

## パルスラジオリシスシステム高度化のためのファイバーレーザーの開発

### DEVELOPMENT OF A FIBER LASER FOR IMPROVING PULSE RADIOLYSIS SYSTEM

齊藤悠太郎<sup>#,A)</sup>, 添田雄史<sup>A)</sup>, 保坂勇志<sup>A)</sup>, 坂上和之<sup>B)</sup>, 鷲尾方一<sup>A)</sup>

Yutaro Saito<sup>#,A)</sup>, Yushi Soeta<sup>A)</sup>, Yuji Hosaka<sup>A)</sup>, Kazuyuki Sakaue<sup>B)</sup>, Masakazu Washio<sup>A)</sup>

<sup>A)</sup> Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University

<sup>B)</sup> Waseda Institute for Advanced Study, Waseda, Waseda University

#### Abstract

At Waseda University, we have been developing a pulse radiolysis system in order to clarify the early chemical reactions by ionizing radiation with S-band Cs-Te photo cathode RF-gun. According to our measurement, sample deterioration was observed even in the low absorption dose. Thus we need a high power and stable pulsed laser as a probe light. We constructed and tested Er fiber laser oscillator as a new probe laser. In this conference, we will introduce our Er fiber laser, experimental results of pulse radiolysis with Er fiber laser as a probe light and future prospective.

#### 1. はじめに

近年様々な分野に放射線が応用されている。半導体集積回路製造はその一例である。半導体集積回路製造はフォトマスクと呼ばれる回路パターン原版をシリコンウエハ上に露光・転写することによって製造される。そしてこのフォトマスク作成には電子線リソグラフィという微細加工法が用いられており、ナノメートルオーダーでの加工が可能となっている。この方法では放射線との反応性が高いレジスト材が用いられ、電子線との放射線化学反応が利用されている。しかし、既に実用化されているレジスト材であるが、その放射線化学反応機構については詳細が分かっていないものも多い。

物質に放射線を照射するとラジカル、イオン、励起状態などの中間活性種と呼ばれる短寿命で反応性が高い物質が生成される(fs ~ ps)。中間活性種は生成後周囲の物質などと反応する(ps ~ μs)。このとき起こる主な化学反応は、初期過程における中間活性種によって決定される。つまり、反応初期における中間活性種の挙動を知ることはその後の放射線化学反応の理解・制御において重要である。パルスラジオリシスとは電子線パルスを用いることにより中間活性種の挙動を測定する方法であり、早稲田大学では放射線化学分析法としてこのパルスラジオリシス法を採用している。放射線源には早稲田大学で所有している Cs-Te フォトカソード高周波電子銃を用いている。現在はパルスラジオリシスシステム高度化に向けた分析光の開発として検出光の開発を目的とし研究を行っている。

今までに Yb ファイバーレーザーと PCF(Photonic Crystal Fiber)を用いた SC(Super Continuum)光の開発を行ってきた。しかし、可視光領域における安定な分析光の実現には至っていない<sup>[1]</sup>。そこで昨年度新たに分析光源として Er ファイバーレーザー発振器を作成した。現在、非線形結晶による二次高調波の発生を確認している。これを用いた 現状のパルスラジオリシスシステムに関する

評価と今後の展望について報告する。

#### 2. パルスラジオリシス

パルスラジオリシス実験は試料、放射線(中間活性種生成)、検出光で構成されている。Cs-Te カソード RF 電子銃を放射線源とし、試料に電子線を照射することによって中間活性種を生成する。これと同時に試料に入射された分析光は試料中の中間活性種濃度などに依存して吸収される。パルスラジオリシスはこの吸収の挙動などから化学分析を行うものである。具体的には以下に定義される O.D.(Optical Density)の時間変化を測定することとなる。

$$\text{O. D.} \equiv \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad (1)$$

ただし、 $I_0$ ,  $I$ ,  $\epsilon$ ,  $c$ ,  $l$  はそれぞれ入射光強度、透過光強度、モル吸光係数、活性主濃度、相互作用長を表す。早稲田大学ではパルスラジオリシスシステムの性能評価として試料に超純水を使用し中間活性種である水和電子の測定を行っている。水和電子とは水分子の配位によって安定化された自由電子のことで 1 μs 程度の寿命を持ち 720 nm を中心に広帯域な過渡吸収を示す。この水和電子は放射線化学反応によって生成されるが、この一連の反応によって試料には最終生成物が蓄積され、放射線劣化する。特に、当パルスラジオリシスシステムでは電子線の電荷量が高いために放射線による試料の劣化が著しい。吸収線量の増加に伴う水和電子のシグナルの変化を Figure 1 に示す。分析光には Xe フラッシュランプを使用しており、アベレージ回数は 1 である。Figure 1 の通り放射線による試料劣化が進んでも peak O.D. は変化しないことが分かる。これにより放射線劣化した試料からでも peak 値と noise 値を得ることができ分析

<sup>#</sup>y.saito@fuji.waseda.jp

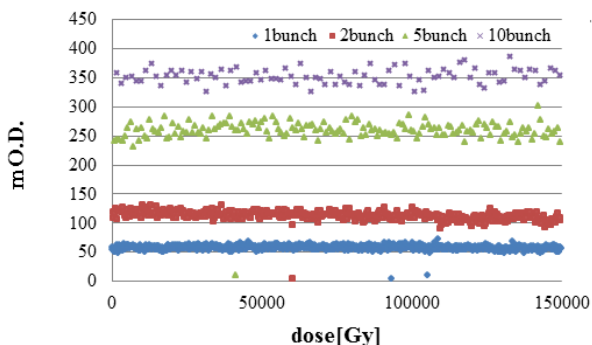


Figure 1: Relationship of the dose and peak O.D.

