

論文要旨

高 Q 値を持つ光共振器を用いたパルス光源の開発は 2010 年ごろから飛躍的に進んだ。その発展を担った主なプラットフォームは小型のファブリーペロー型共振器と WGM 微小光共振器である。だがこれらにはそれぞれ問題点がある。エルビウムゲインを利用した前者に関しては 10^6 を超えるような超高 Q 値を実現することが困難であり、小型化には限界があった。後者は四光波混合などの非線形効果をゲインとし、材料として Si_3N_4 や MgF_2 を選択しているため、小型化が可能であった。しかしながら効率は高くなく、励起光がバックグラウンドとして入るといった問題があった。

ファブリーペロー型と WGM 型の優位点を組み合わせた Er ドープ WGM 共振器を用いたパルスレーザの可能性は容易に示唆できる。ただこれに関する研究はこれまで報告をされていない。その理由としては CNT が微小光共振器の損失になり高 Q を維持することが困難であること、適切なゲインを有した共振器を作製することが困難であることなどが挙げられる。そこで特に CNT に焦点を当て、少ない損失で共振器と CNT との結合を実現した。

本研究では最初にエルビウムドープ微小球共振器の作製・評価を行った。次に CNT を用いたモードロックファイバーレーザを構築することで「微小光共振器パルスレーザ」の開発に向けた基礎物理の理解をした。その後、適切な CNT を選択すると共に共振器と組み合わせる手法を検討・実施することで高い Q 値を維持したまま CNT を共振器と結合させることに成功している。そして CNT を結合させた微小光共振器の可飽和吸収特性の評価を行ってから、最後にそれらを踏まえて Er ドープトロイドに CNT をコーティングしパルスレーザを得るための実験を行っている。

第 1 章では、本研究の実験プラットフォームである超高 Q 値を持つ WGM 微小光共振器について、および Er をドープした WGM 微小光共振器でのレーザ発振について説明する。その後、レーザの歴史から遡り、これまで報告されているパルスレーザの原理を述べる。最後に本研究の目的を述べる。

第 2 章では、共振器と CNT のそれぞれについてその理論的解析を示した。前者においては共振器の特性に関して Q 値や分散、また共振器内部のパワーについて理論的に解析をしている。後者に関しては、可飽和吸収特性やラマン特性など、物性面に焦点を当てて説明をしている。最後に EDF の発振波長に関する数値解析の結果も示している。

第 3 章では、光ファイバをプラットフォームとした CW レーザとパルスレーザの実験結果を示す。パルスレーザに関しては CNT 可飽和吸収体を用いたものと非線形偏波回転を用いたものを示し、それらの比較まで行っている。

第 4 章では、適切な CNT の選択手法を述べてから、CNT/PDMS 混合物の作製を先行研究に倣って実施した結果を示した。またその混合物の光学特性の測定結果も示している。

第 5 章では、作製した CNT/PDMS を微小光共振器と結合させ、可飽和吸収特性を評価した結果を示している。また実際に Er ドープトロイドにコーティングした結果及び今後の研究方針についても述べている。

Thesis Abstract

Study on optical pulse laser source with high Q cavity has progressed rapidly since 2010. Small Fabry-Perot resonators and whispering gallery mode microresonators have an important role to ensure the development. However, both of these resonators have disadvantages against high repetition rate optical pulse generation. The former have relatively low- Q ($< 10^5$), so that it is impossible to miniaturize the resonator. The latter have high- Q factor ($> 10^8$), but low efficiency and not-background free are big problems.

Considering these problems, pulse lasing in whispering gallery mode microresonator can be suggested. Nevertheless, this device has not reported so far. This is because maintaining high- Q after integrating CNT and microresonator is difficult. In addition, it is difficult to fabricate active microresonator with sufficient gain. In this thesis, I tried to combine CNT and microtoroid without degrading the quality of microtoroid.

At first, I fabricated and evaluated Erbium doped microsphere. Then, in order to understand fundamental physics of pulse laser, I built mode-locked fiber laser. After fabricating CNT/PDMS, I coated this polymer to microtoroid and measured saturable absorption. After that, I coated it to Erbium-doped microtoroid and measured lasing spectrum for realizing mode lock pulse laser.

Chapter 1 describes high- Q whispering gallery mode microresonator that provide platform for nonlinear optics and lasing whispering gallery mode microresonator. Then I review different approach to generate optical approach and introduce a number of applications. After that, I show the purpose of this research.

Chapter 2 shows theoretical analysis of microresonator and carbon nanotubes. The former includes optical properties of microresonator such as Q factor, dispersion and intra-cavity power. The latter shows physical property of CNT including Raman spectrum and saturable absorption. Then, I introduced the relationship between lasing wavelength and inversion distribution of Erbium ions.

Chapter 3 shows continuous-wave operation and pulse-operation of fiber ring laser. In terms of pulse laser, I built Nonlinear polarization evolution mode-locked laser and Saturable absorber-based mode-locked laser. These two types of laser are compared.

Chapter 4 shows how to select best CNT for our objective. After that, I introduced fabrication method for CNT/PDMS composite. Then, I evaluated the optical property of CNT/PDMS

Chapter 5 shows the method for integrating CNT/PDMS and microtoroid. I measured saturable absorption of this CNT coated toroid. Then I describes lasing property of CNT coated Er-microtoroid.

目次

1	1 章	10
1.1	はじめに	10
1.2	微小光共振器	11
1.3	Whispering Gallery Mode	12
1.4	シリカトロイド微小光共振器	13
1.5	エルビウムドープ微小光共振器	14
1.6	レーザの開発	15
1.7	パルスレーザの原理	19
1.8	関連研究	24
1.9	本研究の目的	27
2	理論	30
2.1	Q 値	30
2.2	結合モード方程式	33
2.3	熱光学効果	38
2.4	分散	41
2.5	トロイド共振器の作製	44
2.6	Carbon Nanotubes の構造と光学特性	48
2.7	可飽和吸収	52
2.8	ラマン分光法	54
2.9	CNT ラマンスペクトル	56
2.10	レーザの出力特性	58
2.11	エルビウムドープファイバの利得帯域	61
3	微小レーザの作製	64
3.1	エルビウムドープ微小球共振器の作製	64
3.2	EDF を用いた CW レーザ	71
3.3	EDF と CNT を用いたパルスレーザ	72
3.4	EDF と偏光子を用いたパルスレーザ	78
4	CNT/PDMS の作製	81
4.1	CNT の選定	81
4.2	CNT/PDMS の作製	83
4.3	CNT/PDMS の評価	85
5	CNT トロイドの可飽和吸収特性の測定	91
5.1	PDMS のコーティングの手法	91
5.2	Q 値の変化	92
5.3	分散の変化	95
5.4	可飽和吸収特性の測定	97
5.5	Er トロイドへの CNT のコーティング	103

