

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656048

研究課題名(和文) 誘導ラマン散乱を利用した超短波長真空紫外光の発生

研究課題名(英文) Research on ultrashort-wavelength vacuum ultraviolet generation by using stimulated Raman scattering

研究代表者

吉村 政志 (YOSHIMURA, Masashi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60314382

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：CsLiB6O10 (CLBO) 結晶のレーザー損傷耐性を向上させ、水素の誘導ラマン散乱(SRS)を行うための波長180nm台の励起光源開発に取り組んだ。YAGの5倍波とOPO赤外光(波長1697.9nm)を得、それらをCLBO内で和周波混合させて波長189nmのVUV光を発生させた。この実験結果を踏まえ、SRS励起に適した平均出力20Wの基本波を用いて185nm光源を設計した。最終の波長変換に取り組んでいる段階であるが、出力100mW以上が期待できることから、水素のSRSを利用することでアンチストークス光(1、3、8次)の超短波長VUV光172、150、115nmの発生が見込める。

研究成果の概要(英文)：We have improved laser-induced damage tolerance of CsLiB6O10 (CLBO), and attempted to construct vacuum-ultraviolet (VUV) laser source below 190 nm as a new pump source of anti-Stokes (AS) stimulated Raman scattering (SRS). By using an Nd:YAG laser, the fifth harmonic and infrared (IR) OPO at 1697.9 nm were generated via several frequency conversion stages. At the final stage, VUV light below 190 nm was generated by sum-frequency generation with the fifth-harmonic and IR in a CLBO. A 189 nm output was produced with a conversion efficiency of 7.3% from the 213 nm input. Based on the experimental result, we have newly designed VUV laser system at 185 nm using a 20-W Nd:YAG laser with high-peak power density. Although we are currently constructing the final stage in the system, we estimate the average power over 100 mW at 185 nm and expect ultrashort-wavelength VUV radiation by SRS in H2 such as 1st, 3rd, and 8th AS lines at 172, 150, and 115 nm.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用光学・量子光工学

キーワード：セシウム・リチウム・ボレート 非線形光学 真空紫外光 波長変換 誘導ラマン散乱 アンチストークス光

1. 研究開始当初の背景

赤外固体レーザーと非線形光学結晶による波長変換を組み合わせた波長 193nm、199nm の真空紫外光源が実現し、hp45nm 世代以降の高密度 LSI 用フォトマスクの欠陥検査が実施されている。波長変換の最先端研究としては、KBe₂BO₃F₂ (KBBF) 結晶による Nd:YAG レーザーの 6 倍波 (177nm)、7 倍波相当の 153nm の発生が報告されていたが、単結晶成長が難しく、出力の安定性や再現性などの点で課題が解決できない状況にあった。そのため、170nm 台、180nm 台の真空紫外光源は未だ研究開発の途上にあった。一方、水素の誘導ラマン散乱 (SRS) を利用すると、アンチストークス (AS) 光として真空紫外領域の光が発生できることが知られていた (Appl. Phys. 1978)。その後、本研究で扱う非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ (CLBO) を用いて、Nd:YAG レーザーの 5 倍波 (213nm) に励起光源を短波長化した研究が、研究分担者の森らと理化学研究所の和田らにより実施されていた (科研費 09555011)。

2. 研究の目的

水素の振動遷移は 4155cm⁻¹=2406nm であることから、SRS は励起光波長 λ_p に対して n 次の AS 光波長 λ_{ASn} が以下の関係となる。

$$\frac{1}{\lambda_{ASn}} = \frac{1}{\lambda_p} + \left(\frac{1}{2406}\right) \times n$$

短波長の励起光を選択することで、発生する AS 光の波長が短波長シフトすることが分かる。本研究では CLBO を用いて 180nm 台の真空紫外光源を構築し、それを用いて水素の SRS を励起して 170nm 台の真空紫外光を発生させるとともに、本方式による最短波長の真空紫外光発生を目指す。図 1 に励起光波長と発生する AS 光の関係、過去の研究事例とともにまとめた。図から分かるように、励起波長 185nm が使えれば、1 次 AS 光で 172nm、8 次 AS 光で 115nm 光が発生する。

