

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 15 日現在

機関番号：17601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651103

研究課題名(和文) 超高压光励起真空紫外マイクロレーザーへの挑戦

研究課題名(英文) Vacuum ultraviolet micro-laser produced in photo-excited high-pressure Kr

研究代表者

窪寺 昌一 (Kubodera, Shoichi)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：00264359

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)： 高压クリプトン中での真空紫外吸収分光を行い、吸収スペクトルの非対称性より、クリプトン原子の共鳴吸収線(123.6 nm)とは分離できる中心吸収波長125.0 nmのクリプトンダイマーに起因する吸収を同定した。また、このダイマーの吸収強度が圧力の二乗で増加することを確認し、理論的予想と一致することを確認した。これらのことから高压クリプトン中でクリプトンダイマーが室温でも存在していることを実証した。このクリプトンダイマーを光励起しクリプトンエキシマを生成することを試みた。

研究成果の概要(英文)： I performed vacuum ultraviolet (VUV) absorption spectroscopy on high-pressure krypton (Kr). An absorption profile at around 124 nm was unambiguously separated into two spectral parts: one the atomic Kr absorption peak at 123.6 nm and the other the absorption centered at 125.0 nm caused by Kr dimers (Kr₂). The absorption caused by Kr dimers was proportional to the square of Kr pressure, which was in agreement with the theoretical behavior. I, therefore, have concluded that Kr dimers existed in high-pressure Kr even at room temperature. Then I tried to photo-excite Kr dimers to produce Kr excimers (Kr₂^{*}). Unfortunately no positive results were obtained.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：量子ビーム化学

キーワード：真空紫外光 希ガスエキシマ 希ガスダイマー 吸収分光

1. 研究開始当初の背景

現在、主に使われている固体レーザーは可視域から近赤外域で発振するものが多く、波長変換技術を用いてその発振波長域を紫外域まで拡張している。また、レーザー生成プラズマを用いるX線レーザーやX線自由電子レーザーも開発が進んでおり、生体工学等への応用に供する光源として期待されている。しかしながら、紫外域とX線の波長域の中間に位置する真空紫外域における応用可能なレーザーはArFレーザー(波長193 nm)やF₂レーザー(波長157 nm)があるにすぎず、レーザー発振波長の空白域となっている。

本研究ではこの真空紫外域で発振するレーザー媒質である希ガスエキシマ(X₂^{*})に注目した。希ガスエキシマ分子は真空紫外域でのレーザー、ランプ光源として産業界で利用されるほどその技術が成熟している。しかし、従来法としては放電励起が主流であり、従来に無い新しいエキシマ生成法は常に望まれている。

本研究では希ガスを超高圧にすることにより常温でも平衡状態で存在可能な希ガスダイマー(X₂)を生成し、希ガスダイマーを介して希ガスエキシマを生成する新しいエキシマ生成方法を提案し実証した。希ガスダイマーを介する励起方法では、その吸収波長(125 nm)とエキシマの発光波長(147 nm)とが近接していることから高い量子効率を有するエキシマ生成が可能となる。

このような新しく高効率な希ガスエキシマ生成法を開発することは、現在用いられている真空紫外希ガスエキシマ光源の用途をさらに拡大する可能性を有する。

2. 研究の目的

前述のように希ガスエキシマ分子は真空紫外域でのレーザー、ランプ光源として産業界に利用されるほどその技術は成熟している。しかし、従来に無い新しいエキシマ生成法は常に望まれており、本研究ではこの新しい希ガスエキシマ生成法を提示し、実証することを研究目的としている。

3. 研究の方法

真空紫外光を効率よく発生する媒質として希ガスエキシマが知られている。希ガスは通常それ自体で安定な単原子分子である。希ガスは基底状態では安定しているものの、放電や電子ビームなどにより外部から強い電界が加わり基底準位から励起されると反応性が増大し、他の原子との結合を起しエキシマを生成する。希ガスエキシマは基底状態では不安定だが、励起状態では安定な二原子分子として存在する。励起状態で安定なエキシマが真空紫外光を放出して基底状態に遷移すると二原子分子は急速に解離して元の原子に戻る。これは希ガスダイマーの解離エネルギーが100 cm⁻¹程度と常温の熱エネルギーとほぼ同程度のため常温常圧下では希ガス