6	結論	111
7	APPENDIX	113
7.1	励起手法の検討	113
7.2	high- Q トロイド共振器の作製	114
7.3	分散	116

1 1章

1.1 はじめに

「研究」の起源は古代ギリシャにも遡る。当時の奴隷制度下では労働が奴隷たちの仕事であり、富裕層は労働から解放されて「暇」を楽しんだ。そこでは暇を使って哲学、芸術、スポーツそして研究を楽しむことが人生の目的であり幸福であるとされていたのである。そのような「暇人 (schoalr)」の娯楽にすぎなかった勉強・研究はいつしか時代が進むにつれて教養へと変わった。近代ではそれらは義務へと移り変わり、国家をあげて勉強・研究に取り組むことで現代の技術的に豊かな生活の礎を築いてきたのである。

現代の生活を支える偉大な研究は蒸気機関、飛行機、インターネット、電気(半導体トランジスタ)など枚挙にいとまがない。レーザの研究もまた現代には欠かすことができない偉大な発明であった。1960年の5月16日、Theodore Harold Maimanがアメリカのヒューズ研究所で歴史上ではじめて固体のルビーレーザの発振に成功したことを契機として、世界中で研究が進んだ。現在までチタンサファイアレーザやファイバーレーザ、半導体レーザ (VCSELを含む) など、その構造や材料において数多くのブレークスルーを起こしながら進歩してきたのである。レーザは情報を読み出す光学ドライブ、バーコードリーダー、マウス、キーボード、スマホ、PCなど身近なデジタル機器には必ず使用されている。通信や加工、医療への利用もすでに実現している。また物理定数の定義や量子物理学の法則などの研究においても欠かすことができない。

そのような我々の生活に欠かすことができないレーザであるが、まだその発明から60年しか経過をしていない。すなわちレーザは応用研究もさることながら、レーザを作るという基礎的な研究もまた取り組むべき課題として残されているのである。私の研究ではチタンサファイアレーザなどで構成されているGHzを超える超高繰り返しパルス光源を微小光共振器を用いて実現することを目指す。

なお、参考文献から引用した図表は全て転載許可を得たものである。

1.2 微小光共振器

本研究では実験のプラットフォームとして微小光共振器を用いる。これは微小空間に光を閉じ込めることができるデバイスである。これまで報告されている主な共振器は二枚の鏡を用いて光を閉じ込めるファブリーペロー共振器 [1,2] や光の全反射現象を利用した Whispering Gallery Mode 共振器 [3,4], また波長間隔の間隔での周期的な屈折率変調によって光を閉じ込めるフォトニックナノ構造 [5,6] などである。これらの共振器を性能指針の一つである Q 値をもとに簡単にまとめると Fig. 1.1 のようになる。

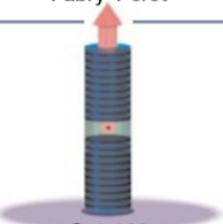
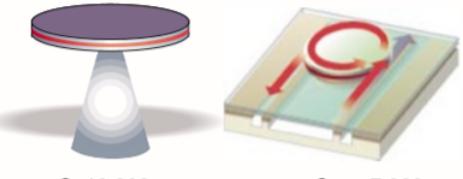
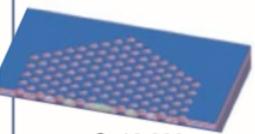
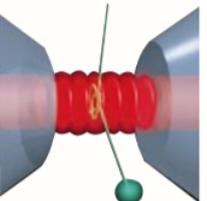
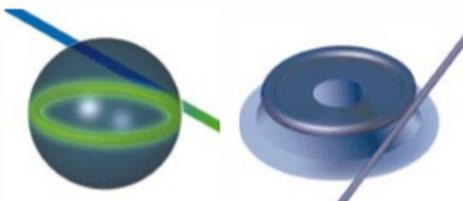
	Fabry-Perot	Whispering gallery	Photonic crystal
High Q	 <p>Q: 2,000 V: $5 (\lambda/n)^3$</p>	 <p>Q: 12,000 V: $6 (\lambda/n)^3$</p> <p>Q_{III-V}: 7,000 Q_{Poly}: 1.3×10^5</p>	 <p>Q: 13,000 V: $1.2 (\lambda/n)^3$</p>
Ultra-high Q	 <p>F: 4.8×10^5 V: $1,690 \mu\text{m}^3$</p>	 <p>Q: 8×10^9 V: $3,000 \mu\text{m}^3$</p> <p>Q: 10^8</p>	

Fig. 1.1: Performance of several microresonators. [K. J. Vahala, Nature **424**, 839-846 (2003).]

これらは光を閉じ込める原理が異なるため、全てを統一的に評価する指標が必要である。そこで用いられているのが共振器の光の閉じ込め性能を表す Q 値と、閉じ込めている体積を表すモード体積 V である。

それぞれの定義と物理的な意味を紹介する。 Q 値は式 1.1 で定義される。

$$Q = \omega \cdot \frac{\text{[共振器内部に蓄えられた電磁界のエネルギー]}}{\text{[共振器から散逸するパワー]}} \quad (1.1)$$

ここで ω は光の角周波数である。 Q 値が高いほど光の閉じ込め性能が高く、その結果としてより長い時間だけ光を共振器の中に閉じ込めることができる。その時間を光子寿命 τ と呼び Q 値とは以下のような関係式を持つ。

$$Q = \omega \cdot \tau \quad (1.2)$$

次にモード体積についてである。モード体積 V は式 1.3 で定義される。

$$V = \frac{\iiint \epsilon(r) |E(r)|^2 d^3r}{\max(\epsilon(r) |E(r)|^2)} \quad (1.3)$$

これは全空間における電界の総和を電界の最大値で規格化しており、この値が小さいほど光が微小空間に局在していると考えられることができる。なお、モード体積の単位は $(\lambda/n)^3$ と一般的には表記される。この単位は材料中での波長を基準にしていることを意味している。微小光共振器にはその用途によって適切な Q 値やモード体積 V が考えられるが、一般的には Q 値が高く、モード体積 V が小さいものほど良いとされる。なぜなら、小さなモード体積によって光をより小さい領域に、そして高い Q 値によって光をより長時間捕捉することが可能となるからである。その結果として集積化に有利であり、光と物質の相互作用を高めやすくなる。