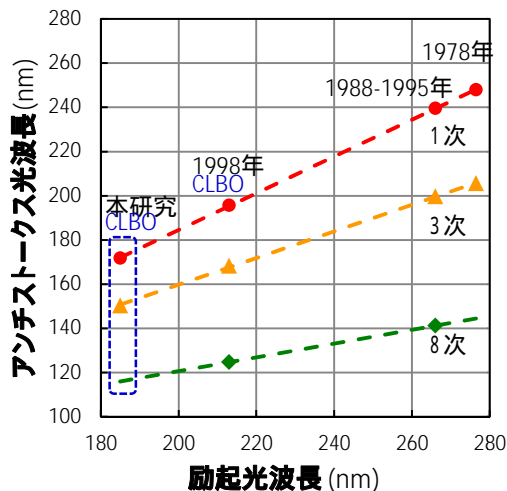


図 1 . 水素 SRS-AS 光の励起波長依存性

3. 研究の方法

本研究では非線形光学結晶 CLBO を用いて、SRS の励起が可能となる 180nm 台の真空紫外光源を開発することが鍵となる。そこで、本研究では(1)CLBO 結晶の紫外光誘起レーザー損傷耐性の改善、(2)180nm 台の真空紫外光源構築、(3)SRS 励起実験の順に取り組むことにした。具体的には以下の通りである。

(1) CLBO は波長 266nm 光などの深紫外光波長変換に適した特性を有するが、出力が経時低下することが課題となっていた。そこで、結晶内部の光散乱源に着目し、LiNbO₃ (LN) 等で報告されているフォトリフレクティブ損傷の先行研究を参考に、損傷耐性の改善に取り組んだ。

(2) Nd:YAG レーザー (波長 1064nm) を基本波光源として、LiB₃O₅ 結晶により 2 倍波を、その後段で CLBO を用いて 4 倍波、及び 5 倍波 (213nm) を発生させる。さらに、非線形光学結晶を用いた光パラメトリック発振 (OPO) により、赤外光 1300 ~ 1700nm 光を発生させ、最終段の CLBO で 5 倍波との和周波混合を行い、180nm 台の真空紫外光を得る。

(3) 共同研究 (科研費 09555011) として、以前に Nd:YAG レーザーの 5 倍波励起で SRS の研究を行った理化学研究所の装置 (図 2) を活用し、励起光源を(2)で構築した 180nm 台の真空紫外光に置き換えて水素の SRS 実験を試みる。

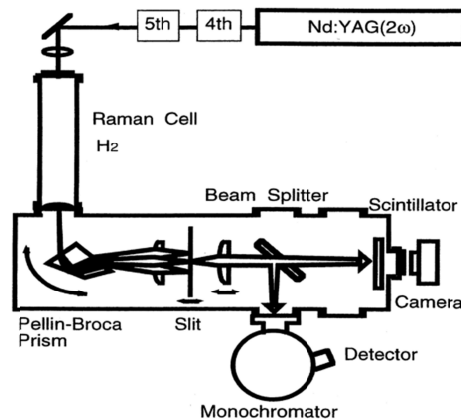


図 2 . 水素の SRS-AS 光学系 (213nm 励起)

4. 研究成果

(1) Nd:YVO₄ レーザー (波長 1064 nm) から波長変換により 266 nm 光を安定に発生させ、4 倍波発生方位の CLBO 素子 (10mm 長、方位 (θ, φ) = (61.9°, 45°)) の内部に集光照射することで、紫外光経時劣化特性の加速試験を行った。図 3 に用いた評価光学系を、図 4 に焦点での紫外光強度 56 MW/cm²、素子温度 100 で測定した一例を示す。図 4 のビームパターンは、far-field に設けた蛍光スクリーン

