$  位置、グレースケールで規格化透過光強度を示した。図 4.9 の  $z=0.0\ \mu\text{m}$  の一つの透過イメージを用いて行なった再構成結果と、これらの測定結果を比較することで、再構成の可否について評価する。

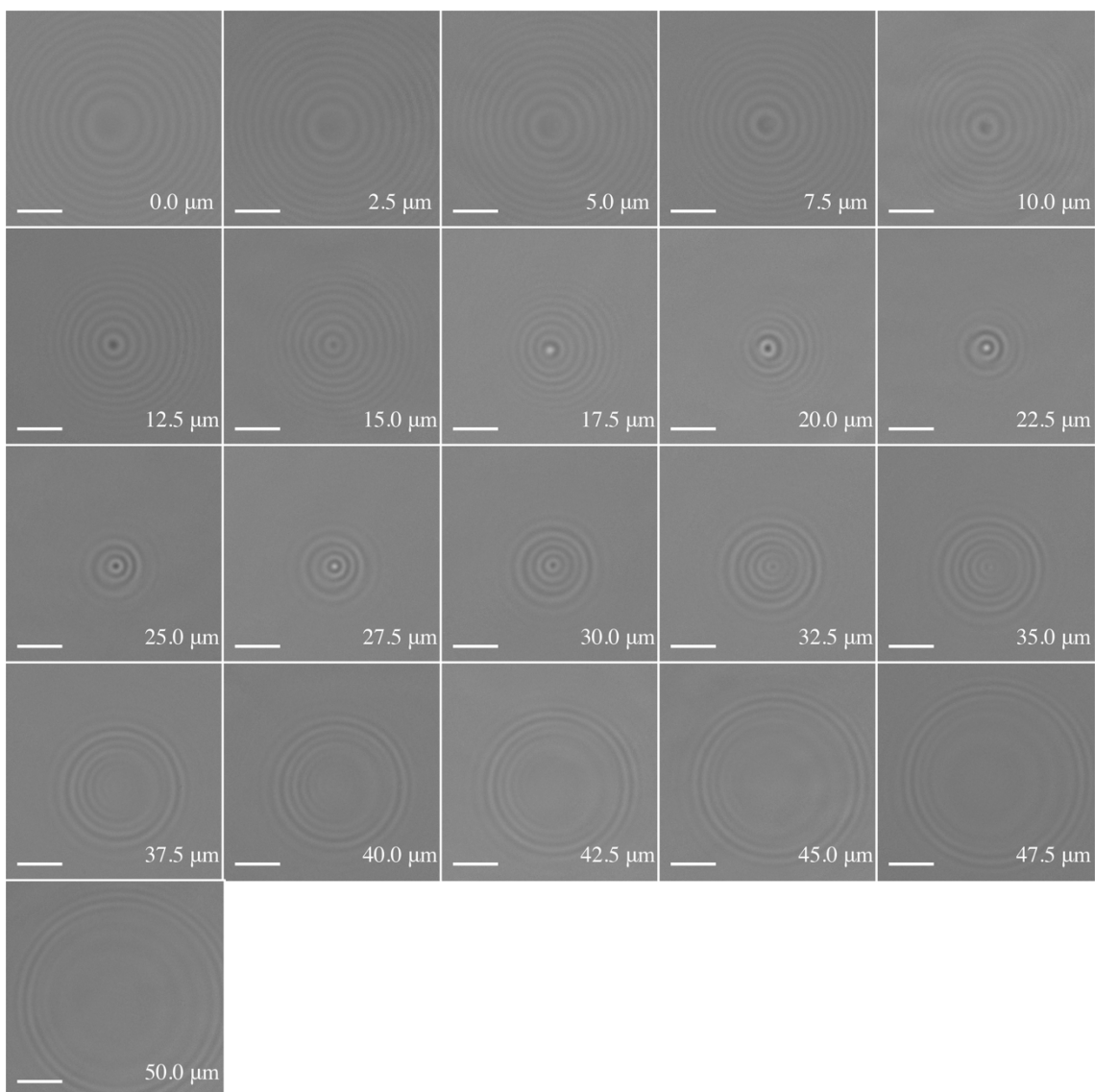


図 4.9 加工終状態の  $z$  走査イメージ

$z$  の範囲は  $50\ \mu\text{m}$  であり、それぞれのイメージの右下にその  $z$  位置を示す。

スケールバーは  $5\ \mu\text{m}$  を示す。

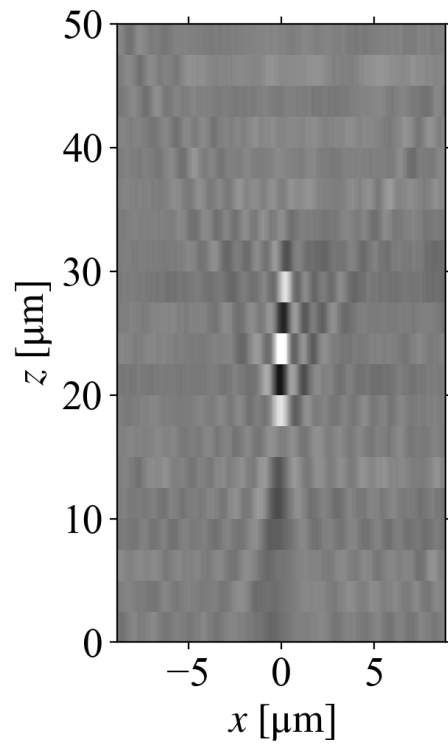


図 4.10 加工終状態の  $z$  走査イメージ  $x$  位置の光強度分布

図 4.11 に 1 枚の干渉縞イメージから再構成した結果（右図）とその一枚の干渉縞イメージ（左図）を示す。さらに、これらの画像における  $x=0 \mu\text{m}$  の透過光強度分布を、 $z$  軸にプロットしたものを図 4.12 に示す。図 4.12 では、横軸が  $z$  位置、縦軸が規格化透過光強度で、灰色の点が測定結果、黒の線が再構成結果である。これらの結果を見て分かる通り、おおよそ再構成結果が測定結果を再現できていることがわかる。そして、いままで観察されてきた干渉縞は、加工状態の三次元構造を反映するようなホログラムであることが示唆される。



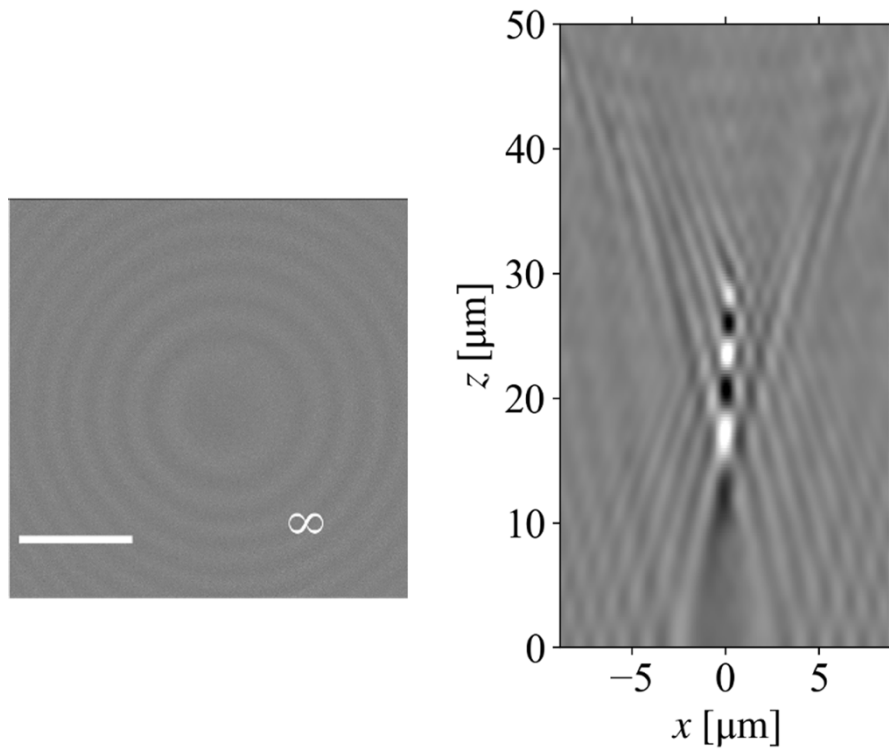


図 4.11 加工終状態の  $z$  走査イメージの一枚 ( $z = 0 \mu\text{m}$ ) とそれによる再構成結果  
 (左図) 加工終状態の  $z$  走査イメージの一枚 ( $z = 0 \mu\text{m}$ )、(右図) 再構成結果

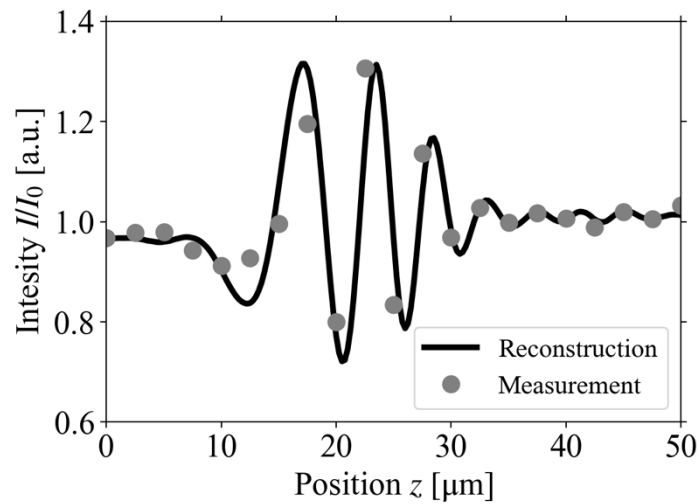


図 4.12 測定結果 (図 4.10) と再構成結果 (図 4.11) の中心における光強度の比較

これまで得られた加工終状態の再構成結果と過渡状態について再構成した結果を比較する。レーザー加工中の過渡状態、遅延時間 10 ps の透過イメージに対して、式(4.3)の再構成モデルを用いて再構成を行なった。図 4.13 に、遅延時間 10 ps の透過イメージから再構成

した結果（右図）とその干渉縞イメージ（左図）を示す。過渡状態と終状態で三次元的に強度や空間分布が異なることが確認できる。例えば、相対的な光強度・中央の明暗の間隔が異なる。これらの違いは、過渡状態の状態変化（屈折率など）であることが示唆され、これは再構成結果から三次元的な過渡状態の状態変化を評価できる可能性があると言える。

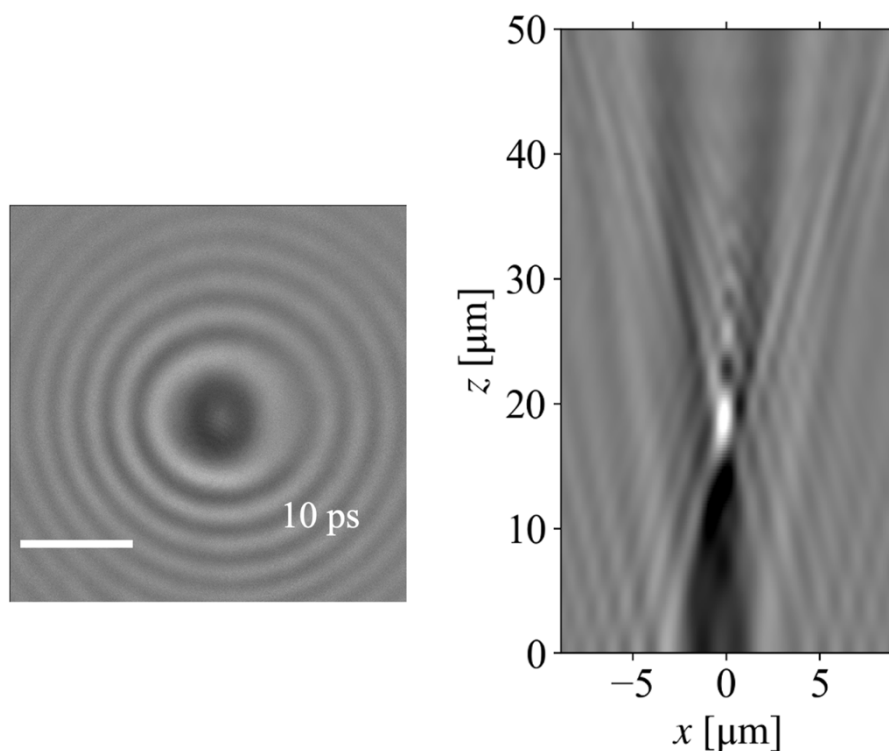


図 4.13 過渡状態（遅延時間 10 ps）の透過イメージ ( $z=0 \mu\text{m}$ ) とそれによる再構成結果

## 4.4 おわりに

石英ガラスの超短パルスレーザー加工の超高速時間領域のダイナミクスの解明に向け、石英ガラスの内部加工の超高速過渡透過イメージングを行った。透過光イメージのポンプ光照射領域周辺に干渉縞が観測され、その干渉縞はポンプ光照射によって材料の状態変化した領域からの散乱波と入射波が干渉したものであると考察された。ピコ秒付近の時間領域でその干渉縞の強度や縞の間隔などが時間変化していることが確認され、その時間領域において過渡的な材料の状態変化が示唆された。ナノ秒付近の時間領域において、放射状に広がる透過光強度の増加が確認された。これは、ポンプ光照射によって発生する圧力波の伝播に対応していると考えられ、その伝播速度は約  $5.9 \text{ km/s}$  であり、石英ガラスの縦波の弾性波の速度とほぼ一致した。さらに、透過光イメージのポンプ光照射領域周辺に観察された干渉縞を解析し、電磁場の三次元再構成を実施した。加工終状態の測定で観察された干渉縞を再構成すると、その結果は三次元走査イメージ結果をおおよそ再現しているこ

とが確認された。この結果から、透過イメージで確認された干渉縞は、入射波と散乱波が干渉したホログラムであり、三次元の加工状態を反映するものであると考えられた。加工終状態の再構成結果と過渡状態の再構成結果を比較すると、三次元的に強度や空間分布が異なることが確認できた。これらの違いは過渡状態の状態変化（屈折率など）であることが示唆された。過渡透過イメージングで得られた干渉縞は、三次元的な過渡状態の状態変化（加工形状や屈折率など）を評価できる可能性があると言える。

# 第5章 内部加工現象の複屈折イメージング

## 5.1 はじめに

超短パルスレーザーによるレーザーと物質の相互作用は、広く研究されている。特に、透明誘電体材料は、光カーシャッター (optical kerr shutter) [161]、レーザー直接書き込み (direct laser writing) [46]、レーザー加工 (laser processing) [1]、励起誘電体におけるレーザー増幅 (Laser Amplification in excited Dielectrics: LADIE)[162,163]などの応用がある。超短パルスレーザーによる物質との相互作用、特に超短パルスレーザー加工現象では、光カー効果 (optical kerr effect)、多光子吸収やトンネル効果、電子なだれによる励起・電離、電子格子相互作用による非熱平衡緩和過程など、超高速時間領域で特有の現象が発生する。これらの超高速現象は、高い時間分解能が要求されるため測定結果が未だ十分ではなく、また、そのメカニズムについても議論がなされている。超短パルスレーザーによる物質との相互作用のメカニズムやダイナミクスを解明し、応用事例につなげることが求められている。

超短パルスレーザーによる励起や電離は、レーザーの偏光に依存して、不可逆的な物質変化を引き起こす。例えば、石英ガラスなどのガラス材料の内部加工を行なった際、ナノ周期構造[135,164–168]、ナノ構造[169–171]が発生する (図 5.1)。これらのナノ構造は直線偏光方向に対して垂直な方向に形成される。また、このナノ構造の空間異方性により、構造複屈折 (直線偏光方向と複屈折の遅軸が直交すること) が発生する。レーザー偏光で制御できるこの複屈折は、マイクロメートルスケール以下で形成でき、五次元光データストレージ[170,171]、マイクロ波長板アレイ[172,173]、導波路内の位相子[174]などに応用されている。

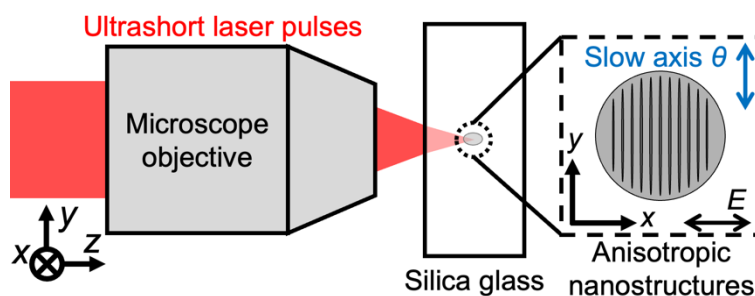


図 5.1 超短パルスレーザーによる石英ガラス内部の異方性ナノ構造の模式図

時間分解ポンプ・プローブイメージングは、超短パルスレーザーと物質との相互作用を超高速時間領域で測定するために有用である。例えば、ワイドバンドギャップの透明誘電体材料に対しては、光学顕微鏡[147,148,150,175,176]、シャドウグラフィ[177]、干渉[75,154,178]、ホログラフィー[27]が行われてきた。光カー効果は光学顕微鏡[150]と干渉計[154,178]によって測定された。これらの結果は、超短パルスレーザー誘起現象のメカニズム解明に寄与してきた。しかし、光学異方性の測定には、撮像システムが複雑であったり[83]、偏光解析のために複数の測定が必要であったり[80,81]するような課題があった。

偏光カメラは、光の偏光状態を1ショットで評価できる強力かつロバスタなツールである。ほとんどの偏光カメラは、0度、45度、90度、135度の四つの偏光方向を持つマイクロポライザーとセンサーアレイで構成されている。この四つのマイクロポライザーにより、四つの直線偏光方向の光強度を同時に測定することができる[179–181]。さらに、偏光カメラは、このシングルショット撮影により、材料の複屈折を評価することができる。複屈折のシングルショットイメージングは、ナノ構造の異方性形成などの不可逆的な現象をより正確に測定するために重要である。著者の知る限り、偏光カメラは光カー効果や異方性ナノ構造などの複屈折の超高速時間分解測定に、未だ応用されていない。

本研究では、超短パルスレーザーが誘起する光学異方性の評価を目的とし、偏光カメラを用いたポンプ・プローブイメージングによるシングルショット複屈折測定の結果を報告する。この測定から、光カー効果による複屈折とレーザー誘起の異方性ナノ構造を測定した。

## 5.2 偏光と複屈折

本節では、偏光と複屈折の基礎事項をまとめた。本節の内容は、[108,182–185]を参考にした。

### 5.2.1 偏光

偏光とは、電磁波の電場ベクトル（もしくは磁場ベクトル）が、空間的に偏った方向に振動している電磁波の状態のことをいう。この振動方向は、電磁波が横波であることから、伝播方向の垂直な面内にあるものである。偏光した電磁波は、その空間的な偏り方に依って、直線偏光、円偏光、楕円偏光の三つの偏光状態に分類される。電磁波の伝播方向を $z$ 方向、電場ベクトルの振動面を $xy$ 面としたとき、ある平面波の電場 $E$ を $x$ 成分と $y$ 成分で表すと、

$$\mathbf{E}_x = iE_{0x} \exp[-i(\omega t - kz)] \quad (5.1)$$

$$\mathbf{E}_y = jE_{0y} \exp[-i(\omega t - kz + \delta)] \quad (5.2)$$

となる。ここで、 $\mathbf{i}, \mathbf{j}$ はそれぞれの単位ベクトル、 $E_0$ は電場振幅、 $\omega$ は角周波数、 $t$ は時間、 $k$ は波数、 $\delta$ は $\mathbf{E}_x$ と $\mathbf{E}_y$ の相対的な位相差である。この $x$ 成分と $y$ 成分の合成波は、

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_x + \mathbf{E}_y = iE_{0x} \exp[-i(\omega t - kz)] + jE_{0y} \exp[-i(\omega t - kz + \delta)] \quad (5.3)$$

となり、この合成波から偏光状態を分類できる。式(5.3)において位相差が $\delta = 2\pi m$  ( $m$ は整数) のとき、この合成波は同位相となり、ある一方向の振動方向を持つ平面波となる。このような振動方向が一方向のみである偏光状態のことを直線偏光という (図 5.2)。なお、その合成波を構成する平面波も直線偏光となる。また、式(5.3)において位相差が $\delta = \pi/2 + 2\pi m$  ( $m$ は整数) のとき、この合成波は電場ベクトルが回転するように進行し、電場強度がその向きによらず一定となる。電場の合成ベクトルが円状に回転する偏光状態のことを円偏光という (図 5.3)。円偏光の中で、回転方向が右回りのものを右円偏光、回転方向が左回りのものを左円偏光という。そして、式(5.3)における位相差が、上記の直線偏光と円偏光以外の値の場合、電場の合成ベクトルが楕円状に回転し、その偏光状態のことを楕円偏光という (図 5.4)。これらの偏光の状態は、楕円偏光の傾き (楕円の長軸と $x$ 軸の間の角度) と楕円率 (楕円の長径と短径の比)、回転方向によって定められる。楕円率が0の場合は直線偏光となり、楕円率が1の場合は円偏光となる。

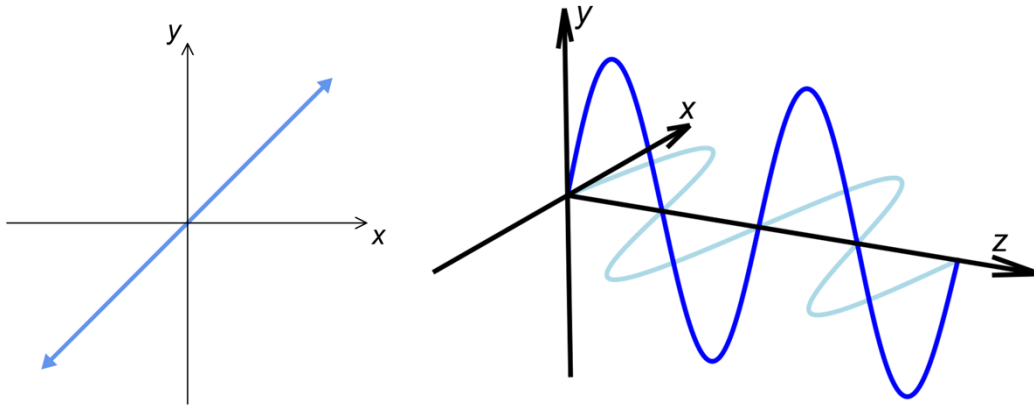


図 5.2 直線偏光 ( $\delta = 0$ 、 $E_{0x} = E_{0y}$ の場合)

(左図) 振動面、(右図) それぞれの電場ベクトルが振動する様子

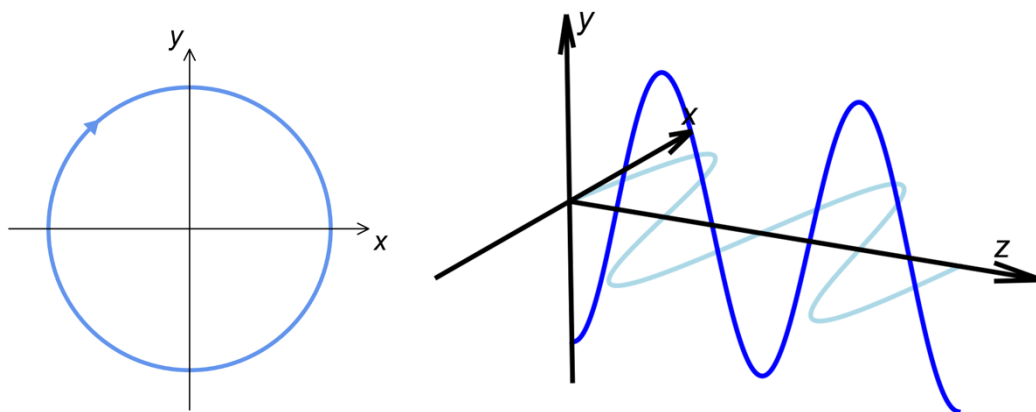


図 5.3 円偏光 (右円偏光、 $\delta = \pi/2$ 、 $E_{0x} = E_{0y}$ の場合)  
 (左図) 振動面、(右図) それぞれの電場ベクトルが振動する様子