ダイマーの存在確率が非常に低いことによる。

現在、真空紫外光源とされるエキシマランプは、一般的に励起状態の希ガス原子一個と基底状態の希ガス原子二個による三体衝突過程を介してエキシマを生成する。これは希ガスを放電などにより、エキシマより更にエネルギー準位の高い電離状態まで励起し、三体再結合や解離を複数回繰り返しながらエネルギーを緩和する過程でエキシマを生成する。生成されたエキシマは基底状態へ遷移する際真空紫外光を放出し元の希ガス原子に解離する。

これに対して、本研究では三体衝突過程を介さないエキシマ生成方法として希ガスダイマーを用いる二体衝突励起過程を提案した。高圧ガス下で希ガスダイマーを生成できれば、それを光励起することで高効率のエキシマの生成が期待できる。

図1にKrダイマー、エキシマのポテンシャル曲線とKr原子のポテンシャル準位の模式図を示す。

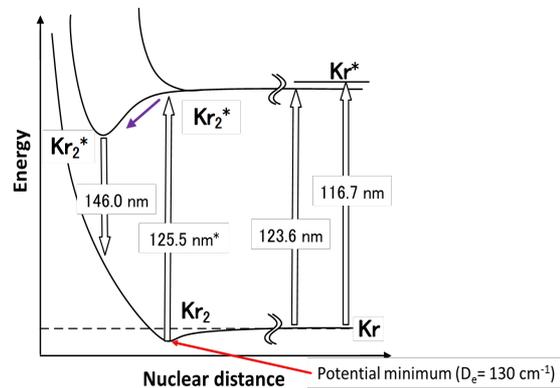
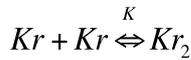


図1 Krのエネルギー準位図

Krダイマー(Kr₂)の基底状態での解離エネルギーは130 cm⁻¹であり、常温の熱エネルギーよりも小さく、ポテンシャル極小部での分子の存在確率は小さい。しかし、Krを高圧にすることでその数密度を大きくすることは可能である。このKr₂に125.5 nm(文献値)の光が入射すると光励起によりKr₂^{*}が生成され、エキシマ状態は波長146 nmの発光を伴って遷移する。この場合の量子効率は86%と高いものとなる。また、衝突過程を経た場合でも二体衝突過程となり、電離や再結合の過程を介さず、直接エキシマ準位を生成することが可能である。

Kr₂の生成には超高速ガスジェットを用いるものが一般的である。真空中にガスを射出し断熱膨張によりKrを極低温まで冷却し、Kr₂を生成する。しかし、この方法では高密度のKr₂は生成できない。そこで、Kr原子の平衡関係からKr₂が生成されるかどうかを理論的に導出した。その際、次式のような平衡関係を仮定した。



ここで K (Pa) は温度で決まる平衡定数であり以下のように導出された。

$$K(Pa) = 5.0997 \times 10^4 T^{3/2} (1 - e^{-34.880/T}) e^{-185.507/T}$$

この平衡定数を用いると Kr_2 の数密度は次式のように表せる。

$$[Kr_2] = \frac{[Kr]^2}{K}$$

これによると Kr ガス 1 気圧のときの Kr_2 の割合は 0.7% であるが、100 気圧のときは 70% 近くまでダイマーの存在比率が上昇することが予測できる。分配関数を用いる平衡定数の見積もりにいくつかの仮定はあるものの、この値をもとに Kr_2 の探索を行った。

図 1 に見られるように Kr は共鳴吸収遷移が波長 123.6 nm に存在する。Kr ダイマー (Kr_2) が存在すればその遷移波長は 125 nm 近傍であり共鳴吸収波長と近接することが予想される。真空紫外域において連続的広帯域スペクトルを有するアルゴンプラズマ発光を真空紫外標準光源として利用し、高圧にした Kr の真空紫外吸収分光を行い、その吸収スペクトルの形状変化より Kr_2 の存在を検証した。