ーン上で観察した素子透過後のビーム形状を示す。紫外光照射後、しばらくは図 4 (a) の初期状態を維持しているが、屈折率変化が生じてビーム形状が中央部から歪み干涉縞が形成されると、アパーチャー透過後のパワー低下が起きることが分かった (図 4 (b))。

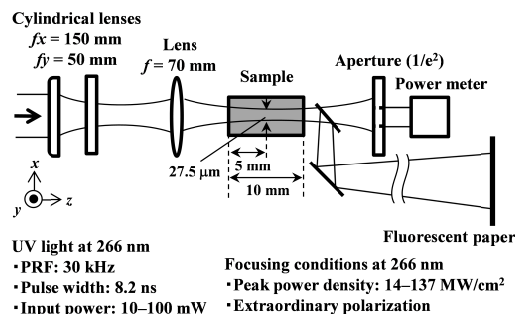


図 3 . 紫外光経時劣化特性の評価系

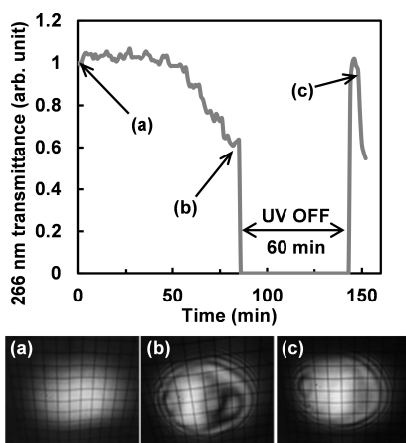


図 4 . 紫外光経時劣化特性評価例

一方、透過率がいったん低下した後、60 分間照射を中断すると透過率とビームパターンが回復することから、この劣化現象がバルクレーザー損傷のような永久破壊ではないことも明らかになった。LN 結晶において、素子を透過したビームの中央部の強度が時間経過とともに低下し、周辺に干涉縞が発生する現象が報告されている。これはフォトリフラクティブ損傷が原因となって生じた光励起レンズ (light-induced lensing) の一つで、self-defocusing 効果であることが知られている。本研究で観測された CLBO の経時劣化は、ビームパターンの変化の様子、集光位置の依存性の結果が LN の現象と酷似しており、ビーム中央で同様に紫外光励起の凹レンズ (self-defocusing) が形成されたものと解釈できる。また、LN 結晶への MgO 添加と同様、CLBO に Al を添加することでこの紫外光経時劣化の閾値 (寿命が 1 万時間以上となる推定紫外光強度) は無添加結晶の約 2 倍となることも明らかとなった。

CLBO (a 軸方位素子) へ波長 532 nm のシート状緑色レーザー (平均パワー 30 mW、散乱面に対して垂直偏光) を入射すると、図 5 (a) のように輝点状散乱と光路状散乱の 2 つの光散乱が観測される。光路状散乱はレイ

リー散乱特有の偏光依存性を示す。本研究で育成条件の再検討を行い、この入射条件において肉眼での観察が困難なレベル (図 5 (c)) まで光散乱源を低減することに成功した。新規開発した (光散乱源の少ない) 無添加 CLBO は従来品質の (光散乱源の多い) 無添加 CLBO よりも長寿命で、Al 添加 CLBO と同等の劣化耐性を有することが分かった。このことから、レイリー散乱として観察される微小点欠陥が、紫外光経時劣化耐性に大きく影響していると言える。

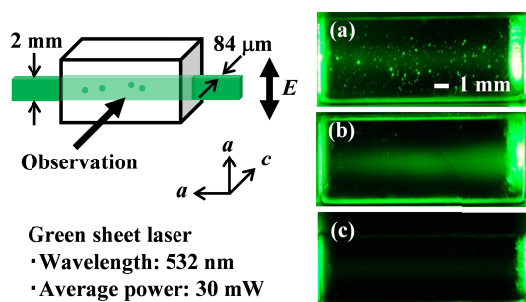


図 5 . CLBO 内部の散乱源の様子
(a) 低品質結晶 (b) 通常品質
(c) 本研究で開発した高品質結晶

(2) 基本波光源に繰り返し周波数 10kHz、パルス幅 60ns、平均出力 7W の波長 1064nm のパルスレーザー (Matrix, Coherent 社製) を用い、CLBO 結晶の 180nm 台の位相整合特性、変換効率の調査を行った。図 6 に示すように、非線形光学結晶を用いて 5 段階の波長変換を行った。

