

光学学报

真空紫外 193 nm 波段固体激光器研究进展综述

赵智刚^{1,2}, 玄洪文^{3**}, 王景冲², 丛振华^{1,2}, 张行愚^{1,2}, 小林洋平⁴, 刘兆军^{1,2*}

¹ 山东大学信息科学与工程学院, 山东省激光技术与应用重点实验室, 山东 青岛 266237;

² 山东大学激光与红外系统集成技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266237;

³ 广东大湾区空天信息研究院, 广东 广州 510700;

⁴ 东京大学物性研究所, 日本 千叶 277-8581

摘要 综述了真空紫外 193 nm 波段固体激光光源的发展情况, 具体包括所涉及到的主要非线性晶体[偏硼酸钡(BBO)晶体、三硼酸锂(LBO)晶体、六硼酸铯锂(CLBO)晶体、氟代硼铍酸钾(KBBF)晶体等]的各类特性及其对比分析、近几十年来 193 nm 波段连续固体激光和脉冲固体激光的发展脉络、用于产生 193 nm 固体激光的各种基频光源组合, 并对它们的优劣势进行了分类分析和对比。对影响非线性晶体紫外透过率和紫外激光输出功率的双光子吸收效应进行了描述, 并对深紫外激光器中的激光诱导污染效应进行了描述, 指出几类常用的避免或者缓解该效应的方法。最后对实现超高重复频率准连续真空紫外激光的难度和应当解决的问题进行了探讨。

关键词 深紫外; 固体激光; 真空紫外; 非线性晶体; 双光子吸收; 激光诱导污染

中图分类号 TN248

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1134010

Research Progresses on Vacuum-Ultraviolet 193-nm Band Solid-State Lasers

Zhao Zhigang^{1,2}, Xuan Hongwen^{3**}, Wang Jingchong², Cong Zhenhua^{1,2},
Zhang Xingyu^{1,2}, Kobayashi Yohei⁴, Liu Zhaojun^{1,2*}

¹ School of Information Science and Engineering, Shandong Provincial Key Laboratory of Laser Technology
and Application, Shandong University, Qingdao 266237, Shandong, China;

² Key Laboratory of Laser & Infrared System, Ministry of Education, Shandong University,
Qingdao 266237, Shandong, China;

³ GBA Branch of Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences,
Guangzhou 510700, Guangdong, China;

⁴ The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Chiba 277-8581, Japan

Abstract The development status of vacuum-ultraviolet (VUV) solid-state 193-nm laser sources is reviewed in this paper, including the related nonlinear crystals (e.g., BBO, LBO, CLBO, KBBF) and their characteristics, the development of 193-nm band continuous solid-state laser and pulsed solid-state laser in recent tens of years, the combinations of fundamental lasers used for generation of 193-nm solid laser, and their merits and drawbacks. The two-photon absorption phenomenon is described, which has influence on the transmission of the nonlinear crystals and the output power of ultraviolet laser. The effect of laser induced contamination in deep ultraviolet lasers is discussed, and some possible ways to avoid or alleviate this effect are also given. Finally, the difficulties and challenges of realizing high repetition rate deep ultraviolet lasers are evaluated.

收稿日期: 2022-02-09; 修回日期: 2022-03-19; 录用日期: 2022-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(62075116, 62075117)、山东省自然科学基金(ZR2020MF114)、中国科学院空天信息创新研究院(E1Z1D101, E2Z2D101)、山东大学齐鲁青年学者启动基金

通信作者: *zhaojunliu@sdu.edu.cn; **xuanhw@aircas.ac.cn

Key words deep ultraviolet; solid-state laser; vacuum-ultraviolet; nonlinear crystals; two-photon absorption; laser induced contamination

1 引言

真空紫外(VUV)激光是指波长位于 100~200 nm(对应光子能量为 6.2~12.4 eV)的激光光源,193 nm 波段(本文中着重指 180~200 nm)是该波段中非常重要的一部分,是高分辨率光谱学、表面科学、光化学、光纤光栅制备、集成电路刻蚀、精密激光加工等研究的重要工具^[1-7]。尤其是在半导体集成电路制造方面,随着芯片集成程度的日益提升、划线尺度的逐渐缩小,所需光刻光源的波长也越来越短。

当前,ArF 准分子气体激光器是唯一能够在真空紫外 193 nm 波段处直接产生激光输出的一类激光光源,通常在高压条件下使用稀有气体和反应性气体的组合产生紫外激光,其输出功率较大,占据光刻光源的较大市场份额。但是,一方面,ArF 准分子激光器的工作介质中含有氟气(有毒且具有腐蚀性),存在危害人身安全和环境污染的风险,且工作介质需要定期更换,激光器持有成本较高;另一方面,气体激光器激光输出脉冲的重复频率受限(通常 <10 kHz)、峰值功率较高、光束质量较差、相干性较差,也在一定程度上限制了其在某些检测方面的应用。

相比于气体激光器,固体 193 nm 波段激光光源具有重复频率可扩展、光束质量好、相干性好、体积小、脉冲宽度可调、波长可调谐等优势。然而,该类型固体光源的产生过程依赖于非线性光学频率变换,输出功率和效率相对较低,最大平均功率通常在 1 W 量级,但这也已经能够满足诸如光纤光栅刻写、角分辨光电子能谱实验、半导体芯片缺陷检测、ArF 准分子气体激光种子注入等应用的需求。因此,固体 193 nm 波段激光光源可以说是对 ArF 准分子激光器在 193 nm 波段的扩展和补充,两种光源可以各自发挥优势、相互协作。正如之前所提到的,固体 193 nm 波段激光光源的产生依赖于非线性光学频率变换技术,因此在频率变换过程中,非线性晶体的特性(晶体类型、晶体长度、切割角度、相位匹配类型、走离角、接收角、潮解特性、吸收特性、温度特性、保护环境)以及选择,基频光源的特性(基频光的可获得性、波长、光束质量、时域特性、频域特性等)以及选择,将直接决定整个激光系统的效率和复杂程

度,因此必须全面综合地予以考虑。

为了更好地对固体 193 nm 波段真空紫外激光光源进行描述,本文将进行主流非线性频率变换晶体[偏硼酸钡(BBO)晶体、三硼酸锂(LBO)晶体、六硼酸铯锂(CLBO)晶体、氟代硼铍酸钾(KBBF)晶体等]性能比较,分析基于和频方式和倍频方式的 193 nm 固体激光研究进展,对市场上可提供固体真空紫外激光光源的厂家和产品信息进行汇总,介绍深紫外固体激光所用晶体的双光子吸收(TPA)效应及其缓解措施,讨论激光诱导污染效应及其对激光器稳定性的影响,并分析紫外固体激光所用晶体的保护措施等。

2 主流非线性晶体性能比较

除基频驱动光源之外,非线性光学晶体材料是获得紫外、深紫外、真空紫外固体光源不可或缺的关键器件。20世纪 70 年代以来,在紫外非线性变频晶体方面,我国科学家曾做出了非常杰出的贡献,也取得了丰硕的成果,现在我国在这方面的研究依然领跑世界。20世纪 80 年代,中国科学院院士陈创天团队发明了 BBO 晶体和 LBO 晶体^[8-9],这两种晶体几乎是目前世界范围内绝大多数紫外激光器中的核心元件;之后,经过多年研究,该团队又发明了 KBBF 晶体,该晶体成为目前唯一能够通过倍频方式输出真空紫外光源的非线性晶体,并对美国实现禁运^[10]。世界范围内相对成熟的另外一类性能优良的晶体是 CLBO 晶体,其最早是由日本大阪大学的科学家发明并申请专利的^[11],直到 2017 年 CLBO 晶体专利到期,我国的福建福晶科技也逐步开始为市场提供 CLBO 晶体^[12]。除上述晶体之外,虽然也有别的一些晶体逐渐被开发出来,但是这些晶体还没有达到市场化的规模,也没有被广泛使用,因此本文暂不予以讨论。下面首先对上述 4 种非线性光学晶体的特性进行描述。

BBO($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, β 相偏硼酸钡)晶体是由中国科学院福建物质结构研究所首创的一种非线性晶体^[13-15],其晶体构式为三方晶系,3m 点群,负单轴晶体,莫氏硬度为 4~4.5,双折射很大(1064 nm 的折射率差为 0.12),透光范围为 189~3500 nm,最短二倍频波长为 205 nm。该晶体潮解性较小,可在大气环境中使用;为了延长使用寿命,可通过镀保护

膜实现。

LBO(LiB_3O_5 , 三硼酸锂)晶体也是由中国科学院福建物质结构研究所研制的非线性晶体^[13-15], 其晶体构式为正交晶系, $\text{mm}2$ 点群, 双轴晶体, 莫氏硬度为 6~7, 双折射较小(1064 nm 的折射率差为 0.04), 透光范围为 150~2600 nm, 最短二倍频波长为 278 nm。此外, 该晶体的化学性能稳定, 机械硬度高, 不潮解。

KBBF($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, 氟代硼铍酸钾)晶体是继 BBO、LBO 之后的又一类国产非线性光学晶体^[13-15], 是唯一可直接通过倍频产生深紫外激光和真空紫外激光的非线性光学晶体。该晶体为 32 点群, 负单轴晶体, 莫氏硬度约为 0(极易在[001]晶向上裂开), 双折射适中(1064 nm 的折射率差为 0.08), 透光范围为 147~3660 nm, 最短二倍频波长为 161 nm, 在产生深紫外和真空紫外激光方面有着不可替代的优势。然而, KBBF 晶体含剧毒铍元素且其晶体层状生长习性明显, 这在较大程度上限制了其高功率输出性能。