図 2 に本研究で用いた実験装置の概略を示す。

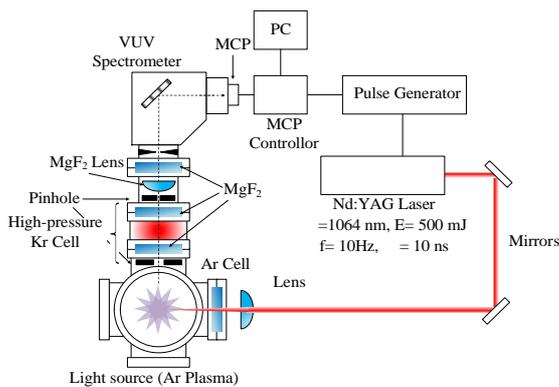


図 2 実験装置図

アルゴンガスを 1.2 気圧封入したアルゴンセル内に焦点距離 9 cm のレンズを用いて Nd:YAG レーザー ($\lambda = 1063$ nm, $E = 500$ mJ, $f = 10$ Hz, $\tau = 10$ ns) を集光照射することにより、セルフブレイクダウンプラズマを生成した。このアルゴンプラズマは疑似黒体としてふるまうことから真空紫外域における分光光源として適切な連続発光体となる。このプラズマ発光を真空紫外光源とした。高圧クリプトンセルにはクリプトンを封入し、真空紫外分光器と真空紫外アルゴンプラズマ光源との間に挿入した。窓材として真空紫外光を

115 nm まで透過する MgF_2 を用いた。

アルゴンプラズマ発光は真空紫外分光器で分光され、真空紫外域で感度を上げるために CsI をコートしたマイクロチャンネルプレート (MCP) で検出され、蛍光面で可視化され、フォトダイオードアレイにより時間積分された 2 次元データとして検出された。その信号は、MCP コントローラーによって A/D 変換され、コンピュータに転送され、コンピュータに取り込まれたスペクトルデータは、特定の処理ソフトによって保存された。波長の分解能は約 1 nm であった。

図 3 に真空紫外光源として用いたアルゴンプラズマからの典型的な発光スペクトルを示す。

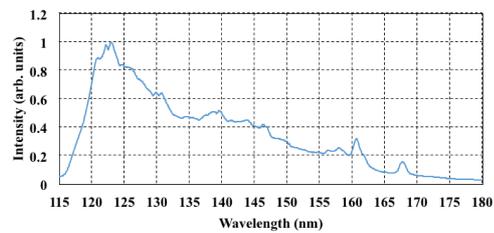


図 3 真空紫外アルゴンプラズマ発光スペクトル

レーザー生成アルゴンプラズマは真空紫外域で連続的広帯域スペクトルを有するが、本装置における実効的な波長範囲は 115 から 180 nm となり、吸収分光もこの範囲で行った。115 nm よりも短波長側は使用した窓材である MgF_2 のカットオフ波長により、長波長側は MCP の検出感度の低下による。

4. 研究成果

高圧 Kr の真空紫外分光を行ったところ、以下のことが判明した。

- (1) 波長 125 nm 付近の吸収スペクトルの非対称性より Kr_2 に起因する吸収を同定した。
- (2) スペクトルの解析より Kr_2 の中心吸収波長は 125.0 nm と見積もられた。
- (3) Kr_2 の吸収は圧力の関数となり、平衡式から得られる理論傾向と一致した。

これらのことから高圧 Kr 中に Kr_2 が存在していることを確認した。

以下、各項目について詳細を記す。

- (1) 図 4 に Kr ガス 0.5 気圧と 1.5 気圧のときの吸収スペクトルを示す。横軸は周波数に換算している。

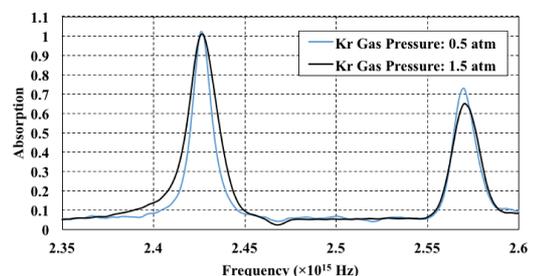


図 4 Kr の吸収スペクトル

Kr 原子の共鳴吸収である波長 123.6 nm と 116.7 nm に 2 つの吸収ピークが得られた．図 4 では左が長波長 (123.6 nm) の吸収となっている．また，2 つの吸収スペクトルはこの長波長側 (123.6 nm) の吸収を 1 として規格化した．波長 116.7 nm では Kr ガス圧が変化してもそのスペクトル形状に変化は見られないのに対して波長 123.6 nm の吸収ピークについては長波長側 (低周波数側) にスペクトルの非対称性が観測された．原子のエネルギー準位を考慮するとこの非対称性は長波長側に存在する他の吸収ピークの存在を示唆している．そこで非対称性が顕著である Kr を 1.5 気圧封入したときのスペクトル形状に 2 成分のガウス関数を仮定しスペクトルフィッティングを行った．