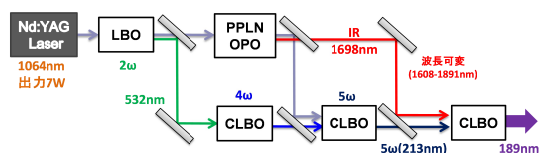


図 6 . 189nm 光発生用光学系

2 倍波発生後の残留基本波を利用し、アイドラー光共振の PPLN-OPO を発振させて 1697.9nm 光を得た (波長可変)。5 倍波発生と最終段の 189nm 光発生部分では、2 つの入射パルスの時間タイミングを一致させる遅延光路を設け、レイリー長が等しくなる集光条件を採用した。OPO の変換効率を調整し、213nm 光出力が 155mW、1697.9nm 光出力が 220mW となる条件にて、波長変換を検討した。CLBO では、 $\theta=60.2^\circ$ において位相整合が確認できた。赤外光の波長を可変して測定した位相整合角の結果を図 7 に示す。比較検討に用いた LiB_3O_5 (LBO) の結果も示している。LBO、CLBO は理論の位相整合角と比較的よく一致し、この光学系では LBO の短波長限界は 188nm 付近、CLBO は 183nm 付近であることが分かる。

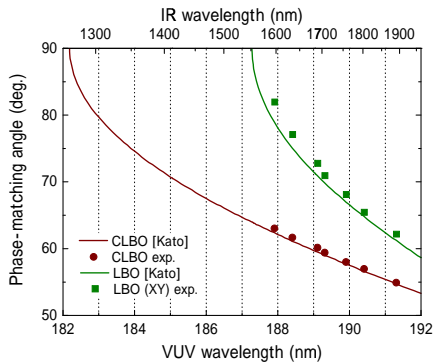


図7 . 189nm 光近傍の位相整合角度

一方、CLBO は LBO (189nm) に比べて実効非線形光学定数 d_{eff} が大きいので、高い変換効率が期待できる。図8は入射赤外光パワーを 220mW に固定し、213nm 入力パワーを変化させた時の出力特性を示す。CLBO の素子長は 15mm で、大気中、室温状態で実験を行った。この結果は大気中での真空紫外光の減衰は考慮していない。155mW 入力時に 11.4mW の出力が得られ、213nm 光からの変換効率は 7.3%であった。出力のわずかな飽和傾向は結晶内部の水不純物の影響と考えられるため、加熱・脱水処理を検討することでさらに高い変換効率が期待できる。さらに、CLBO は短波長になる程 d_{eff} 値が大きくなることから、入射赤外光を短くすることで波長 185nm までの実現と、変換効率向上が期待できることが分かった。

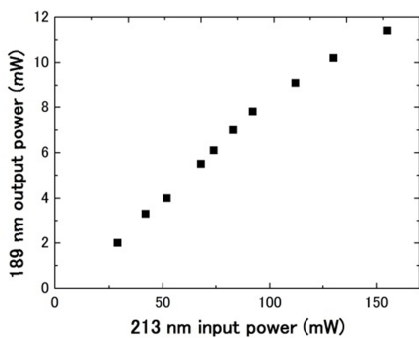


図8 . 189nm 光出力特性 (15mm CLBO、室温にて発生)