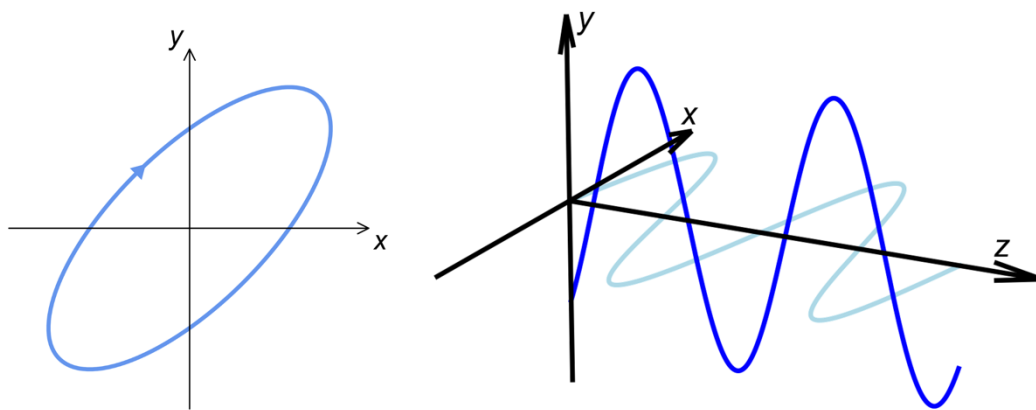


図 5.4 楕円偏光 ( $\delta = \pi/4$ 、 $E_{0x} = E_{0y}$ の場合)  
 (左図) 振動面、(右図) それぞれの電場ベクトルが振動する様子

上記のような偏光している状態とは逆に、偏光していない状態のことを無偏光（もしくは非偏光）という。実際の光は、偏光状態や無偏光状態のものが混ざりあっており、どちらも存在する状態のことを部分偏光、偏光状態のみが存在することを完全偏光、無偏光状態のみが存在することを無偏光という。このような偏光状態の光が占めているかを表す指標として、偏光度がある。偏光度は、ある光の強度を $I_0$ とし、その中で偏光状態の光の強度を $I_{\text{pol}}$ としたとき、

$$P = \frac{I_{\text{pol}}}{I_0} \tag{5.4}$$

と表される。このとき、 $P = 1$ が完全偏光、 $P = 0$ が無偏光を意味する。

## 5.2.2 複屈折

光学的に異方性を持つ物質に光を入射させると、その光の偏光状態によって、元々一つだった光が二つに分かれることがある。このような現象を複屈折という。この複屈折はその物質が持つ光学的異方性に起因することから、光が二つに分かれることに限らず、空間的に異なる屈折率を示すことを、複屈折といたり、複屈折性があるといったりもする。一般的に、ガラスなどのアモルファスの材料は等方性を示すが、方解石などの結晶の材料はその結晶の晶系によって異方性を示すものが存在する。

複屈折性は、誘電体テンソルを用いることによって、説明することができる。ある物質に光を入射させた時、その物質が光学的に等方であれば、電束密度 $\mathbf{D}$ と電場 $\mathbf{E}$ の関係は、誘電率 $\varepsilon$ を用いて

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (5.5)$$

となる。一方、光学的に異方性だと、電場のベクトル方向によってその電束密度が異なることになるため、誘電率 $\varepsilon$ は

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

の二階のテンソルで表記され、

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

となる。誘電体テンソル $\varepsilon_{ij}$ は、物質に光学活性がなくエネルギーが保存する場合、以下のように対称テンソル

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \quad (5.8)$$

であり、対称テンソルであるならば、適当な座標軸変換によって、誘電体テンソルを以下のように対角化することができる。

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

なお、このように対角化することを主軸変換といい、 $\varepsilon_x$ 、 $\varepsilon_y$ 、 $\varepsilon_z$ のことを主誘電率という。式(5.7)と $\varepsilon = \varepsilon_0 n^2$ を用いると、電束密度 $\mathbf{D}$ と電場 $\mathbf{E}$ の関係は

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} n_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_z^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (5.10)$$



となるが、これを逆転した

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \frac{1}{\varepsilon_0} \begin{pmatrix} 1/n_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/n_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/n_z^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

を用いて、電場のエネルギー密度  $U_E = (\mathbf{D} \cdot \mathbf{E})/2$  を計算すると、

$$U_E = \frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}}{2} = \frac{1}{2\varepsilon_0} \left( \frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2} \right) \quad (5.12)$$

となる。この関係性は、

$$\frac{1}{2\varepsilon_0 U_E} \left( \frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2} \right) = 1 \quad (5.13)$$

と表すことができる。この式(5.13)を、以下のように  $xyz$  座標軸として表し直すと、

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (5.14)$$

となり、三次元直交座標系における楕円の方程式で表すことができる。この楕円体を屈折率楕円体という。それぞれ、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  は主軸、 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  は主屈折率と呼ばれる。この屈折率楕円体を用いると、物質中を伝播する光の速度や電束密度の振動方向を、幾何学的に表すことができる。

主屈折率  $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  の大小関係によって、複屈折性を分類することができる。三つの主屈折率が全て等しい場合 ( $n_x = n_y = n_z$ ) のことを、等方性媒質 (isotropic) といい、全ての進行方向と振動方向で屈折率が等しい。等方性媒質は複屈折性を有しない。三つの主屈折率のうち二つが等しい場合 ( $n_x = n_y < n_z$ 、 $n_x = n_y > n_z$ ) のことを、一軸性異方性媒質 (uniaxial) という。三つの主屈折率が全て異なる場合 ( $n_x < n_y < n_z$ ) のことを、二軸性異方性媒質 (biaxial) という。一軸性異方性媒質と二軸性異方性媒質は、複屈折性を有する。

複屈折性を有する物質において、どの振動方向においても屈折率が一定で、伝播速度が一つしか存在しない方向を光学軸 (optical axis) という。この軸に光が入射されれば、複屈折性を有する媒質でも光が二つに分かれることはない。二軸異方性媒質では光学軸は二本存在する。一軸異方性媒質では光学軸は一本存在し、三つの主屈折率のうち一つだけ異なる主屈折率の軸が光学軸に対応する。

一軸性異方性媒質では、光学軸と電場  $\mathbf{E}$  および電束密度  $\mathbf{D}$  の振動方向が垂直な光は、その伝播速度が伝播方向によらず一定になる。このような光のことを常光線 (ordinary wave) という。一方、光学軸と電場  $\mathbf{E}$  および電束密度  $\mathbf{D}$  の振動方向が平行な光の伝播速度は、その伝播方向によって変化する。このような光のことを異常光線 (extraordinary wave) という。常光線と異常光線の屈折率は、それぞれ常光屈折率  $n_o$  と異常屈折率  $n_e$  と呼ばれ、それぞれ主屈折率を用いて

$$n_o = n_x = n_y \quad (5.15)$$

$$n_e = n_z \quad (5.16)$$

となる。また、 $n_e > n_o$  ( $n_x = n_y < n_z$ ) である媒質を正の一軸異方性媒質、 $n_e < n_o$  ( $n_x = n_y > n_z$ ) である媒質を負の一軸異方性媒質という。

光を物質の表面に垂直入射させる際、その物質が一軸異方性媒質でその光学軸が表面（および裏面）に対して平行であると、常光線と異常光線は同じ方向に進むことになるが、その伝播速度がそれぞれの屈折率によって異なる。 $n_e < n_o$  である場合、異常光線は常光線よりも速く進む。この物質を伝播して出てくる光は、この物質の厚さを  $d$  としたとき、その常光線と異常光線に以下の位相差 (retardation) が生じたものとなる。

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (|n_o - n_e|)d \quad (5.17)$$

ここで、 $\lambda$  は光の波長である。なお、最も速く進む方の軸のことを速軸 (fast axis)、最も遅く進む方の軸のことを遅軸 (slow axis) といい、速軸と遅軸は直交している (図 5.5)。このような物質は、波長板もしくは位相子などの偏光素子として応用される。この偏光素子は、光の偏光状態を制御することができ、 $1/2 \lambda$  波長板 (位相差が  $1/2 \lambda$ ) に直線偏光の光を伝播させて直線偏光の偏光方位を変えることができたり、 $1/4 \lambda$  波長板 (位相差が  $1/4 \lambda$ ) に直線偏光の光を伝播させて円偏光に変化させたりすることができる。この偏光素子の複屈折は、位相差と速軸および遅軸の方位によって評価される。

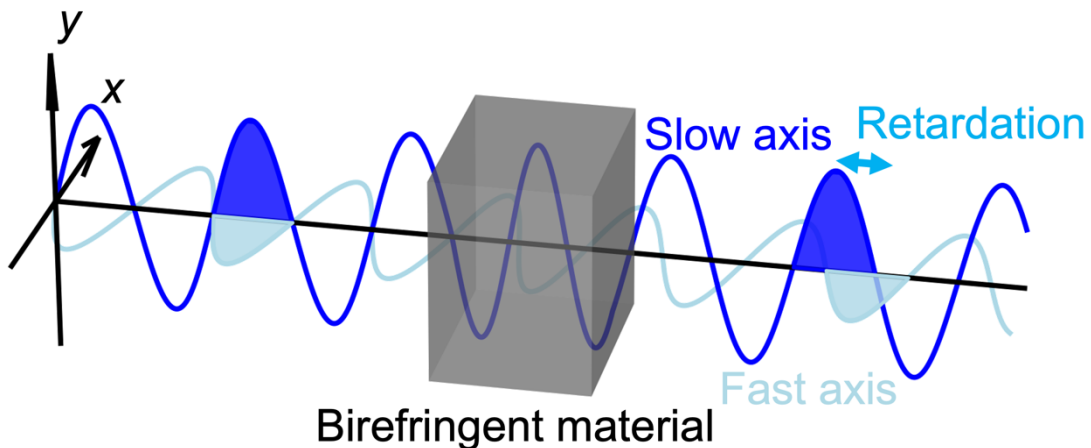


図 5.5 複屈折媒質における位相差と速軸および遅軸

複屈折は物質の誘電率異方性によって説明できるが、その他に、光の波長よりも十分小さな構造であれば、その構造の異方性によっても複屈折が生じる。構造由来の複屈折を構造複屈折 (form birefringence) という。

構造複屈折の例を、薄い平行平板が周期的に配列した構造を用いて説明する。その構造

を図 5.6 に示す。図 5.6 において、 $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$ が平板の誘電率と平板と平板の間の誘電率、 $t_1$ 、 $t_2$ がそれぞれの厚さを意味する。

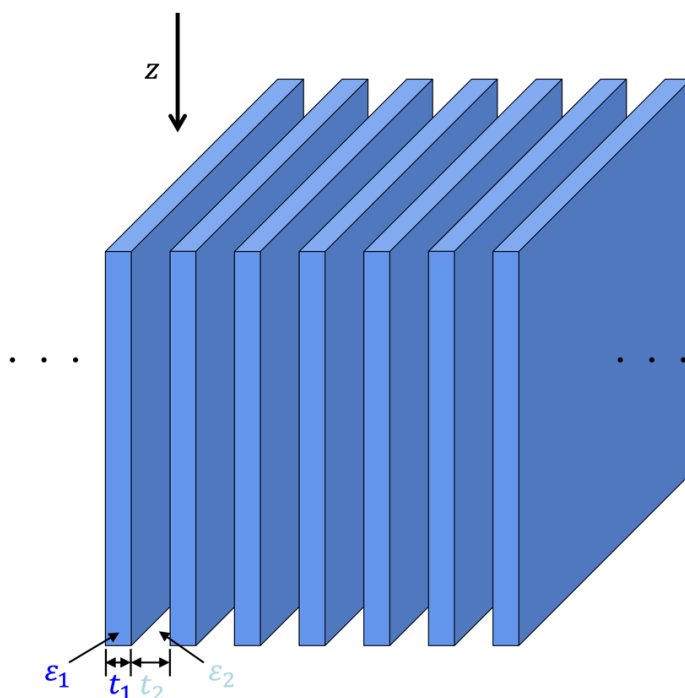


図 5.6 構造複屈折の一例（平行平板を周期的に配列した構造）

図 5.6 の  $z$  方向に対して、平面波を入射させる場合を考える。平面波の電場ベクトルが平板に対して垂直の場合、境界面における電束密度の法線成分は、その境界条件によって連続であるため、この構造全体における電束密度  $\mathbf{D}$  は一定となる。そのため、それぞれの誘電率  $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$  の領域における電場  $\mathbf{E}_1$ 、 $\mathbf{E}_2$  は、

$$\mathbf{E}_1 = \frac{\mathbf{D}}{\varepsilon_1} \quad (5.18)$$

$$\mathbf{E}_2 = \frac{\mathbf{D}}{\varepsilon_2} \quad (5.19)$$

となり、平均の電場  $\mathbf{E}$  は、

$$\mathbf{E} = \frac{t_1 \frac{\mathbf{D}}{\varepsilon_1} + t_2 \frac{\mathbf{D}}{\varepsilon_2}}{t_1 + t_2} \quad (5.20)$$

となる。したがって、実効誘電率  $\varepsilon_{\perp}$  は、

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\mathbf{D}}{\mathbf{E}} = \frac{(t_1 + t_2)\varepsilon_1\varepsilon_2}{t_1\varepsilon_2 + t_2\varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{f_1\varepsilon_2 + f_2\varepsilon_1} \quad (5.21)$$

となる。なお、 $f_1 = t_1/(t_1 + t_2)$ 、 $f_2 = t_2/(t_1 + t_2)$  であり、平板とそれ以外の領域が全体積に対して占める比率を意味する充填率である。一方で、平面波の電場ベクトルが平板に対

して平行の場合、境界面における電場の接線成分は、その境界条件によって連続であるため、この構造全体における電場 $\mathbf{E}$ は一定となる。そのため、それぞれの誘電率 $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$ の領域における電束密度 $\mathbf{D}_1$ 、 $\mathbf{D}_2$ は、

$$\mathbf{D}_1 = \varepsilon_1 \mathbf{E} \quad (5.22)$$

$$\mathbf{D}_2 = \varepsilon_2 \mathbf{E} \quad (5.23)$$

となり、平均の電束密度 $\mathbf{D}$ は、

$$\mathbf{D} = \frac{t_1 \varepsilon_1 \mathbf{E} + t_2 \varepsilon_2 \mathbf{E}}{t_1 + t_2} \quad (5.24)$$

となる。したがって、実効誘電率 $\varepsilon_{\parallel}$ は、

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{\mathbf{D}}{\mathbf{E}} = \frac{t_1 \varepsilon_2 + t_2 \varepsilon_1}{t_1 + t_2} = f_1 \varepsilon_1 + f_2 \varepsilon_2 \quad (5.25)$$

となる。式(5.21)と式(5.26)より、この構造の実効的な誘電率異方性は、

$$\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} = f_1 \varepsilon_1 + f_2 \varepsilon_2 - \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{f_1 \varepsilon_2 + f_2 \varepsilon_1} = \frac{f_1 f_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{f_1 \varepsilon_2 + f_2 \varepsilon_1} \quad (5.26)$$

と表される。屈折率によって表せば、

$$n_e^2 - n_o^2 = \frac{f_1 f_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{f_1 n_2^2 + f_2 n_1^2} \quad (5.27)$$

となる。

### 5.2.3 ストークスパラメーター

ストークスパラメーター (Stokes parameters) は、光の偏光状態を定量的に記述するもので、四つのパラメーターで表される。ある平面波の電場 $\mathbf{E}(t)$ が、以下の $x$ 成分と $y$ 成分

$$\mathbf{E}_x(t) = iE_{0x}(t) \exp[-i(\omega t - kz)] \quad (5.28)$$

$$\mathbf{E}_y(t) = jE_{0y} \exp[-i(\omega t - kz + \delta)] \quad (5.29)$$

の合成波 ( $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_x(t) + \mathbf{E}_y(t)$ ) であるとする。なお、 $\mathbf{i}, \mathbf{j}$ はそれぞれの単位ベクトル、 $E_0$ は電場振幅、 $\omega$ は角周波数、 $t$ は時間、 $k$ は波数、 $\delta$ は $\mathbf{E}_x$ と $\mathbf{E}_y$ の相対的な位相差である。その際、ストークスパラメーターの四つのパラメーターは、

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle E_{0x}^2 \rangle + \langle E_{0y}^2 \rangle \\ \langle E_{0x}^2 \rangle - \langle E_{0y}^2 \rangle \\ \langle 2E_{0x}E_{0y} \cos \delta \rangle \\ \langle 2E_{0x}E_{0y} \sin \delta \rangle \end{bmatrix} \quad (5.30)$$

となる。式(5.30)の $\langle \rangle$ は、時間平均を意味する。四つのストークスパラメーターは、それぞれ $S_0$ が光強度、 $S_1$ が0度（水平）・90度（垂直）方向の直線偏光成分、 $S_2$ が45度・135度方向の直線偏光成分、 $S_3$ が右・左回りの円偏光成分を意味する。

式(5.30)のストークスパラメーターは、実際に測定可能な光強度で表すと、

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{0^\circ} + I_{90^\circ} \\ I_{0^\circ} - I_{90^\circ} \\ I_{45^\circ} - I_{135^\circ} \\ I_R - I_L \end{bmatrix} \quad (5.31)$$

となり、 $I_{0^\circ}$ が0度方向の直線偏光の光強度成分、 $I_{90^\circ}$ が90度方向の直線偏光の光強度成分、 $I_{45^\circ}$ が45度方向の直線偏光の光強度成分、 $I_{135^\circ}$ が135度方向の直線偏光の光強度成分、 $I_R$ が右回りの円偏光の光強度成分、 $I_L$ が左回りの円偏光の光強度成分を意味する。

完全偏光の場合、ストークスパラメーターの関係性は、式(5.30)から分かる通り、

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (5.32)$$

となる。この式(5.32)から偏光成分を示す $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ の二乗和が、光強度 $S_0$ の二乗になっていることがわかる。一方で、完全偏光ではない場合、ストークスパラメーターの関係性は、

$$S_0^2 > S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (5.33)$$

のようになる。部分偏光の場合は、偏光成分を示す $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ のなかに無偏光成分が含まれないので、その二乗和は光強度のものよりも小さくなる。無偏光の場合は、そのまま右辺が0になる。これらの関係性を用いることにより、偏光状態の光が占めているかを表す指標である偏光度 $P$ を、以下のように評価することができる。

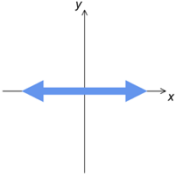
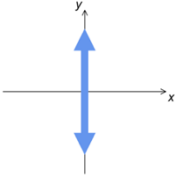
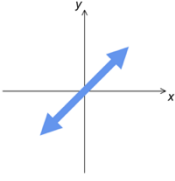
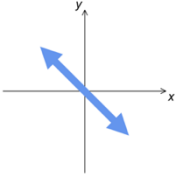
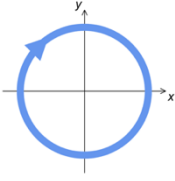
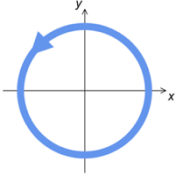
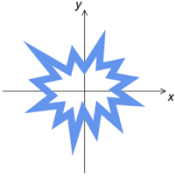
$$P = \frac{I_{\text{pol}}}{I_0} = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad (5.34)$$

$I_0$ は全光強度、 $I_{\text{pol}}$ は偏光状態の光強度である。 $P = 1$ の場合は完全偏光、 $0 < P < 1$ の場合は部分偏光、 $P = 0$ の場合は無偏光を意味する。また、ストークスパラメーターは、以下のように光強度で規格化して扱われることが多い。

$$\mathbf{s} = \begin{bmatrix} 1 \\ S_1/S_0 \\ S_2/S_0 \\ S_3/S_0 \end{bmatrix} \quad (5.35)$$

表 5.1 にストークスパラメーターで表される光の偏光状態の代表的な例を示す。なお、表 5.1 におけるストークスパラメーターは、式(5.35)の通りに規格化されている。

表 5.1 ストークスパラメーターの例

偏光状態	ストークスパラメーター	$xy$ 面の偏光状態
直線偏光 (0°、水平)	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	
直線偏光 (90°、垂直)	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	
直線偏光 (45°)	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$	
直線偏光 (135°)	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}$	
円偏光 (右回り)	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	
円偏光 (左回り)	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$	
無偏光	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	

## 5.2.4 ミュラー行列

ミュラー行列 (mueller matrix) は、物質の偏光特性を定量的に表すもので、その物質の偏光特性による変化を、入射光のストークスパラメーターから出射光のストークスパラメーターに変換する  $4 \times 4$  型の行列として表される。入射光のストークスパラメーター  $\mathbf{S}_{\text{in}}$  と出射光のストークスパラメーター  $\mathbf{S}_{\text{out}}$  を用いれば、ミュラー行列  $\mathbf{M}$  は、

$$\mathbf{S}_{\text{out}} = \mathbf{M}\mathbf{S}_{\text{in}} \quad (5.36)$$

という関係であり、

$$\begin{bmatrix} S_0^{\text{out}} \\ S_1^{\text{out}} \\ S_2^{\text{out}} \\ S_3^{\text{out}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_0^{\text{in}} \\ S_1^{\text{in}} \\ S_2^{\text{in}} \\ S_3^{\text{in}} \end{bmatrix} \quad (5.37)$$

と表すことができる。ミュラー行列は、無偏光を含む全ての偏光状態への変化を記述することができ、全ての偏光特性を記述することができる。

表 5.2 にミュラー行列でよく用いられているものの例を示す。

表 5.2 ミュラー行列の例

偏光状態	ミュラー行列
偏光子 (主軸 $\theta$ )	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \cos 2\theta & \cos^2 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & \sin^2 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
位相子 (速軸 $\theta$ 、 位相差 $\delta$ )	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - (1 - \cos \delta) \sin^2 2\theta & (1 - \cos \delta) \sin 2\theta \cos 2\theta & -\sin \delta \sin 2\theta \\ 0 & (1 - \cos \delta) \sin 2\theta \cos 2\theta & 1 - (1 - \cos \delta) \cos^2 2\theta & \sin \delta \cos 2\theta \\ 0 & \sin \delta \sin 2\theta & -\sin \delta \cos 2\theta & \cos \delta \end{bmatrix}$
旋光子 (主軸 $\theta$ )	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ 0 & -\sin 2\theta & \cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
偏光解消子	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

## 5.2.5 偏光カメラ

偏光カメラは、光の偏光情報を取得できるものである。偏光カメラは、CCDやCMOSなどのイメージセンサーの各ピクセルの前に、そのピクセルに対応した微小の偏光素子（ピクセル偏光子やピクセル位相子）がそれぞれ配置された構成となっている。偏光カメラの優れた特徴は、そのマイクロ偏光素子によって一回の測定で偏光情報を取得することができることである。一般的なカメラでは複数回の測定を行わなければ偏光情報を取得できない。ピクセル偏光子（マイクロ偏光子ともいう）型の偏光カメラは、 $0^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $135^\circ$ の透過軸を持つピクセル偏光子が周期的に配列しており（図 5.7）、それぞれのピクセル偏光子に対応した四つの偏光方向の光強度が一回の測定で取得できる。この四つの偏光方向の光強度を用いれば、光の偏光状態を表すストークスパラメーターの一部を計測することができる。式(5.31)からわかる通り、ストークスパラメーターは、実際に測定可能な光強度を用いて、