CLBO($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, 硼酸铯锂)晶体最早由日本大阪大学研发问世^[13-15], 在很长一段时间内都只有在日本销售。该晶体为 $\bar{4}2m$ 点群, 属四方晶系, 负单轴晶体, 莫氏硬度约为 5.5, 双折射较小(1064 nm 的折射率差为 0.05), 透光范围为 180~2750 nm,

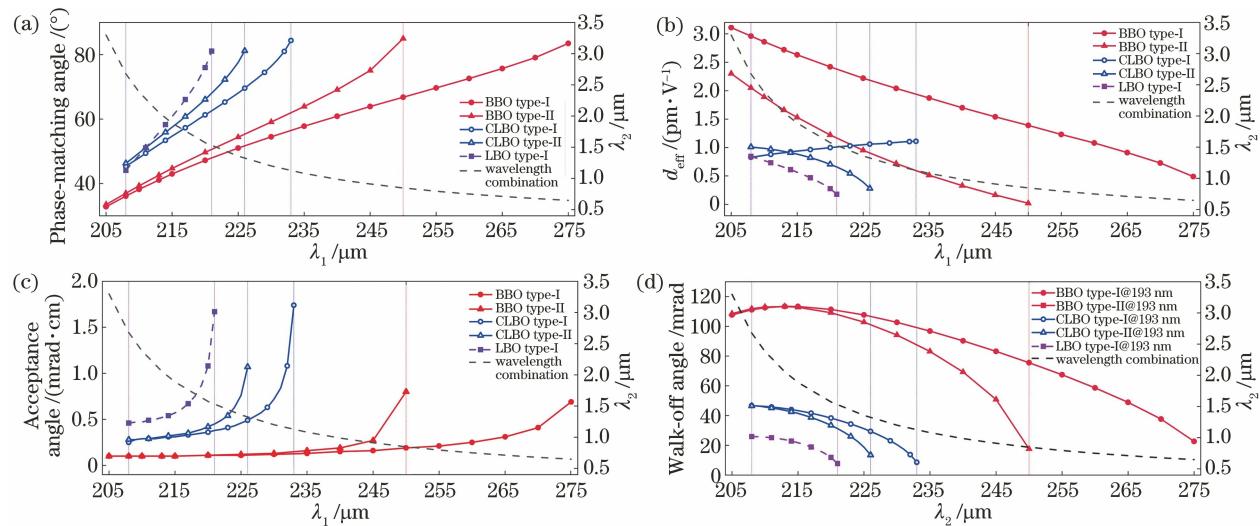


图 1 BBO、LBO、CLBO 晶体用作和频产生 193 nm 激光时的特性分析和比较。(a) 相位匹配角;
(b) 有效非线性系数;(c) 接收角;(d) 走离角

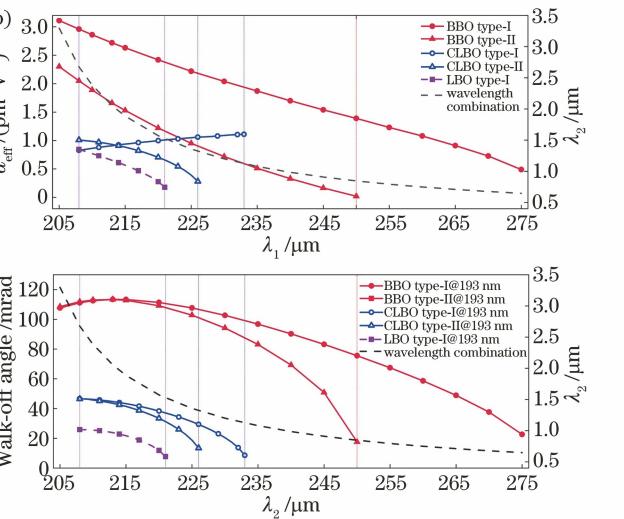
Fig. 1 Analysis and comparisons of characteristics of BBO, LBO, and CLBO crystals used for generating 193 nm laser by sum frequency. (a) Phase matching angle; (b) effective nonlinear coefficient; (c) acceptance angle; (d) walk-off angle

从图 1 中可以得到以下信息:

1) 从图 1(a)中可以看出, 在 205~275 nm 波长范围内且在室温条件下, 不对晶体进行低温处理:

最短二倍频波长为 238 nm。但是, CLBO 晶体极易潮解开裂, 必须在干燥密封的环境下保存, 而且在使用时一般采取加热措施来避免潮解, 从而也使得 CLBO 晶体的应用受到一定程度的限制。

正如之前提到的, 针对本文重点讨论的 193 nm 波段真空紫外(180~200 nm)激光光源, 只有 KBBF 晶体能够通过直接二倍频方式在该波段提供有效输出, 但是因为该晶体目前的可获得性仍然相对受限, 因此仅简单提及该晶体(在本文第三部分), 并不作为本文的重点讨论对象。另外一种产生方式是基于和频技术来得到深紫外激光输出, 但和频的两个光源之一必须是短波长(波长通常在 205~275 nm 之间), 另一个为长波长(通常在 700~3200 nm 之间)。具体选用哪两个波长进行和频则取决于多方面因素, 例如和频所需要的短波长激光和长波长激光的可获得性和难易程度, 晶体的可获得性, 晶体是否在相应波段存在相位匹配及相应匹配条件下的走离角和接收角特性, 以及晶体的有效非线性系数(d_{eff})等。本小节暂且抛开对基频激光光源的考虑, 聚焦在晶体特性上。为了方便展示晶体选择的具体过程, 将三种晶体(BBO、LBO、CLBO)的接收角特性、有效非线性系数、走离角特性、相位匹配角等, 在紫外波长通过图示的方式展示出来(图 1)。



BBO 晶体具有最大的和频相位匹配范围, 理论上可以在 205~275 nm 范围内实现和频相位匹配(I类相位匹配范围为 205~275 nm, II 类相位匹配范围

为 205~250 nm); CLBO 晶体可以在 208~233 nm 范围内实现和频相位匹配(I 类相位匹配范围为 208~233 nm, II 类相位匹配范围为 208~226 nm); LBO 晶体可以在 208~221 nm 范围内实现和频相位匹配, 且仅能实现 I 类相位匹配。并且可以看出, 在三种晶体中, BBO 晶体的相位匹配角随紫外波长的变化率较小, CLBO 晶体次之, LBO 晶体最大。

2) 图 1(b) 所示为三种晶体在不同相位匹配类型及条件下的有效非线性系数, 整体均小于 3 pm/V。可以注意到, 只有 CLBO 晶体的 I 类匹配下, 有效非线性系数的数值随紫外波长的增大而增大; 对于 BBO 晶体、LBO 晶体、CLBO 晶体的 II 类匹配条件, 其有效非线性系数的数值均随紫外波长的增大而减小。在相同紫外波长下(如 205~225 nm 波段), BBO 晶体的有效非线性系数要明显大于 CLBO 晶体和 LBO 晶体的有效非线性系数, 并且波长越短, 差别越大。另外, 也可以看出, 虽然 BBO 晶体在相对较长的紫外波长(如常见的 258 nm、266 nm)也存在相位匹配, 但是其对应的有效非线性系数与 CLBO 晶体的有效非线性系数的差别几乎可以忽略。

3) 图 1(c) 所示为三种晶体的接收角的比较结果。总体来说, 在相同波长下, BBO 晶体的接收角最小, CLBO 晶体的接收角次之, LBO 晶体的接收角最大。因此, 使用 BBO 晶体作为和频晶体时, 对基频光源的光束质量和指向稳定性的要求最高, CLBO 晶体次之, 对 LBO 晶体的要求相对最为宽松。对于 BBO 晶体, 当基频紫外波长位于常见的 258 nm、266 nm 波段时, 接收角的数值会稍许增大。

4) 图 1(d) 所示为三种晶体的走离角的比较结果。走离角直接影响着最终产生的深紫外、真空紫外激光的光束质量和所能使用的最长晶体长度。从图中可以看出, 在相同波长下, BBO 晶体的走离角最大, CLBO 晶体的走离角次之, LBO 晶体的走离角最小。因此在使用 BBO 晶体作为和频晶体时, 所能采用的晶体长度相对受限。另外, 对于 BBO 晶体, 当基频紫外波长位于常见的 258 nm、266 nm 波段时, 走离角的数值会快速下降。

综上所述, 从晶体方面来说, LBO、CLBO 等晶体的双折射较小, 无法通过满足 258 nm、266 nm 和另一个波长的相位匹配来获得 193 nm 激光输出; 虽然 BBO 晶体的双折射较大, 可以满足 266 nm 和 703 nm 的和频, 但是 BBO 晶体在 193 nm 波段的强烈吸收限制了其输出功率。而且从晶体价格上来

说, CLBO 晶体比 BBO 晶体和 LBO 晶体的价格要贵很多, 而且对使用环境也有比较苛刻的要求, 这些都无疑会增加其使用和保有成本。从基频激光的角度来讲, 基频紫外波长越短, 其产生难度越大、输出功率越低、器件损坏可能性越大、寿命越短。因此, 实际操作过程中还是需要根据多方条件(如系统预算、使用环境、晶体可获得性、输出功率水平等)来共同决定。