の検討結果を受け、過去に SRS の励起光源として用いた、高ピークパワー密度の Q スイッチ Nd:YAG レーザー (Continuum 社 Powerlite Plus、パルス繰り返し周波数: 10Hz、パルスエネルギー: 2J (平均出力: 20W)、ビーム直径: 12mm) を基本波光源に、波長変換光学系を設計した。こちらの光学系では、大型の波長変換素子が必要となるため、2 発生は LBO (12×12×12mm³) を用い、後段の大型 CLBO 素子 (口径 12×12mm²) は本研究で成長させた結晶から光学素子を作製した。では小口径の PPLN を用いた OPO が可能であったが、ここでは大口径の OPO 素子が必要となるため、光学系を

変更し、残留 2 光を励起源とした KTP-OPO を検討した。また、の結果を受けて、 d_{eff} が大きくなる 185nm 光 (5.8) を発生させる光学系を組むことにした。図9に光学系を、表1に準備した非線形光学結晶素子の詳細をまとめた。表の特性値は SNLO ソフトを用いて計算した。

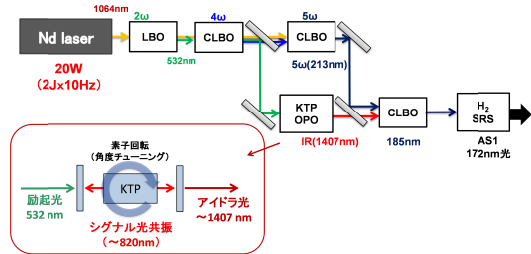


図9 . 185nm 光 (5.8) 発生用光学系

表1 . 波長変換結晶の詳細

	タイプ	素子方位 (deg.)	素子サイズ (mm)	d_{eff} (pm/V)	角度許容幅 (mrad cm)	温度許容幅 (K cm)	ウォークオフ (mrad)
2	-LBO	タイプ1 X軸: 90° Y軸: 0° Z軸: 0°	12*12*12	0.85	143.1	5.4	0
4	-CLBO	タイプ1 150°	12*12*10	0.79	0.54	6.8	33.0
5	-CLBO	タイプ1 150°	12*12*5	0.95	0.46	4.1	30.1
OPO-KTP	(532, 1407/855)	タイプ2 yz面 垂直	12*12*10	3.4	1.10	20.5	42.6
185-CLBO	(1407+213, 185)	タイプ1 150°	12*12*10	1.13	0.43	3.0	27.0

変換効率、位相整合条件の検証試験として、トップハット形状のビーム中央部直径 8.7mm を切り出し、基本波平均出力 8.6W を用いて変換特性の試験を行った。本光源はピーク強度が高いため、レンズによる集光を行わなくても、高い変換効率を実現できる。2 部では最大変換効率 51% が得られ、10mm 長の CLBO を用いて 2 から 4 の変換効率は最大 37%、6mm 長の CLBO を用いて 4 から 5 の最大変換効率は 44%、平均出力 0.75W が得られた。基本波から 5 までの変換効率は $0.51 \times 0.37 \times 0.44 = 0.083$ の 8.3% となり、ほぼ期待通りの変換効率を得られた。

一方、タイプ2の10mm長KTP-OPO(赤外光820nmのシグナル共振、平行平板ミラー共振器)では、2の入射パワーを2.3Wまで高めると変換効率9%の200mW超の出力が得られた。出力波長(アイドラー光)は、1525nm光で最も変換効率が高く、可変波長域は1256~1806nmであった。しかしながら、4変換後の残留光を利用する図9の方式では赤外光の出力が150mWまで低下すること、KTPのARコートが損傷するため、後段のCLBOで185nm光の発生確認には至らなかった。そのため、曲面ミラーのOPO共振器を組み、長尺KTPに変更すれば現状の課題が解決し、水素のSRS励起に使える185nm光源が構築できるものと考えられる。