1.3 Whispering Gallery Mode

Fig. 1.1 に示した多種類の共振器のなかで特に本研究で用いるのは WGM 共振器である。そのルーツはロンドンにあるセント・ポール大聖堂 (Fig. 1.2(a)) における音波の伝播にある。大聖堂の内部には直径 34 m の壁に囲まれた円形構造 Fig. (1.2(b)) がある。ここで壁の近くでささやくと、音波が石を反射していき反対側の人がある声聞き取ることができるという現象があった。これが “Whispering Gallery” という言葉の由来である。1912 年にレイリーはこの現象が音波が壁を反射して伝わっているためであると考えた [7]。このような現象は Fig. 1.2 に示すように中国の北京にある世界遺産である天壇 (てんだん) Fig. 1.2(c) やインドのゴール・グンバズ Fig. 1.2(d) などでも見られる。

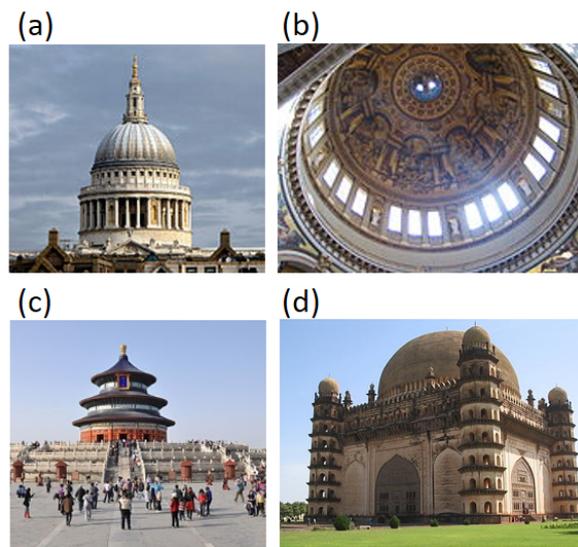


Fig. 1.2: Acoustic whispering galleries. (a) shows St. Paul's Cathedral in London with whispering gallery in the dome as shown in (b). (c) shows The Temple of Heaven in Beijing. (d) shows Gol Gumbaz in India. These buildings have dome with smooth stone wall, which enables the propagation of whispering gallery mode.

伝播モードの周期的境界条件を考えると、伝搬できる波の波長が離散的になっていることが分かる。すなわち半径 R の構造に対して、 m を整数とした時に伝播できる波の波長 λ_{res} は以下のように表現される。

$$\lambda_{\text{res}} = \frac{2\pi \cdot R}{m} \quad (1.4)$$

この λ_{res} は共振波長ともいわれ、波が円内部において干渉により強め合う波長になることを意味している。1939年に whispering gallery mode が音波だけではなくはマイクロ波領域でも成り立つことが報告をされた [8]。これが光の領域で報告をされたのはわずか30年ほど前であり、ファイバの先端を溶かすことで微小球共振器を作製したのが最初である [9]。それ以来, Fig. 1.3に示すように数多くの材料をプラットフォームとして、多様な構造においてその現象が観測されるようになっている [10, 12–17, 37]。小さな構造に光を閉じ込めることができる WGM 共振器は非線形光学効果やレーザ、量子光学、センシング、オプトメカニクスなど非常に多岐にわたる分野にその応用先が広がっている。

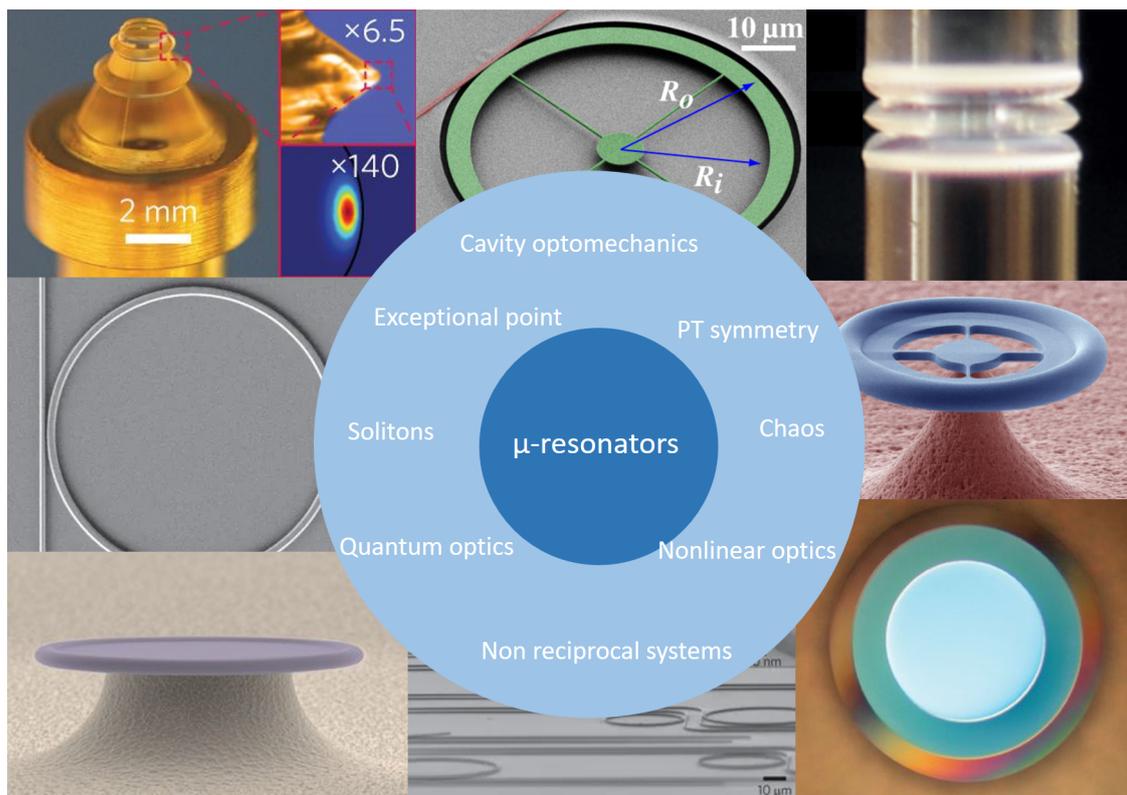


Fig. 1.3: Various type of micro-resonators and their applications.

Upper left : T. Herr *et al.*, *Nature Photonics* **8**, 2 (2014).