3 固体 193 nm 波段真空紫外激光研究进展及分析

在过去的几十年间, 人们采用很多不同的方式均实现了固体 193 nm 波段的真空紫外光源输出, 随着基频激光光源功率和光束质量的不断提升以及可用非线性晶体材料的不断出现, 固体 193 nm 光源的输出功率和效率都不断提升, 目前已经可以实现平均功率超过 1 W 的输出。长期以来, 产生固体 193 nm 波段真空紫外光光源的方式主要有两类: 一类是使用 KBBF 晶体通过倍频方式直接产生; 另一类是使用上述的 BBO、LBO、CLBO 等晶体材料并通过和频方式来产生(也有少量使用其他晶体的报道, 如 KB5 晶体、KABO 晶体、RBBF 晶体、BBSAG 晶体)。此外, 通过周期极化 Quartz 材料也可以实现固体 193 nm 波段真空紫外光光源, 目前这种方式实现的输出功率还停留在 μW 量级。所使用的基频光源类型也丰富多彩, 主要利用 Nd: YAG 激光器及其谐波、Nd: YVO_4 激光器及其谐波、Nd: YLF 激光器及其谐波、Yb: YAG 激光器、钛宝石激光器及其谐波、翠绿宝石激光器、外腔反馈半导体激光器、氩离子激光器、染料激光器、掺镱光纤激光器、掺铒光纤激光器、掺铥光纤激光器、红外光或可见光泵浦的光学参量振荡器等。

由于实验结果较多, 所用的激光器和非线性晶体种类也因人、因系统而异, 所以本文中不再用文字对太多的结果一一进行罗列, 而是通过列表的方式, 让读者能够迅速抓住该领域清晰的发展脉络和趋势。

表 1 所示为连续固体 193 nm 波段光源汇总结果^[16-30], 主要有基于 KB5 晶体、BBO 晶体、CLBO 晶体、KBBF 晶体的连续真空紫外激光, 并且目前通过在 CLBO 晶体中使用和频方式产生的功率最高, 可达 300 mW(198.5 nm)。最早在 1983 年, 美国国家标准技术研究所的 Hemmati 等^[16] 使用波长为 257 nm 的倍频单频氩离子激光器和波长为 792 nm 的单频染料激光器, 通过外腔谐振方式并使用 KB5

晶体,得到了平均功率为 $2 \mu\text{W}$ 的连续 194 nm 激光输出。但是 KB5 晶体的非线性系数很小,后续也未出现更高功率的报道。随着 BBO 晶体的出现和成熟,20 世纪 90 年代研究人员的工作主要集中于研究基于 BBO 晶体的连续真空紫外激光,并且输出功率从开始的 nW 量级逐渐增加到 mW 量级,所使用的紫外波长也都是集中在氩离子激光器的二倍频 257 nm 和 Nd: YAG 激光的四倍频 266 nm 处^[17-21]。其实正如上面分析的,对于 BBO 晶体来说,这些波长属于有效非线性系数适中、走离角和接收角都相对较小的波长区间。21 世纪以来,CLBO 晶体逐渐被用来取代 BBO 晶体以获得更高功率的连续真空紫外激光,这几乎都是由来自日本的相关科研机构的相关报道。输出功率在 198.5 nm 和 193.4 nm 分别可以达到 300 mW 和 120 mW ^[25,27],这比 BBO 实现的输出功率提升了两个数量级。与 BBO 晶体相比,CLBO 晶体所需的紫外基频波长更短,这在一定程度上增加了系统的复杂程度;另外,CLBO 晶体可以采用准非临界相位匹配方式或者非临界相位匹配方式,避免连续和频时光斑过小带来的较明显的走离效应,进而可以采用更长的晶体来优化光束质量和提升输出功率。近十年来,随着 KBBF 的逐渐成熟和走出国门,德国著名的 TOPTICA 公司和中国科学院陈创天院士团队合作,使用二极管激光器和 KBBF 晶体并通过两次外腔谐振倍频技术,实现了最高功率为 20 mW 的连续 193.4 nm 激光输出,并可以提供商业化产品^[28-30]。

表 2 所示为脉冲固体 193 nm 波段光源文献汇总结果^[31-70],这些相关文献中所使用的晶体主要为 BBO、LBO、CLBO 和 KBBF 晶体,此外也有一些新发展的晶体,如 CBO、KABO、RBBF、BBSAG 等,也有周期极化的 Quartz。1977 年,美国莱斯大学的 Kato^[31] 使用 KB5 晶体获得了波长可调谐的真空紫外固体激光输出, 196.6 nm 处的输出功率为 2 mW 。同样,从 20 世纪 90 年代以来,以 BBO 和 LBO 晶体为主的激光器分别实现了输出功率为 150 mW 和 50 mW 量级的输出,绝大多数为纳秒激光器,其重复频率逐渐从几十赫兹提升到千赫兹量级和兆赫兹量级,脉冲能量从 pJ 量级到 mJ 量级均可实现^[32-45]。报道单位主要是日本和美国的研究机构。20 世纪 90 年代末至今,随着 CLBO 晶体的出现和逐渐成熟, 193 nm 波段真空紫外激光的输出功率提升了一个数量级,在 196 nm 处达到 1.5 W ,在 193 nm 处达到 1.02 W ,重复频率也都集中在 $5 \sim$

10 kHz 量级^[40,55-70]。从表 2 中也可以看到,绝大多数的工作也都是由日本的科研机构完成的,德国和美国也仅有少许报道。此外,以 KBBF 晶体为代表的基于直接二倍频方式的真空深紫外光源,将厚度和质量不断提升的 KBBF 晶体以及钛宝石激光器作为前级驱动,中国科学院陈创天院士团队^[50] 和东京大学物性研究所渡部俊太郎教授团队合作,于 2009 年报道了 193.5 nm 处平均功率为 1.05 W 的输出,这与 CLBO 晶体和频输出的功率相当。另外一些新的晶体,如 CBO、KABO、RBBF、BBSAG 等,虽然也被用来产生 193 nm 波段真空紫外激光,但是其输出功率相对较低^[46-48,52,54],而且目前还没有实现商业售卖。值得一提的是,日本国立材料科学研究所报道的可以实现准相位匹配的 Quartz 李晶,实现了重复频率为 76 MHz 、输出功率为 $70 \mu\text{W}$ 的 193.9 nm 的激光输出,虽然输出功率不高,但是足以证实其可行性^[53]。

上面着重分析了几十年间 193 nm 波段真空紫外光源所使用的晶体和输出功率等,而刻意忽略了所使用的驱动源情况。表 3 所示为固体 193 nm 波段光源产生方式汇总,图中虚线指外部输入的激光,实线指过程中产生的激光。这里通过所使用基频激光的数目来进行区分,将其分为使用一台激光器、两台激光器和三台激光器的方式三类。其中,只使用一台激光器的情况主要是针对波长为 772 nm 的激光器(钛宝石激光器、翠绿宝石激光器、染料激光器、二极管激光器等)的 4 倍频(通过两次倍频或者一次倍频和两次和频)、波长为 1342 nm 的 Nd: YVO₄ 激光器的 7 倍频、波长为 1547 nm 的掺铒光纤激光器的 8 倍频,以及基于波长为 1064 nm 的 Nd: YAG 激光器谐波与其谐波泵浦的光学参量振荡器输出波长之间的和频等。对于一台激光器,其方便之处在于不需要进行电子学同步控制,只需要采用延迟线进行光学同步即可,此外成本也相对较低。相比之下,使用两台激光器的情况在实操过程中,除了要进行光学同步之外,还需要进行电子学同步(系统主时钟),系统复杂性会相应增加。目前用两台激光器产生 193 nm 波段真空紫外激光的方案,主要利用相对比较成熟的掺镱和掺钕激光器所提供的谐波和另外一台合适波长的激光器,每种方案频率变换的复杂程度几乎相当。但是,当使用钛宝石激光器时,其激光器本身的复杂程度将大大提升,尤其是当钛宝石激光器的工作波长不在其增益峰(如 904 nm)时,激光效率大大下降,使得体积较大。使用三台激光

表1 连续固体193 nm 波段光源文献汇总

Table 1 Summary of continuous wave solid-state 193-nm waveband lasers

Year	Wavelength λ /nm	Power P /mW	Crystal	Driver	Method	Affiliation
1983	194 ^[16]	2×10^{-3}	KB5	Argon-ion+dye laser	257 nm+792 nm→194 nm	Time and Frequency Division, Colorado Kansai Advanced Research Center, Japan
1991	194 ^[17]	$\sim 1 \times 10^{-5}$	BBO	Argon-ion+Ti:Sa	257 nm+792 nm→194 nm	Kansai Advanced Research Center, Japan
1993	194 ^[18]	3.1×10^{-2}	BBO	Argon-ion+Ti:Sa	257 nm+792 nm→194 nm	Time and Frequency Division, Colorado
1997	194 ^[19]	2	BBO	Argon-ion+diode laser	257 nm+792 nm→194 nm	Sony Corporation, Japan
2001	195.6 ^[20]	3	BBO	Nd:YAG+Ti:Sa	266 nm+745 nm→195 nm	The National University of Defense Technology, China
2015	194 ^[21]	2	BBO	Nd:YAG+Ti:Sa	266 nm+718 nm→194 nm	MIRAI Project, Japan
2003	198.5 ^[22]	5×10	CLBO	Nd:YAG+argon-ion	244 nm+1064 nm→198.5 nm	Cyber Laser Inc., Japan
2004	198.5 ^[23]	1.4×10^2	CLBO	Nd:YAG+argon-ion	244 nm+1064 nm→198.5 nm	Coherent, USA
2004	198.5 ^[24]	2×10^2	CLBO	Nd:YAG+argon-ion	244 nm+1064 nm→198.5 nm	Cyber Laser Inc., Japan
2005	198.5 ^[25]	3×10^2	CLBO	Nd:YAG+argon-ion	244 nm+1064 nm→198.5 nm	Laseritec Corporation, Japan
2011	193.4 ^[26]	1.16×10	CLBO	Three fiber lasers	234.3 nm+1107 nm→193.4 nm (NCPM)	Laseritec Corporation, Japan
2015	193.4 ^[27]	1.2×10^2	CLBO	Three fiber lasers	234.1 nm+1110 nm→193.4 nm (NCPM)	TOPTICA Photonics AG
2012	191 ^[28]	1.3	KBBF	Diode laser	764 nm→382 nm→191 nm	TOPTICA Photonics AG
2013	193 ^[29]	1.5×10	KBBF	Diode laser	772 nm→386 nm→193 nm	TOPTICA Photonics AG
2018	193 ^[30]	2×10	KBBF	Diode laser	772 nm→386 nm→193 nm	TOPTICA Photonics AG