(3) 本課題については、研究期間内に SRS の励起に利用可能な 10Hz の高強度 185nm 光

源開発に至らなかったため、実施ができていない。一方で、OPO 部分の最適化と高出力化、及び単色化が行えれば、(2)の の検討結果から、基本波から少なくとも $0.51 \times 0.37 \times 0.44 \times 0.073 = 0.006$ 、すなわち 0.6% 程度の 185nm 光が見込めるため、今回の 20W 光源では 100mW 超の 185nm 真空紫外光が期待できる。以前の SRS 試験(ただし 1W 励起)で 1 次 AS 光は 3%(Seed 光を使うと 10%まで可)と比較的高い効率が得られていたため、1 次 AS 光の 172nm 光で 3mW (10mW) の発生が見込める。また、3 次 AS 光で 150nm、8 次 AS 光で 115nm の発生も期待できると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

C. Qu, M. Yoshimura, J. Tsunoda, Y. Kaneda, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, Sub-180 nm generation with borate crystal, *Optical Materials*, 査読有, **In Press** (Available online 2014.2) (DOI:10.1016/j.optmat.2014.01.021)

K. Takachiho, M. Yoshimura, Y. Takahashi, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, Ultraviolet laser-induced degradation of CsLiB₆O₁₀ and β -BaB₂O₄, *Optical Materials Express*, 査読有, Vol.4, Issue 3, 2014, pp.559-567 (DOI:10.1364/OME.4.000559)

高千穂慧, 吉村政志, 増田一稀, 高橋義, 今出完, 佐々木孝友, 森勇介, 不純物・欠陥制御を用いた非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ の紫外レーザー損傷耐性向上, レーザー研究, 査読有, Vol.41, No.10, 2013, pp.830-834

K. Takachiho, M. Yoshimura, Y. Fukushima, Y. Takahashi, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, Al doping of CsLiB₆O₁₀ for high resistance to ultraviolet-induced degradation, *Applied Physics Express*, 査読有, Vol.6, No.2, 2013, pp.022701-1-3 (DOI:10.7567/APEX.6.022701)

C. Qu, M. Yoshimura, J. Tsunoda, K. Zhang, Y. Kaneda, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, Phase-matching properties at around 190 nm of various borate crystals, *Applied Physics Express*, 査読有, Vol.5, No.6, 2012, pp.02601-1-3 (DOI:10.1143/APEX.5.062601)

[学会発表](計 20 件)

高千穂慧, 吉村政志, 高橋義典, 今出完, 佐々木孝友, 森勇介, 非線形光学結晶 CLBO, BBO の紫外光誘起経時劣化特性, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014.3.18, 青山学院大学相模原キャンパス

高千穂慧, 高橋義典, 今出完, 吉村政志, 佐々木孝友, 森勇介, 波長変換結晶 CLBO, BBO の紫外光誘起経時劣化特性, レーザー学会学術講演会第 34 回年次大会, 2014.1.22, 北九州国際会議場

Y. Mori, M. Yoshimura, T. Sasaki, and Y. Takahashi, Recent progress in nonlinear optical crystal CsLiB₆O₁₀, *International Symposium on Nanophotonics and Nanomaterials 2014 (ISONP2014)*, 2014.1.16, Beijing, China

K. Masuda, M. Yoshimura, K. Takachiho, Y. Takahashi, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, Improvement of UV laser-induced degradation resistance of CsLiB₆O₁₀, *The 6th International Symposium on Lasers Scintillators and Non-Linear Optical Materials (ISLNOM-6)*, 2013.10.22, Shanghai, China

C. Qu, M. Yoshimura, J. Tsunoda, Y. Kaneda, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, VUV generation below 200 nm with borate crystals, *The 6th International Symposium on Lasers Scintillators and Non-Linear Optical Materials (ISLNOM-6)*, 2013.10.22, Shanghai, China

Y. Mori, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Takahashi, Recent progress in nonlinear optical crystal CsLiB₆O₁₀, *The 6th International Symposium on Lasers Scintillators and Non-Linear Optical Materials (ISLNOM-6)*, 2013.10.21, Shanghai, China

C. Qu, M. Yoshimura, J. Tsunoda, Y. Kaneda, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, VUV Light Generation with CsLiB₆O₁₀ and LiB₃O₅, *JSAP-OSA Joint Symposia 2013*, 2013.9.18, Doshisha University