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (I_{0^\circ} + I_{90^\circ} + I_{45^\circ} + I_{135^\circ})/2 \\ I_{0^\circ} - I_{90^\circ} \\ I_{45^\circ} - I_{135^\circ} \\ I_R - I_L \end{bmatrix} \quad (5.38)$$

と表される。偏光カメラでは、式(5.38)における $I_{0^\circ}$ 、 $I_{45^\circ}$ 、 $I_{90^\circ}$ 、 $I_{135^\circ}$ を取得できるため、

$$\begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (I_{0^\circ} + I_{90^\circ} + I_{45^\circ} + I_{135^\circ})/2 \\ I_{0^\circ} - I_{90^\circ} \\ I_{45^\circ} - I_{135^\circ} \end{bmatrix} \quad (5.39)$$

のように、 $S_3$ を除いた、部分ストークスパラメーターを取得することができる。

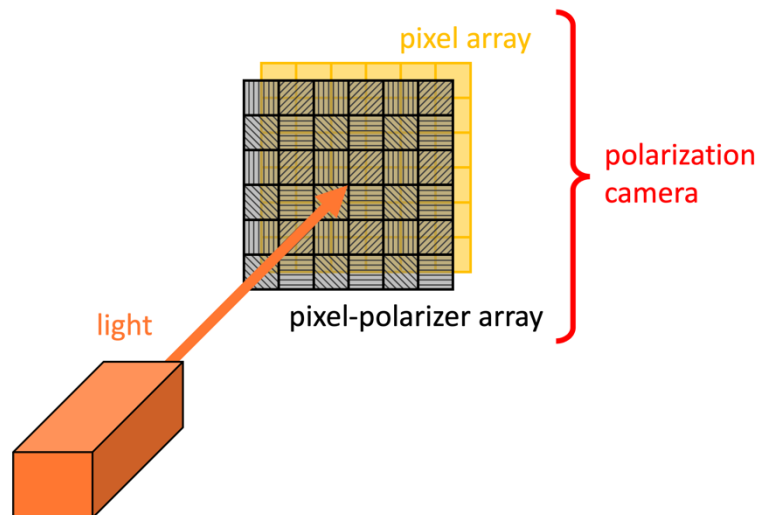


図 5.7 偏光カメラの概念図（ピクセル偏光子型）



## 5.3 実験内容

### 5.3.1 ポンプ・プローブイメージング装置

ポンプ・プローブ法を用いた超高速時間分解シングルショット複屈折イメージング装置のセットアップを図 5.8 に示す。チタンサファイアレーザー光源の波長 800 nm、パルス幅 70 fs の超短パルスレーザーを使用した。その超短パルスレーザーを、 $1/2 \lambda$  波長板 (half-wave plate: HWP1) と薄膜偏光子 (thin-film plate: TFP1) で二つに分割し、それぞれをポンプパルスとプローブパルスとして使用した。ポンプパルスは 20 倍の対物レンズを用いて、加工試料である石英ガラスの内部に集光した (microscopic objective: MO1)。ポンプパルスのパルスエネルギーは、HWP2 と TFP2 によって調整された。ポンプパルスはグラソレーザープリズム (gram laser prism : GLP1) により直線偏光にされ、直線偏光方向  $\phi$  は HWP3 により制御された。プローブパルスによるイメージングには、BBO 結晶 (barium borate crystal) により波長変換された第二次高調波の波長 400 nm のレーザーパルスを用いた。タングステン製のピンホールと二枚の平凸レンズからなる空間フィルタによって、プローブ

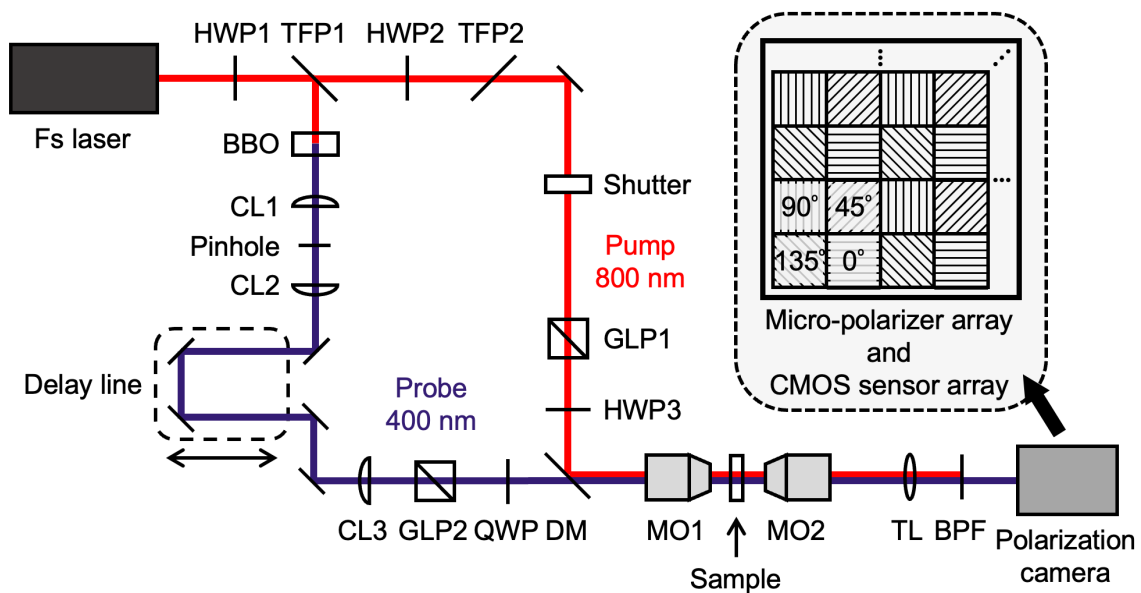


図 5.8 超高速時間分解シングルショット複屈折イメージング装置

HWP :  $1/2 \lambda$  波長板 (half-wave plate)、TFP : 薄膜偏光子 (thin-film plate)、  
GLP : グラソレーザープリズム (gram laser prism)、CL : 平凸レンズ (convex lens)、  
DM : ダイクロイックミラー (dichroic mirror)、MO : 対物レンズ (microscopic objective)、  
BBO : BBO 結晶 (barium borate crystal)、QWP :  $1/4 \lambda$  波長板 (quarter-wave plate)、  
TL : チューブレレンズ (tube lens)、BPF : バンドパスフィルター (bandpass filter)

パルスのプロファイルの高次モードを除去し、ガウシアンプロファイルに変換された。100 倍の対物レンズ MO2 で拡大し、偏光カメラで試料の透過光画像を撮像した。波長 400 nm 以外の波長は、バンドパスフィルター (BPF) によって除去された。ポンプパルスとプローブパルス間の遅延時間は、遅延ステージを用いて調整した。

本実験の測定試料は、三軸ステージ上の試料ホルダーに設置した石英ガラス (23×23×1 mm、両面鏡面) である。ポンプパルスの照射は、パルスエネルギー 100 nJ で行った。MO1 により集光されたスポット径 ( $1/e^2$ ) は約 2  $\mu\text{m}$  であり、Liu plot [34]を用いて試料表面で測定された。測定した直径からフルエンス値は 3 J/cm<sup>2</sup> と見積もられた。対物レンズの焦点深度は、試料表面から約 500  $\mu\text{m}$  であった。それぞれの遅延時間における測定は、試料を移動させ、ポンプパルスの照射位置を変化させて行われた。

### 5.3.2 シングルショット複屈折イメージング

図 5.8 の超高速時間分解シングルショット複屈折イメージング装置のシングルショット複屈折イメージング手法について説明する。本装置のシングルショット複屈折イメージングは、偏光カメラによって行なった。偏光カメラは、CMOS センサーアレイに、0°、45°、90°、135°の偏光方向を持つ四つのマイクロポラライザーが四画素のイメージングセンサーにそれぞれ対応したものである。この CMOS カメラは、12 bit であり、3.45 × 3.45  $\mu\text{m}$  サイズの 2448 × 2048 画素のセンサーで構成されている。偏光カメラを用いた複屈折のシングルショットイメージングは、0°、45°、90°、135°のマイクロポラライザーから得られる光強度を数値計算することで行われた。図 5.8 の超高速時間分解シングルショット複屈折イメージング装置における複屈折測定システムのみを抜粋したものを図 5.9 に示す。プローブ光を GLP2 と 1/4  $\lambda$  波長板 (quarter-wave plate: QWP) により左円偏光し、試料に照射した。試料からの透過光を偏光カメラで測定し、 $I_{0^\circ}$ 、 $I_{45^\circ}$ 、 $I_{90^\circ}$ 、 $I_{135^\circ}$  の四つの光強度イメージを得た。これら四つの強度から複屈折を計算することができる[31]。部分ストークスパラメーターを

$$\begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (I_{0^\circ} + I_{90^\circ} + I_{45^\circ} + I_{135^\circ})/2 \\ I_{0^\circ} - I_{90^\circ} \\ I_{45^\circ} - I_{135^\circ} \end{bmatrix} \quad (5.40)$$

とすると、複屈折の位相差  $\delta$  は

$$\delta = \arcsin\left(\frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}}{S_0}\right) \times \frac{\lambda}{2\pi} \text{ [nm]} \quad (5.41)$$

で、複屈折の遅軸  $\theta$  は

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan\left(-\frac{S_1}{S_2}\right) \times \frac{360}{2\pi} \text{ [deg]} \quad (5.42)$$

で与えられる。測定波長  $\lambda$  は、プローブ光の波長 400 nm とした。測定系内の複屈折バックグラウンドは[32,33]に従って補正した。

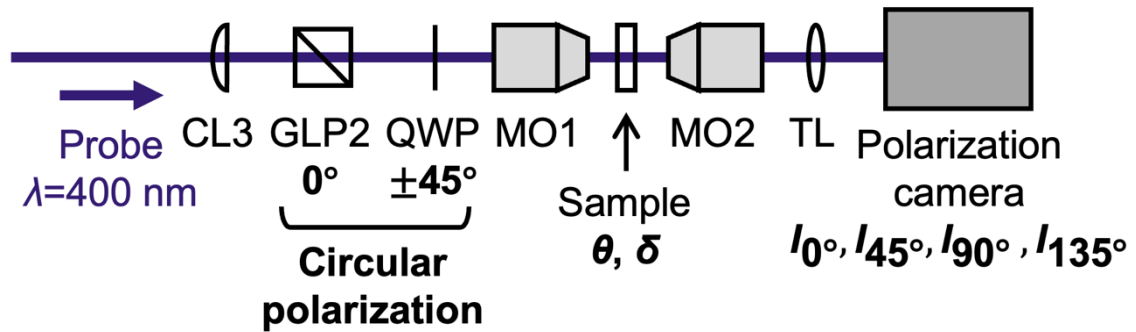


図 5.9 超高速時間分解シングルショット複屈折イメージング装置における複屈折測定システム

上記の通り、本実験では偏光カメラで測定された四つの光強度イメージから複屈折を計算するが、実際の測定ではレーザーパワーの揺らぎやカメラのノイズなどによって光強度の測定値にばらつきが生じる。以下では、その測定値のばらつきが、光強度によって計算される複屈折の値に及ぼす影響を検討する。まず、式(5.41)と式(5.42)によって計算される複屈折の値を図 5.10 に示す。図 5.10 は  $S_1$  と  $S_2$  を  $S_0$  で規格化したもの ( $S_1/S_0$  と  $S_2/S_0$ ) を変数とし、横軸が  $S_1/S_0$ 、縦軸が  $S_2/S_0$ 、色で複屈折の値 (左図が位相差、右図が遅軸) を表している。なお、式(5.41)の測定波長  $\lambda$  は 400 nm とした。

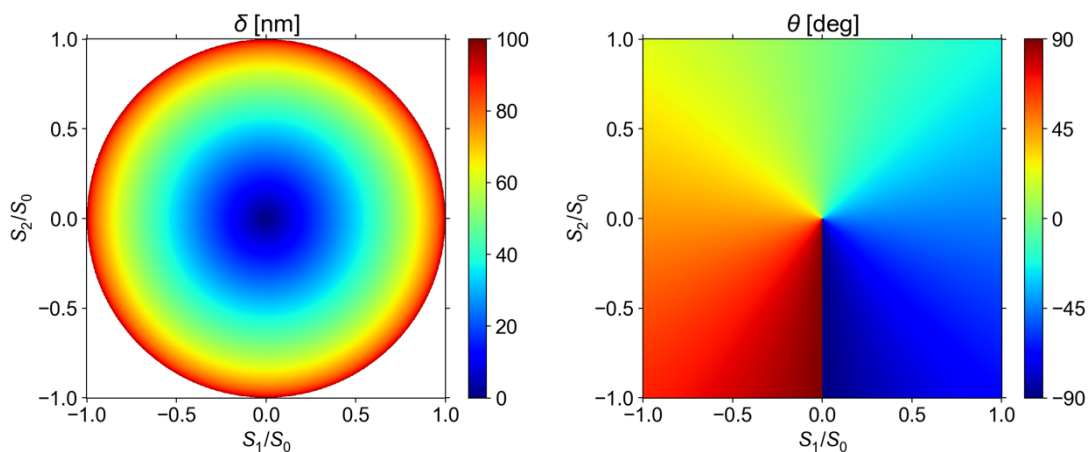


図 5.10 式(5.41)と式(5.42)によって計算された複屈折  
(左図) 位相差、(右図) 遅軸

図 5.10 において、光強度の測定値のばらつきは  $S_1/S_0$  と  $S_2/S_0$  のばらつきを意味し、真値

に対してそのばらつきの分だけ値に幅を持つことになる。基本的にはそのばらつきに対応して複屈折の値もばらつくこととなるが、特殊な影響を及ぼすものが二つある。一つが、遅軸が 90 度もしくは-90 度になる場合である。 $S_1$ と $S_2$ の値は、それぞれ $S_1/S_0 = 0$ 、 $0 < S_2/S_0 \leq 1$ となる。そもそも遅軸 90 度と遅軸-90 度は物理的に同じ意味である。しかし、遅軸の数値は異なるため、例えば、複数回の測定値から遅軸の平均値を出す場合、誤った平均値が算出されてしまうことがある。そういった場合は、遅軸 90 度もしくは遅軸-90 度のどちらかを、もう一方の角度の符号に合わせた変換を行って計算すると良い。

もう一つが、複屈折が存在しない場合である。 $S_1$ と $S_2$ の値は、それぞれ $S_1/S_0 = 0$ 、 $S_2/S_0 = 0$ となる。この場合、遅軸に関しては、光強度の測定値が少しでも揺らいで $S_1/S_0 = 0$ 、 $S_2/S_0 = 0$ ではなくなると、図 5.10 の右図の通り、そのばらつき度合いに依存せず、遅軸の値は-90 度から 90 度の間のどれかの値になる。また、そもそも複屈折が存在しないので遅軸が存在しないことになるが、式(5.42)からは特定の数値（今回の場合 0 度）が計算される。つまり、複屈折が存在しない場合、何らかの遅軸の値が計算されたとしても、計算上の値であったり測定値の揺らぎによる値であったりすることがあり、その遅軸の値の通りの複屈折が存在するわけではない。一方で、位相差に関しては、ばらつき度合いに依存して、計算される位相差の期待値が変化する。図 5.10 の左図の通り、 $S_1/S_0 = 0$ 、 $S_2/S_0 = 0$ の時に位相差が最も低く 0 であり、そこから $S_1$ と $S_2$ の値が少しでも変化すると、どの値に変化したとしても元々の位相差の値から増加する。そして、その変化分が大きければ大きいほど、元々の位相差の値からの変化分も増加する。つまり、複屈折が存在しない場合に、光強度の測定値にばらつきがあると、そのばらつき度合いが増した時に、計算される位相差の期待値は増加する。

複屈折が存在しない場合に、光強度の測定値のばらつきが複屈折の値に及ぼす影響を、乱数を用いてシミュレーションすることで確認した。このシミュレーションでは、光強度の測定値のばらつきを特定の標準偏差の乱数で生成し、光強度とその標準偏差による信号雑音比 (signal-noise ratio: SNR)とその SNR の際に測定される位相差と遅軸の値の依存性をシミュレーションする。光強度 $I$ のばらつきを $\delta I$ とし、ばらつきのある四つの光強度の測定値 $I'$ をそれぞれ、

$$\begin{aligned} I'_{0^\circ} &= I_{0^\circ} \pm \delta I_{0^\circ} \\ I'_{45^\circ} &= I_{45^\circ} \pm \delta I_{45^\circ} \\ I'_{90^\circ} &= I_{90^\circ} \pm \delta I_{90^\circ} \\ I'_{135^\circ} &= I_{135^\circ} \pm \delta I_{135^\circ} \end{aligned} \tag{5.43}$$

と定義した。図 5.9 のセットアップで複屈折が存在しない場合、四つの光強度の理想的な関係性は、

$$I_{0^\circ} = I_{45^\circ} = I_{90^\circ} = I_{135^\circ} \tag{5.44}$$

となるため、そのように設定した。 $\delta I$ の値は、それぞれ平均 0、標準偏差 $\sigma_I$ とする正規分布

の乱数を用いた。この標準偏差 $\sigma_I$ を変化させることで、ばらつき度合いを変化させた。それぞれの標準偏差 $\sigma_I$ で生成した乱数の数は $10^4$ 個であり、その乱数の分の光強度を用いて、式(5.40)、式(5.41)、式(5.42)から、複屈折の位相差と遅軸を計算した。そこから位相差と遅軸の平均値と標準偏差を求めた。SNR は、光強度 $I$ と標準偏差 $\sigma_I$ によって、以下のように定義した。

$$\text{SNR} = 10 \log_{10} \frac{I}{\sigma_I} \text{ [dB]} \quad (5.45)$$

図 5.11 に SNR とその SNR で計算された位相差と遅軸の関係性を示す。図 5.11 では、横軸が SNR、縦軸がそれぞれ位相差と遅軸であり、プロット点が  $10^4$  個の乱数から計算された位相差および遅軸の平均値で、エラーバーがそれらの標準偏差である。図 5.11 の左図において、SNR が小さい（ばらつきが大きい）と位相差の平均値が高く、SNR が大きい（ばらつきが小さい）と位相差の平均値が低くなった。これは、前述の通り、光強度の測定値にばらつきがあると、そのばらつき度合いが増した時に、計算される位相差の期待値は増加することを表している。また、標準偏差も SNR に依存しており、SNR が大きいほど標準偏差が小さくなった。図 5.11 の右図において、遅軸の平均値および標準偏差は、SNR に依存しなかった。平均値は常に 0 度であり、特定の数値が計算された。標準偏差は常に大きく、約 52 度であった。この約 52 度という値は、最小値-90、最大値 90 の一様分布の標準偏差に対応しており、これは、光強度のばらつきにより、遅軸の値が-90 度から 90 度の間のどれかの値になったことを表している。

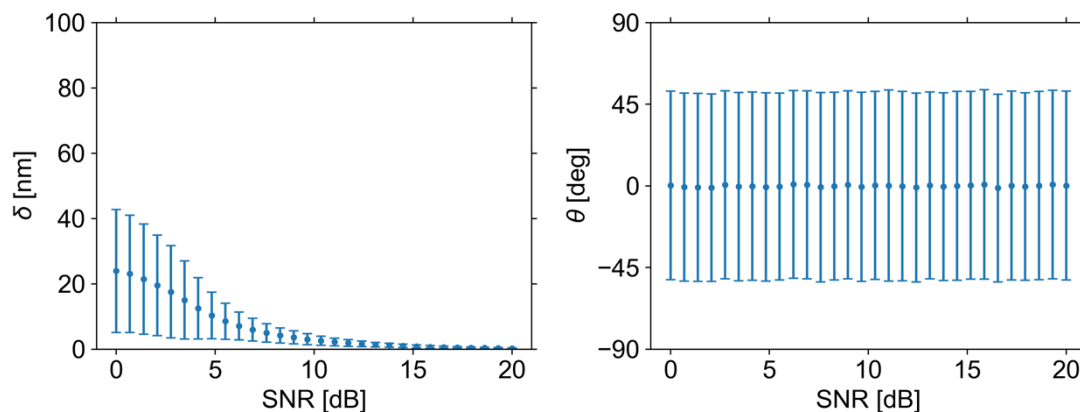


図 5.11 乱数シミュレーションによる SNR と位相差および遅軸の関係性  
(左図) 位相差、(右図) 遅軸

### 5.3.3 遅延時間ゼロ秒の決定

ポンプパルスとプローブパルスの遅延時間ゼロ秒 ( $\tau = 0$  ps) は、損傷しないほどの低エ

エネルギーポンパルスで発生する光カー効果の複屈折を測定し、その複屈折の位相差が最も大きい遅延時間、つまりポンパルスとプローブパルスの最大強度が重なる遅延時間によって定義した。その測定に用いられたポンパルスのパルスエネルギーは、50 nJ 以下であった。図 5.12 に、遅延時間ゼロ秒の決定に使用した光カー効果の測定結果を示す。横軸が遅延時間、縦軸が位相差、青色のプロットが光カー効果による位相差の測定値、橙色のプロットがその測定値をガウシアンフィッティングしたものである。ガウシアンフィッティングにより求められたピークの遅延時間を遅延時間  $\tau=0$  ps とした。また、ガウシアンフィッティングにより求められた光カー効果の FWHM は、約 850 fs であった。その値は、5.3.1 で示した本装置のレーザー光源のパルス幅 (70 fs) よりも、大幅に長かった。この原因については次節 5.3.4 において検証する。なお、光カー効果が生じていない遅延時間で存在する約 1 nm の位相差は、前節 5.3.2 で述べた光強度の測定値のばらつきに由来するものであると考察される。

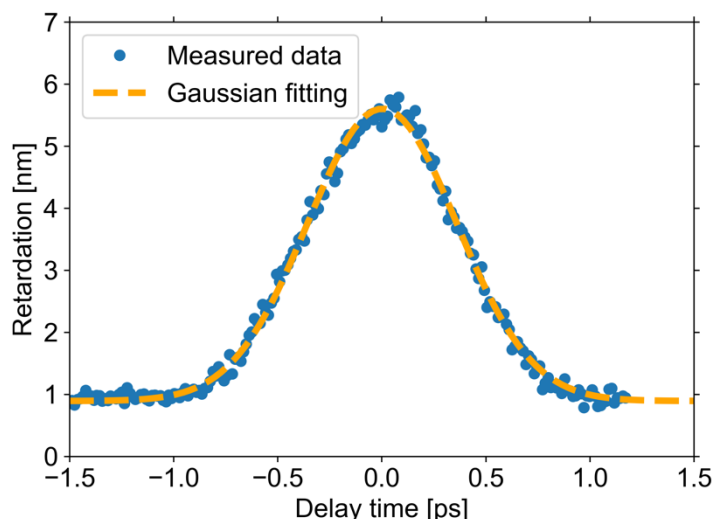


図 5.12 光カー効果による遅延時間ゼロ秒の決定

### 5.3.4 ポンプパルスとプローブパルスの評価

本節では、図 5.8 の超高速時間分解シングルショット複屈折イメージング装置のセットアップにおけるポンパルスとプローブパルスの評価した結果について説明する。まず、ポンパルスの評価を行った。石英ガラス試料に照射される際のポンパルス进行评估するのは測定システム上困難であるため、今回は図 5.8 の MO1 に入射させる前のポンパルスをミラーで取り出して評価した。そのポンパルスを SHG FROG の測定システムに入射させた。図 5.13 に、MO1 に入射させる前のポンパルスを SHG FROG によって測定した結果を示す。SHG FROG の詳細については、2.1.3 を参照されたい。この結果の FROG エラー