Upper center : C. Xiong *et al.*, *New Journal of Physics*, **14**, 095014 (2012).

Upper right : S. B. Papp *et al.*, *Physical Review X* **3**, 8 (2013).

Center left : J. S. Levy *et al.*, *Nature Photonics* **4**, 1 (2010).

Center right : E. Verhagen *et al.*, *Nature* **482**, 63-67(2012).

Lower left : P. Del’Haye *et al.*, *Nature* **450**, 7173 (2007).

Lower center : B. J. M. Hausmann *et al.*, *Nature Photonics* **8**, 5 (2014).

Lower right : H. Lee *et al.*, *Nature Photonics*, **6**, 6(2012).

1.4 シリカトロイド微小光共振器

本研究では数ある WGM 共振器の中でもシリカトロイド共振器を利用する。この共振器は2003年に K. J. Vahala らのグループから報告をされた [15]。特徴として非常に小さいモード体

積 V と高い Q 値を両立できる点が挙げられる [18]. 実際にこの時の論文に掲載されたシリカトロイドの SEM 画像を Fig. 1.4 に示す. その構造はシリコンの柱 (ポスト) の上にシリカ膜が存在し, その円周部分がドーナツ状に膨らんでいる構造である. 共振器に光を結合させる際には太さ $1 \mu\text{m}$ 程度まで細くし十分な量の光が染み出すようにしたテーパファイバが使用される [19]. トロイド共振器のサイズは直径 $30 \mu\text{m} \sim 2 \text{mm}$ [15,20] 程度であり, シリコン基板上に作製出来るのもメリットの一つである.

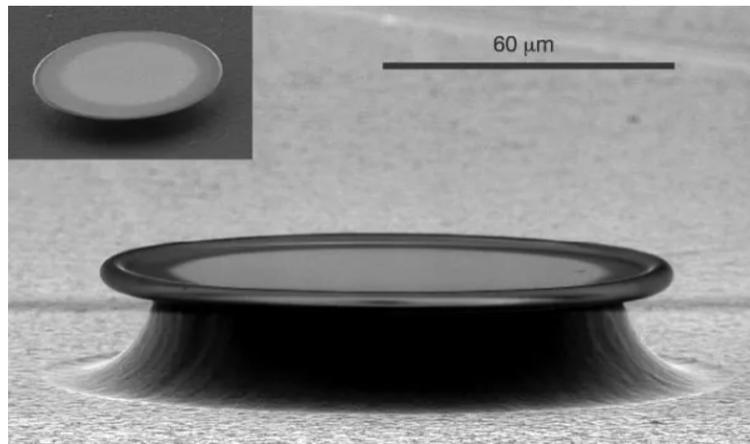


Fig. 1.4: SEM image of microtoroid resonator. [D. K. Armani *et al.*, Nature **421**, 925-928 (2003).]

1.5 エルビウムドープ微小光共振器

微小光共振器は先程も述べたように数多くの応用がある. その中でも注目されている応用の一つがレーザープラットフォームとしての利用である. 特に通信波長帯域での応用が期待できるエルビウムイオンを添加したものが最も注目を集めていると言える. Fig. 1.5 にこれまで報告をされているエルビウムドープ微小光共振器の一部を簡単にまとめた. 最初に報告をされたのは Fig. 1.5(a) に示すようなゾルゲル法を利用して微小球共振器にエルビウム膜をコーティングしたものである [21]. それ以外にも, Er トロイド共振器 [22] や Er マイクロボトル共振器 [23] などが報告をされている. エルビウムイオンをドープする手法はイオン注入法とゾルゲル法があるが一般的な手法は後者である.

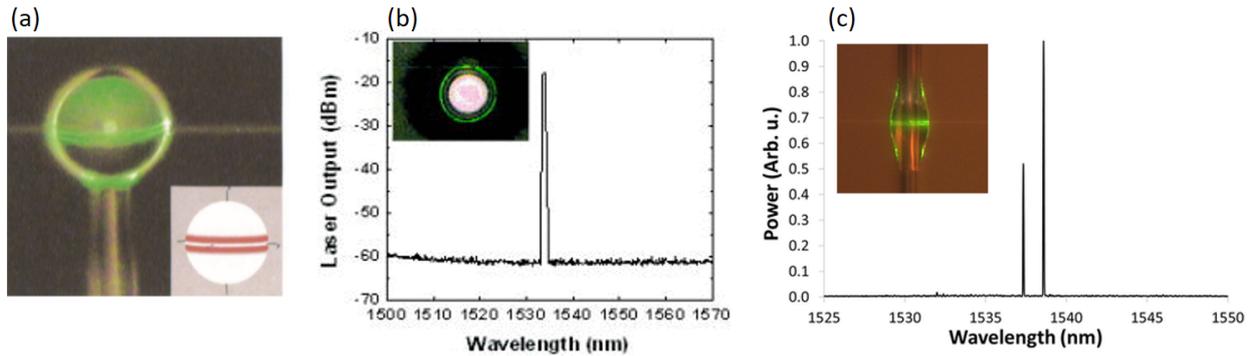


Fig. 1.5: (a) Er doped microsphere resonator. It seem green because of upconversion. (b) shows lasing spectrum of Er doped microtoroid in the inset. (c) shows lasing spectrum of Er doped microbottle resonator in the inset.

(a) : L. Yang *et al.*, Optics Letters **288**, 592-594 (2003).

(b) : L. Yang *et al.*, Applied Physics Letters **86**, 091114 (2005).

(c) : J. M. Ward *et al.*, Scientific report **6**, 25152 (2016).