Z. Lu, M. Yoshimura, Y. Takahashi, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, The correlation between optical properties and electrical properties of CsLiB₆O₁₀ crystal, *JSAP-OSA Joint Symposia 2013*, 2013.9.18, Doshisha University

K. Masuda, M. Yoshimura, K. Takachiho, Y. Takahashi, M. Imade, T. Sasaki and Y. Mori, The correlation of point defects and UV induced degradation of CsLiB₆O₁₀, JSAP-OSA Joint Symposia 2013, 2013.9.18, Doshisha University

K. Takachiho, M. Yoshimura, K. Masuda, Y. Takahashi, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, Impurity control of CsLiB₆O₁₀ for improving UV-induced damage tolerance, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy - ICCGE-17, 2013.8.15, Warsaw, Poland

吉村政志, 高千穂慧, 増田一稀, 高橋義典, 佐々木孝友, 森勇介, 波長変換結晶 CLBO, BBO の 266nm 紫外光損傷に関する研究, レーザー学会第 445 回研究会「高機能固体レーザーとその応用」, 2013.7.16, 大阪

K. Takachiho, M. Yoshimura, K. Masuda, Y. Takahashi, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, UV laser-induced degradation in CsLiB₆O₁₀, The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR&OECC/PS) 2013, 2013.7.3, Kyoto, Japan

C. Qu, M. Yoshimura, J. Tsunoda, Y. Kaneda, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, 179 nm generation with borate crystal, The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR&OECC/PS) 2013, 2013.7.6, Kyoto, Japan

M. Yoshimura, K. Takachiho, Y. Takahashi, T. Sasaki, and Y. Mori, Ultraviolet laser-induced degradation in CsLiB₆O₁₀, The 2nd Advance Lasers and Photon Sources (ALPS' 13), 2013.4.25, Yokohama, Kanagawa

C. Qu, M. Yoshimura, J. Tsunoda, Y. Kaneda, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, VUV light generation with borate crystals, The 2nd Advance Lasers and Photon Sources (ALPS' 13), 2013.4.24, Yokohama, Kanagawa

吉村政志, 高橋義典, 佐々木孝友, 森勇介, 非線形光学結晶 CLBO の不純物制御と紫外光発生応用, レーザー学会学術講演会第 33 回年次大会, 2013.1.28, 姫路商工会議所, 兵庫

M. Yoshimura, Y. Takahashi, T. Sasaki, and Y. Mori, Development of CsLiB₆O₁₀

for vacuum-UV light generation, The Third China-Japan Crystal Growth and Technology Symposium, 2012.10.20, Hefei, China

吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友, ポレート系結晶を用いた深紫外・真空紫外光発生, 日本結晶成長学会バルク成長分科会第 85 回研究会, 2012.5.25, 大阪

C. Qu, M. Yoshimura, J. Tsunoda, Y. Kaneda, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, 189-nm wavelength generation with borate crystals, Conference on Laser and Electro-Optics 2012 (CLEO2012), 2012.5.11, San Jose, USA

K. Takachiho, M. Yoshimura, Y. Fukushima, Z. Lu, Y. Takahashi, T. Sasaki, and Y. Mori, Al-doping in CsLiB₆O₁₀ for high resistance against UV laser-induced damage, Conference on Laser and Electro-Optics 2012 (CLEO2012), 2012.5.10, San Jose, USA

〔図書〕(計 1 件)

M. Yoshimura, T. Sasaki, and Y. Mori, Nonlinear Optical Borate Crystals, Ch.3.2.3 (pp.161-178), Ch.4.2 (pp.266-275), Ch.4.5 (pp.301-309), 2012, Wiley-VCH

6 . 研究組織

(1)研究代表者

吉村 政志 (YOSHIMURA Masashi)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号 : 6 0 3 1 4 3 8 2

(2)研究分担者

森 勇介 (MORI Yusuke)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号 : 9 0 2 5 2 6 1 8