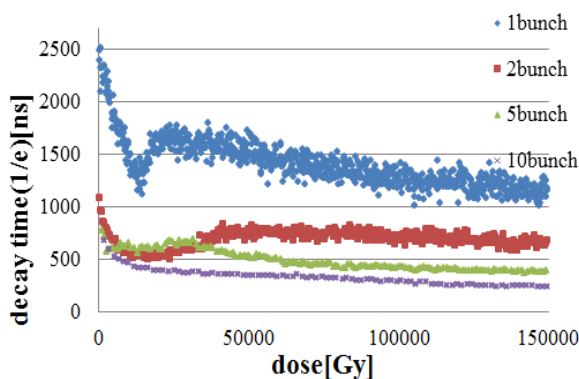


Figure 2: Relationship of the dose and decay time of hydrated electron.

光に対してパルスラジオリシスシステムの性能評価をできることが分かる。また、試料劣化に伴う水和電子の減衰時間の変化を Figure 2 に示す。

Figure 2 より電子線の電荷量が低い時でも低吸収線量においてすぐに試料が劣化し、水和電子の減衰時間が変化していることが分かる。このことから放射線化学反応の分析においては測定時の照射回数(アベリッジ回数)を減らす必要があることが分かる。そのために、分析光は高強度、広帯域、短パルスであることが求められる。

早稲田大学では検出光として SC 光の開発を行っている。これは広帯域なパルスレーザーのことで Yb ファイバーレーザーによる短パルス IR レーザーを PCF の非線形光学効果を用いて広帯域化することによって生成している。Yb ファイバーレーザーの発信波長は 1030 nm でありこれまでに 800 - 1030 nm への広帯域化に成功している<sup>[1]</sup>。しかし、可視光領域広への帯域化はレーザー強度の問題から困難であり、現状では短波長側は不安定であった。そこで検出光のさらなる高強度化、安定化を目的とし Er ファイバーレーザー発振器を構築した。Er ファイバーレーザーの発信波長は 1550 nm であり、これの二次高調波(775 nm)を広帯域化することにより、可視光領域において高強度、高安定な検出光の生成が期待できる。

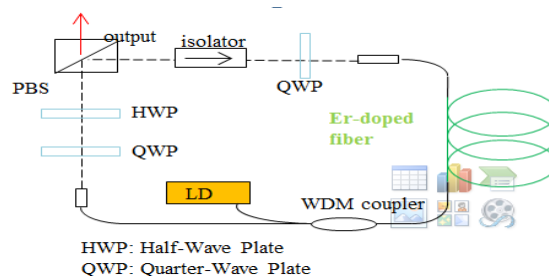


Figure 3: Schematic of Er fiber laser.

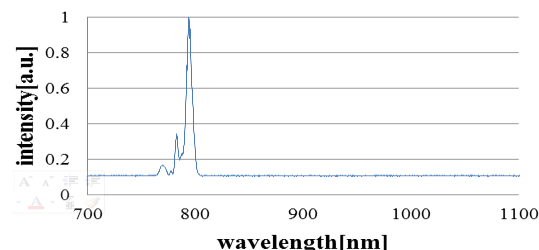


Figure 4: Spectrum of second harmonic.

Table 1: Performance of Er Fiber Laser

中心波長	1550 nm	繰り返し周波数	43.4 MHz
出力	26.8mW	スペクトル幅 (FWHM)	約 20 nm
LD-Pulse	8.8 %	パルス幅	約 50 fs
変換効率		(FWHM, 計算値)	

### 3. Er ファイバーレーザー

Er ファイバーレーザー発振器は利得媒質に Er-doped fiber を用いた発振器で発振中心波長は 1550 nm であり、発振方法はモードロック発振である。モードロック発振には NLPR(NonLinear Polarization Rotation) 法を用いている<sup>[2]</sup>。Figure 3 に構築した Er ファイバーレーザー発振器の概略図を示す。ファイバ内の分散によるパルス幅の広がりには Er-doped fiber の負の分散によって抑制されている。また、強度を高めるために後方励起を採用している。Er 発振器の性能を Table 1 に示す。ただし、パルス幅はスペクトル幅より求めたフーリエ限界パルス幅であり、実際のパルス幅は分散によって値より大きくなっていることが予想される。得られた IR パルスレーザーを非線形光学結晶により波長変換を行った。得られた二次高調波のスペクトルを Figure 4 に示す。Figure 4 より 775 nm 付近にピークを確認でき二次高調波が得られていることが分かる。