は、0.002 だった。再構成結果において、時間波形におけるパルス幅は約 80 fs、スペクトルのスペクトル幅は約 16 nm だった。時間波形およびスペクトルの位相から、若干チャープしていることが確認された。群遅延分散の絶対値は約  $1100 \text{ fs}^2$  であった。スペクトル幅を 16 nm とした時のフーリエ限界パルス幅（ガウシアン）は約 60 fs であり、測定されたパルス幅がフーリエ限界パルス幅よりも若干長かった。

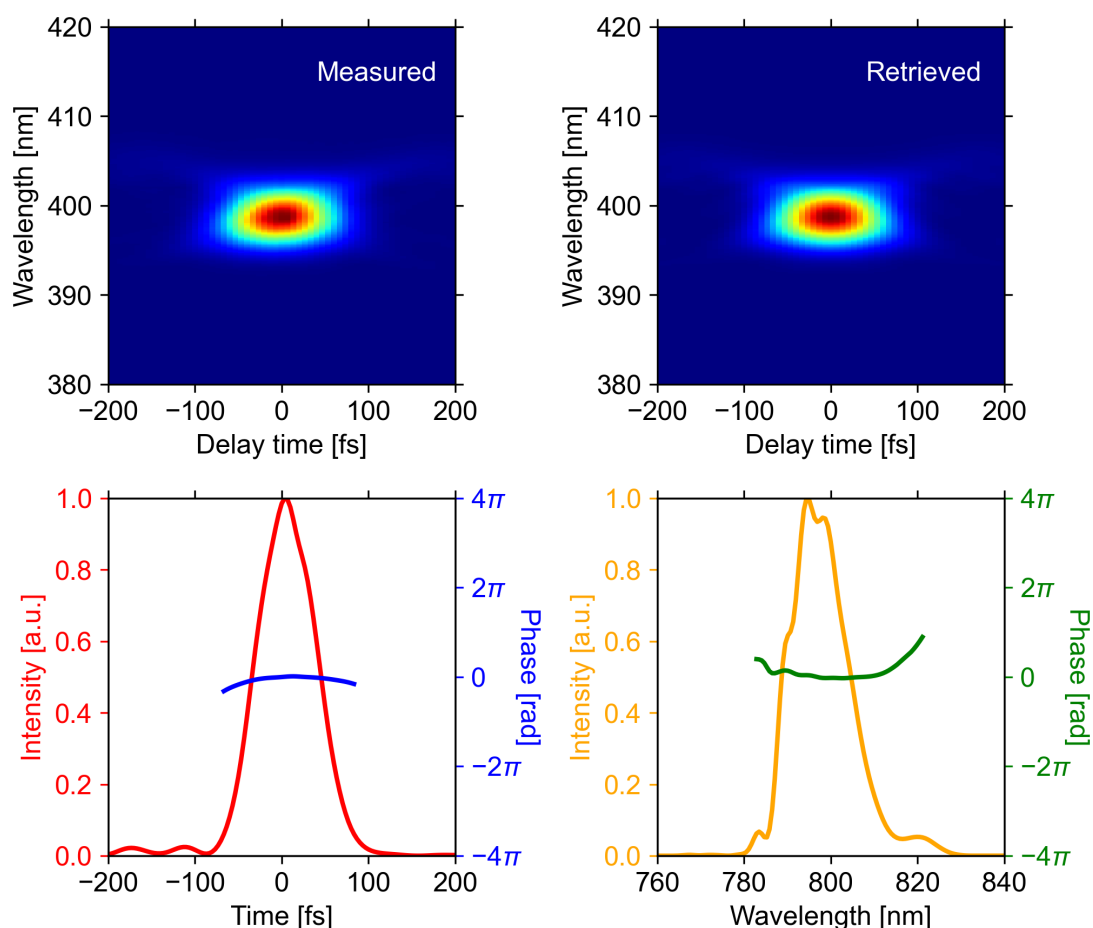


図 5.13 SHG FROG によるポンプパルス（MO1 前）の測定結果  
 (左上図) 実測された SHG FROG トレース、  
 (右上図)、再構築された SHG FROG トレース、  
 (左下図) 時間波形と位相、(右下図) スペクトルと位相

次に、プローブパルスの評価を行った。ポンプパルスと同様に、石英ガラス試料に照射される際のプローブパルスの評価は困難であり、それに加えて、図 5.8 の空間フィルターによってパルスエネルギーが制限される。そのため、今回は図 5.8 の空間フィルターに入射させる前のプローブパルスを薄膜偏光子で取り出して評価した。そのプローブパルスを SD FROG の測定システムに入射させた。図 5.14 に、空間フィルターに入射させる前のプロ

ープパルスを SD FROG によって測定した結果を示す。SD FROG の詳細については、2.1.3 を参照されたい。この結果の FROG エラーは、0.003 だった。再構成結果において、時間波形におけるパルス幅は約 50 fs、スペクトルにおけるスペクトル幅は約 5 nm だった。時間波形およびスペクトルの位相から、ほとんどチャープしていないことが確認された。スペクトル幅を 5 nm とした時のフーリエ限界パルス幅（ガウシアン）は約 50 fs であり、測定されたパルス幅はフーリエ限界パルス幅に近い値であったのは、ほとんどチャープしていないことを意味する。

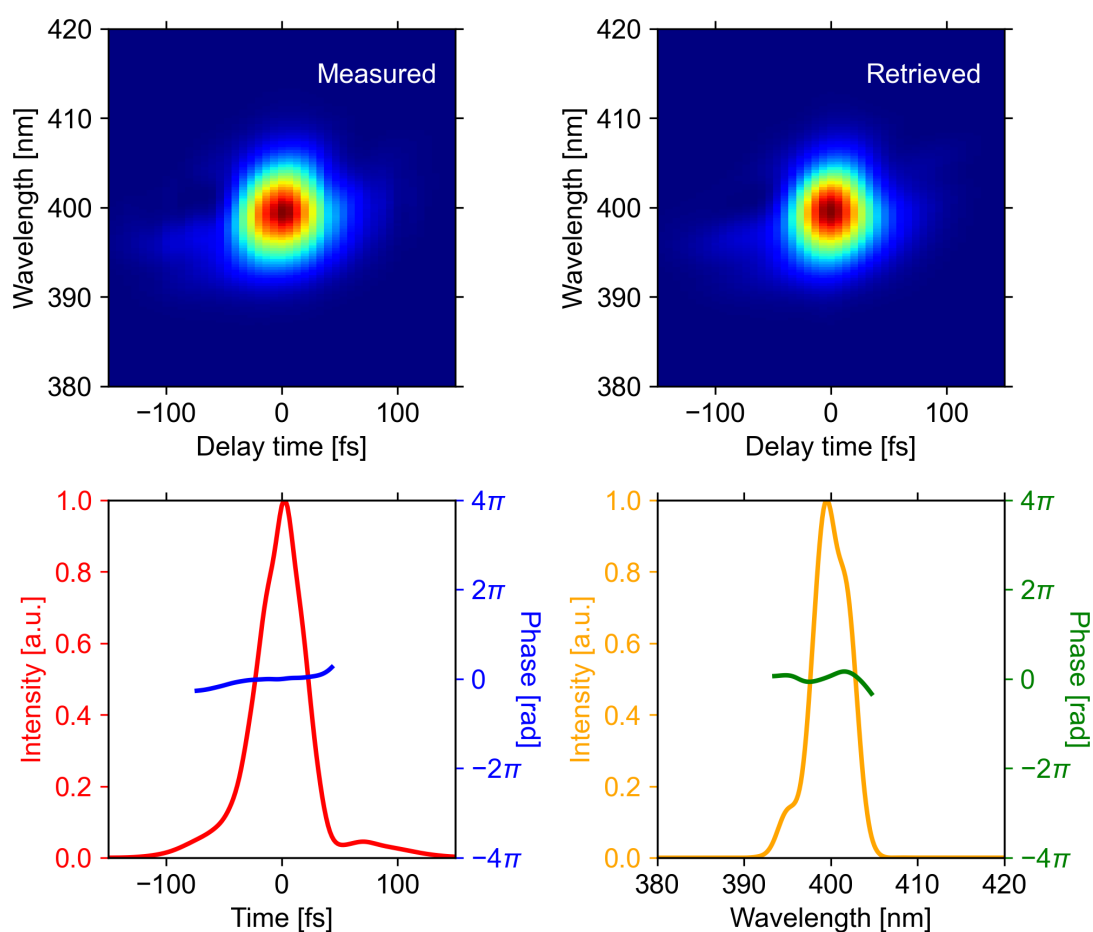


図 5.14 SD FROG によるプローブパルス（空間フィルターの前）の測定結果  
 （左上図）実測された SD FROG トレース、  
 （右上図）、再構築された SD FROG トレース、  
 （左下図）時間波形と位相、（右下図）スペクトルと位相

図 5.14 から空間フィルターに入射させる前のプローブパルスを評価したが、出来る限り石英ガラス試料に照射される際の条件に近いプローブパルス进行评估するため、図 5.13 のポンパルスを使用して、対物レンズに入射させる前のプローブパルスの PG XFROG トレー



を実測した。PG FROG および XFROG の詳細については、2.1.3 を参照されたい。PG XFROG の実測に際して、その測定システムは、図 5.8 のポンプ・プローブ装置を一部変更したものを利用した。その測定システムを図 5.15 に示す。まず、プローブパルスを直線偏光にするため、プローブパルスの光路の  $1/4 \lambda$  波長板 (QWP) が取り外され、代わり  $1/2 \lambda$  波長板 (HWP4) が設置された。それにより、ポンプパルスとプローブパルスの直線偏光方位の差を  $\pm 45$  度にした。そして、対物レンズ (MO1) と対物レンズ (MO2) が取り外され、新たに  $1/2 \lambda$  波長板 (HWP3) の位置に平凸レンズ (CL4) が設置された。それによって、石英ガラス試料にポンプパルスを集光し、そのポンプパルスをゲート光として利用した。プローブパルスは、平凸レンズ (CL3) とは異なる焦点距離の平凸レンズ (CL5) で石英ガラス試料に集光された。石英ガラス試料の後に、波長 400 nm 用のグランレーザプリズム (GLP2) を新たに設置し、クロスニコルになるようにした。その後、ダイクロイックミラー (DM) を新たに設置し、波長 800 nm のポンプパルス (ゲート光) と波長 400 nm のプローブパルスを分離し、プローブパルスのみを分光器に入射させた。なお、SHG FROG で測定したパルスは時間軸の向きを一意的に決まらないことを踏まえて、実測された PG XFROG トレースからその再構築を行わなかった。

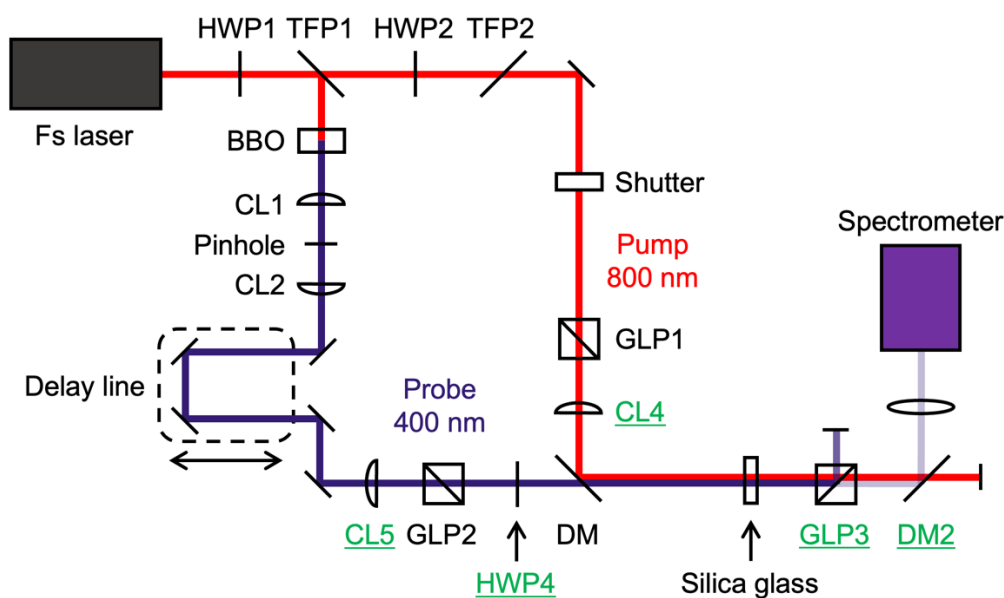


図 5.15 ポンプ・プローブ装置を利用した PG XFROG 測定システム

図 5.16 に、ゲート光にポンプパルスを使用した際に、実測されたプローブパルスの PG XFROG トレースを示す。この PG XFROG で測定された相互相関波形において、それぞれガウシアンフィッティングした際、時間幅 (FWHM) は約 280 fs であり、スペクトル幅 (FWHM) は約 8 nm であった。図 5.14 の SD FPRG の測定結果と比較して、パルス幅が約 50 fs から約 280 fs に延長し、アップチャープしている様子が確認された。また、スペクトル幅が約 5 nm から約 8 nm に多少広くなり、図 5.16 でスペクトル分布が分離しそうな様子

が確認された。これらの結果から、これまでに透過した光学素子（平凸レンズ、グラソ  
 ーレーザープリズムなど）によって、材料分散に起因するアップチャープや自己位相変調が生  
 じていることが示唆された。

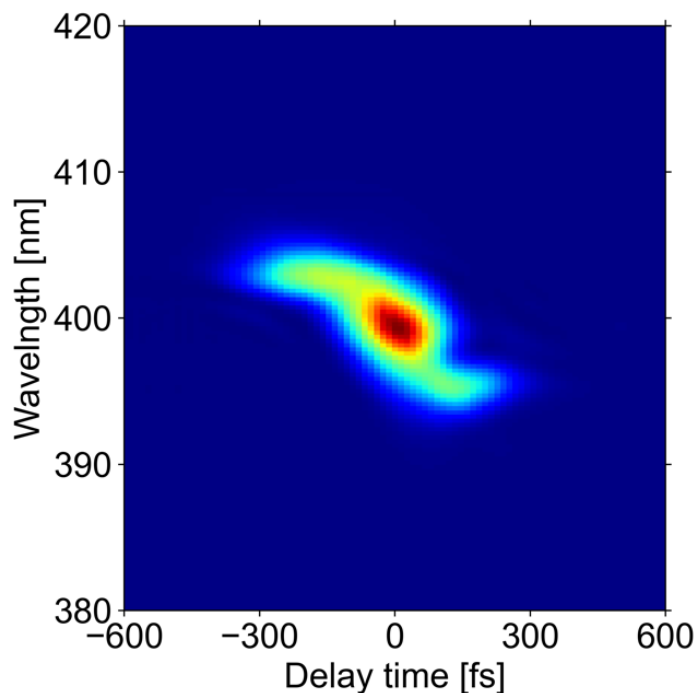


図 5.16 実測されたプローブパルスの PG XFROG トレース  
 (ゲート光にポンプパルスを使用)

これまで対物レンズに入射させる前のポンプパルスおよびプローブパルスについて評価  
 してきたが、実際には対物レンズを透過した際の影響を考慮する必要がある。一般的な対  
 物レンズは複数のレンズの組み合わせによって構成されており、それらのレンズが石英ガ  
 ラスなどの透明材料であれば、対物レンズを透過したときに材料分散や自己位相変調が生  
 じる。ここでは、材料分散がパルス幅に及ぼす影響について検討する。群遅延分散 $\phi^{(2)}$ が  
 存在する材料を、パルス幅 $\tau_{in}$ のレーザーパルスが通過した際、その後のパルス幅 $\tau_{out}$ は、  
 以下の式によって表される。

$$\tau_{out} = \tau_{in} \sqrt{1 + \left(4 \ln 2 \frac{\phi^{(2)}}{\tau_{in}^2}\right)^2} \quad (5.46)$$

式(5.46)を用いて計算された、群遅延分散 $\phi^{(2)}$ とパルス幅 $\tau_{out}$ の関係を図 5.17 に示す。図  
 5.17 では、横軸が群遅延分散 $\phi^{(2)}$ 、縦軸がパルス幅 $\tau_{out}$ で示している。赤色のプロットは通  
 過前のパルス幅 $\tau_{in}$ が 70 fs、紫色のプロットは通過前のパルス幅 $\tau_{in}$ が 50 fs を示しており、  
 それぞれ前述のポンプパルスとプローブパルスに対応している。石英ガラスの群速度分散

(Group Velocity Dispersion: GVD) は、それぞれ波長 800 nm だと 36.163 fs<sup>2</sup>/mm、波長 400 nm だと 97.566 fs<sup>2</sup>/mm である[186]。仮に対物レンズ内部が全て石英ガラスで構成されており、対物レンズの長さが 80 mm だとすると、波長 800 nm の場合は 2893.04 fs<sup>2</sup>、波長 400 nm の場合は 7805.28 fs<sup>2</sup> の群遅延分散がそれぞれ生じる。対物レンズ前のポンプパルスがパルス幅 70 fs だとした時、そのポンプパルスが前述の対物レンズを通過するとパルス幅は約 130 fs に延長される。また、対物レンズ前のプローブパルスが材料分散のみでパルス幅 50 fs からパルス幅 200 fs に延長したものだとした時、そのプローブパルスが前述の対物レンズを通過するとパルス幅は約 630 fs に延長される。プローブパルスがポンプパルスよりも材料分散の影響を受けやすいのは、パルス幅が比較的短く、群遅延分散が大きいからである。このように対物レンズの存在によってポンプパルスとプローブパルスのパルス幅が延長することがわかる。

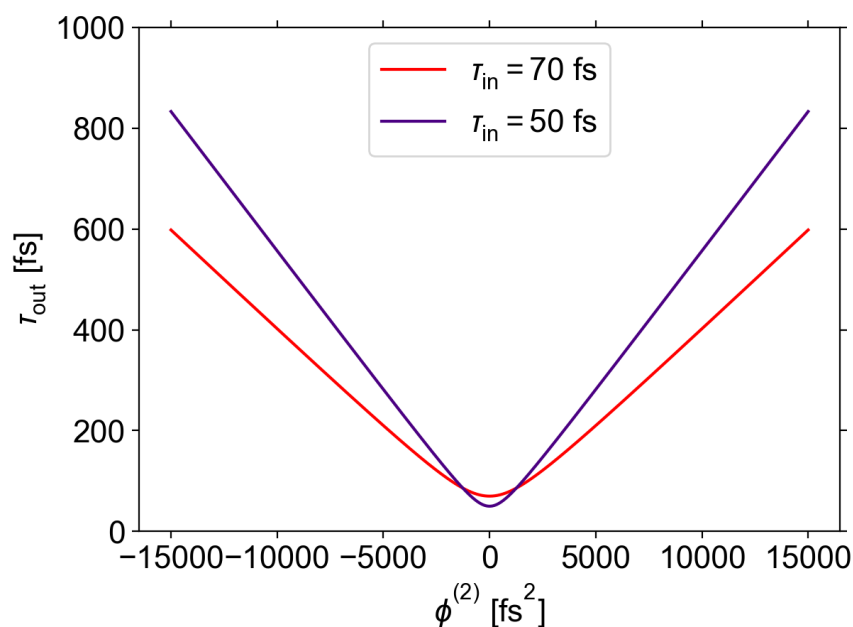


図 5.17 群遅延分散とパルス幅の関係

前述の結果から、ポンプ・プローブ装置における光学素子（対物レンズなど）における材料分散や自己位相変調により、ポンプパルスとプローブパルスのパルス幅やスペクトルが変化することがわかった。5.3.3 の図 5.12 で確認された光カー効果の FWHM が約 850 fs と長かった原因は、それまでに通過した光学素子（対物レンズなど）による材料分散であることが示唆される。石英ガラス試料に照射される際のポンプパルスおよびプローブパルスを調整するには（例えば、プローブパルスのパルス幅を最短にする）、それぞれのパルスの分散をそれぞれの光路中で補償する必要がある。なお、本研究では、実験装置の都合でそのような分散補償はせずに、そのまま実験を行なった。

## 5.4 実験結果と考察

### 5.4.1 1パルス照射時のシングルショット複屈折イメージング

図 5.18 に、シングルショット複屈折イメージングにより遅延時間 0 ps で測定した、石英ガラス試料の光カー効果を示す。石英ガラス試料には、ポンプパルスを 1 パルス照射しており、ポンプ光の直線偏光方向  $\phi$  は 135 度であった。図 5.18(a) は四つの直線偏光方位における光強度のシングルショット画像であり、図 5.18 (b) は図 5.18(a) の四つの画像を用いて式 (5.41) および式 (5.42) により算出した複屈折イメージである。光カー効果で発生する複屈折

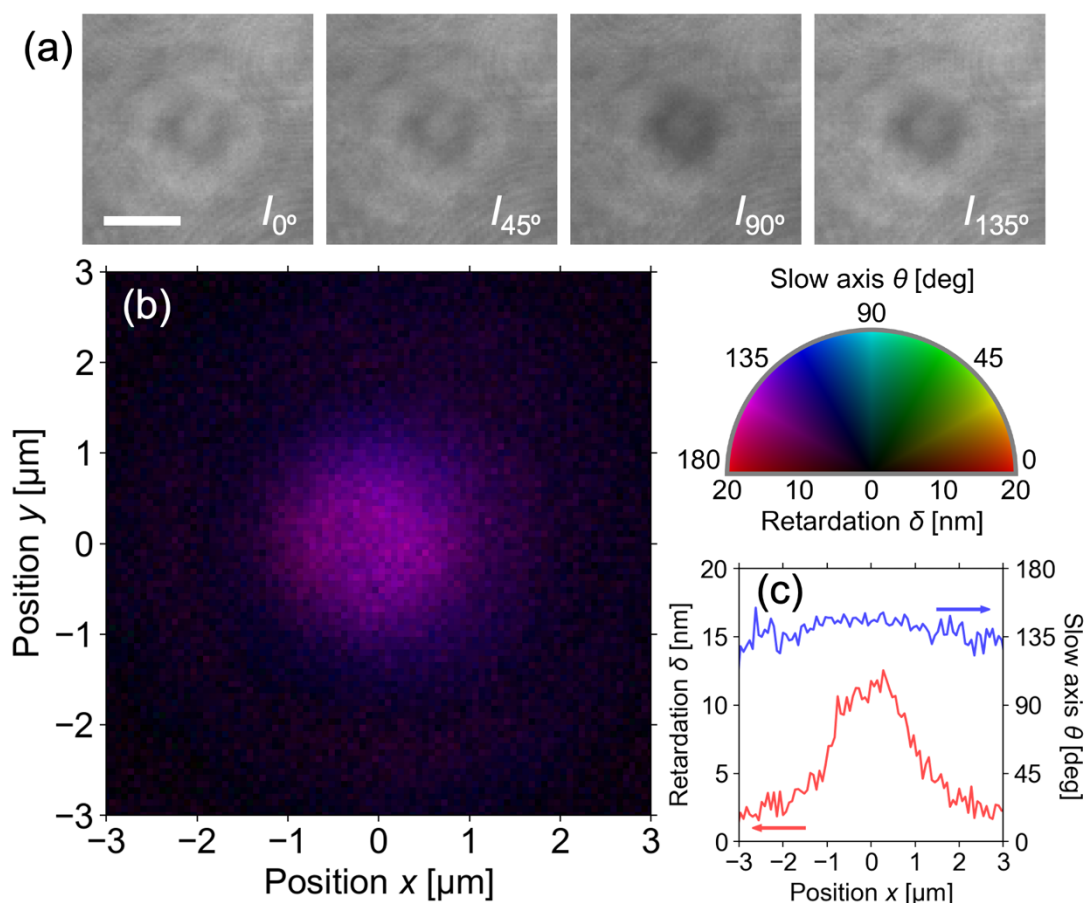


図 5.18 超高速時間分解シングルショット複屈折イメージングで観察した光カー効果  
(a) 遅延時間  $\tau$  が 0 ps のときに偏光カメラで得られた四つの偏光方向の透過像、  
(b) 四つのイメージから計算した光カー効果による複屈折、  
(c)  $y = 0 \mu\text{m}$  で  $x$  軸に沿った(b)の複屈折プロファイル。  
(a)のスケールバーは  $2 \mu\text{m}$  を示す。