これら，Er ドープ微小光共振器レーザの特徴は，高い Q 値と小さいモード体積 V により非常に低いレーザ発振のしきい値を達成することができる点である．これまでポンプ光強度が数 μW 程度でレーザ発振をすることが報告をされている [21]．2000 年代前半にエルビウムドープ共振器が報告をされてからは，発振波長のチューニングに関する研究 [24] やゲインの測定 [25]，PT 対称性のプラットフォーム [26] として使われたりもしている．現在はエルビウムイオンだけではなく，ツリウム [27] やネオジウム [28] をドープすることで通信波長帯域以外の波長でもレーザ発振するものが報告されている．しかしこれまで報告をされているものは Q スイッチレーザか CW (Continuous Wave) レーザであり，モードロックレーザの報告はされていない．

1.6 レーザの開発

1960 年の 5 月 16 日，Theodore Harold Maiman がアメリカのヒューズ研究所で初めて固体のルビーレーザの発振に成功した [29]．現在ではチタンサファイバレーザなどの固体レーザ [30, 31] やファイバーレーザ [32]，半導体レーザ [33, 34] (伊賀健一東工大名誉教授が 1977 年に発明した VCSEL を含む) など，その構造や材料において数多くのブレークスルーを起こしながら，進歩をしてきた．その中での偉大な研究の一つが 1966 年の De Maria らによるネオジウムレーザを用いたパルスレーザの報告である [36]．これは初めて報告された Q スイッチモード同期レーザに関する研究であり，ピコ秒の時間幅を持った低い繰り返し周波数のパルスであった．その後，1992 年に固体レーザと半導体可飽和吸収体を用いた安定したモードックレーザが報告され，光パルス光源の開発の機運が飛躍的に高まっていった．そのような光パルス光源は Fig. 1.6 に示すようにいくつかの特徴を持っている．

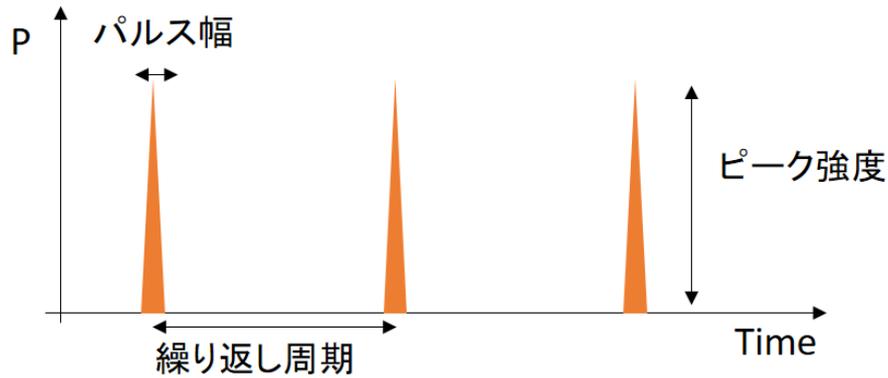


Fig. 1.6: Pulse laser in time domain.

パルスの時間幅

一つ目はパルスの時間幅である。パルス光源の開発から現在に至るまでいかにしてパルスの時間幅を短くするかというのが研究の一つのトレンドである。パルスレーザー開発当初はピコ秒オーダーだったものが現在では数フェムト [30] もしくはアト秒オーダー [35] の光源が既に開発されている。これだけ短パルス化が求められる理由は大きく二つあり、一つ目はパルス幅を短くすることが直接より高い強度の光パルスの生成につながるからである。というのもパルス幅とピーク強度の関係は式 1.5 のような関係で表すことができるからである。

$$\text{ピーク出力 (W)} = \frac{\text{平均強度 (W)}}{\text{パルス幅 (s)} \times \text{繰り返し周波数 (1/s)}} \quad (1.5)$$

もう一つは高速な物理現象を観測するためである。フェムト秒、もしくはアト秒のパルス光にとってはあらゆる物理現象が“止まって”いるように見える。それを利用した計測が主な応用領域であり、分子の緩和時間の測定 [38] をはじめとして、高速な化学反応の過程の観測 [39] などに用いられている。

光強度

CW 光源とパルス光源の一番大きな違いがその光強度にある。パルスになることで CW 光では到達不可能なピークパワーを達成できる。レーザーの高出力化において大切な技術は 1985 年に提案をされたチャープパルス増幅とパルス圧縮法である [43]。これにより、レーザー媒質などの破壊限界を超える高強度な光パルスが実現可能になった。この手法はパルス幅を広げてから増幅し、圧縮する手法である (Fig. 4.2)。この技術は 2019 年にノーベル物理学賞を受賞している。現在、フェムト秒レーザーのピーク出力はペタワットにも到達しており [44]、このような高強度の光は応用先としてアブレーションクーリングとも言われる熱損傷フリーな加工 [45] であったり、非線形効果を通じた波長変換 [46] などが考えられている。

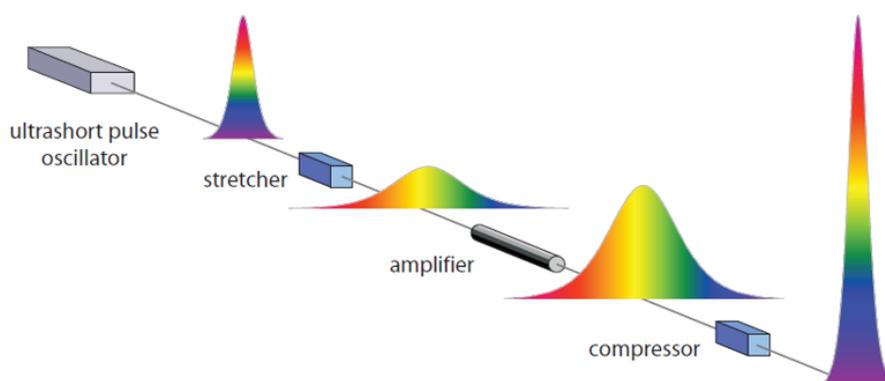


Fig. 1.7: Schematic of the technique of chirped pulse amplification.
Damian N Schimpf (Ph.D.), Friedrich-Schiller-Universität Jena (2010).

スペクトル帯域

CW レーザの場合は一般的にスペクトルは狭く1つの波長しか有していない。それに対してパルス光源の場合はフーリエ変換の関係を考えてもわかるように、時間的に幅が狭いため周波数軸上では幅広いスペクトルを有している。例えば光コム光源のように縦モード間隔が綺麗に定まっている場合は光の物差しとして利用可能であり、未知の周波数の光を非常に高精度に決定することができる [48]。他にも波長多重通信への応用も可能であり [47]、従来の複数の半導体レーザを並べる手法の代替手法になるのではないかと期待されている。

このように、一般にパルスレーザと言っても様々なパラメータがあり、何を重要視するのはその応用先によって異なっている。ただ、概して昨今のレーザ光源の開発研究のトレンドの一つはより短パルスに、より広帯域に、そしてより高強度に、である。レーザが最初に開発されてから約60年ほどたつが今でも光源の開発というのは多分野に求められているのである。