表2 脉冲固体193 nm 波段光源文献汇总

Table 2 Summary of pulsed solid-state 193-nm waveband lasers

Year	Wavelength λ /nm	Frequency f /kHz	Energy E /μJ	Power P /mW	Pulse width t /ns	Crystal	Driver	Method	Affiliation
1977	196.6 ^[31]	1×10^{-2}	2×10^2	2	$F \sim 8$	KB5	Nd:YAG+dye laser	266 nm+756 nm→196.6 nm	First Research Center, Japan
1992	191.4 ^[32]	1×10^{-2}	2×10^2	2	$F \sim 10$	BBO	Nd:YAG	212.8 nm+1907.1 nm→191.4 nm	CAS, China
1992	193 ^[33]	—	0.5	—	$\sim 8 \times 10^{-4}$	BBO	Dye laser	774 nm→193 nm	MBI, Berlin
1995	193 ^[34]	2.5×10^{-2}	1×10^3	2.5×10	$F 100$	BBO	Alexandrite	772 nm→193 nm	Light Age Inc.
1995	193.4 ^[35]	5×10^{-2}	1×10	0.5	$F \sim 10$	BBO	Ti:Sa	773.6 nm→193.4 nm	NEC Corporation
1998	193 ^[36]	6×10^{-2}	7.7×10^2	4.6×10	—	BBO	Nd:YAG+OPO	213 nm+2000 nm→193 nm	Aculight Corporation
1999	193.3 ^[37]	7	1.4	1×10	—	BBO	Nd:YAG+Ti:Sa	266 nm+707.3 nm→193.3 nm	Sony Corporation, Japan
1999	193.7 ^[38]	5	3×10	1.5×10^2	—	BBO	Nd:YLF+Ti:Sa	237.6 nm+1047 nm→193.7 nm	Ushio RIT, Japan
1999	193.4 ^[39]	1×10^{-2}	1	1×10^{-2}	$F \sim 10$	BBO	Ti:Sa	773.6 nm→193.4 nm	NEC Corporation, Japan
2000	193.4 ^[40]	5	8	4×10	—	BBO	Nd:YLF+Ti:Sa	237 nm+1047 nm→193.4 nm	Ushio RIT, Japan
2000	193 ^[41]	1	0.32	3.2×10^{-1}	$F 1.7$	I:BO	Er:fiber	221 nm+1547 nm→193 nm	Nikon Corporation, Japan
2004	193.4 ^[42]	5	0.5	2.5	6	BBO	Nd:YAG	266 nm+708 nm→193.4 nm	Actnix, USA

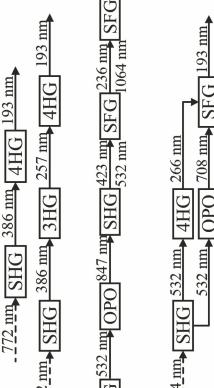
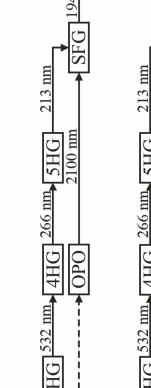
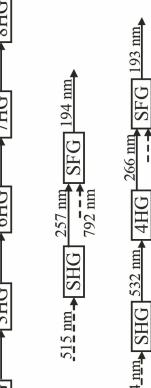
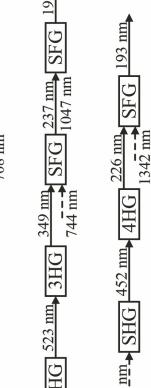
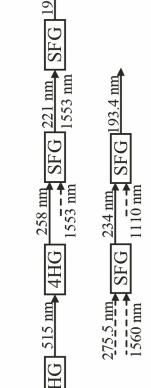
续表

Year	Wavelength /nm	Frequency f /kHz	Energy E /μJ	Power P /mW	Pulse width t /ns	Crystal	Driver	Method	Affiliation
2007	193 ^[43]	5	7	3.5×10	^F ~15	BBO	Nd: YAG	266 nm+708 nm→193.4 nm	Actinix, USA
2009	199 ^[44]	2.4×10 ³	2.2×10 ⁻²	5.3×10	1.8	BBO	Nd: YVO ₄ +Er: fiber	266 nm+782 nm→199 nm	Megaopto Co., Ltd., Japan
2010	198 ^[45]	2.4×10 ³	4.2×10 ⁻²	1×10 ²	2	BBO	Nd: YVO ₄ +Er: fiber	266 nm+780 nm→198 nm	Megaopto Co., Ltd., Japan
2000	194 ^[46]	1×10 ⁻¹	2.1×10	2.1×10	^F 5	CBO	Nd: YAG+OPO	213 nm+2100 nm→194 nm	USHIO Inc., Japan
2003	193 ^[47]	1×10 ⁻²	5.1×10 ³	5.1×10	—	CBO	Nd: YAG+OPO	213 nm+2000 nm→193 nm	U-Ophaz Technologies, Inc., Japan
2003	193 ^[48]	10	2.2×10	2.2×10 ²	—	KABO	Nd: YAG+OPO	235.8 nm+1064 nm→193 nm	Actinix, USA
2008	193. ⁵ ^[49]	1	5×10	5×10	^F 18	KBBF	Ti:Sa	780 nm→193.5 nm (SHG)	Chinese Academy of Sciences, China
2009	193. ⁵ ^[50]	5	2×10 ²	1.05×10 ³	^F 0.34	KBBF	Ti:Sa	780 nm→193.5 nm (SHG)	Tokyo University, Japan
2009	193. ⁵ ^[51]	8×10 ⁴	1.25×10 ⁻³	1×10 ²	^F 1.5×10 ⁻⁴	KBBF	Ti:Sa	780 nm→193.5 nm (SHG)	Chinese Academy of Sciences, China
2011	193. ⁵ ^[52]	8×10 ⁴	~1×10 ⁻³	76.8	^F 1.5×10 ⁻⁴	RBBF	Ti:Sa	780 nm→193.5 nm (SHG)	CAS, China
2011	193. ⁹ ^[53]	7.6×10 ⁴	1×10 ⁻⁶	7×10 ⁻²	3×10 ⁻³	Quartz	Ti:Sa	772 nm→193.9 nm (QPM-SHG)	Nikon Corporation, Japan
2014	195 ^[54]	1	3×10	3×10	^F 19.2	BBSAG	Ti:Sa	780 nm→193 nm	CAS, China
1998	192 ^[55]	1×10 ⁻¹	2.1×10 ³	2.1×10 ²	—	CLBO	Nd: YAG	213 nm+1962 nm→192 nm	Tsukuba R&D Laboratory, Japan
1999	196 ^[56]	5	2×10 ²	1×10 ³	17	CLBO	Nd: YLF+Ti:Sa	242 nm+1047 nm→196 nm (NCPM)	Ushio RIT, Japan
2000	196 ^[40]	5	3×10 ²	1.5×10 ³	~15	CLBO	Nd: YLF+Ti:Sa	242 nm+1047 nm→196 nm (NCPM)	Ushio RIT, Japan
2001	193 ^[57]	1	2.8	2.8	^F 1.7	CLBO	Er: fiber	221 nm+1547 nm→193 nm	Nikon Corporation, Japan
2003	193 ^[58]	2×10 ²	0.7	1.4×10 ²	^F 1	CLBO	Er: fiber	221 nm+1547 nm→193 nm	Nikon Corporation, Japan
2008	198. ⁵ ^[59]	1	1.2×10	1.2×10	^F ~30	CLBO	Nd: YAG	244 nm+1064 nm→198.5 nm	Arizona University, USA
2009	195 ^[60]	1×10 ⁻²	2.17×10	2.17×10 ⁻¹	^F ~10	CLBO	Nd: YAG+Ti:Sa	238.7 nm+1064 nm→195 nm	China
2012	189 ^[61]	1×10	1.14	1.14×10	^F ~60	CLBO	Nd: YAG	213 nm+1698 nm→189 nm	Osaka University, Japan
2014	191. ⁷ ^[62]	1×10	2.4×10	2.4×10 ²	12.1	CLBO	Nd: YVO ₄	224 nm+1342 nm→191.7 nm	Kaiserslautern University, Germany
2016	191. ⁷ ^[63]	1×10	2.3×10	2.3×10 ²	9	CLBO	Nd: YVO ₄	224 nm+1342 nm→191.7 nm	Kaiserslautern University, Germany
2015	193 ^[64]	6	3.8×10	2.3×10 ²	4.8	CLBO	Nd: YVO ₄ +Ti:Sa	226 nm+1342 nm→193 nm	Osaka University, Japan
2015	193 ^[65]	6	5.1×10	3.1×10 ²	4	CLBO	Yb: YAG+Er: fiber	221 nm+1553 nm→193 nm	Tokyo University, Japan
2017	193 ^[66]	1×10	1×10 ²	1.02×10 ³	~	CLBO	Yb: YAG+Er: fiber	221 nm+1553 nm→193 nm	Tokyo University, Japan
2018	193 ^[67]	1×10	7.7×10	7.7×10 ²	^F 10	CLBO	Yb: YAG+Er: fiber	221 nm+1553 nm→193 nm	Tokyo University, Japan
2020	193 ^[68]	6	2.7×10	1.6×10 ²	1	CLBO	Yb: YAG+Er: fiber	221 nm+1553 nm→193 nm	Gigaphoton Inc., Japan
2020	193 ^[69]	6	—	—	0.5	CLBO	Yb: YAG+Er: fiber	221 nm+1553 nm→193 nm	Gigaphoton Inc., Japan
2020	193 ^[70]	1×10	1.1×10	1.1×10 ²	^F 10	CLBO	Yb: YAG	221 nm+1553 nm→193 nm	Gigaphoton Inc., Japan