の遅軸  $\theta$  は約 135 度であり、直線偏光方向  $\phi$  である 135 度に相当することがわかった。これは、光カー効果による屈折率変化により、直線偏光方向と複屈折の遅軸が水平となる複屈折が発生したことを意味する。図 5.18 (c)は、図 5.18 (b)の複屈折プロファイルを  $y=0 \mu\text{m}$  で  $x$  軸に沿うようにしたものである。位相差の分布の直径 ( $1/e^2$ ) は  $2 \mu\text{m}$  であり、照射レーザーのスポット径 (約  $2 \mu\text{m}$ ) に相当する。

#### 5.4.2 光カー効果および異方性ナノ構造の偏光依存性

図 5.19(a)に、ポンプ光の直線偏光方向毎に、図 5.18 で測定した光カー効果を示した。図 5.19、図 5.20 において、直線偏光方向  $\phi$  に応じて遅軸  $\theta$  が変化し、遅軸  $\delta$  は一定であることが確認された。図 5.19 (b)は、ポンプ光の直線偏光方向ごとに、100 パルス照射後の最終状態の静的測定結果を示したものである。この加工最終状態でも複屈折が観測された。この複屈折は、遅軸  $\theta$  がポンプ光の直線偏光方向  $\phi$  に対して垂直に変化していることから、異方性ナノ構造の構造屈折に由来するものと考えられる。異方性ナノ構造周辺の複屈折プロファイルは、異方性ナノ構造によって散乱されたプローブ光の偏光状態が変化したことにより生じたものと考えられる。

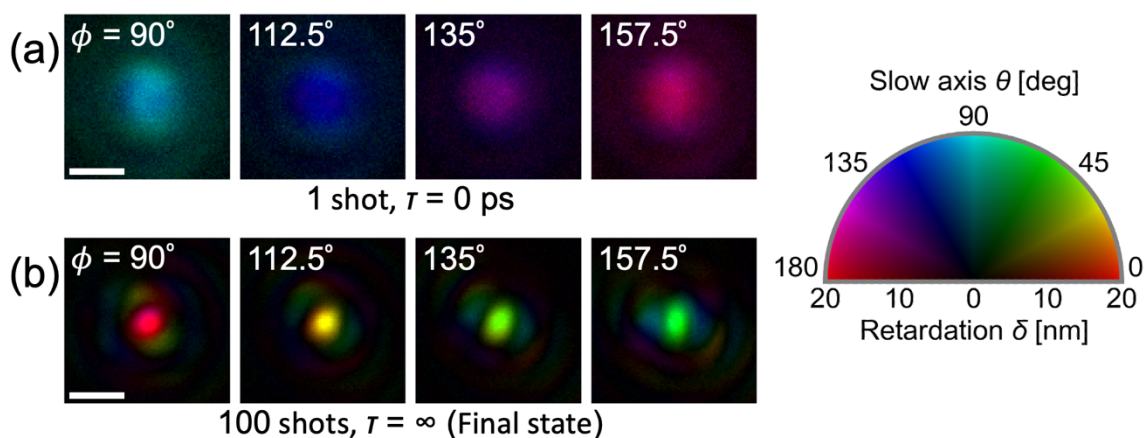


図 5.19 ポンプ光の直線偏光方向度に応じた複屈折イメージ  
(a) 光カー効果と(b) 異方性ナノ構造。スケールバーは  $2 \mu\text{m}$  を示す。

図 5.20 は、図 5.19 (a, b)の複屈折イメージの中心値を、ポンプ光の直線偏光方向  $0$  度から  $157.5$  度の範囲でそれぞれプロットしたものである。図 5.20 (a)は位相差  $\delta$ 、図 5.20 (b)は遅軸  $\theta$  を示している。図 5.20(a)において、光カー効果および異方性ナノ構造の位相差  $\delta$  はそれぞれ  $12 \text{ nm}$  および  $22 \text{ nm}$  であり、その位相差はポンプ光の直線偏光方向を変化させてもほぼ一定であった。そして、直線偏光方向  $\phi$  と遅軸  $\theta$  は、光カー効果では平行、異方性ナノ構造では垂直であった。これらの関係は、先行研究[135,165,166,168–171]で得られたもの

と一致し、測定結果の妥当性を支持するものである。

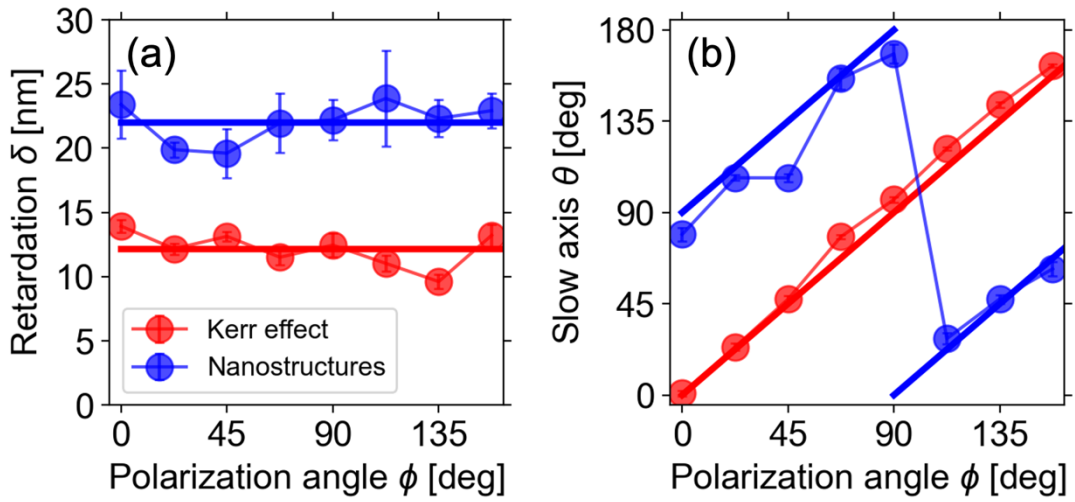


図 5.20 図 5.19 の複屈折イメージの中心値のポンプ光の直線偏光方向  $\phi$  に対する依存性  
(a) 位相差  $\delta$ 、(b) 遅軸  $\theta$ 。

### 5.4.3 100 パルス照射時のシングルショットイメージング

図 5.21 は、100 パルス目のポンプパルス  $\tau = 0$  ps で照射した際の時間分解複屈折イメージの結果である。石英ガラスの試料には、この測定以前に 99 ショットのポンプパルスが照射されており、そのポンプパルスの直線偏光方向  $\phi$  は 135 度であった。図 5.18 (b) でも観察されたように、遅軸  $\theta$  が 135 度の領域が光カー効果に相当する。イメージの中央の遅軸  $\theta$  が 45 度の領域は、図 5.19 (b) の直線偏光方向  $\phi$  が 135 度の時に観察された異方性ナノ構造である。



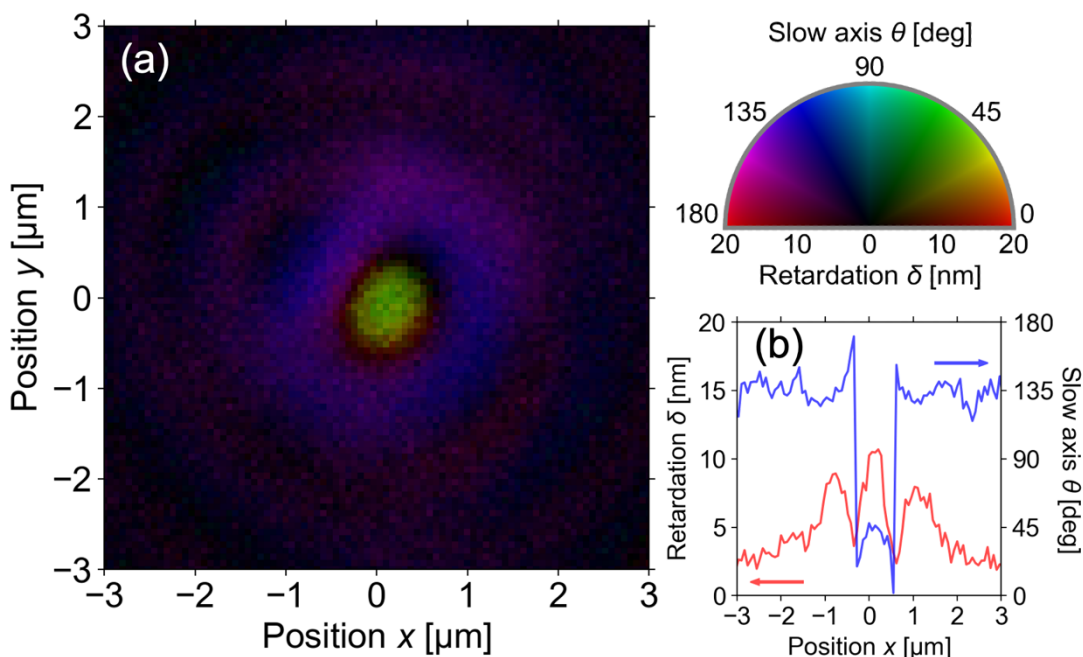


図 5.21 超高速時間分解シングルショット複屈折イメージングで観察した光カー効果と異方性ナノ構造

- (a) 100 パルス目のポンプパルス照射時の遅延時間  $\tau$  が 0 ps の時間分解複屈折イメージ、  
 (b) (a) の複屈折プロファイルを  $y = 0 \mu\text{m}$  で  $x$  軸に沿わせたとときの複屈折イメージ。

#### 5.4.4 1 パルス目と 100 パルス目の照射時の複屈折の時間変化

図 5.22 に、1 パルス目 (図 5.18) と 100 パルス目 (図 5.21) の複屈折イメージの中心値を遅延時間毎にプロットしたものを示す。位相差の時間変化は、1 パルス目のポンプパルスの時間的なパルス形状を反映している。位相差の時間幅は、ポンプパルスのパルス持続時間 ( $\sim 70$  fs) よりも長くなっている。これは、材料分散によるアップチャープ (GLP2、MO1 など) で、プローブパルスのパルス幅が伸びたことが主な原因である。遅軸  $\theta$  は約 135 度で、この遅軸が発生する時間範囲が光カー効果に相当する。100 回目のポンプパルスの場合、遅延時間  $\tau$  が -2 ps でポンプパルスを照射する前に複屈折が確認された。この複屈折は、遅軸  $\theta$  が 45 度であり、レーザーの直線偏光方向 135 度に対して垂直であるため、異方性ナノ構造に由来するものであった。図 5.22 (a) より、この複屈折の位相差が減少していることが確認できた。遅延時間  $\tau$  が -2 ps のときの位相差  $\delta$  (約 22 nm) は、約 -1 ps で減少し始め、0 ps 付近で最小値 (約 9 nm) となった。この減少は、光カー効果による複屈折に起因していると考えられる。光カー効果の複屈折の遅軸は、異方性ナノ構造体の複屈折と

直交しており、元の複屈折と直交すると位相差が減少する傾向にある。1 パルス目の光カー効果の位相差  $\delta$  は、遅延時間  $\tau$  が 0 ps のとき、約 13 nm であった。この値は、100 パルス目に観測された異方性ナノ構造の位相差の減少に対応する。

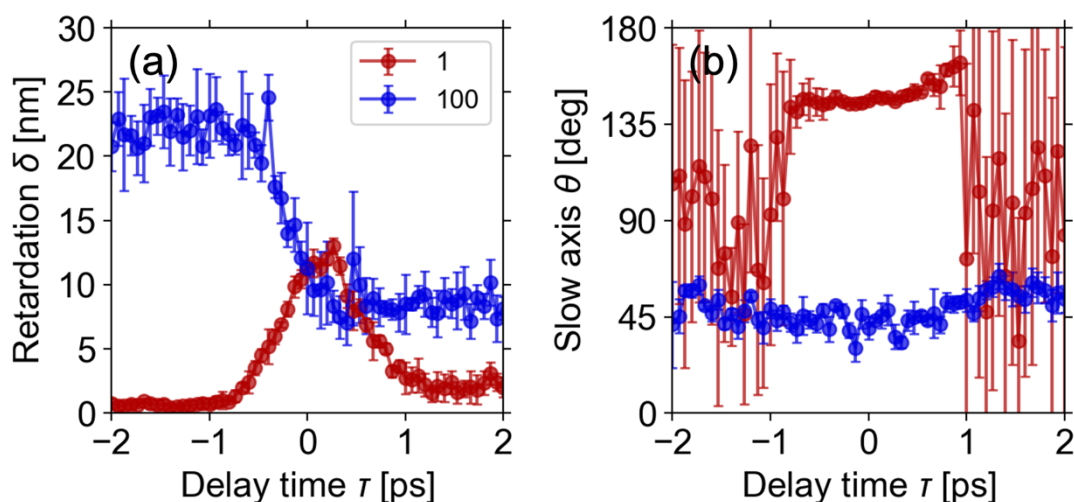


図 5.22 1 パルス目および 100 パルス目のポンプパルス照射時の複屈折イメージの中心値の時間変化  
(a)位相差  $\delta$ 、(b)遅軸  $\theta$ 。

100 パルス目の位相差  $\delta$  は、遅延時間  $\tau$  が 0 ps から 2 ps まで減少したまま (約 9 nm) であった。この加工終状態での位相差  $\delta$  は異方性ナノ構造の位相差 (図 5.20(a)の約 22 nm) に戻っている。遅延時間が 0 ps から 2 ps の間では、光カー効果以外の光学異方性が発生し、それはピコ秒の時間領域であった。したがって位相差の変化は、ピコ秒時間領域で誘電体に誘起される電子格子相互作用 (自己捕獲励起子[75,154,163]など) に対応すると考えられる。考察された現象を実験的に確認するためには、遅延時間をより長くした測定が必要になる。さらに、加工パラメーター (レーザーパルス数、パルスエネルギーなど) のこれらの過渡状態への依存性を評価することで、異方性ナノ構造の形成機構の解明に貢献することが期待される。

## 5.5 おわりに

本研究において、偏光カメラを用いた、超高速時間分解シングルショット複屈折イメージングを用いて、光カー効果およびレーザー誘起異方性ナノ構造の複屈折の時空間変化を測定した。光カー効果と異方性ナノ構造の複屈折は、ポンプ光の直線偏光方向の変化に応答してその遅軸が変化することがわかった。また、異方性ナノ構造が形成された領域にお



いて、レーザー誘起の過渡現象をイメージングした。その結果、異方性ナノ構造の位相差が光カー効果によって過渡的に減少し、光カー効果以外の光学異方性がピコ秒時間領域で過渡的に発生することを確認した 超高速時間分解シングルショット複屈折イメージング は、超高速時間領域での過渡状態の測定に利用できる。レーザー誘起周期性表面構造の形成機構である表面プラズモンポラリトンの観測や、レーザーアブレーションで発生する圧力波などのピコ秒・ナノ秒時間領域での過渡現象の評価など、超高速時間領域での過渡現象の計測への利用が期待される。

## 第6章 結論

本博士論文は、石英ガラスの超短パルスレーザー加工のメカニズム解明に向け、加工現象の超高速時間分解測定を行った。以下に本博士論文の内容をまとめる。

第1章で、本博士論文の研究背景、研究目的を述べた。研究背景として、超短パルスレーザー加工の優位性と透明誘電体材料への有用性を示すと共に、超短パルスレーザー加工ではその加工パラメーターが多く、最適な加工条件を推定することが困難であるため、それを解決するために超短パルスレーザー加工現象のメカニズム解明が求められていることを説明した。そこで、超短パルスレーザー加工特有の現象である超高速時間領域で生じる非熱的現象に注目し、本研究において、透明誘電体材料である石英ガラスの超短パルスレーザー加工のメカニズムの解明、特に超短パルスレーザー加工特有の現象である非熱的現象が生じる超高速時間領域のダイナミクス解明が研究目的であることを述べた。

第2章で、透明誘電体材料の超短パルスレーザー加工現象を議論する上で必要となる、超短パルスレーザーと誘電体の相互作用に関する基礎事項をまとめた。まず、超短パルスレーザーの基本的事項について解説し、その超短パルスレーザーによって生じる非線形光学現象、超短パルスレーザーの性質である超高強度性や超広帯域性によって生じるレーザーパルス伝播の影響をまとめた。そして、誘電体材料の超短パルスレーザー加工における不可逆的な破壊現象として電子励起や電子格子相互作用を説明し、加えて、表面加工と内部加工や加工終状態で生じる影響についてもまとめた。

第3章で、表面加工現象の過渡反射イメージングの結果について述べた。高効率化や高精細化が期待されている可視フェムト秒レーザー（波長 400 nm）で確認された二つの表面加工現象（ジェントルアブレーションとストロングアブレーション）のダイナミクスの解明に向け、反射型ポンプ・プローブイメージング装置を開発し、その測定を行った。事前に、ジェントルアブレーションとストロングアブレーションが生じる加工条件（それぞれ、ジェントルアブレーション：パルス幅 400 fs、フルエンス 6.88 J/cm<sup>2</sup>、ストロングアブレーション：パルス幅 400 fs、8.23 J/cm<sup>2</sup>）を特定し、それぞれの二つの加工条件下における過渡反射イメージを取得した。ジェントルアブレーションとストロングアブレーションどちらも数ピコ秒付近で自由電子生成による反射率の増加を確認したが、ストロングアブレーションでのみ十数ピコ秒以降で溶融による反射率の減少を確認した。過渡反射イメージにおける三つの局所位置の反射率の時間変化を比較したところ、ストロングアブレーションが生じている領域のみで反射率の減少を確認した。そのことから、ストロングアブレーションが溶融を伴うアブレーション現象であることが示唆された。ジェントルアブレーションでは、溶融に由来する吸収領域が生じず、高反射領域と石英ガラス母材の二層に分離したことが示唆された。これらの結果は、可視フェムト秒レーザーの表面加工現象および二つのアブレーションのメカニズム解明に寄与するものである。

第4章で、内部加工現象の過渡透過イメージングの研究結果について述べた。石英ガラスなど透明誘電体材料の超短パルスレーザー加工は表面加工だけではなく内部加工も可能であり、それらの加工技術の実用化に向けて、加工メカニズムを理解するためには、表面加工現象だけではなく内部加工現象についても議論する必要がある。そこで、内部加工現象の超高速時間分解測定を行うために、ポンプ光とプローブ光の同軸入射させるような透過型ポンプ・プローブイメージング装置を開発し、その測定を行った。赤外フェムト秒レーザーで内部加工を行った際の過渡透過イメージにおいて、そのポンプ光照射領域周辺に干渉縞を観測した。その干渉縞が微粒子計測ホログラフィーで使用される干渉縞と同様のものであることが判明し、これはこの干渉縞をポンプ光による加工状態のホログラムのように扱えることを意味する。そこで、その解析から加工状態の動的観察を行った。フェムト秒からピコ秒で干渉縞が変化しており、そこからポンプ光による材料の状態変化が示唆された。また、加工終状態と過渡状態で観察された干渉縞から、透過イメージの再構成を行った。再構成結果は加工終状態の測定結果をおおよそ再現しており、それが三次元の加工状態を反映するホログラムであると考えられた。さらに、加工終状態と過渡状態で三次元的に異なることが確認され、この違いが過渡状態の状態変化（屈折率、形状など）であると示唆された。これらの結果は、この干渉縞解析を通じてその加工状態（屈折率、形状など）を推定できる可能性を示しており、それを利用すれば超高速時間領域における三次元的な物質状態を計測することができる。

第5章で、内部加工現象の複屈折イメージングの研究結果について述べた。超短パルスレーザー加工では、レーザー偏光状態が加工結果に大きな影響を及ぼすことが知られており、特に、石英ガラスなどのガラス材料内部で、レーザーの偏光方向に応じて周期的な異方性ナノ構造が発生することが報告されている。本研究では、この異方性ナノ構造の形成過程を観察するために、異方性ナノ構造によって生じる構造複屈折を評価対象とし、複屈折ポンプ・プローブイメージング装置を開発し、その測定を行なった。複屈折測定に偏光カメラを使用し、一般的な複屈折測定では複数回の撮影が必要となるところを、一回の撮影で複屈折測定を行うことを可能にした。これは、異方性ナノ構造の形成過程などの不可逆的な加工現象のより正確な測定に重要である。ポンプ光 1 パルス目のシングルショット複屈折イメージングから、光カー効果に由来する複屈折を確認し、100 パルス目のレーザーパルス照射中の状態をイメージングし、光学カー効果に加えて、異方性ナノ構造由来の複屈折を観察した。異方性ナノ構造の位相差が光カー効果によって減少した後に、ピコ秒の時間領域において光カー効果が終わってもその位相差が減少したままであった。この位相差の減少は、異方性ナノ構造の形成過程が捉えられていると示唆された。この結果は、異方性ナノ構造の形成過程の解明に貢献するものである。

これらの研究を総括すると、本博士論文では、超短パルスレーザー加工現象の超高速時間分解測定手法および装置を開発し、表面加工や内部加工、異方性ナノ構造形成に関する石英ガラスの超短パルスレーザー加工現象の時間分解測定を行なった。そして、これらの

測定により、石英ガラスの超短パルスレーザー加工現象のメカニズムに新たな知見を与えた。これらの結果は、さらなるメカニズムの解明に加え、超短パルスレーザー加工技術のさらなる発展が期待される。

最後に、今後の展望について述べる。今回測定された、表面加工現象の過渡反射イメージングの結果は、可視フェムト秒レーザーの表面加工現象および二つのアブレーションのメカニズム解明に寄与するものであったが、加工条件が可視フェムト秒レーザーの一部のものに限定されていた。本測定技術は様々な加工条件下での過渡反射イメージングが可能となり、それによる更なるメカニズム解明が期待される。例えば、パルス幅によって二つのアブレーション現象の閾値フルエンスが異なることが確認されている。パルス幅が加工状態に及ぼす影響は非常に強く、超短パルスレーザー加工の条件の最適化を目指す上で、こういったメカニズムの解明は重要な知見を与えるだろう。内部加工現象の過渡反射イメージングで得られた干渉縞は、その加工状態（屈折率、形状など）を推定できるホログラムであることが示唆され、このホログラムを用いれば三次元的な物質状態を超高速時間領域においても計測することができる。このホログラムから加工状態を再構成する解析手法が望まれる。加工状態ではないが、任意の形状の微粒子をホログラムから測定する手法は既に研究されており、そういった手法と親和性が高い。ホログラムを用いて三次元的な物質状態を計測することができるようになれば、複素屈折率等の光学特性の変化から、電子励起や電子格子相互作用などの過程を物性変化として捉えて考察することができる。また、加工中の形状を随時再構成しながら確認することができれば、その加工形状のモニタリング技術として、任意の加工形状に近づけるための評価手段としても活用することができる。内部加工現象の複屈折イメージングで開発された、シングルショット複屈折イメージング手法は、レーザー誘起周期表面構造の形成機構である表面プラズモンポラリトンの観測や超短パルスレーザー加工中に発生する圧力波伝播など、光学異方性を持つ過渡現象の超高速計測への利用が期待できる。この手法を用いて測定された超高速時間領域における異方性ナノ構造の複屈折の時間変化は、異方性ナノ構造やナノ周期構造の形成過程の解明に寄与するものであり、プラズモニクモデルなどの提唱されているモデルに対して考察を与えるものとなるだろう。また、この複屈折イメージにも干渉縞は観察されており、上記の干渉縞解析の結果を応用することができれば、三次元複屈折イメージングが可能となる。これらは同様に、マイクロ光学素子や五次元データストレージなどの異方性ナノ構造を用いたアプリケーションにおける複屈折付与に対するモニタリング技術としても活用できるだろう。