最後のパラメータの一つとして我々が注目をしている繰り返し周波数について紹介をする。

繰り返し周波数

パルスの繰り返し周波数とは1秒間に何回光パルスが来るかという物理量である。昨今ではギガヘルツを超えるような超高繰り返しのパルス光源が既に開発されている。式1.5で示すように、繰り返し周波数が上がるとピーク強度は下がる。ただ、繰り返し周波数が高いことはピーク強度以外の面において多くのメリットを有する。その応用は、より大容量の光通信キャリア [40,41] であったり、光スイッチングデバイス [42] などである。現在に至るまで半導体を用いた電気情報処理の高速化は進んでおり、その処理速度は20 GHz以上にも及んでいる。高周波になればなるほど高度な情報処理技術が必要になり、また損失も高まる。そのため高繰り返しの光を用いた通信が今後は期待されている。

繰り返し周波数は一般的には共振器一周の長さに依存する。屈折率を n 、光速度を c 、一周の長さを L とすると、繰り返し周波数 f_{rep} は以下のように式1.6のように表すことができる。

$$f_{\text{rep}} = \frac{c}{nL} \quad (1.6)$$

すなわち高い繰り返し周波数を実現するためには共振器構造を小さくするのが有効である。先に述べた通信に用いるという応用の他にも複数の応用がある。そこでより具体的に超高繰り返し周波数を持った光パルス応用の紹介をする。

アストロコムへの利用

昨今ではNASAなどをはじめとして宇宙における現象を観測する研究が盛んにおこなわれている。そこで用いられるのが繰り返し周波数5~50 GHzの光周波数コムである。絶対周波数を精確に決定できる光周波数コムを用いて分光を行うことで宇宙からの光の周波数を決定するために用いられている。実際に現在用いられているアストロコムの特性をまとめると以下の表のようになる [49]。

Table 1: Summary of astrocombs implemented at an on-site spectrograph.

previous research	[50]	[51]	[52]	[53]	[54]	[55]
Comb source	Er fiber	Yb fiber	Yb fiber	Er fiber	Ti:sapphire	Ti:sapphire
Source f_{rep} (GHz)	0.25	0.25	0.25	0.25	1	1
Astrocomb f_{rep} (GHz)	15	5.5	18/25	25	30/50	16
Bandwidth (nm)	1530-1600	480-640	440-600	1450-1700	400-420 780-880	500-620

このように宇宙領域では超高繰り返しパルス光源が必要とされているのである。

レーザ加工への応用

パルスレーザを用いた加工は商業的にも用いられている技術である。そのために求められていることは一般的に「パルス幅を短くすること」であり、繰り返し周波数は100 MHz程度で十分であるとされていた。しかしながらGHz以上の超高繰り返しにすることによるメリットが最近注目を集めている。その一つは加工のスループットの向上であり、もう一つは2016年にKerseが報告を下アブレーションクーリングによる熱損傷フリーな加工の可能性についてである。[56]。前者に関しては繰り返し周波数が高くなることでより高速な加工が可能になると直感的に理解することができる。後者が特に目を引く点であり、パルスが照射されて熱が伝搬するよりも速く次のパルスが照射されることで熱を持った部分ごと揮発させることができるというものである。

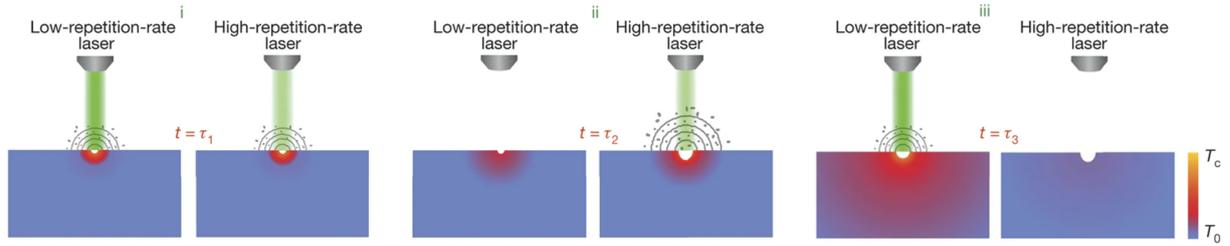


Fig. 1.8: Schematic representation of the ablation process for low (traditional regime, left diagrams) and high (ablation-cooled regime, right diagrams) repetition rates. Temperature profiles are illustrated for $t = \tau_1$ (i), which is shortly after the arrival of the first pulse for both cases; for $t = \tau_2$ (ii), which is before (shortly after) the arrival of the second (last) pulse for the low-repetition-rate (high-repetition-rate) laser; and for $t = \tau_3$ (iii), which is shortly after the arrival of the last pulse for the low-repetition-rate laser.

C. Kerse *et al.*, Nature **537**, 84-88 (2016).

1.7 パルスレーザーの原理

一般的に光パルス光源を作り出すために必要なのは時間的に変化する損失である。例えば能動モードロックの場合にはそれを音響光学素子や電気光学素子を用いてそれ実現する。受動モードロックの場合は時間的に変化するロスに光の強度に依存して作り出すことが特徴である。本研究では受動モードロックを主な研究ターゲットとするため、以下ではこれまで報告されている受動モード同期の原理と先行研究について簡単に紹介する。

可飽和吸収体を用いたモード同期

可飽和吸収体とはその文字通り、吸収が飽和する材料を指す。吸収の飽和現象は弱い強度の光は強く吸収されるのに対し、強い強度の光は吸収が弱くなることを意味する。すると Fig. 1.9(a) に示すように、光パルスの両端は強い吸収を受け減衰するが、ピーク付近はその減少幅が小さく結果的に光パルスの急峻化に寄与することになる。これが可飽和吸収体を用いたモード同期レーザーの基本原理である。詳細な原理は2章で紹介をすることで、ここではその物理を簡単に示す。Fig. 1.9(b) に示すように可飽和吸収は2準位系のバンド構造をもとに理解される。上準位に入ることができる励起子の数は有限であり、高い強度の光が照射されると上準位が占有されそれ以上光を吸収できないようになる。すなわちほとんどの材料で可飽和吸収特性は観測される。

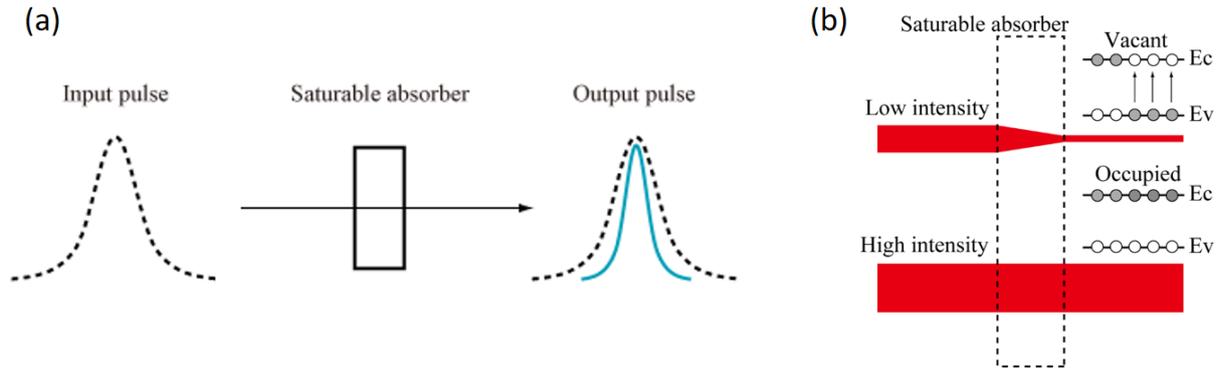


Fig. 1.9: (a) Schematic image of pulse generation with saturable absorber. (b) Working principle of saturable absorbers.