Note: F means fundamental laser.

表 3 固体 193 nm 波段光源产生方式汇总

Table 3 Summary of the generation methods of solid-state 193-nm waveband lasers

Type	Constitute			Method	Schematic diagram
	λ_1	λ_2	λ_3		
772-nm Ti:Sa; dye laser; diode laser; Alexandrite	—	—	—	4 HG (cascaded SHGs)	
Fundamental+SHG pumped OPO	1064-nm SHG	532-mm OPO	847-mm SHG	423-mm SFG	
1064-nm Nd: YAG	—	—	—	4 HG + SHG pumped OPO	
1 laser	—	—	—	5 HG + Fundamental pumped OPO	
1342-nm Nd:YVO ₄	—	—	—	7 HG	
1547-nm Er: fiber	—	—	—	8 HG	
515-nm Argon ion	792-nm Ti:Sa	—	—	—	
1064-nm Nd: YAG	708-nm Ti:Sa	—	—	UV laser + Ti:Sa laser	
2 lasers	1047-nm Nd: YLF	744-nm Ti:Sa	—	—	
1342-nm Nd: YVO ₄	904-nm Ti:Sa	—	—	4 HG of Ti:Sa laser + Nd: YVO ₄	
1030-nm Yb: YAG	1553-nm Er: fiber	—	—	Cascaded SFM	
3 lasers	275.5-nm Yb: fiber's 4HG	1560-nm Er: fiber	1110-nm Yb: fiber	Cascaded SFM	

Note: SFG represents sum frequency mixing; OPO represents optical parametrical oscillator.

器的情况只有两篇文献报道^[26-27],作者为了实现真正的 193.4 nm 的连续激光输出,对各种波长进行了详细的分析,最终结合两台波长不同的掺镱光纤激光器和一台掺铒光纤激光器,实现了连续 193.4 nm 激光输出,因为是连续激光,所以不存在电子学同步的问题。但是,如果同样的方案用于脉冲激光的话,则需考虑多台激光器之间的同步问题。

晶体温度对晶体透过率和相位匹配特性的影响也是需要考虑的问题。例如:当 BBO 晶体的操作温度从 295 K 降低到 91 K 时,其在 193.4 nm 波长处的吸收系数从 1.39 cm^{-1} 减小到 0.29 cm^{-1} ,这一方面可以提升 193.4 nm 激光的输出功率,另一方面也可以提升在更短波长(如 186 nm)处的透过率,使得更短波长的真空紫外光源的实现成为可能^[39]。对于 CLBO 晶体,为了能够确保在非临界相位匹配条件下方便地使用 1064 nm 激光器和 236.3 nm 激光器的组合实现真正的 193.4 nm 激光,则必须将 CLBO 晶体冷却到 -185°C 以达到折射率调控的目的,从而实现非临界相位匹配(这对基于外腔谐振方式产生的连续 193 nm 激光非常有利,可以实现极小光斑聚焦,并忽略走离效应);如果将其

保持在室温,又要确保满足非临界相位匹配条件,则只能通过调节所使用的两个波长(λ_1 和 λ_2)来实现(如:温度为 120°C 时, $\lambda_1 = 1110 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 234.6 \text{ nm}$;温度为 170°C 时, $\lambda_1 = 1107 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 234.3 \text{ nm}$),而这些波长并不是常规激光器的输出光波长^[26]。对于相同厚度的 KBBF 晶体,低温运转使得晶体在吸收截止波长附近的透过率大大提升,其可以用于产生更短波长(167.5 nm)的连续真空紫外激光输出^[71]。

4 部分固体真空紫外激光光源产品介绍

目前,如上所述,虽然已经有很多有关 193 nm 波段真空紫外光源的文献报道,但是在激光器市场上,能够提供产品级 193 nm 波段真空紫外光源的厂家和功率还比较有限。这里列出部分厂家及其产品参数情况,以供读者参考。从表 4 可以看出,供应商以德国、美国、日本为主,激光器的平均功率范围在百毫瓦量级,并且其中只有德国 Toptica 公司可以提供连续 193 nm 固体激光输出。另外几家公司的产品以产生脉冲激光为主,重复频率从几十赫兹到几十兆赫兹不等。

表 4 市场上在售的部分 193 nm 固体激光器

Table 4 Partial commercially available solid-state 193-nm lasers

Country	Company	Parameter	Reference
Germany	Xiton	Wavelength is 193.368 nm, power is 10 mW, pulse width is $\sim 10 \text{ ns}$, and repetition frequency is 1–15 kHz	[72]
	Toptica	Continuous wave with wavelength of 193 nm and power of about 1 mW	[73]
	A. P. E	Wavelength is 192–215 nm, and repetition frequency is 80 MHz	[74]
Japan	Nikon	Wavelength is 193.4 nm, power is 100 mW, pulse width is 1.5 ns, repetition frequency is 400 kHz, and mass factor $M^2 < 2.5$	[75]
	Actinix	Wavelength is 188 nm, and pulse energy is 2 mJ	[76]
	Opotek	Wavelength is 193 nm, power is 35 mW, and repetition frequency is 5 kHz	
America		Wavelength is 193–210 nm, pulse width is 6 ns, repetition frequency is 20 Hz, and pulse energy is 0.1–0.8 mJ	[77]

5 双光子吸收效应

对于激光光源而言,输出功率的稳定性和长期工作性能是非常重要的一项指标。具体到紫外激光器,其功率稳定性一方面受到基频光源稳定性的影响,另一方面也受到非线性频率变换过程的影响。

在高功率紫外激光的非线性产生过程中,非线性晶体中的双光子吸收效应在一定程度上影响着紫外激光输出功率的长期稳定性。具体地,双光子吸收是指物质同时吸收两个光子后向高能级跃迁的非线性光学过程,其强弱程度依赖于入射两个光子的

高度时空重叠,其强度与入射光强的平方成正比,属于三阶非线性效应。

深紫外、真空紫外激光的双光子能量较大(如 266 nm 和 193 nm 激光的单光子能量分别为 4.66 eV 和 6.42 eV,双光子能量分别为 9.32 eV 和 12.84 eV),几乎大于所有常见非线性光学晶体(BBO、LBO、CLBO、KBBF 等)的能带间隙(表 5)。在和频或倍频等非线性频率变换过程中,为了提升转换效率,要求入射光达到足够高的功率密度,这同时也为包括双光子吸收在内的三阶非线性效应的产生创造了条件。表 5 也列出了已报道的常见非线性

光学晶体在不同紫外波长处的双光子吸收系数。受测量光源和测量方法的限制,同一种晶体在不同波长处的双光子吸收系数存在一定范围的误差^[78],但双光子吸收系数总体呈现出随波长减小而逐渐增加的趋势。在深紫外波段的双光子吸收系数远大于相应的线性吸收系数,也说明前者是影响深紫外波段激光输出功率与转换效率的一个重要因素。此外,双光子吸收带来的非均匀热积累会引起晶体内部温度呈梯度分布^[79]。研究表明,双光子吸收引发的晶体温度梯度至少为吸收同样功率的线性吸收产生温度梯度的 2 倍;且晶体使用时间越长,该温度梯度越大。晶体内部的温度不均匀分布会导致激光热畸变,降低输出激光的光束质量;同时,不均匀的热积累会导致晶体的热致相位失配,严重影响非线性频

率变换过程中的转换效率与输出功率。表 5 中还给出了常见镜片与窗口片材料的能带间隙与双光子吸收系数等参数,可以看出:深紫外激光的双光子能量也大于常见镜片与窗口片材料(如 MgF₂、CaF₂、熔融石英等)的能带间隙,这些材料的双光子吸收效应亦不可忽视。

对于高功率深紫外光源,晶体与镜片材料的双光子吸收带来的损耗严重降低了激光器性能,有必要采取合适的方法抑制其负面影响。目前的实验证明抑制双光子吸收带来损耗的可行方法主要有:通过选用短晶体来减弱双光子吸收引起的不均匀热积累^[79];通过提升晶体的工作温度获得较小的双光子吸收系数^[80];通过降低激光重复频率缩短双光子吸收过程中的瞬态持续时间,从而减小热积累的影响等^[81]。