(2) 図 5 にフィッティング結果を示す．

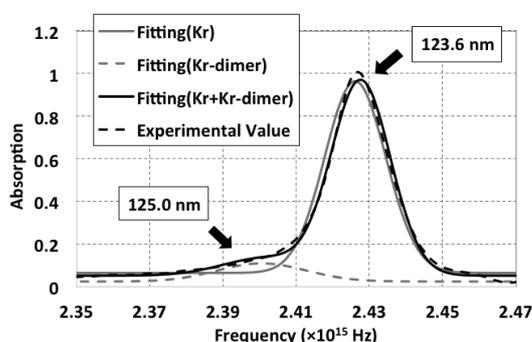


図 5 吸収スペクトルのフィッティング

黒破線が実験値であり，黒実線はフィッティングしたものである．フィッティングは 2 成分の中心周波数と吸収ピーク強度とを同時に満たすように最適化した．両者はよい一致を示しており，灰色で表した 2 成分のガウス関数で吸収スペクトル形状が再現できることがわかった．2 成分のうちメインピークは原子の共鳴吸収線である波長 123.6 nm のピークであるが，もう一つは波長 125.0 nm をピークとする吸収成分であることがわかった．

このスペクトル形状は典型的なものであり，他の圧力でも同様なフィッティングを行ったところ，新しいピークの波長は圧力の上昇に伴い波長 125.0 nm に漸近していくことがわかった．図 6 にこの様子を示す．

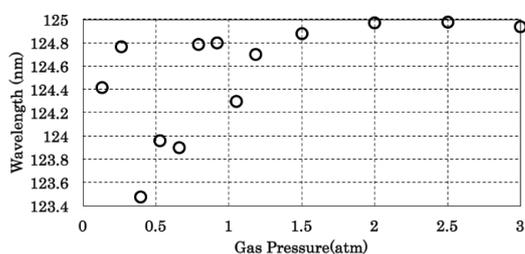


図 6 フィッティング波長の Kr 圧力依存性

横軸が Kr 圧力で縦軸はフィッティングパラメータである中心周波数を波長に換算した

ものである．低圧では Kr_2 の存在は誤差の範囲となり，フィッティングした場合にもその中心吸収波長はばらつくが，圧力の上昇とともに 125.0 nm に収束していく様子が見られる．文献値での Kr_2 の吸収遷移波長は誤差を含む値として 125.5 nm とあることからこの吸収波長の値は妥当であると考えている．

(3) 図 7 に 2 つの吸収スペクトルのピーク強度比 (すなわち Kr_2 と Kr との数密度の比) の Kr 圧力依存性を示す．

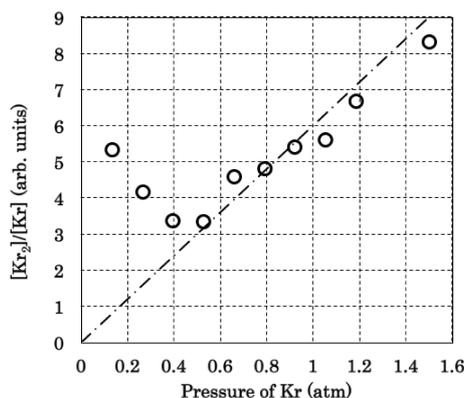


図 7 吸収ピーク比の Kr 圧力依存性

前述した平衡関係より，縦軸である Kr_2 と Kr の数密度の比は Kr の数密度に比例することがわかる．点線は理論的に予測されるこの比例関係を示したものである．低圧側でこの理論直線からずれているのは Kr_2 の存在比が小さくなり高い S/N 比が得られなくなったことに起因すると考えている．しかし，高圧になると数密度比は Kr 数密度に比例することがわかる．

これらのことから本研究では高圧 Kr 中では Kr_2 が平衡状態で存在しており，その中心吸収遷移波長は 125.0 nm であることがわかった．

Kr_2 による真空紫外光吸収が起こっていることは中心波長 146 nm の Kr_2^* の発光を観測することにより，より強固にサポートされるが，本研究期間中にはエキシマ発光を観測することはできなかった．観測に成功しなかったひとつの原因として，励起光としてエキシマ遷移波長成分を有する広帯域アルゴンプラズマ発光を用いたことが挙げられる．すなわちプラズマ発光と Kr_2^* 発光との分離が十分にできなかった．次のステップとして，例えば単色光 Ar_2^* エキシマランプ (中心波長 126 nm) のような Kr の共鳴吸収線に近い単色光を用いて Kr_2 を光励起し，生成する Kr_2^* の発光を観測することを予定している．

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 4 件)

(1) M. Kaku, Y. Ezaki, M. Katto, and S.