(a) : <https://optipedia.info/laser/ultrashort/sa/> (2020/01/23)

(b) : This image was kindly provided by T. Kumagai.

実際に可飽和吸収体を用いて光パルスを生成する際、材料としてはナノカーボン材料 [57] や量子井戸による SESAM [58] を用いたモードロックが主流である。材料によって効率的な可飽和吸収を起こす波長帯域が決まっているので、ゲイン媒質で発振波長を決めた後は適切な可飽和吸収材料の選択を行う必要がある。また波長だけではなく回復時間も一つ重要なパラメータになる [59]。回復時間とパルスが共振器を 1 周する時間を比較した時に回復時間の方が早い場合にはモードロックパルスを作ることには可能である。ただ、生成されるパルスの時間幅は回復時間程度までしか早くなることはないという点は注意をしなければいけない。

一般的なセットアップは Fig. 1.10 に示すようなものである。共振器内部にゲイン媒質と可飽和吸収体（この場合は可飽和吸収ミラーを用いている）を組み込むことでモードロックを可能にしている。

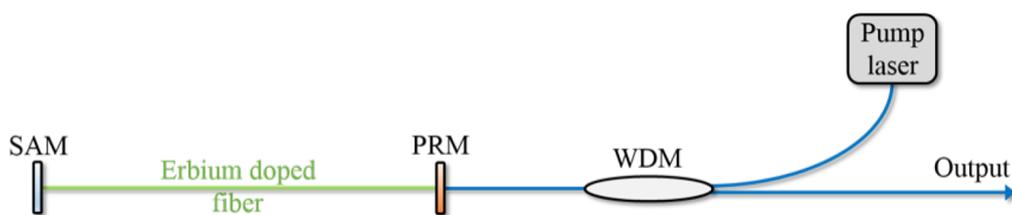


Fig. 1.10: Setup of saturable absorber based modelocked laser.

[S. Droste *et al.*, Nanophotonics **5**, 196-213 (2016).]

カーレンズモード同期

カーレンズモード同期 (KLM) は 1991 年に Spence らによって初めて報告をされた [60]。当時はその原理が不明であり衝撃を与えると突然モード同期パルスが生成されたことから「マジックモードロック」とも呼ばれていた。その後、モード同期の原理がカー効果を介した自己収束によるものであると解明をされた [61]。この自己収束は非常に速い可飽和吸収として分類されるがその機構には実際の可能飽和吸収体を挟んでいるわけではない。フェムト秒スケールで発生するカー効果が強度依存の影響を与え、強度が強いモードのロスが少なくなるためモード同期

が起こるのである。

このレーザーは数 fs にも及ぶ短パルスを生成できることが特徴の一つであり、それにより広帯域なスペクトルを得ることができる。線幅が細く位相雑音が非常に小さい、そして高出力が可能なことも特徴である。しかしながら長期安定性に欠けることや装置が大型かつ調整が難しいこと、そして励起用のレーザーが高価であるといった欠点がある。実験セットアップの一例は 1.11(a) のようなものであり、1.11(b) に示すように、CW 状態と比べてパルス状態の方が損失が少ないのが特徴である。

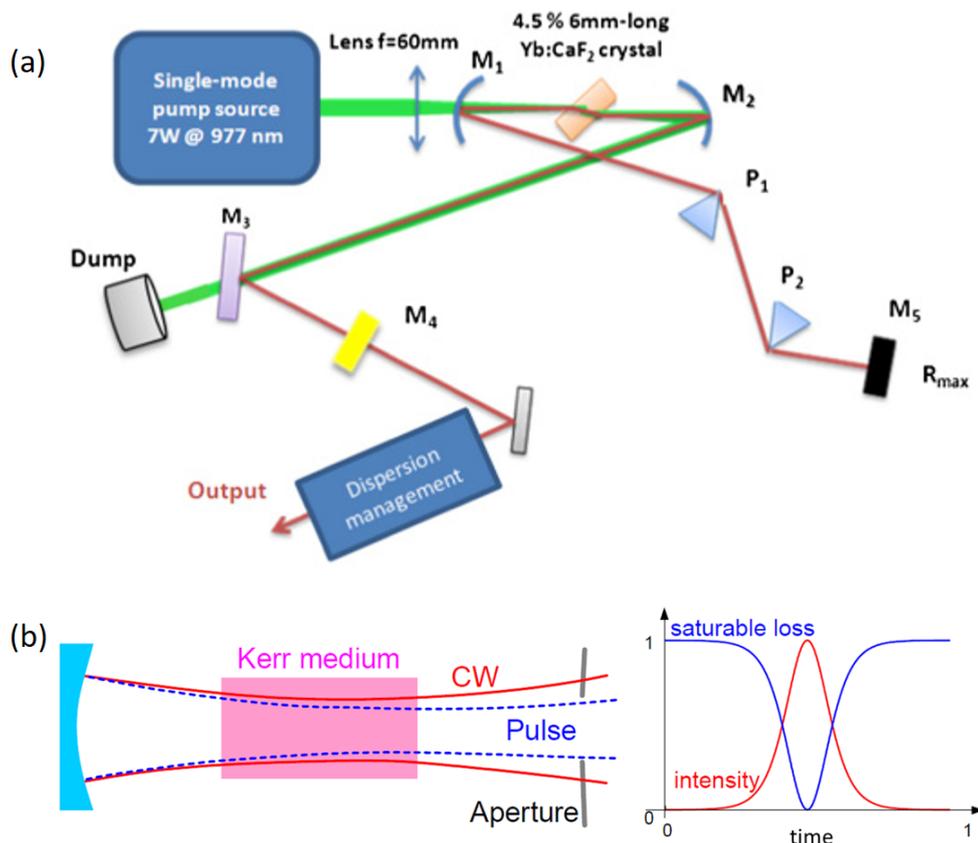


Fig. 1.11: (a) shows the experimental setup of Kerr lens mode locking. (b) shows more detail image of Kerr lens mode locking.