表 5 不同紫外波长处的双光子吸收系数

Table 5 TPA coefficient β at different ultraviolet wavelengths

Item	Material	Bandgap / eV	TPA coefficient β / (cm · GW ⁻¹)				Reference
			266 nm	248 nm	213 nm	193 nm	
Crystal	KBBF	8.4	—	—	—	1.3	[82]
	CLBO	6.9	0.45	0.53	—	1.0	[82-84]
	BBO	6.56	0.93	0.5 (o), 0.34 (e)	2.43	—	[85]
	LBO	7.74	0.15	—	1.03	—	[86]
Substrate	MgF ₂	11.8	—	0.0013	0.004	0.19	[87-88]
	CaF ₂	10	—	0.0083	0.3	0.4	[87-88]
	Fused silica	7.8	0.017	0.045	0.5	0.3	[87-88]

6 激光诱导污染及晶体使用注意事项

除了双光子吸收效应,激光诱导污染(LIC)是另外一种可能引起光学器件透过率下降和损伤的机制,尤其是当入射激光为紫外激光或者超短脉冲激光时。

具体地,LIC 是指在真空条件下,激光与气态有机分子相互作用后在光学表面形成沉积物的过程^[89-92],LIC 的产生会极大降低器件的光学性能,导致激光传输损耗增加的同时也造成了光学元件使用寿命的缩短,尤其影响系统的长期稳定性。这是目前真空深紫外激光器乃至所有真空环境下工作的激光器面临的一大亟待解决的难题。其具体过程可以理解为激光与物质相互作用、释放易挥发有机分子、附着在光学元件表面、激光与吸收分子直接或者间接作用、易挥发物质强烈附着在光学表面导致吸收系数增大,最终导致损伤或者降低器件的光学性能。对于该效应,虽然不能特指只有在紫外激光条件下发生,但是紫外激光的激发更容易产生,尤其是光子

能量更高的深紫外和真空紫外激光。在 LIC 过程中,形成沉积物和产生损伤的部位主要集中在光学表面上激光光斑的位置。气体有机分子来源于各种有机材料在真空环境中的逸气效应^[93],其在激光的作用下,物理化学性质会发生改变;且单光子能量越高的激光,越容易使有机分子发生光解与热解,造成分子化学键的断裂,从而大大增加其与光学表面材料发生耦合的可能性,最终导致光学表面沉积污染物的产生^[90]。此外,LIC 同样受到激光脉冲宽度、激光重复频率、有机材料类型、环境温度、压强等影响^[93-95]。

目前有效改善 LIC、进而提升激光器系统光学性能及延长使用寿命的方法主要有两类:1)通过在真空环境(密封环境)中选用逸气效应小的有机材料或无机材料等方法,抑制光学表面沉积物的生长;2)定期清洗光学元件表面的沉积物以延长其使用寿命,有效的清洗方法有紫外线-臭氧清洗、脉冲激光清洗、射频等离子体清洗等^[96]。

因此,在具有较高光子能量的紫外激光和真空

紫外激光的产生和使用过程中需要特别注意其腔体的密封特性及洁净度、所使用材料的各种特性、光路上散射光的避免和遮挡、晶体表面及所用镜片的镀膜工艺,以及晶体所处环境的处理等,这些都会直接或者间接地通过 LIC 来影响激光器的寿命和长期工作稳定性。LBO、BBO 晶体具有较低的潮解性,但长期工作在潮湿环境下,空气中的水蒸气极易使晶体的抛光表面变得模糊,严重影响晶体的透过率与倍频效率。将晶体置于真空环境或者充满氧气、氮气等的环境中能够有效避免晶体潮解;此外,在晶体表面镀防潮解保护膜也能有效避免晶体潮解。目前的镀膜工艺已经可以使晶体在 95% 的高湿环境下稳定工作 6 个月以上,在较低湿度环境中几乎可以忽略潮解对晶体带来的影响,同时镀膜晶体的损伤阈值与透过率也优于同类未镀膜晶体。对于 CLBO 晶体,其在深紫外和真空紫外波段的整体性能优于 LBO、BBO 晶体,但该晶体极易潮解,从而增加了使用难度。在大气环境(室温)中,CLBO 与空气中水蒸气接触即有可能被化学腐蚀并自行开裂,即使生长完美的 CLBO 晶体也无法避免该现象,故使用 CLBO 晶体的基本原则是避免晶体与水蒸气直接接触。目前常用的解决方法是将晶体置于防潮盒中,保持装置内真空环境或者充入流动的氮气、稀有气体,同时将晶体温度保持在 150 ℃左右,此方法的问题在于该密封装置的窗口片在深紫外波段带来的激光损耗不可忽略。另外一种方法是使用干净干燥空气进行循环,据悉,日本某激光器厂商使用该方法和大口径 CLBO 晶体,已经实现了平均功率超过 20 W 的 266 nm 皮秒激光器,并且实现了超过 10000 h 的稳定运转。

7 结 论

着重针对真空紫外 193 nm 波段固体激光器的研究进展进行了全面综述,内容包括主要变换晶体(如 BBO、LBO、CLBO、KBBF 等)的性能比较、基于和频方式和倍频方式的 193 nm 固体激光研究进展、市场上可提供固体真空紫外激光光源的厂家和产品信息、双光子吸收效应、激光诱导污染效应,以及晶体保护措施等。总体看来,目前无论是通过和频方式还是通过倍频方式,所能实现的最高输出功率均在 1 W 量级;从产品角度来看,市面上能够提供的产品的输出功率在 0.1 W 量级。

在 193 nm 波段真空紫外激光未来的发展当中:继续提升非线性晶体材料的性能和可获得性应

当是首要目标,也是产生该波段固体光源的先决条件;提升对晶体损伤基础原因的认知和相应解决方案的提出是确保该波段激光输出能够长期稳定运转的前提;为满足半导体检测和光谱学应用的需求,有必要开展高功率高重复频率(≥ 1 GHz)真空紫外激光甚至连续运转的真空紫外激光方面的研究工作;最后,使用将低功率的固体真空紫外光源和具有大增益特性的气体激光放大器相结合的混合方式,实现高功率、高光束质量真空紫外激光输出,是将该波段大功率激光推向实用化激光加工应用的一条有效途径。

参 考 文 献

- [1] Zhang F F, Yang F, Zhang S J, et al. A picosecond widely tunable deep-ultraviolet laser for angle-resolved photoemission spectroscopy [J]. Chinese Physics B, 2013, 22(6): 064212.
- [2] Vetter A, Kirner R, Opalevs D, et al. Printing sub-micron structures using Talbot mask-aligner lithography with a 193 nm CW laser light source [J]. Optics Express, 2018, 26(17): 22218-22233.
- [3] Jacob J, Armstrong D, Smith A. Far-UV solid-state lasers for semiconductor processing [J]. Proceedings of SPIE, 2010, 7582: 75820U.
- [4] Tanaka S, Arakawa M, Fuchimukai A, et al. Development of high coherence high power 193 nm laser [J]. Proceedings of SPIE, 2016, 9726: 972624.
- [5] Fujimoto J, Kobayashi M, Kakizaki K, et al. 193 nm high power lasers for the wide bandgap material processing [J]. Proceedings of SPIE, 2017, 10097: 100970T.
- [6] Delmdahl R, Esser H G, Fechner B, et al. Advances in 193 nm lasers for fiber Bragg grating manufacturing [J]. Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 2016, 11(3): 400-403.
- [7] Zhou X J, He S L, Liu G D, et al. New developments in laser-based photoemission spectroscopy and its scientific applications: a key issues review [J]. Reports on Progress in Physics. Physical Society, 2018, 81(6): 062101.
- [8] Chen C, Wu B, You G, et al. High-efficiency and wide-band single-harmonic-generation properties of the new crystal β -BaB₂O₄ [C]//International Quantum Electronics Conference 1984, June 18-21, 1994, Anaheim, California, United States. Washington, D.C.: OSA, 1994: MCC5.
- [9] Chen C T, Wu Y C, Jiang A D, et al. New nonlinear-optical crystal: LiB₃O₅ [J]. Journal of the Optical Society of America B, 1989, 6(4): 616-621.