# 付録A 可視フェムト秒レーザーの閾値フルエンスのパルス幅依存性

## A.1 はじめに

超短パルスレーザーによるアブレーション現象は、レーザー加工において優れた特性を有しており、科学的にも産業的にも重要な研究領域である[187,188]。その優れた特性とは、従来のレーザー加工である熱溶融加工と比較して、熱影響領域の大幅な縮小による高精度・高品質な加工が可能であることが特徴である[187,188]。

石英ガラスは、超短パルスレーザーによる高品質な加工が期待されている材料の一つである。これまで、石英ガラスなどの誘電体の超短パルスレーザーによるアブレーション現象メカニズムに関する研究が行われてきた[114,122,189,190]。その中で、誘電体の超短パルスレーザーアブレーションは二つのタイプに分類される[127–131,142,148,191,192]。一つが、アブレーション効率が低いジェントルアブレーション (gentle ablation)、二つが、アブレーション効率が高く、溶融痕 (リムやドロップレットなど) が確認されるストロングアブレーション (strong ablation) である。ジェントルアブレーションはクーロン爆発[127,129,130,142]や材料の高密度化[148]によって起こり、ストロングアブレーションは相爆発[123,133]によって起こると考えられている。

閾値フルエンスは、光学部品のレーザー誘起破壊の基準、微細加工への応用、理論モデルとの定量的比較など研究で使用される。これまで、超短パルスレーザーの閾値フルエンスの測定は、主に近赤外波長領域で行われており[122,189,193–196]、短波長領域での測定を行っている研究は少ない[193,197]。そこで、本研究では、波長 400 nm のフェムト秒レーザーにおける石英ガラスのシングルショットの閾値フルエンスを、パルス幅 100 fs から 700 fs の間なかで測定した。

## A.2 実験内容

### A.2.1 実験方法

この実験で使用されたレーザー光源は、チャープパルス増幅法に基づいたチタンサファイア増幅器を用いたもので、波長 800 nm、繰り返し周波数 1 kHz、最大パルスエネルギー

3.0 mJのパルスが使用された。波長 800 nm のレーザーは、LBO 結晶 (lithium triborate crystal) によって、波長 400 nm の第二次高調波に変換された。パルス幅は、回折格子の距離を変化させることにより、100 fs から 700 fs の範囲で制御された。その際、パルス幅は自己相関法によってそれぞれ測定された。レーザーのエネルギーは  $1/2 \lambda$  波長板と薄膜偏光子によって調整され、実際に照射される一パルスのエネルギーは、薄膜偏光子からの反射光のエネルギーを測定することで、その値が算出されたレーザーの偏光は直線偏光であった。レーザー空間分布はガウシアンであり、焦点距離 100 mm の平凸レンズを用いて試料表面に集光された。その際のビームスポット半径 ( $1/e^2$ ) は、 $\omega_x = 4.2 \mu\text{m}$  および  $\omega_y = 3.9 \mu\text{m}$  であり、それぞれ Liu plot[155]により求められた。

試料は石英ガラス (10×10×0.5 mm、両面鏡面) を使用した。その試料は  $\leq 50 \text{ nm}$  の精度の三軸の電動ステージに配置され、その加工位置が制御された。インキュベーション効果の影響を排除するため、すべての照射はシングルショットで行われた。Liu plot に使用したクレーター面積は、レーザー共焦点顕微鏡 (KEYENCE, VK-X250) を用いて測定された。より詳細なクレーター形状は、原子間力顕微鏡 (Park Systems, NX10) を用いて観察された。

## A.2.2 閾値フルエンスの測定方法

閾値フルエンスは Liu plot[155,198,199]を用いて測定された。Liu plot はクレーター面積のレーザーフルエンス依存性に基づいた閾値フルエンスの測定方法である。以下では、その測定原理について説明する。照射する超短パルスレーザーがガウシアン分布の場合、焦点位置におけるガウシアンビームのフルエンス空間分布は、以下のように表される。

$$F(r) = F_{\text{peak}} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2}\right) \quad (\text{A.1})$$

ここで、ピークレーザーフルエンスは、 $F_{\text{peak}} = 2E_{\text{pulse}}/\omega_0^2$ 、 $E_{\text{pulse}}$  はパルスエネルギー、 $r$  はビーム中心からの位置、 $\omega_0$  はビームウエスト半径である。このような場合、閾値フルエンスは、フルエンス  $F(r)$  の分布において中心の位置 ( $r = 0$ ) で初めて損傷が起こるフルエンスと定義することができる。この閾値フルエンスの定義であるならば、式(A.1)のフルエンス空間分布を持つレーザーによって生成された加工痕のクレーター直径  $D$  は、次のように与えられる。

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{F_{\text{peak}}}{F_{\text{th}}}\right) \quad (\text{A.2})$$

ここで、 $F_{\text{th}}$  はピークフルエンスの閾値である。式(A.2)は、 $D^2$  がピークフルエンス  $F_{\text{peak}}$  の関数に対数比例しており、 $D^2 = 0$  となるピークフルエンス  $F_{\text{peak}}$  の値が閾値フルエンス  $F_{\text{th}}$  となる。そして、加工痕のクレーター直径  $D$  とピークフルエンス  $F_{\text{peak}}$  の実測値に、式(A.2)をフィッティングすることで、フルエンス  $F_{\text{th}}$  を求めることができる。

本研究では、式(A.2)に実測値 $D^2$ を代入して Liu plot から閾値を決定した。ただし、本研究における加工痕の形状 (図 A.1) は、わずかに楕円形 (楕円率 $\sim 0.9$ ) であったことから、レーザーの空間分布も楕円であることが推定されたが、本研究では円形である仮定した。Liu plot の結果、各パルス幅において  $\omega_0 = 4.0 \mu\text{m}$  であった。

なお、今回測定した閾値フルエンスは、一般にアブレーション閾値と言われるものである。他の閾値フルエンスの定義および呼称を付録 B にまとめる。

### A.3 実験結果と考察

図 A.1(a)-(c)は原子力間顕微鏡で測定したシングルショットクレーターの形状である。図 A.1 (d)-(f)は、クレーターの長軸方向の断面を示している。フルエンス  $6.71 \text{ J/cm}^2$  でパルス幅  $100 \text{ fs}$  のパルスを照射したクレーター (図 A.1 (a)、(d)) は、幅  $4.4 \mu\text{m}$ 、深さ  $200 \text{ nm}$  で、縁に明瞭なリム構造があることがわかる。一方、フルエンス  $6.00 \text{ J/cm}^2$  でパルス幅  $600 \text{ fs}$  のパルスを照射したクレーター (図 A.1 (b)、(e)) は、幅  $3.3 \mu\text{m}$ 、深さ  $40 \text{ nm}$  で、縁がなく、浅い窪みのような形状をしていた。この二つのクレーター形状の比較から、ほぼ同じエネルギーであっても、パルス幅によってクレーターの形状が顕著に変化することがわかる。図 A.1 (c)と(f)は、パルス幅  $600 \text{ fs}$  で、フルエンスのみを  $6.00 \text{ J/cm}^2$  (図 A.1(b)と(e)) から

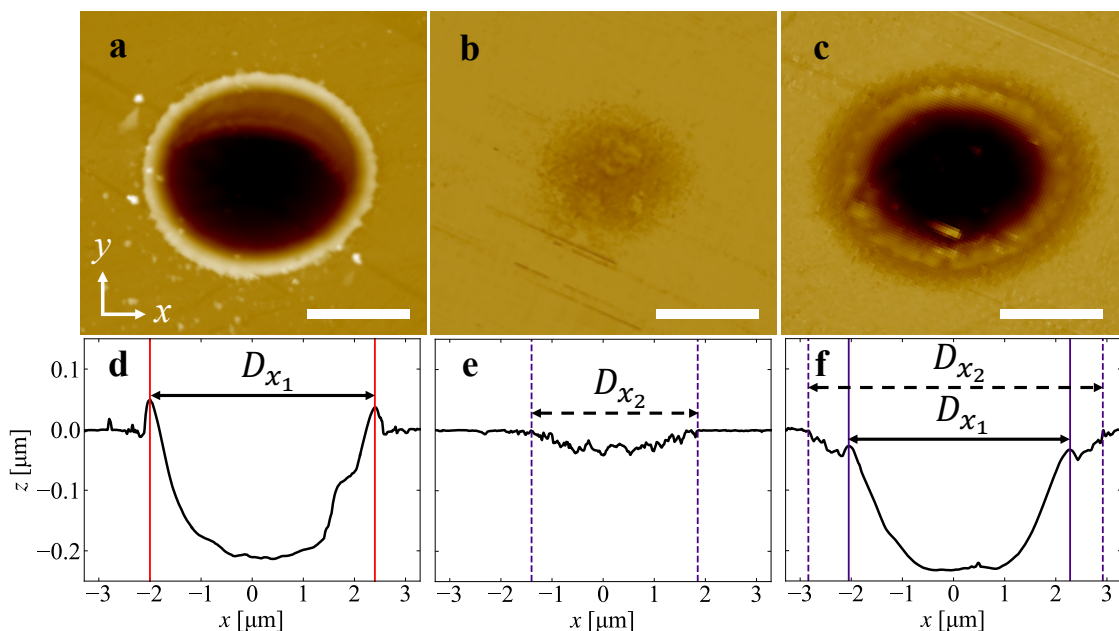


図 A.1 パルス幅とフルエンスの異なる加工クレーターの原子力間顕微鏡像

(a)  $\tau = 100 \text{ fs}$ ,  $F_{\text{peak}} = 6.71 \text{ J/cm}^2$ , (b)  $\tau = 600 \text{ fs}$ ,  $F_{\text{peak}} = 6.00 \text{ J/cm}^2$ , (c)  $\tau = 600 \text{ fs}$ ,  $F_{\text{peak}} = 11.8 \text{ J/cm}^2$ . 長軸方向の断面図(d-f)は、それぞれ(a-c)の画像に対応する。スケールバーは  $2 \mu\text{m}$  を示す。

11.8 J/cm<sup>2</sup>に増加させたときにできたクレーターを示す。図 A.1 (f)に示すように、このクレーターは  $x = \pm 2 \mu\text{m}$  に縁があり、縁の外側が浅い窪みのようなものになる。

シングルショットの閾値フルエンスは、パルス幅 100 fs から 700 fs において 100 fs ごとに、Liu plot を用いて決定された。Liu plot で使用したクレーターの長軸と短軸は、二つの影響領域で区別した。それぞれ、クレーターの縁がリム構造を持つ場合、影響領域の長軸  $D_{x_1}$  と短軸  $D_{y_1}$  はリムの最高点間の距離として定義し、クレーターの縁にリム構造がない場合は、試料表面が明らかに窪み始める点間の距離を影響領域の長軸  $D_{x_2}$  と短軸  $D_{y_2}$  と定義した。図 A.1 (d)-(f) に  $D_{x_1}$ 、 $D_{y_1}$ 、 $D_{x_2}$ 、 $D_{y_2}$  の定義を示した。図 A.1(c)~(f)の原子力間顕微鏡で測定された二つのクレーターの大きさは、レーザー共焦点顕微鏡で測定した結果とほぼ同じであることが確認されたため、Liu plot で適用したクレーターの形状は、レーザー共焦点顕微鏡を用いて測定した。

図 A.2 は、フルエンス範囲が約 5~25 J/cm<sup>2</sup> の各パルス幅について、クレーター面積  $D_x D_y$  をレーザーフルエンスの関数としてプロットした結果の一例である。パルス幅 100 fs (図 A.2(a))、200 fs、300 fs では、リム構造が確認されたが、リム構造の外側の異なる浅い窪みは明確に識別できなかった。パルス幅 400 fs、500 fs、600 fs (図 A.2(b))、700 fs では、フルエンスによって二つの影響領域が明確に確認された。各プロットは式(A.2)を用いてフィッティングを行った。実線のフィッティングは  $D_{x_1} D_{y_1}$  のクレーター形状を示す。点線のフィッティングは、 $D_{x_2} D_{y_2}$  のクレーター形状を表している。

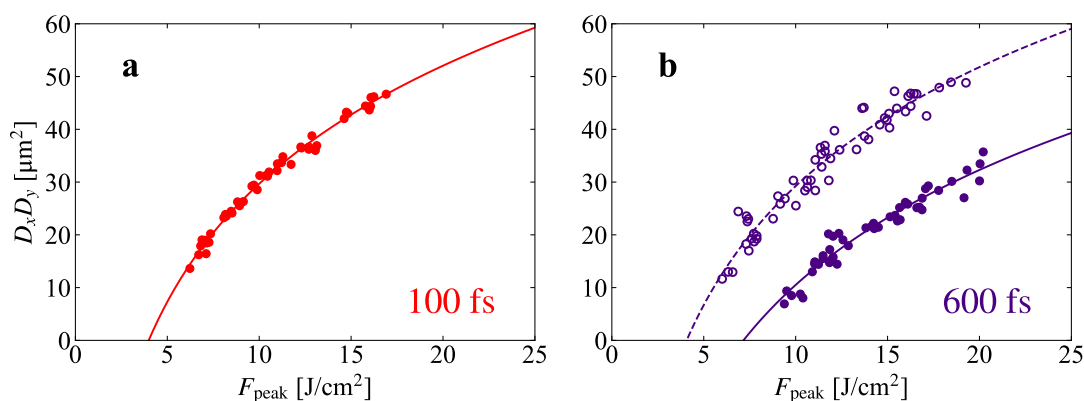


図 A.2 各パルス幅におけるレーザーフルエンスとクレーター面積の関係

(a)  $\tau = 100 \text{ fs}$ 、(b)  $\tau = 600 \text{ fs}$ 。塗りつぶした円は  $D_{x_1} D_{y_1}$ 、塗りつぶしされていない円は  $D_{x_2} D_{y_2}$  のクレーター領域を受けた部分を示す。

図 A.3 は、シングルショットのアブレーション閾値のパルス幅依存性を示している。アブレーション閾値は、 $F_{\text{th}_1}$  と  $F_{\text{th}_2}$  毎に、それぞれの影響を受けた部分によって区別された。 $F_{\text{th}_1}$  はパルス幅ごとに測定し、4 J/cm<sup>2</sup> から 7 J/cm<sup>2</sup> の範囲の値であり、パルス幅に強く依存し、パルス幅が短くなると 7 J/cm<sup>2</sup> から 4 J/cm<sup>2</sup> へと減少することが確認された。 $F_{\text{th}_2}$  は、400 fs から 700 fs の範囲のパルス幅でのみ測定され、どのパルス幅でもほぼ一定の値であり、



~4 J/cm<sup>2</sup>であった。

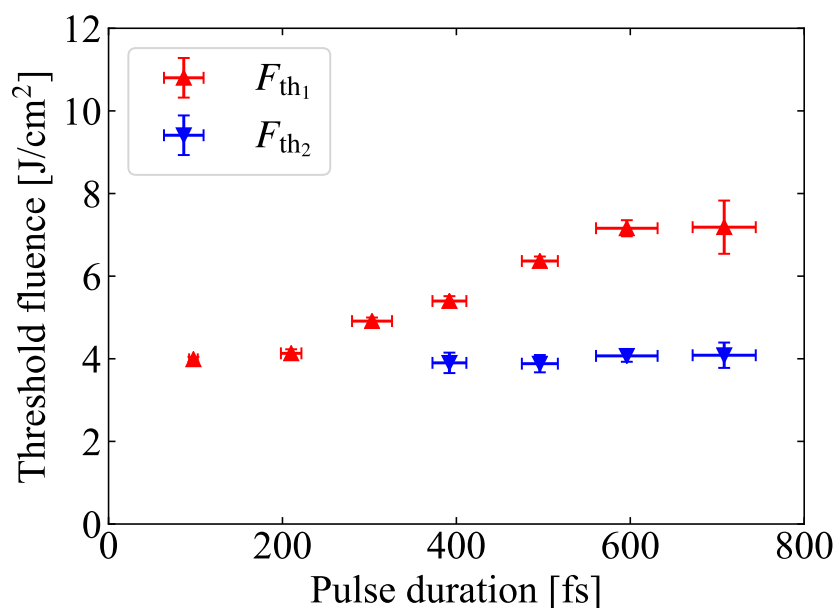


図 A.3 波長 400 nm におけるシングルショットの閾値フルエンスのパルス幅依存性  
赤と青の三角形はそれぞれ $F_{th1}$ と $F_{th2}$ を示している。

図 A.4 は、クレーターの深さ $d$ とアブレーション効率 $d/F_{peak}$ の測定結果である。クレーター深さの測定は、レーザー共焦点顕微鏡で行い、その深さは原子力間顕微鏡で測定されたほぼ同じ結果であることを確認した。図 A.2 において測定された閾値フルエンスは縦の直線で示されている。最大のアブレーション効率を得られるフルエンスは、パルス幅 100 fs は約 6 J/cm<sup>2</sup>、パルス幅 600 fs は約 10 J/cm<sup>2</sup>であった。いずれの結果も、閾値フルエンス $F_{th1}$ から少し高い位置で最大アブレーション効率を得られている。最大アブレーション効率はパルス幅 600 fs よりもパルス幅 100 fs の方が高く、そのフルエンスはパルス幅 600 fs よりもパルス幅 100 fs の方が低かった。この結果は、このエネルギー範囲でのアブレーション深さに対して、パルス幅が短い方がより効率的であることを示している。

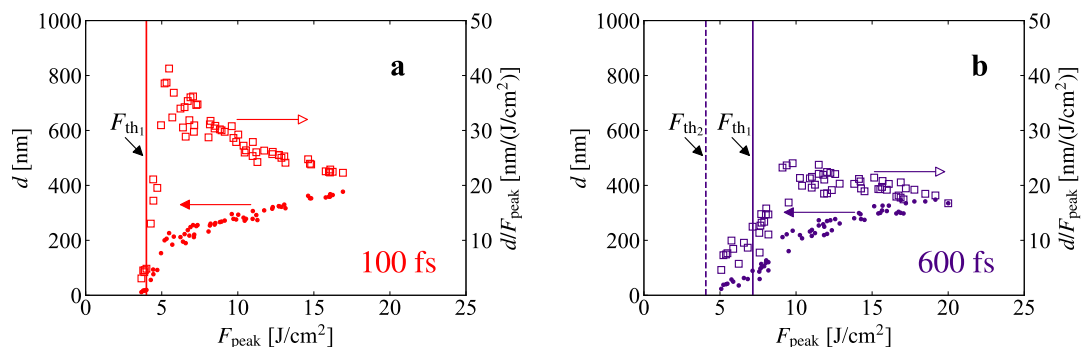


図 A.4 各パルス幅におけるレーザーフルエンスとクレーターの深さの関係  
 (a)  $\tau = 100$  fs、(b)  $\tau = 600$  fs。塗りつぶした四角は左軸のクレーターの深さ、塗りつぶされていない四角は右軸のアブレーション効率  $d/F_{\text{peak}}$  を示す。実線と点線は、それぞれ図 A.2 の閾値フルエンス  $F_{\text{th}1}$  と  $F_{\text{th}2}$  を示す。

本研究で得られた二つの閾値フルエンスについて議論する。アブレーション効率は  $F_{\text{th}1}$  を超えた直後、増加傾向であった。アブレーション深さは最大アブレーション効率を超えると飽和した。この結果は、あるショット数を超えるとアブレーション効率が上昇するマルチショットアブレーション現象[128,142]と類似しており、 $F_{\text{th}1}$  が相爆発によるストロングアブレーション閾値フルエンスであることが示唆される。閾値フルエンス  $F_{\text{th}1}$  の定義に用いられるリム構造の存在は、溶融層の存在を示す相変化の理由の一つである[143,200]。逆に、 $F_{\text{th}1}$  よりも低いフルエンスの領域にある  $F_{\text{th}2}$  は、ジェントルアブレーションの閾値フルエンスと考えられる。いくつかの研究では、ショット数が増えるにつれて表面が粗くなり、ストロングアブレーションが起こることが報告されているが[142]、本研究では  $F_{\text{th}1}$  以上のフルエンス領域のクレーター底の表面は比較的滑らかであることが分かった。この表面粗さの傾向は、マルチショットアブレーションとは異なるものであり、さらなる研究が必要である。

## A.4 おわりに

波長 400 nm のフェムト秒パルス幅領域において、石英ガラスのシングルショット閾値フルエンスを測定した。パルス幅とフルエンスを変化させてシングルショット照射を行い、それによって生じた加工クレーターの大きさを測定した。そのクレーターに二つの加工領域が確認され、その二つのアブレーション閾値 ( $F_{\text{th}1}$ 、 $F_{\text{th}2}$ ) のパルス幅依存性を測定した。二つのアブレーション閾値 ( $F_{\text{th}1}$ 、 $F_{\text{th}2}$ ) のパルス幅依存性は、異なる傾向を示していた。さらに、シングルショット照射によるクレーター深さを測定した。アブレーションされたクレーターの深さは、短いパルス幅がより効率的であることが示された。

## 付録B 閾値フルエンスの定義と呼称

閾値フルエンスは、レーザー加工特性を示すパラメーターとして広く用いられているが、その定義はその使用者によって異なる。また、論文などで扱われる閾値フルエンスの値は、試料やレーザーパラメーターなどがある程度同じであったとしても、異なっている場合が多々ある。そのため、それぞれの使用者が用いている閾値フルエンスを理解して使用することは、先行研究における閾値フルエンスの比較やその考察などにおいて、余計な混乱を防ぐことができる。そこで、この付録では、閾値フルエンスの定義とその名称について、測定の際における観測対象についても併せて、まとめた。なお、この付録で扱う閾値フルエンスは、論文で用いられているものを対象とし、その中でも、石英ガラスにおける閾値フルエンスのパルス幅依存性に関する研究のものにした。また、以下で説明する閾値フルエンスにおいてその定義などに応じて、閾値フルエンスの値が異なる場合も多くあるが、閾値フルエンスはその他の加工条件（照射回数、照射環境、パルス幅、波長等）によっても変化するので、例えば論文に記載されていない加工条件等がある場合など、加工条件が閾値フルエンスの値を変動させることに注意されたい。本付録の内容は[111]を参考にした。