### 4. 実験

Er ファイバーレーザーより得られた二次高調波を検出光、超純水を試料としナノ秒パルスラジオリシスで 775 nm 付近の水和電子による光吸収の測定を行った。Figure 5 にパルスラジオリシスシステムのセットアップ、Table 3 に RF 電子銃の各パラメーターを示す。試料の超純水は Ar によって 10 分間バブリングされたものであ

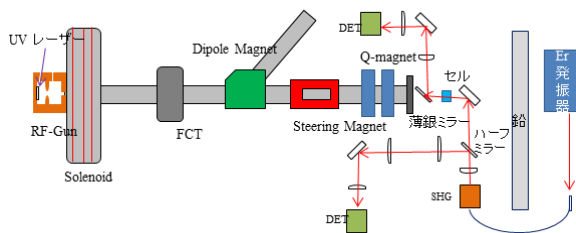


Figure 5: Schematic of our pulse radiolysis system.

Table 2: The Parameter of Electron Beam

電荷量	2-3 nc/pulse	ビームサイズ (rms)	X-1.37 mm
エネルギー	4-4.5 MeV		Y-1.22 mm
運転周波 数	5 Hz	パンチ長(rms)	4 ps
アベレージ	16	パンチ数	1,10 bunch

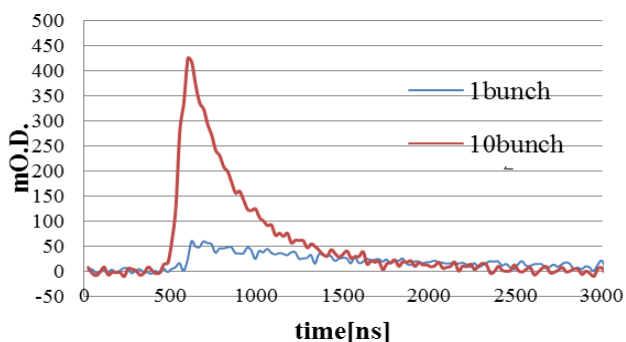


Figure 6: Optical density of hydrated electron at 775nm.

る。1 bunch, 10 bunch での実験結果を Figure 6 に示す。1 bunch における peak O.D., noise, 減衰時間はそれぞれ 60.5 mO.D., 4.84 mO.D.(rms), 1132.9 ns となった。減衰時間はシグナルの値が peak O.D.の 1/e になるまでの時間と定義し指数関数をフィッティングすることによって算出した。減衰時間が 1  $\mu$ s 程度であり、水和電子を観測できていることが分かる。同様に 10 bunch では 427.5 mO.D., 4.96mO.D.(rms), 306.4 ns であった。1 bunch のときと比べ減衰時間が短くなっていることが分かる。電荷量によって減衰時間が異なる理由は試料の劣化であると考えられる。1 bunch と 10 bunch で同じアベレージ回数であっても 10 bunch のほうが照射線量は大きい。そのため、試料の劣化は 1 bunch に比べて 10 bunch のほうが顕著である。また、減衰時間が異なる原因に線量率効果があげられる。線量率効果とは吸収線量の違いから反応機構、速度が変化する現象のことである。水和電子の主な減衰反応は二次反応であり、電荷量に依存して減衰時間が変化することが知られている。Figure 6 の結果より noise に対して十分なピーク強度が得られたことが分かった。従来の Yb ファイバーレーザーよりも大幅に少ないアベレージ回数

でシグナルを確認することができた。また、1 bunch, 16 アベレージでシグナルを観測することができたが、放射線化学分析を考慮するとまだ不十分である。今後、測定回数低減のためにプローブ光のさらなる強度向上が求められる。

## 5. まとめと今後

本実験により Er ファイバーレーザーより得られる二次高調波がパルスラジオリシス実験における検出光として有用であるということが確かめられた。また、従来のファイバーレーザーに比べて照射回数を減らしての測定を行うことができた。とくに、1 bunch でシグナルを確認できたことによってピコ秒パルスラジオリシスにも期待が持てる。今後は可視光領域でのピコ秒パルスラジオリシスシステムの構築を予定している。SC 光は Er ファイバーレーザーの二次高調波を PCF で広帯域化することによって生成する。そのため、現状の強度より大幅に低下することが予想される。そのため、可視光領域で安定な SC 光生成のために二次高調波の高強度化が求められる。これに対し、今後ファイバーアンプを作成する予定である。ピコ秒パルスラジオリシスには現在ストロボスコープ法を用いる予定であり、それに向け発振器の繰り返し周波数の調整、RF 電子銃との同期のための feedback system の導入を今後行っていく予定である。

## 参考文献

- [1] Y. Soeta *et al.*, “パルスラジオリシスシステム改善のためのフェムト秒ファイバーレーザーの開発”, Proceedings of the 12th Annual meeting of Particle Accelerator Society of Japan August 5-7, 2015, Tsuruga, Japan
- [2] R. Suzuki *et al.*, “NLPR 法を用いたモード同期 Yb ファイバーレーザーの開発”, Proceedings of the 11th Annual meeting of Particle Accelerator Society of Japan August 9-11, 2014, Aomori, Japan.