- [10] Mori Y, Kuroda I, Nakajima S, et al. New nonlinear optical crystal: cesium lithium borate [J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(13): 1818-1820.
- [11] Chen C T, Wang Y B, Xia Y N, et al. New development of nonlinear optical crystals for the ultraviolet region with molecular engineering approach [J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(6): 2268-2272.
- [12] CASTECH. Cesium lithium borate ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, CLBO) [EB/OL]. [2021-05-08]. <https://www.castech.com/product/CLBO-122.html>.
- [13] 柳强, 吕兴鹏, 陈海龙, 等. 高功率全固态紫外激光器研究新进展 [J]. *中国激光*, 2010, 37(9): 2289-2298.
Liu Q, Yan X P, Chen H L, et al. New progress in high-power all-solid-state ultraviolet laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2010, 37(9): 2289-2298.
- [14] 王晓洋, 刘丽娟. 氟硼铍酸钾晶体及深紫外全固态激光 [J]. *量子电子学报*, 2021, 38(2): 131-147.
Wang X Y, Liu L J. KBe₂BO₃F₂ crystal and all-solid-state deep ultraviolet laser [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2021, 38(2): 131-147.
- [15] Liu L J, Zhao L, Zhou X J, et al. Recent progress in the development of KBe₂BO₃F₂: a deep-UV nonlinear optical crystal [J]. *Applied Physics B*, 2022, 128: 17.
- [16] Hemmati H, Bergquist J C, Itano W M. Generation of continuous-wave 194-nm radiation by sum-frequency mixing in an external ring cavity [J]. *Optics Letters*, 1983, 8(2): 73-75.
- [17] Watanabe M, Hayasaka K, Imajo H, et al. Generation of continuous-wave coherent radiation tunable down to 190.8 nm in β -BaB₂O₄ [J]. *Applied Physics B*, 1991, 53(1): 11-13.
- [18] Watanabe M, Hayasaka K, Imajo H, et al. Continuous-wave sum-frequency generation near 194 nm with a collinear double enhancement cavity [J]. *Optics Communications*, 1993, 97(3/4): 225-227.
- [19] Berkeland D J, Cruz F C, Bergquist J C. Sum-frequency generation of continuous-wave light at 194 nm [J]. *Applied Optics*, 1997, 36(18): 4159-4162.
- [20] Masuda H, Kimura K, Eguchi N, et al. All-solid-state, continuous-wave, 195 nm light generation in β -BaB₂O₄ [C] // Advanced Solid-State Lasers, January 28, 2001, Seattle, Washington. Washington, D.C.: OSA, 2001: WA6.
- [21] Zou H X, Wu Y, Chen G Z, et al. Generation of continuous-wave 194 nm laser for mercury ion optical frequency standard [J]. *Chinese Physics Letters*, 2015, 32(5): 054207.
- [22] Imai S, Inoue H, Nomura T, et al. CW 198.5-nm light generation in CLBO [C] // Advanced Solid-State Photonics, February 2-5, 2003, San Antonio, Texas. Washington, D.C.: OSA, 2003: 380.
- [23] Asakawa Y, Sakuma J, Sekita H, et al. High-power CW DUV coherent light source around 200 nm [C] // Advanced Solid-State Photonics, February 1-4, 2004, Santa Fe, New Mexico. Washington, D.C.: OSA, 2004: 187.
- [24] Caprara A, Butterworth S, Kil Y, et al. 200-mW continuous-wave laser source at 198.5 nm for lithographic applications [J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5377: 1876-1885.
- [25] Sakuma J, Okada Y, Sumiyoshi T, et al. CW DUV light sources for inspection tools [J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5992: 599243.
- [26] Sakuma J, Moriizumi K, Kusunose H. True CW 193.4-nm light generation based on frequency conversion of fiber amplifiers [J]. *Optics Express*, 2011, 19(16): 15020-15025.
- [27] Sakuma J, Kaneda Y, Oka N, et al. Continuous-wave 193.4 nm laser with 120 mW output power [J]. *Optics Letters*, 2015, 40(23): 5590-5593.
- [28] Scholz M, Opalevs D, Leisching P, et al. 1.3-mW tunable and narrow-band continuous-wave light source at 191 nm [J]. *Optics Express*, 2012, 20(17): 18659-18664.
- [29] Scholz M, Opalevs D, Leisching P, et al. A bright continuous-wave laser source at 193 nm [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(5): 051114.
- [30] Opalevs D, Scholz M, Stuhler J, et al. Semiconductor-based narrow-line and high-brilliance 193-nm laser system for industrial applications [J]. *Proceedings of SPIE*, 2018, 10511: 105112C.
- [31] Kato K. Tunable UV generation in KB₅O₈·4H₂O to 1966 Å [J]. *Applied Physics Letters*, 1977, 30(11): 583-584.
- [32] Xie F L, Wu B C, Mao H W, et al. Efficient generation of deep ultraviolet radiation using LiB₃O₅ crystal [J]. *Chinese Physics Letters*, 1992, 9(5): 240-242.
- [33] Ringling J, Kittelmann O, Noack F. Efficient generation of subpicosecond seed pulses at 193 nm for amplification in ArF gain modules by frequency mixing in nonlinear optical crystals [J]. *Optics Letters*, 1992, 17(24): 1794-1796.
- [34] Yan W B, Steckrodt T F, Frost R A, et al. An all-solid-state, deep-UV laser source at 193 nm [C] // CLEO'97., Summaries of Papers Presented at the Conference on Lasers and Electro-Optics, May 18-

- 23, 1997, Baltimore, MD, USA. New York: IEEE Press, 1997: 485.
- [35] Kasamatsu T, Tsunekane M, Sekita H, et al. 1 pm spectrally narrowed ArF excimer laser injection-locked by 4th harmonic seed source of 773.6 nm Ti: sapphire laser [C] // Advanced Solid State Lasers 1995, January 30, 1995, Memphis, Tennessee, United States. Washington, D. C.: OSA, 1995: LA8.
- [36] Hamilton C E, Doughty C B, Roper P M, et al. All solid-state, single-frequency 193-nm laser system for deep-UV metrology [C] // Conference Proceedings. LEOS'98. 11th Annual Meeting. IEEE Lasers and Electro-Optics Society 1998 Annual Meeting (Cat. No. 98CH36243), December 1-4, 1998, Orlando, FL, USA. New York: IEEE Press, 1998: 322-323.
- [37] Masuda H, Umez N, Kimura K, et al. High-repetition-rate, 192-197 nm pulse generation in β -Ba₂O₄ by intracavity sum-frequency-mixing of a Ti: sapphire laser with a frequency-quadrupled Nd: YAG laser[C]//Advanced Solid State Lasers 1999, January 31-February 3, 1999, Boston, Massachusetts, United States. Washington, D. C.: OSA, 1999: MF4.
- [38] Sakuma J, Finch A, Ohsako Y, et al. All-solid-state, 1-W, 5-kHz laser source below 200 nm [C] // Advanced Solid State Lasers 1999, January 31-February 3, 1999, Boston, Massachusetts. Washington, D.C. : OSA, 2001: PD1.
- [39] Kouta H, Kuwano Y. Attaining 186-nm light generation in cooled β -Ba₂O₄ crystal [J]. Optics Letters, 1999, 24(17): 1230-1232.
- [40] Sakuma J, Deki K, Finch A, et al. All-solid-state, high-power, deep-UV laser system based on cascaded sum-frequency mixing in CsLiB₆O₁₀ crystals [J]. Applied Optics, 2000, 39(30): 5505-5511.
- [41] Ohtsuki T, Kitano H, Kawai H, et al. 193-nm generation by eighth harmonics of Er³⁺-doped fiber amplifier [C] // Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO 2000). Technical Digest. Postconference Edition. TOPS Vol. 39 (IEEE Cat. No. 00CH37088), May 7-12, 2000, San Francisco, CA, USA. New York: IEEE Press, 2000: 109-110.
- [42] Jacob J J, Merriam A J. Development of a 5-kHz solid state 193-nm actinic light source for photomask metrology and review [J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5567: 1099-1106.
- [43] Merriam A J, Bethune D S, Hoffnagle J A, et al. A solid-state 193-nm laser with high spatial coherence for sub-40-nm interferometric immersion lithography [J]. Proceedings of SPIE, 2007, 6520: 6520Z.
- [44] Urata Y, Shinozaki T, Wada Y, et al. Deep UV light generation by a fiber/bulk hybrid amplifier at 199 nm [J]. Applied Optics, 2009, 48(9): 1668-1674.
- [45] Imai S, Matsuki K, Kikuri N, et al. Highly reliable 198-nm light source for semiconductor inspection based on dual fiber lasers[J]. Proceedings of SPIE, 2010, 7580: 75800H.
- [46] Kagebayashi Y, Deki K, Morimoto Y, et al. Superior properties of cesium triborate CsB₃O₅ for 194 nm light generation with Nd: Y₃Al₅O₁₂ laser[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39(12A): L1224-L1226.
- [47] Wu S, Wu Y C, Fu P Z, et al. All solid-state 193 nm source with 5 mJ pulse energy [J]. Proceedings of SPIE, 2006, 6216: 228-231.
- [48] Umemura N, Ando M, Suzuki K, et al. 200-mW-average power ultraviolet generation at 0.193 μ m in K₂Al₂B₂O₇ [J]. Applied Optics, 2003, 42(15): 2716-2719.
- [49] Chen C T, Kanai T, Wang X Y, et al. High-average-power light source below 200 nm from a KBe₂BO₃F₂ prism-coupled device [J]. Optics Letters, 2008, 33(3): 282-284.
- [50] Kanai T, Wang X Y, Adachi S, et al. Watt-level tunable deep ultraviolet light source by a KBBF prism-coupled device [J]. Optics Express, 2009, 17(10): 8696-8703.
- [51] Zhang X, Wang Z M, Wang G L, et al. Widely tunable and high-average-power fourth-harmonic generation of a Ti: sapphire laser with a KBe₂BO₃F₂ prism-coupled device [J]. Optics Letters, 2009, 34(9): 1342-1344.
- [52] Zhang X, Wang Z M, Luo S Y, et al. Widely tunable fourth harmonic generation of a Ti: sapphire laser based on RBBF crystal[J]. Applied Physics B, 2011, 102(4): 825-830.
- [53] Kurimura S, Harada M, Muramatsu K I, et al. Quartz revisits nonlinear optics: twinned crystal for quasi-phase matching[J]. Optical Materials Express, 2011, 1(7): 1367-1375.
- [54] Wang R, Teng H, Wang N, et al. Tunable deep ultraviolet single-longitudinal-mode laser generated with Ba_{1-x}B_{2-y-z}O₄Si_xAl_yGa_z crystal [J]. Optics Letters, 2014, 39(7): 2105-2108.
- [55] Deki K, Sakuma J, Ohsako Y, et al. 200 mW 192 nm generation using CsLiB₆O₁₀ crystal [C] // Conference on Lasers and Electro-Optics 1998, May 3-8, 1998, San Francisco, California, United States. Washington, D. C. : OSA, 1998: CPD4.
- [56] Ohsako Y, Sakuma J, Finch A, et al. Watt-level