- Kubodera, “Amplification of ultrashort vacuum ultraviolet coherent radiation in OFI Ar₂* amplifier”, Proceedings of SPIE 8677, 867712-1-4 (2012) 査読有
- (2) Y. Matsuura, M. Kaku, and S. Kubodera, “Enhancement of extreme ultraviolet radiations from a laser-produced plasma using copper-tungsten alloy”, Applied Physics B 110, 397-400 (2013) 査読有
- (3) 窪寺昌一, 加来昌典, 大休寺匠, 藤吉一行, 江崎功浩, 甲藤正人, 宮崎健創, “超短パルス真空紫外レーザー”, 電気学会研究会資料(光・量子デバイス研究会) OQD-13-008, 21-23 (2013) 査読無
- (4) 甲藤正人, 加来昌典, 横谷篤至, 佐々木亘, 窪寺昌一, “真空紫外光源の開発とマイクロナノプロセッシングへの応用”, 電気学会研究会資料(光・量子デバイス研究会) OQD-14-007, 9-14 (2014) 査読無

〔学会発表〕(計 11 件)

- (1) M. Kaku, Y. Ezaki, T. Daikyujii, K. Fujiyoshi, M. Katto, S. Kubodera, and K. Miyazaki, “Optical amplification of vacuum ultraviolet femtosecond pulses at 126 nm in an optical-field-induced ionization Ar₂* amplifier”, The 2nd Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS '13), Yokohama, April 23-25, 2013.
- (2) 窪寺昌一, 加来昌典, 池畑聡和, “高圧真空紫外エキシマランプ”, 2012 年度レーザー励起 X 線源とその応用研究会 宮崎市, 2012 年 12 月 6 日
- (3) S. Kubodera, M. Kaku, M. Katto, and K. Miyazaki, “Amplification of femtosecond vacuum ultraviolet laser pulses at 126 nm in an optical-field-induced ionization argon plasma”, 65th Gaseous Electronics Conference (GEC), Austin, USA, October 22-26, 2013.
- (4) M. Katto, M. Kaku, A. Yokotani, K. Miyazaki, N. Miyanaga, and S. Kubodera, “Development of ultrashort pulsed VUV laser and its applications”, The 6th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP 2013), Niigata, July 23-26, 2013.
- (5) 窪寺昌一, “レーザー生成プラズマを用いる極端紫外光と応用”, 東京理科大学特別講演, 野田市, 2013 年 8 月 23 日
- (6) 池畑聡和, 西章太郎, 加来昌典, 窪寺昌一, “超高圧 Kr 中での Kr₂*エキシマ生成に関する研究”, レーザー学会九州支部学生講演会, 武雄市, 2013 年 9 月 8 日
- (7) 窪寺昌一, 池畑聡和, 加来昌典, “超高圧 Kr 中での Kr₂ の生成”, 2013 年度レーザー励起 X 線源とその応用研究会 敦賀市, 2013 年 12 月 13 日
- (8) 池畑聡和, 西章太郎, 加来昌典, 窪寺昌一, “超高圧クリプトンガスの真空紫外域

における吸収分光測定”, レーザー学会学術講演会第 34 回年次大会, 北九州市, 2014 年 1 月 20 日-22 日

- (9) 加来昌典, 江崎功浩, 大休寺匠, 藤吉一行, 甲藤正人, 窪寺昌一, 宮崎健創, 宮永憲明, “超短パルス真空紫外レーザーの開発”, レーザー学会学術講演会第 34 回年次大会, 北九州市, 2014 年 1 月 20 日-22 日
- (10) 甲藤正人, 加来昌典, 横谷篤至, 佐々木亘, 窪寺昌一, “真空紫外光源の開発とマイクロナノプロセッシングへの応用”, レーザー学会第 459 回研究会, 宮崎市, 2014 年 3 月 7 日
- (11) S. Kubodera, “Ultrashort vacuum ultraviolet laser system at 126 nm”, Shanghai-Tokyo Advanced Research Symposium on Ultrafast Intense Laser Science (STARS 5), Miyazaki, May 21-24, 2014.

〔図書〕(計 1 件)

- (1) 窪寺昌一他, 「電気学会 125 年史 1888-2013」, C 部門 2 編, 2 章光・量子デバイスの新展開, 429-430 (2013).

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

窪寺 昌一 (KUBODERA Shoichi)
宮崎大学・工学部・教授
研究者番号: 00264359

(2) 研究協力者

池畑 聡和 (IKEHATA Toshikazu)
宮崎大学大学院・工学研究科・大学院生