閾値フルエンスの名称は、主に三つある。一つ目がレーザー誘起損傷閾値（laser induced damage threshold: LIDT）もしくは損傷閾値（damage threshold）である。二つ目がアブレーション閾値（ablation threshold）である。三つ目が光学破壊閾値（optical breakdown threshold）である。これらの中で、一つ目のレーザー誘起損傷閾値のみが公式に定義されており、国際標準化機構（International Organization for Standardization: ISO）に定められている[201,202]。二つ目のアブレーション閾値と三つ目の光学破壊閾値は公式に定義されていないが、論文などで一般的に使用されており、アブレーション閾値はレーザー照射された物質が除去され始めるフルエンスとして、光学破壊閾値はプラズマが発生し始めるフルエンスとして、利用されることが多い。これらの三つの閾値フルエンスの名称とその閾値の一般的な定義を表 B.1 にまとめる。なお、これらの三つの閾値フルエンスの値には大体の大小関係があるとされており、レーザー誘起損傷閾値が最も低く、その次にアブレーション閾値、最も高いのが光学破壊閾値として利用されることが多い。

表 B.1 閾値フルエンスの名称とその閾値の一般的な扱われ方

名称	一般的な定義
レーザー誘起損傷閾値 or 損傷閾値 (Laser induced damage threshold: LIDT) (Damage threshold)	損傷確率がゼロであるレーザー放射の最大値
アブレーション閾値 (Ablation threshold)	物質が除去され始めるフルエンス
光学破壊閾値 (Optical breakdown threshold)	プラズマが発生し始めるフルエンス

閾値フルエンスを測定する際の観測対象は、主に三つある。一つ目が何かしらの「損傷」、二つ目が加工痕の形状、三つ目がプラズマ発光量である。一つ目の何かしらの「損傷」とは、レーザー照射時に加工試料生じた何かしらの「損傷」を意味し、そができたかどうかを確認し、損傷が全く起きないフルエンスが閾値フルエンスとなる。特定のレーザー加工条件で「損傷」が生じる損傷確率を求め、その損傷確率がゼロになるフルエンスの中で最も高いものを閾値フルエンスとして定義する。この「損傷」の測定および評価は、微分干渉顕微鏡を用いるものが一般的であり、その顕微像に対して人による識別もしくは画像処理によって行われる[203]。人による識別が行われる場合、その人の主観的な基準を排除することは困難であり、人によって誤差が生じることが予想される。画像処理アルゴリズムが用いられる場合、ヒューマンエラーはなくなるが、ミスアライメント等による誤検出が生み出されることがある[203]。また、例えば微分干渉顕微鏡では測定できないような「損傷」があったとすると、微分干渉顕微鏡ではその「損傷」を測定できない。「損傷」の測定手法が微分干渉顕微鏡で統一されていれば問題ないが、その測定手法が異なれば損傷の有無を判断するものの測定性能によって閾値フルエンスが異なってしまう。この何かしらの「損傷」は、上記のレーザー誘起損傷閾値でよく用いられる観測対象である。二つ目の加工痕の形状とは、レーザー照射によって加工試料表面に生成された加工痕の形状（加工痕の広さや深さ、体積）のことを意味し、加工痕の形状のフルエンス依存性を測定し、その関係から外挿することで、加工痕形状の値がゼロになるフルエンスが閾値フルエンスとなる。外挿によって求めているため、一つ目の何かしらの「損傷」を測定する際に挙げられた測定性能による差は、ほとんどなくなる。しかし、この観測対象による閾値フルエンスの測定は、加工痕形状の測定に多くの時間が必要になる。プラズマの発光量は、レーザーアブレーションに発生するプラズマによる発光量を意味し、測定されたプラズマ発行量によって閾値フルエンスが定義される。プラズマの発光量の観測は、検出器の分解能や立体角、バックグラウンドに依存する。

最後に、石英ガラスにおける閾値フルエンスのパルス幅依存性に関する研究で用いられる閾値フルエンスの名称とその測定方法を表 B.2 にまとめる。表 B.2 において、測定方法の括弧内は、それぞれ左が照射回数、右が照射雰囲気を示している。その括弧内において、

「？」は論文内で確認できなかったことを意味する。表 B.2 において例えば、S. Xu らと D. Giguère らの研究を比較すると、名称はそれぞれ Damage threshold と Ablation threshold で異なるが、測定方法はどちらも加工痕形状で行っており同じである。このように、閾値フルエンスの名称とその測定方法がそれぞれの使用者によって異なることがわかる。

表 B.2 先行研究における閾値フルエンスの名称とその測定方法

先行研究	名称	測定方法
D. Du <i>et al.</i> (1994) [194]	(optical) Breakdown threshold	プラズマ発光(1, ?)
H. Varel <i>et al.</i> (1996) [195]	Damage threshold Plasma emission threshold	何かしらの変化(1, 5, 真空) プラズマ発光(1, 5, 真空)
B. C. Stuart <i>et al.</i> (1995) [204]	Damage threshold	何かしらの変化(600, ?)
M. Lenzner <i>et al.</i> (1998) [189]	Optical breakdown threshold	加工痕形状[体積](50, 大気)
A-C. Tien <i>et al.</i> (1999) [196]	Damage threshold	何かしらの変化(1, ?)
T. Q. Jia <i>et al.</i> (2003) [197]	Damage threshold	加工痕形状[広さ](?, ?)
S. Xu <i>et al.</i> (2007) [205]	Damage threshold	加工痕形状[広さ](1, ?)
D. Giguère <i>et al.</i> (2007) [206]	Ablation threshold	加工痕形状[広さ](1, ?)
B. Chimier <i>et al.</i> (2011) [122]	Damage threshold Ablation threshold	何かしらの変化(1, ?) 加工痕形状[体積](1, ?)

## 参考文献

1. R. R. Gattass, E. Mazur, *Nat. Photonics* **2**, 219 (2008).
2. M. Malinauskas, A. Žukauskas, S. Hasegawa, Y. Hayasaki, V. Mizeikis, R. Buividas, S. Juodkazis, *Light Sci. Appl.* **5**, (2016).
3. J. Bonse, S. Hohm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, J. Kruger, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **23**, 9000615 (2017).
4. L. Jiang, A. D. Wang, B. Li, T. H. Cui, Y. F. Lu, *Light Sci. Appl.* **7**, 17134 (2018).
5. J. Choi, C. Schwarz, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **11**, 480 (2020).
6. S. Lei, X. Zhao, X. Yu, A. Hu, S. Vukelic, M. B. G. Jun, H. E. Joe, Y. Lawrence Yao, Y. C. Shin, J. *Manuf. Sci. Eng. Trans. ASME* **142**, (2020).
7. Z. Lin, M. Hong, *Ultrafast Sci.* **2021**, 1 (2021).
8. J. Liang, L. V. Wang, *Optica* **5**, 1113 (2018).
9. C. Giannetti, M. Capone, D. Fausti, M. Fabrizio, F. Parmigiani, D. Mihailovic, *Adv. Phys.* **65**, 58 (2016).
10. B. Guo, in *Handb. Laser Micro- Nano-Engineering* (Springer International Publishing, 2020), pp. 1–51.
11. M. C. Hoffmann, J. A. Fülöp, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44**, 083001 (2011).
12. Y. E. L. Zhang, A. Tcypkin, S. Kozlov, C. Zhang, X.-C. Zhang, *Ultrafast Sci.* **2021**, 1 (2021).
13. T. Pfeifer, C. Spielmann, G. Gerber, *Reports Prog. Phys.* **69**, 443 (2006).
14. T. Haarlammert, H. Zacharias, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **13**, 13 (2009).
15. P. M. Kraus, M. Zürch, S. K. Cushing, D. M. Neumark, S. R. Leone, *Nat. Rev. Chem.* **2**, 82 (2018).
16. R. Schoenlein, T. Elsaesser, K. Holldack, Z. Huang, H. Kapteyn, M. Murnane, M. Woerner, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **377**, (2019).
17. M. Ghoranneviss, A. S. Elahi, *Sci. Technol. Nucl. Install.* **2014**, 802054 (2014).
18. H. Hora, S. Eliezer, G. H. Miley, J. Wang, Y. Xu, N. Nissim, *Laser Part. Beams* **36**, 335 (2018).
19. K. Matsuo, N. Higashi, N. Iwata, S. Sakata, S. Lee, T. Johzaki, H. Sawada, Y. Iwasa, K. F. F. Law, H. Morita, Y. Ochiai, S. Kojima, Y. Abe, M. Hata, T. Sano, H. Nagatomo, A. Sunahara, A. Morace, A. Yogo, M. Nakai, H. Sakagami, T. Ozaki, K. Yamanoi, T. Norimatsu, Y. Nakata, S. Tokita, J. Kawanaka, H. Shiraga, K. Mima, H. Azechi, R. Kodama, Y. Arikawa, Y. Sentoku, S. Fujioka, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 035001 (2020).
20. E. Esarey, C. B. Schroeder, W. P. Leemans, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1229 (2009).
21. H. Daido, M. Nishiuchi, A. S. Pirozhkov, *Reports Prog. Phys.* **75**, 056401 (2012).
22. S. M. Hooker, *Nat. Photonics* **7**, 775 (2013).
23. K. Nakajima, in *Rev. Accel. Sci. Technol.* (World Scientific Publishing Company, 2017), pp. 19–61.

24. 佐藤俊一, 荒井恒憲, 生体医工学 **14**, (2000).
25. P. S. Binder, *Eye Contact Lens* **36**, 282 (2010).
26. M. Q. Salomão, S. E. Wilson, *J. Cataract Refract. Surg.* **36**, 1024 (2010).
27. P. T. C. So, C. Y. Dong, B. R. Masters, K. M. Berland, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2**, 399 (2000).
28. B. O’rourke, M. Rubart, *Circ. Res.* **95**, 1154 (2004).
29. Y. Ozeki, K. Itoh, *Rev. Laser Eng.* **39**, 887 (2011).
30. D. R. Dietze, R. A. Mathies, *ChemPhysChem* **17**, 1224 (2016).
31. P. Agostini, L. F. DiMauro, *Reports Prog. Phys.* **67**, 813 (2004).
32. P. B. Corkum, F. Krausz, *Nat. Phys.* **3**, 381 (2007).
33. F. Krausz, M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009).
34. M. Chini, K. Zhao, Z. Chang, *Nat. Photonics* **8**, 178 (2014).
35. C. Momma, S. Nolte, B. N. Chichkov, F. V. Alvensleben, A. Tünnermann, *Appl. Surf. Sci.* **109–110**, 15 (1997).
36. M. G. Rahimian, A. Jain, H. Larocque, P. B. Corkum, E. Karimi, V. R. Bhardwaj, *Sci. Rep.* **10**, 1 (2020).
37. Y. Uesugi, R. Fukushima, K. Saitoh, S. Sato, *Opt. Express* **27**, 20958 (2019).
38. K. Sakaue, H. Motoyama, R. Hayashi, A. Iwasaki, H. Mimura, K. Yamanouchi, T. Shibuya, M. Ishino, T.-H. Dinh, H. Ogawa, T. Higashiguchi, M. Nishikino, R. Kuroda, *Opt. Lett.* **45**, 2926 (2020).
39. <https://www.laserfocusworld.com/industrial-laser-solutions/article/14221370/laser-processes-improve-display-glass-cutting>.
40. <https://www.ad-na.com/product/jewel/technology/femtosecond-laser.html>.
41. <https://www.coherent.com/news/blog/smartcleave>.
42. <https://wophotonics.com/services/glass-micro-drilling/>.
43. K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, K. Hirao, *Opt. Lett.* **21**, 1729 (1996).
44. G. Della Valle, R. Osellame, P. Laporta, *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* **11**, (2009).
45. T. Meany, M. Gräfe, R. Heilmann, A. Perez-Leija, S. Gross, M. J. Steel, M. J. Withford, A. Szameit, *Laser Photonics Rev.* **9**, 363 (2015).
46. D. Tan, Z. Wang, B. Xu, J. Qiu, *Adv. Photonics* **3**, 024002 (2021).
47. D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis, *Science (80-. )*. **245**, 843 (1989).
48. Y. Lei, H. Wang, G. Shayeganrad, P. G. Kazansky, *Opt. Mater. Express* **12**, 3327 (2022).
49. M. Shiozawa, T. Watanabe, R. Imai, M. Umeda, T. Mine, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Miura, K. Watanabe, *J. Laser Micro Nanoeng.* **9**, 1 (2014).
50. Y. Li, S. Qu, *Curr. Appl. Phys.* **13**, 1292 (2013).
51. <https://www.imra.com/applications/glass-plastic-welding>.
52. K. Sugioka, Y. Cheng, *Lab Chip* **12**, 3576 (2012).
53. F. Sima, K. Sugioka, R. M. Vázquez, R. Osellame, L. Kelemen, P. Ormos, *Nanophotonics* **7**, 613

- (2018).
54. K. Cvecek, S. Dehmel, I. Miyamoto, M. Schmidt, *Int. J. Extrem. Manuf.* **1**, 042001 (2019).
  55. M. V. Shugaev, C. Wu, O. Armbruster, A. Naghilou, N. Brouwer, D. S. Ivanov, T. J. Y. Derrien, N. M. Bulgakova, W. Kautek, B. Rethfeld, L. V. Zhigilei, *MRS Bull.* **41**, 960 (2016).
  56. A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, P. Balcou, E. Förster, J. P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, D. Hulin, *Nature* **410**, 65 (2001).
  57. M. Hase, P. Fons, K. Mitrofanov, A. V. Kolobov, J. Tominaga, *Nat. Commun.* **6**, 1 (2015).
  58. N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, E. E. B. Campbell, *Phys. Rev. B* **69**, 054102 (2004).
  59. B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, S. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **65**, 1 (2002).
  60. D. S. Ivanov, L. V. Zhigilei, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 105701 (2003).
  61. K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, D. Von der Linde, A. Oparin, J. Meyer-Ter-Vehn, S. I. Anisimov, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 224 (1998).
  62. A. Vailionis, E. G. Gamaly, V. Mizeikis, W. Yang, A. V. Rode, S. Juodkakis, *Nat. Commun.* **2**, 1 (2011).
  63. L. Rapp, B. Haberl, C. J. Pickard, J. E. Bradby, E. G. Gamaly, J. S. Williams, A. V. Rode, *Nat. Commun.* **6**, 1 (2015).
  64. J. Narayan, A. Bhaumik, *J. Appl. Phys.* **118**, 215303 (2015).
  65. G. Paltauf, P. E. Dyer, *Chem. Rev.* **103**, 487 (2003).
  66. E. Leveugle, D. S. Ivanov, L. V. Zhigilei, *Appl. Phys. A* **79**, 1643 (2004).
  67. R. Kelly, A. Miotello, *J. Appl. Phys.* **87**, 3177 (2000).
  68. N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, *Appl. Phys. A* **73**, 199 (2001).
  69. C. Wu, L. V. Zhigilei, *J. Phys. Chem. C* **120**, 4438 (2016).
  70. X. Sedao, M. V. Shugaev, C. Wu, T. Douillard, C. Esnouf, C. Maurice, S. Reynaud, F. Pigeon, F. Garrelie, L. V. Zhigilei, J. P. Colombier, *ACS Nano* **10**, 6995 (2016).
  71. C. Wu, M. S. Christensen, J. M. Savolainen, P. Balling, L. V. Zhigilei, *Phys. Rev. B* **91**, 035413 (2015).
  72. B. Rethfeld, D. S. Ivanov, M. E. Garcia, S. I. Anisimov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 193001 (2017).
  73. Y. Hayasaki, M. Isaka, A. Takita, S. Juodkakis, C. E. Bell, J. A. Landt, *Opt. Express* **19**, 5725 (2011).
  74. Y. Hayasaki, K. Iwata, S. Hasegawa, A. Takita, S. Juodkakis, *Opt. Mater. Express* **1**, 1399 (2011).
  75. Y. Hayasaki, S. I. Fukuda, S. Hasegawa, S. Juodkakis, *Sci. Rep.* **7**, 10405 (2017).
  76. B. Momgaudis, S. Guizard, A. Bilde, A. Melninkaitis, *Opt. Lett.* **43**, 304 (2018).
  77. D. G. Papazoglou, S. Tzortzakis, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 041120 (2008).
  78. D. Abdollahpour, D. G. Papazoglou, S. Tzortzakis, *Phys. Rev. A* **84**, 053809 (2011).
  79. D. G. Papazoglou, D. Abdollahpour, S. Tzortzakis, *Appl. Phys. A* **114**, 161 (2014).
  80. T. Tochio, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, M. Nishi, K. Hirao, K. Miura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**,



126602 (2012).

81. M. Sakakura, Y. Shimotsuma, N. Fukuda, K. Miura, *J. Appl. Phys.* **118**, 023106 (2015).
82. M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, *J. Laser Micro Nanoeng.* **12**, 159 (2017).
83. Q.-Y. Yue, Z.-J. Cheng, L. Han, Y. Yang, C.-S. Guo, *Opt. Express* **25**, 14182 (2017).
84. S. Rapp, M. Schmidt, H. P. Huber, *Appl. Phys. A* **122**, 1 (2016).
85. S. Rapp, M. Kaiser, M. Schmidt, H. P. Huber, *Opt. Express* **24**, 17572 (2016).
86. J. Winter, S. Rapp, M. Schmidt, H. P. Huber, in *Laser Appl. Microelectron. Optoelectron. Manuf. XXII* (SPIE, 2017), p. 100910R.
87. C. McDonnell, J. Winter, S. Rapp, H. P. Huber, M. Schmidt, *J. Laser Micro Nanoeng.* **14**, 8 (2019).
88. J. Winter, S. Rapp, M. Spellaue, C. Eulenkamp, M. Schmidt, H. P. Huber, *Appl. Surf. Sci.* **511**, 145514 (2020).
89. T. Pflug, M. Olbrich, A. Horn, *Phys. Rev. B* **106**, 014307 (2022).
90. M. Sciamanna, K. A. Shore, *Nat. Photonics* **9**, 151 (2015).
91. V. Tuchin, in *Tissue Opt.* (SPIE, 2010), pp. 143–256.
92. R. Kodama, P. A. Norreys, K. Mima, A. E. Dangor, R. G. Evans, H. Fujita, Y. Kitagawa, K. Krushelnick, T. Miyakoshi, N. Miyanaga, T. Norimatsu, S. J. Rose, T. Shozaki, K. Shigemori, A. Sunahara, M. Tampo, K. A. Tanaka, Y. Toyama, T. Yamanaka, M. Zepf, *Nature* **412**, 798 (2001).
93. Z. Li, H. E. Tsai, X. Zhang, C. H. Pai, Y. Y. Chang, R. Zgadzaj, X. Wang, V. Khudik, G. Shvets, M. C. Downer, in *AIP Conf. Proc.* (AIP Publishing LLC/AIP Publishing, 2016), p. 040010.
94. D. K. Bradley, P. M. Bell, J. D. Kilkenny, R. Hanks, O. Landen, P. A. Jaanimagi, P. W. McKenty, C. P. Verdon, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 4813 (1992).
95. B. Guo, J. Sun, Y. Lu, L. Jiang, *Int. J. Extrem. Manuf.* **1**, 032004 (2019).
96. D. Wang, S. Wei, | Xiandan Yuan, Z. Liu, Y. Weng, | Yuqi Zhou, T.-H. Xiao, | Keisuke Goda, | Sheng Liu, | Cheng Lei, S. Liu, *Int. J. Mech. Syst. Dyn.* **2**, 65 (2022).
97. K. Nakagawa, A. Iwasaki, Y. Oishi, R. Horisaki, A. Tsukamoto, A. Nakamura, K. Hirose, H. Liao, T. Ushida, K. Goda, F. Kannari, I. Sakuma, *Nat. Photonics* **8**, 695 (2014).
98. T. Suzuki, R. Hida, Y. Yamaguchi, K. Nakagawa, T. Saiki, F. Kannari, *Appl. Phys. Express* **10**, 092502 (2017).
99. H. Nemoto, T. Suzuki, F. Kannari, *Opt. Lett.* **45**, 5004 (2020).
100. X. Wang, L. Yan, J. Si, S. Matsuo, H. Xu, X. Hou, *Appl. Opt.* **53**, 8395 (2014).
101. S. Yeola, D. Kuk, K.-Y. Kim, *J. Opt. Soc. Am. B* **35**, 2822 (2018).
102. L. Randolph, M. Banjafar, T. R. Preston, T. Yabuuchi, M. Makita, N. P. Dover, C. Rödel, S. Göde, Y. Inubushi, G. Jakob, J. Kaa, A. Kon, J. K. Koga, D. Ksenzov, T. Matsuoka, M. Nishiuchi, M. Paulus, F. Schon, K. Sueda, Y. Sentoku, T. Togashi, M. Bussmann, T. E. Cowan, M. Kläui, C. Fortmann-Grote, L. Huang, A. P. Mancuso, T. Kluge, C. Gutt, M. Nakatsutsumi, *Phys. Rev. Res.* **4**, 033038 (2022).
103. M. Hada, D. Zhang, K. Pichugin, J. Hirscht, M. A. Kochman, S. A. Hayes, S. Manz, R. Y. N.

- Gengler, D. A. Wann, T. Seki, G. Moriena, C. A. Morrison, J. Matsuo, G. Sciaini, R. J. D. Miller, *Nat. Commun.* **5**, 3863 (2014).
104. E. Terasawa, T. Shibuya, D. Satoh, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, R. Kuroda, Y. Kobayashi, K. Sakaue, M. Washio, *Appl. Phys. A* **126**, 446 (2020).
105. 岩井伸一郎, 現代物理学 [展開シリーズ] 7 超高速分光と光周期相転移 (朝倉書店, 2014).
106. 藤貴夫, *物性研究* **6**, 064228 (2017).
107. R. Trebino, R. Jafari, S. A. Akturk, P. Bowlan, Z. Guang, P. Zhu, E. Escoto, G. Steinmeyer, *J. Appl. Phys.* **128**, 171103 (2020).
108. 服部利明, 非線形光学入門 (裳華房, 2009).
109. J. H. Marburger, *Prog. Quantum Electron.* **4**, 35 (1975).
110. S. S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R. E. Russo, G. Petite, P. Martin, *Appl. Phys. A* **79**, 1695 (2004).
111. 寺澤英知, 可視フェムト秒レーザーによる石英ガラスのアブレーション現象に関する研究, 早稲田大学, 2019.
112. B. Rethfeld, *Phys. Rev. B* **73**, 035101 (2006).
113. B. Rethfeld, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 187401 (2004).
114. B. Stuart, M. Feit, S. Herman, A. Rubenchik, B. Shore, M. Perry, *Phys. Rev. B* **53**, 1749 (1996).
115. L. Jiang, H. L. Tsai, *J. Appl. Phys.* **104**, 093101 (2008).
116. M. Sun, U. Eppelt, S. Russ, C. Hartmann, C. Siebert, J. Zhu, W. Schulz, *Opt. Express* **21**, 7858 (2013).
117. B. H. Christensen, P. Balling, *Phys. Rev. B* **79**, 155424 (2009).
118. P. Balling, J. Schou, *Reports Prog. Phys.* **76**, 036502 (2013).
119. P. B. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1460 (1987).
120. B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. Von Der Linde, S. I. Anisimov, in *Appl. Phys. A* (2004), pp. 767–769.
121. S.-S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Gädde, E. Matthias, *Appl. Phys. A* **69**, S99 (1999).
122. B. Chimier, O. Utéza, N. Sanner, M. Sentis, T. Itina, P. Lassonde, F. Légaré, F. Vidal, J. C. Kieffer, *Phys. Rev. B* **84**, 094104 (2011).
123. J. Perrière, C. Boulmer-Leborgne, R. Benzerga, S. Tricot, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40**, 7069 (2007).
124. 瀬戸秀紀, ソフトマターの物理学, 2015.
125. C. Cheng, X. Xu, *Phys. Rev. B* **72**, 165415 (2005).
126. M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, M. Sentis, K. V. Khishchenko, P. R. Levashov, *Phys. Rev. B* **75**, 235414 (2007).
127. D. Ashkenasi, R. Stoian, A. Rosenfeld, *Appl. Surf. Sci.* **154**, 40 (2000).
128. A. C. Tam, J. L. Brand, D. C. Cheng, W. Zapka, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2045 (1989).
129. R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, E. E. B. Campbell, *Phys. Rev. B* **62**, 13167 (2000).