- DUV generation by solid state laser for lithography [J]. Proceedings of SPIE, 1999, 3679: 497-503.
- [57] Ohtsuki T, Kitano H, Kawai H, et al. Efficient 193 nm generation by eighth harmonics of Er³⁺ doped fiber amplifier[C]//Conference on Lasers and Electro-Optics 2000, May 7-11, 2000, San Francisco, California, United States. Washington, D.C.: OSA, 2000: PD9.
- [58] Kawai H, Tokuhisa A, Doi M, et al. UV light source using fiber amplifier and nonlinear wavelength conversion[C]//Conference on Lasers and Electro-Optics, 2003. CLEO'03, June 6, 2003, Baltimore, MD, USA. New York: IEEE Press, 2003: 817-818.
- [59] Kaneda Y, Peyghambarian N, Miyazono K, et al. All-solid-state sub-200-nm pulsed deep ultraviolet source[C]//2008 Conference on Lasers and Electro-Optics, May 4-9, 2008. San Jose, CA, USA. New York: IEEE Press, 2008.
- [60] 林彦, 霍玉晶, 何淑芳. 深紫外固体激光系统[J]. 中国激光, 2009, 36(7): 1826-1830.
Lin Y, Huo Y J, He S F. Deep ultraviolet solid-state laser system[J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(7): 1826-1830.
- [61] Qu C, Yoshimura M, Tsunoda J, et al. Phase-matching properties at around 190 nm of various borate crystals[J]. Applied Physics Express, 2012, 5(6): 062601.
- [62] Koch P, Bartschke J, L' Huillier J A. All solid-state 191.7 nm deep-UV light source by seventh harmonic generation of an 888 nm pumped, Q-switched 1342 nm Nd:YVO₄ laser with excellent beam quality [J]. Optics Express, 2014, 22(11): 13648-13658.
- [63] Koch P, Bartschke J, L' Huillier J A. Single-mode deep-UV light source at 191.7 nm by seventh-harmonic generation of a high-power, Q-switched, injection-locked 1342 nm Nd : YVO₄ laser [J]. Applied Optics, 2016, 55(8): 1871-1877.
- [64] Tsuboi M, Nakazato T, Onose T, et al. Development of high-power, 6 kHz, single-mode Ti: sapphire laser at 904 nm for generating 193 nm light [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2015, 54(4): 042702.
- [65] Xuan H W, Zhao Z G, Igarashi H, et al. 300-mW narrow-linewidth deep-ultraviolet light generation at 193 nm by frequency mixing between Yb-hybrid and Er-fiber lasers[J]. Optics Express, 2015, 23(8): 10564-10572.
- [66] Xuan H W, Qu C, Zhao Z G, et al. 1 W solid-state 193 nm coherent light by sum-frequency generation [J]. Optics Express, 2017, 25(23): 29172-29179.
- [67] Zhao Z G, Qu C, Igarashi H, et al. Watt-level 193 nm source generation based on compact collinear cascaded sum frequency mixing configuration [J]. Optics Express, 2018, 26(15): 19435-19444.
- [68] Igarashi H, Tamaru Y, Qu C, et al. Generation of 10 W, 1 ns deep ultraviolet pulse at 193 nm[C]//The European Conference on Lasers and Electro-Optics 2019, June 23-27, 2019, Munich, Germany. Washington, D.C.: OSA, 2019: ca_4_4.
- [69] Kamba Y, Igarashi H, Onose T, et al. High peak power DUV laser processing [J]. Proceedings of SPIE, 2020, 11273: 112730L.
- [70] Qu C, Tanaka Y, Igarashi H, et al. OPA based compact 193 nm light source for hybrid ArF laser[C]// Laser Applications Conference 2020, October 13-16, 2020, Washington, D. C. United States. Washington, D.C.: OSA, 2020: JTh6A.2.
- [71] Stuhler J, Scholz M, Sommer A. Deliverable D3.5 "UV cw laser system" [EB/OL]. [2022-02-09]. <https://ec.europa.eu/research/participants/documents/downloadPublic?documentIds=080166e5c0fa2259&appId=PPGMS>.
- [72] Xiton[EB/OL]. [2021-05-06]. <https://xiton-photronics.com/products/ixion-193-slm/>.
- [73] Toptica[EB/OL]. [2021-05-06]. <https://www.toptica.com/products/single-frequency-lasers/uv-rgb-solutions>.
- [74] APE[EB/OL]. [2021-05-06]. <https://www.ape-berlin.de/en/laser-arxes/>.
- [75] Nikon[EB/OL]. [2021-05-06]. <https://www.ave.nikon.co.jp/cp/products/laser/index.htm>.
- [76] Actinix[EB/OL]. [2021-05-06]. <http://www.actinix.com/styled-4/styled-2/>.
- [77] Opotek[EB/OL]. [2021-05-06]. https://www.opotek.com/wp-content/uploads/2018/08/2002d0118-Opolette-DUV-Data-Sheet_1.pdf.
- [78] Rumi M, Perry J W. Two-photon absorption: an overview of measurements and principles [J]. Advances in Optics and Photonics, 2010, 2(4): 451-518.
- [79] Wu S, Blake G A, Sun S, et al. Two-photon absorption inside beta-BBO crystal during UV nonlinear optical conversion [J]. Proceedings of SPIE, 2000, 3928: 221-227.
- [80] Kumar S C, Casals J C, Wei J X, et al. High-power, high-repetition-rate performance characteristics of β -BaB₂O₄ for single-pass picosecond ultraviolet generation at 266 nm[J]. Optics Express, 2015, 23(21): 28091-28103.
- [81] Görling C, Leinhos U, Mann K. Self-trapped exciton luminescence and repetition rate dependence of two-photon absorption in CaF₂ at 193 nm [J]. Optics

- Communications, 2003, 216(4/5/6): 369-378.
- [82] Nakazato T, Wang X Y, Chen C T, et al. Two-photon absorption of $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ and $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ at 193 nm [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2017, 56(12): 122601.
- [83] Divall M, Osvay K, Kurdi G, et al. Two-photon-absorption of frequency converter crystals at 248 nm [J]. Applied Physics B, 2005, 81(8): 1123-1126.
- [84] Kamimura T, Nakamura R, Horibe H, et al. Characterization of two-photon absorption related to the enhanced bulk damage resistance in $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(21): L665-L667.
- [85] Kurdi G, Osvay K, Klebničzki J, et al. Two-photon-absorption of BBO, CLBO, KDP and LTB crystals [C]//Advanced Solid-State Photonics, February 6-9, 2005, Vienna, Austria. Washington, D. C.: OSA, 2005: MF18.
- [86] Dubietis A, Tamošauskas G, Varanavičius A, et al. Two-photon absorbing properties of ultraviolet phase-matchable crystals at 264 and 211 nm [J]. Applied Optics, 2000, 39(15): 2437-2440.
- [87] Kittelmann O, Ringling J. Intensity-dependent transmission properties of window materials at 193-nm irradiation [J]. Optics Letters, 1994, 19(24): 2053-2055.
- [88] Slattery S A, Nikogosyan D N. Two-photon absorption at 211 nm in fused silica, crystalline quartz and some alkali halides [J]. Optics Communications, 2003, 228(1/2/3): 127-131.
- [89] Hovis F E, Shepherd B A, Radcliffe C T, et al. Optical damage at the part per million level: the role of trace contamination in laser-induced optical damage [J]. Proceedings of SPIE, 1994, 2114: 145-153.
- [90] Tighe A P, Pettazzi F, Alves J, et al. Growth mechanisms for laser induced contamination on space optics in vacuum [J]. Proceedings of SPIE, 2008, 7132: 71321L.
- [91] Riede W, Schroeder H, Bataviciute G, et al. Laser-induced contamination on space optics [J]. Proceedings of SPIE, 2011, 8190: 81901E.
- [92] Wagner P. Laser-induced contamination on high-reflective optics [D]. Darmstadt: University of Applied Sciences, 2014.
- [93] Kokkinos D, Schroeder H, Fleury-Frenette K, et al. Laser optics in space failure risk due to laser induced contamination [J]. CEAS Space Journal, 2017, 9(2): 153-162.
- [94] Hovis F E, Shepherd B A, Radcliffe C T, et al. Mechanisms of contamination-induced optical damage in lasers [J]. Proceedings of SPIE, 1995, 2428: 72-83.
- [95] Hippler M, Wagner P, Schroeder H, et al. Laser-induced contamination of space borne laser systems: impact of organic contamination and mitigation by oxygen [J]. Proceedings of SPIE, 2016, 9952: 99520N.
- [96] Hubka Z, Novák J, Majerová I, et al. Mitigation of laser-induced contamination in vacuum in high-repetition-rate high-peak-power laser systems [J]. Applied Optics, 2021, 60(3): 533-538.