130. R. Stoian, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, I. V. Hertel, N. M. Bulgakova, E. E. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097603 (2002).
131. D. Puerto, J. Siegel, W. Gawelda, M. Galvan-Sosa, L. Ehrentraut, J. Bonse, J. Solis, *J. Opt. Soc. Am. B* **27**, 1065 (2010).
132. A. Miotello, R. Kelly, *Appl. Phys. A* **69**, S67 (1999).
133. S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman, Y. Lereah, *Phys. Rev. B* **69**, 144119 (2004).
134. R. Stoian, *Appl. Phys. A* **126**, 438 (2020).
135. Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qiu, K. Hirao, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 247405 (2003).
136. T. Endo, *J. Plasma an Fushin Res.* **94**, 485 (2018).
137. C. Itoh, *J. Plasma an Fushin Res.* **94**, 496 (2018).
138. E. Thoma, H. Yochum, R. Williams, *Phys. Rev. B* **56**, 8001 (1997).
139. S. Guizard, P. Martin, G. Petite, P. D'Oliveira, P. Meynadieri, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 1281 (1996).
140. T. Sugiyama, H. Fujiwara, T. Suzuki, K. Tanimura, *Phys. Rev. B* **54**, 15109 (1996).
141. K. C. Phillips, H. H. Gandhi, E. Mazur, S. K. Sundaram, *Adv. Opt. Photonics* **7**, 684 (2015).
142. D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wöhmer, E. E. B. Campbell, *Appl. Surf. Sci.* **120**, 65 (1997).
143. A. Ben-Yakar, A. Harkin, J. Ashmore, R. L. Byer, H. A. Stone, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40**, 1447 (2007).
144. D. Von Der Linde, K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, *Appl. Surf. Sci.* **109–110**, 1 (1997).
145. I. Carrasco-García, J. M. Vadillo, J. Javier Laserna, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **113**, 30 (2015).
146. I. M. Carrasco-García, J. M. Vadillo, J. J. Laserna, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **158**, 105634 (2019).
147. D. Satoh, T. Shibuya, E. Terasawa, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, Y. Kobayashi, R. Kuroda, *Appl. Phys. A* **126**, 795 (2020).
148. J. Siegel, D. Puerto, W. Gawelda, G. Bachelier, J. Solis, L. Ehrentraut, J. Bonse, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 082902 (2007).
149. J. Hernandez-Rueda, D. Puerto, J. Siegel, M. Galvan-Sosa, J. Solis, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 9389 (2012).
150. M. Garcia-Lechuga, J. Siegel, J. Hernandez-Rueda, J. Solis, *J. Appl. Phys.* **116**, 113502 (2014).
151. M. Garcia-Lechuga, J. Siegel, J. Hernandez-Rueda, J. Solis, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 112902 (2014).
152. M. Garcia-Lechuga, J. Solis, J. Siegel, *Appl. Phys. A* **124**, 221 (2018).
153. S. H. Møller, S. T. Andersen, P. Balling, *Phys. Rev. Res.* **2**, 043010 (2020).
154. M. Garcia-Lechuga, L. Haahr-Lillevang, J. Siegel, P. Balling, S. Guizard, J. Solis, *Phys. Rev. B* **95**,

- 214114 (2017).
155. J. M. Liu, *Opt. Lett.* **7**, 196 (1982).
156. F. C. Cheong, B. J. Krishnatreya, D. G. Grier, *Opt. Express* **18**, 13563 (2010).
157. B. Leahy, R. Alexander, C. Martin, S. Barkley, V. Manoharan, *Opt. Express* **28**, 1061 (2020).
158. S. Barkley, T. G. Dimiduk, J. Fung, D. M. Kaz, V. N. Manoharan, R. McGorty, R. W. Perry, A. Wang, *Comput. Sci. Eng.* **22**, 72 (2020).
159. <https://www.techno-q.com/product/materials/>.
160. C. Zhu, L. Liang, H. Yuan, L. Zhou, Y. Li, W. Wang, *Opt. Express* **28**, 3942 (2020).
161. J. C. Blake, J. Nieto-Pescador, Z. Li, L. Gundlach, *Opt. Lett.* **41**, 2462 (2016).
162. T. Winkler, L. Haahr-Lillevang, C. Sarpe, B. Zielinski, N. Götte, A. Senftleben, P. Balling, T. Baumert, *Nat. Phys.* **14**, 74 (2018).
163. T. Winkler, P. Balling, B. Zielinski, C. Sarpe, N. Jelzow, R. Ciobotea, A. Senftleben, T. Baumert, *Phys. Rev. Res.* **2**, 23341 (2020).
164. V. R. Bhardwaj, E. Simova, P. P. Rajeev, C. Hnatovsky, R. S. Taylor, D. M. Rayner, P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057404 (2006).
165. Y. Shimotsuma, M. Sakakura, P. G. Kazansky, M. Beresna, J. Qiu, K. Miura, K. Hirao, *Adv. Mater.* **22**, 4039 (2010).
166. Y. Liao, J. Ni, L. Qiao, M. Huang, Y. Bellouard, K. Sugioka, Y. Cheng, *Optica* **2**, 329 (2015).
167. F. Zimmermann, A. Plech, S. Richter, A. Tünnermann, S. Nolte, *Laser Photonics Rev.* **10**, 327 (2016).
168. B. Zhang, X. Liu, J. Qiu, *J. Mater.* **5**, 1 (2019).
169. M. Sakakura, Y. Lei, L. Wang, Y.-H. H. Yu, P. G. Kazansky, *Light Sci. Appl.* **9**, 15 (2020).
170. Y. Lei, M. Sakakura, L. Wang, Y. Yu, H. Wang, G. Shayeganrad, P. G. Kazansky, *Optica* **8**, 1365 (2021).
171. H. Wang, Y. Lei, L. Wang, M. Sakakura, Y. Yu, G. Shayeganrad, P. G. Kazansky, *Laser Photonics Rev.* **16**, 2100563 (2022).
172. M. Gecevičius, M. Beresna, P. G. Kazansky, *Opt. Lett.* **38**, 4096 (2013).
173. T. Ohfuchi, M. Sakakura, Y. Yamada, N. Fukuda, T. Takiya, Y. Shimotsuma, K. Miura, *Opt. Express* **25**, 23738 (2017).
174. K. Lammers, M. Ehrhardt, T. Malendevych, X. Xu, C. Vetter, A. Alberucci, A. Szameit, S. Nolte, *Opt. Mater. Express* **9**, 2560 (2019).
175. D. Puerto, W. Gawelda, J. Siegel, J. Bonse, G. Bachelier, J. Solis, *Appl. Phys. A* **92**, 803 (2008).
176. E. Terasawa, D. Satoh, T. Shibuya, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, K. Sakaue, M. Washio, Y. Kobayashi, R. Kuroda, *J. Laser Micro Nanoeng.* **16**, 194 (2021).
177. Y. Ito, R. Shinomoto, A. Otsu, K. Nagato, N. Sugita, *Opt. Express* **27**, 29158 (2019).
178. A. Mouskeftaras, S. Guizard, N. Fedorov, S. Klimentov, *Appl. Phys. A* **110**, 709 (2013).

179. Y. Otani, T. Shimada, T. Yoshizawa, N. Umeda, *Opt. Eng.* **33**, 1604 (1994).
180. M. Shribak, R. Oldenbourg, *Appl. Opt.* **42**, 3009 (2003).
181. M. Shribak, *J. Opt. Soc. Am. A* **28**, 410 (2011).
182. 小野浩司, 偏光伝搬解析の基礎と応用—ジョーンズ計算法の基礎と偏光干渉、偏光回折、液晶の光学 (2015).
183. E. Hecht, 尾崎義治, 朝倉利光, 原著5版 ヘクト 光学 II (2019).
184. 柴田秀平, イメージングストークス偏光計の高速・高精度化に関する研究, 宇都宮大学, 2019.
185. 銀屋真, 物性情報抽出のための偏光解析手法と応用に関する研究, 徳島大学, 2018.
186. [https://refractiveindex.info/?shelf=glass&book=fused\\_silica&page=Malitson](https://refractiveindex.info/?shelf=glass&book=fused_silica&page=Malitson).
187. A. Y. Vorobyev, C. Guo, *Laser Photonics Rev.* **7**, 385 (2013).
188. K. Sugioka, Y. Cheng, *Light Sci. Appl.* **3**, e149 (2014).
189. M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, F. Kautek, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4076 (1998).
190. M. Lebugle, N. Sanner, O. Utéza, M. Sentis, *Appl. Phys. A* **114**, 129 (2014).
191. S. Guizard, A. Semerok, J. Gaudin, M. Hashida, P. Martin, F. Quéré, *Appl. Surf. Sci.* **186**, 364 (2002).
192. L. Qi, K. Nishii, M. Yasui, H. Aoki, Y. Namba, *Opt. Lasers Eng.* **48**, 1000 (2010).
193. M. D. Perry, B. C. Stuart, P. S. Banks, M. D. Feit, V. Yanovsky, A. M. Rubenchik, *J. Appl. Phys.* **85**, 6803 (1999).
194. D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, G. Mourou, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3071 (1994).
195. H. Varel, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, R. Herrmann, F. Noack, E. E. B. Campbell, *Appl. Phys. A* **62**, 293 (1996).
196. A. C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, G. Mourou, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3883 (1999).
197. T. Q. Jia, Z. Z. Xu, X. X. Li, R. X. Li, B. Shuai, F. L. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4382 (2003).
198. N. Sanner, O. Utéza, B. Bussiere, G. Coustillier, A. Leray, T. Itina, M. Sentis, *Appl. Phys. A* **94**, 889 (2009).
199. A. Ben-Yakar, R. L. Byer, *J. Appl. Phys.* **96**, 5316 (2004).
200. A. Ben-Yakar, R. L. Byer, A. Harkin, J. Ashmore, H. A. Stone, M. Shen, E. Mazur, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3030 (2003).
201. <https://www.edmundoptics.jp/knowledge-center/application-notes/lasers/understanding-and-specifying-lidt-of-laser-components/>.
202. <https://www.iso.org/standard/43001.html>.
203. <https://www.edmundoptics.jp/knowledge-center/application-notes/lasers/laser-damage-threshold-testing/>.
204. B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Perry, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2248

(1995).

205. S. Xu, J. Qiu, T. Jia, C. Li, H. Sun, Z. Xu, *Opt. Commun.* **274**, 163 (2007).

206. D. Giguère, G. Olivié, F. Vidal, S. Toetsch, G. Girard, T. Ozaki, J.-C. Kieffer, O. Nada, I. Brunette, *J. Opt. Soc. Am. A* **24**, 1562 (2007).

# 謝辞

本論文の作成にあたり、多くの方々にお世話になりました。

早稲田大学理工学術院先進理工学部の鷺尾方一教授には、指導教官として終始多大なご指導を賜りました。ここに深謝の意を表します。

同学部の片岡淳教授、並びに産業技術総合研究所先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリのラボチーム長である黒田隆之助研究員には、副査としてご助言を賜りました。ここに感謝の意を表します。

産業技術総合研究所先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリの黒田隆之助研究員、田中真人研究員、小川博嗣研究員、佐藤大輔研究員、盛合靖章研究員（現ギガフォトン）、同研究所の分析計測標準研究部門の澁谷達則研究員には、本論文の研究について、ご指導およびご助言を賜りました。ここに深謝申し上げます。

東京大学大学院工学系研究科原子力専攻の坂上和之准教授、HiLASEの小柴裕也博士、鷺尾研究室の蓼沼優一君、丸征那君には、鷺尾研究室において、日頃からご指導およびご協力をいただきました。ここに感謝申し上げます。

最後に、私生活を支えてくれた家族に心から感謝いたします。

# 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名： 寺澤 英知

印

(2022年 11月 現在)

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文○	E. Terasawa, D. Satoh, S. Maru, T. Shibuya, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, K. Sakaue, M. Washio, Y. Kobayashi, R. Kuroda, "Ultrafast time-resolved single-shot birefringence microscopy for laser-induced anisotropy," Opt. Lett. 47, 3728 (2022)
論文○	E. Terasawa, D. Satoh, T. Shibuya, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, K. Sakaue, M. Washio, Y. Kobayashi, R. Kuroda, "Time resolved pump-probe imaging of ablation phenomena in silica glass using visible femtosecond laser," J. Laser Micro Nanoeng. 16, 194 (2021)
論文	T. Shibuya, K. Sakaue, H. Ogawa, T. H. Dinh, D. Satoh, E. Terasawa, M. Washio, M. Tanaka, T. Higashiguchi, M. Ishino, Y. Kubota, Y. Inubushi, S. Owada, M. Nishikino, Y. Kobayashi, R. Kuroda, "Ablation threshold and crater morphology of amorphous and crystalline SiO <sub>2</sub> glass for extreme ultraviolet femtosecond pulses," Jpn. J. Appl. Phys. 59, 122004 (2020)
論文	D. Satoh, T. Shibuya, E. Terasawa, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, Y. Kobayashi, R. Kuroda, "Ultrafast pump-probe microscopic imaging of femtosecond laser-induced melting and ablation in single-crystalline silicon carbide," Appl. Phys. A 126, 795 (2020)
論文○	E. Terasawa, T. Shibuya, D. Satoh, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, R. Kuroda, Y. Kobayashi, K. Sakaue, M. Washio, "Pulse duration dependence of ablation threshold for fused silica in the visible femtosecond regime," Appl. Phys. A 126, 446 (2020)
講演	E. Terasawa, D. Satoh, T. Shibuya, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, K. Sakaue, M. Washio, Y. Kobayashi, R. Kuroda, "Collinear transmission pump-probe imaging of ultrashort laser pulse induced phenomena in silica glass," 16th International Conference on Laser Ablation (COLA 2021/2022), P-22, Matsue and online, 2022/4
講演	E. Terasawa, D. Satoh, T. Shibuya, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, K. Sakaue, M. Washio, Y. Kobayashi, R. Kuroda, "Ultrafast time-resolved measurements of ultrashort pulse laser induced phenomena in silica glass," INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH ENERGY DENSITY SCIENCES 2022 (HEDS2022), HEDSp-05, Yokohama and online, 2022/4
講演	寺澤英知、佐藤大輔、澁谷達則、盛合靖章、小川博嗣、田中真人、坂上和之、鷺尾方一、小林洋平、黒田隆之助、「超短パルスレーザー誘起現象のシングルショット複屈折イメージング」、第69回応用物理学会春季学術講演会、23a-E304-7、東京およびオンライン、2022年3月
講演	寺澤英知、佐藤大輔、澁谷達則、盛合靖章、小川博嗣、田中真人、坂上和之、鷺尾方一、小林洋平、黒田隆之助、「超短パルスレーザー加工の現象解明に向けた超高速時間分解測定」、SATテクノロジー・ショーケース2022、P-20、オンライン、2022年1月
講演	寺澤英知、鷺尾方一、佐藤大輔、小川博嗣、田中真人、黒田隆之助、澁谷達則、盛合靖章、小林洋平、坂上和之、「石英ガラス内部の超短パルスレーザー誘起ナノ周期構造の評価」、第18回放射線プロセスシンポジウム、P3-2、オンライン、2021年11月
講演	寺澤英知、佐藤大輔、澁谷達則、盛合靖章、小川博嗣、田中真人、坂上和之、鷺尾方一、小林洋平、黒田隆之助、「超短パルスレーザーによる石英ガラスの加工現象のポンプ-プローブイメージング」、第64回放射線化学討論会、20-05、オンライン、2021年9月
講演	E. Terasawa, D. Satoh, T. Shibuya, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, K. Sakaue, M. Washio, Y. Kobayashi, R. Kuroda, "Time resolved pump-probe imaging of ablation phenomena in quartz glass by the visible femtosecond laser," The 22nd International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2021), 42, Online, 2021/6



# 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名： 寺澤 英知

印

(2022年 11月 現在)

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	寺澤英知、佐藤大輔、澁谷達則、盛合靖章、小川博嗣、田中真人、黒田隆之助、坂上和之、鷺尾方一、「透過型ポンプ-プローブイメージング装置による石英ガラスの超短パルスレーザー誘起加工現象の時間分解測定」、第68回応用物理学会春季学術講演会、18p-Z32-1、オンライン、2021年3月
講演	寺澤英知、佐藤大輔、澁谷達則、盛合靖章、小川博嗣、田中真人、黒田隆之助、坂上和之、鷺尾方一、「超短パルスレーザー加工のメカニズム解明に向けた同軸入射型のポンプ-プローブイメージング装置の開発」、レーザー学会学術講演会第41回年次大会、D06-20a-IV-03、オンライン、2021年1月
講演	寺澤英知、佐藤大輔、澁谷達則、盛合靖章、小川博嗣、田中真人、黒田隆之助、坂上和之、鷺尾方一、「超短パルスレーザーによる石英ガラスの加工現象のポンプ-プローブイメージング」、第63回放射線化学討論会、30-03、オンライン、2020年12月
講演	寺澤英知、佐藤大輔、澁谷達則、盛合靖章、小川博嗣、田中真人、黒田隆之助、坂上和之、鷺尾方一、「可視フェムト秒レーザーによる石英ガラスのアブレーション現象のPump-Probe時間分解イメージング」、第67回応用物理学会春季学術講演会、13a-B410-1、東京、2020年3月
講演	E. Terasawa, T. Shibuya, D. Satoh, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, R. Kuroda, Y. Kobayashi, K. Sakaue, M. Washio, "Pulse Duration Dependence of Ablation Threshold for Fused Silica in a Visible Femtosecond Regime," 15th International Conference on Laser Ablation (COLA 2019), 132, Hawaii, 2019/9
講演	T. Shibuya, K. Sakaue, H. Ogawa, T.-H. Dinh, D. Satoh, E. Terasawa, M. Washio, M. Tanaka, T. Higashiguchi, M. Ishino, M. Nishikino, R. Kuroda, "Ablation Threshold and Crater Morphology of SiO <sub>2</sub> Glass in Extreme Ultraviolet Femtosecond Pulses," 15th International Conference on Laser Ablation (COLA 2019), 202, Hawaii, 2019/9
講演	D. Satoh, T. Shibuya, E. Terasawa, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, R. Kuroda, "Femtosecond pump-probe transient reflection and transmission measurements near the ablation threshold," 15th International Conference on Laser Ablation (COLA 2019), 239, Hawaii, 2019/9
講演	寺澤英知、佐藤大輔、澁谷達則、盛合靖章、黒田隆之助、田中真人、坂上和之、鷺尾方一、「短波長フェムト秒レーザーによる合成石英のアブレーション閾値のパルス幅依存性」、第66回応用物理学会春季学術講演会、9a-W631-7、東京、2019年3月
講演	寺澤英知、佐藤大輔、澁谷達則、盛合靖章、黒田隆之助、坂上和之、鷺尾方一、「紫外線のフェムト秒レーザーによる合成石英のアブレーション閾値のパルス幅依存性の研究」、日本物理学会 第74回年次大会、15pG107-7、福岡、2019年3月
講演	寺澤英知、佐藤大輔、澁谷達則、盛合靖章、黒田隆之助、坂上和之、鷺尾方一、「400nmのフェムト秒レーザーによるガラスのアブレーション閾値のパルス幅依存性の研究」、2018年ビーム物理研究会・若手の会、P01、千葉、2018年11月
その他 (学会誌)	寺澤英知、鷺尾方一、佐藤大輔、小川博嗣、田中真人、黒田隆之助、澁谷達則、盛合靖章、坂上和之、「超短パルスレーザー加工現象の解明に向けたポンプ-プローブイメージングにおける干渉縞解析」、放射線化学、113、75、(2021)
その他 (学会誌)	寺澤英知、鷺尾方一、佐藤大輔、盛合靖章、小川博嗣、田中真人、黒田隆之助、澁谷達則、小林洋平、坂上和之、「超短パルスレーザーによる石英ガラスの加工現象のポンプ-プローブイメージング」、放射線化学、111、67、(2021)

# 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名： 寺澤 英知

印

(2022年 11月 現在)

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
その他 (業界誌)	寺澤英知、佐藤大輔、小川博嗣、田中真人、黒田隆之助、「超短パルスレーザー加工現象のメカニズム解明を目指したポンプ・プローブイメージング技術の開発」、月刊オプトロニクス、2022年9月号、p. 89
その他 (論文)	H. Ogawa, T. Shibuya, Y. Moriai, D. Satoh, E. Terasawa, S. Maru, M. Tanaka, R. Kuroda, “Correlation between chemical structural changes and laser fluence in femtosecond laser processing of polydimethylsiloxane,” Appl. Phys. A 128, 1 (2022)
その他 (講演)	小川博嗣、澁谷達則、盛合靖章、佐藤大輔、寺澤英知、丸征那、「フェムト秒レーザーアブレーションにおけるポリマー表面改質と加工レート」、第65回放射線化学討論会、P-04、静岡およびオンライン、2022年9月
その他 (講演)	丸征那、寺澤英知、佐藤大輔、澁谷達則、盛合靖章、小川博嗣、田中真人、鷺尾方一、小林洋平、黒田隆之助、「複屈折計測による石英ガラスの超短パルスレーザー加工における深さ方向の圧力波伝播イメージング」、第65回放射線化学討論会、P-09、静岡およびオンライン、2022年9月
その他 (講演)	H. Ogawa, T. Shibuya, Y. Moriai, D. Satoh, E. Terasawa, S. Maru, M. Tanaka, R. Kuroda, “Correlation between chemical bond changes and laser fluence in femtosecond laser processing of polydimethylsiloxane,” 16th International Conference on Laser Ablation (COLA 2021/2022), P-15, Matsue and online, 2022/4
その他 (講演)	S. Maru, E. Terasawa, D. Satoh, T. Shibuya, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, M. Washio, Y. Kobayashi, R. Kuroda, “Dynamics observation of pressure waves during femtosecond laser irradiation in amorphous silica glass using time-resolved shadowgraph imaging,” 16th International Conference on Laser Ablation (COLA 2021/2022), P-149, Matsue and online, 2022/4
その他 (講演)	安岡篤史、寺澤英知、小柴裕也、鷺尾方一、「ツリウム添加ファイバーを用いたモード同期レーザーの開発」、2021年度ビーム物理研究会・若手の会、オンライン、2021年12月
その他 (講演)	丸征那、寺澤英知、鷺尾方一、佐藤大輔、小川博嗣、田中真人、黒田隆之助、澁谷達則、盛合靖章、小林洋平、「超短パルスレーザーを用いた石英ガラス加工に対するナノ秒時間領域のポンプ・プローブイメージング」、第18回放射線プロセスシンポジウム、P3-1、オンライン、2021年11月
その他 (講演)	小川博嗣、澁谷達則、坂上和之、盛合靖章、黒田隆之助、田中真人、佐藤大輔、寺澤英知、牛窪大樹、「顕微ラマン分光によるポリマー材料のレーザーアブレーション加工評価」、第63回放射線化学討論会、2P-10、オンライン、2020年12月
その他 (講演)	H. Ogawa, T. Shibuya, Y. Moriai, D. Satoh, H. Ikeura-Sekiguchi, E. Terasawa, M. Tanaka, R. Kuroda, “Photoluminescence and Raman Spectroscopy of Laser Affected Zone in Ultrafast Laser Microprocessing of Polydimethylsiloxane (PDMS),” 15th International Conference on Laser Ablation (COLA 2019), 131, Hawaii, 2019/9