(a) : G. Machinet *et al.*, Optics Letters **38**, 4008-4010 (2013).

(b) : M. Tokurakawa, (Ph.D.) Tokyo University (2010).

非線形偏波回転を用いたモード同期

現在、最も一般的に用いられているのは非線形偏波回転を用いたモード同期レーザーである [62]. ファイバー中に強い光が伝播しているときは自己位相変調と相互位相変調によって偏光方向が変化する。これを非線形偏波回転といい共振器内部に偏光によって損失が変わる素子を組み込むことで等価的に強度依存した損失を作り出している。カーレンズモード同期と同じように可飽和吸収体を組み込んではいないが、偏光の回転が可飽和吸収体と同じ役割を果たすのである。Fig. 1.12(a) の場合は偏光子が偏光依存の損失になり、Fig. 1.12(b) の場合には PBS (偏光依存スプリッタ) が偏光依存の損失になる。

温度や湿度が変化したり、ファイバに圧力が加わるとファイバの複屈折に変化を与え偏光が回転してしまう。すなわち外乱による偏光の回転はファイバを用いた場合には避けることはで

きない。この影響は一般にはPMファイバを用いることで軽減されるのだが非線形偏波回転では偏波の回転を利用しているためPMファイバを用いることはできない。そのため実験室ベースで非線形半端回転モードロックレーザーを作る際には温度や湿度の制御や外乱がないように注意をする必要がある。

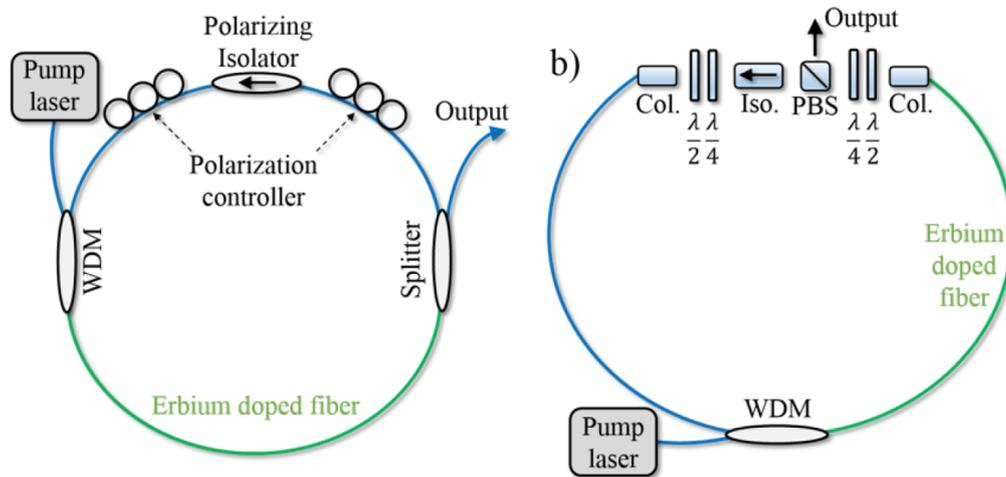


Fig. 1.12: Experimental setup of nonlinear polarization evolution (NPE).
S. Droste *et al.*, *Nanophotonics* **5**, 196-213 (2016).

非線形ループミラー

非線形ループミラーは1990年初頭頃に提唱をされた [63]。Fig. 1.13 を参考にその原理を説明する。まず右側のループ構造で反時計回りの光を考える。この光は中心の1:1カップラで二つに分かれ左側のループで時計回りと反時計回りの二つに分かれ一周して再度カップラで干渉する。この時、仮に左側のループで非線形効果がない場合は干渉した光は右側のループに時計回りで入る。これは右側のループから見ると左側に入力した光がミラーから反射して戻ってくるように見える。その光はアイソレータで大きな損失を受け減衰してしまう。この現象は左ループでCW-CCW方向で位相シフトが同じであれば常に起こる現象である。そこで左側のループに光増幅器と非線形ファイバを組み込んだ場合を考える。すると左ループで時計回りの光は強度が低い状態で非線形ファイバに入るのに対して反時計回りの光は増幅してから非線形ファイバにはいる。その結果として非線形効果によりCW-CCW方向で異なる位相シフトを受ける。するとカップラで再度干渉したときに反時計回りに光が入ることになり実効的に損失が減る。これが結局強度に依存したロスになるため、モード同期したパルスが生まれるのである。Figure-8 と呼ばれることが多いのはこの構造が8の字に見えるためである。

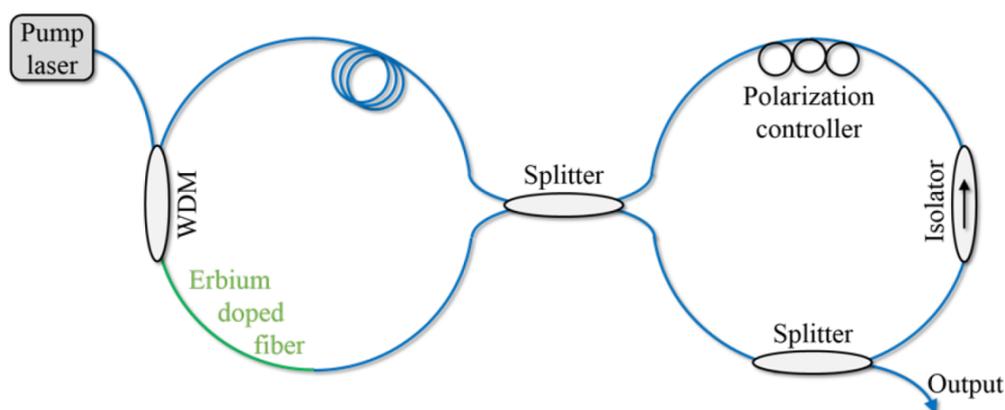


Fig. 1.13: Experimental setup of nonlinear amplifying loop mirror(NALM) based modelock laser.

S. Droste *et al.*, *Nanophotonics* **5**, 196-213 (2016).

微小光共振器でのソリトン発生

ここまでのモード同期レーザは全てゲイン媒質が組み込まれていたがこの微小光共振器を用いた散逸性カーソリトンにはゲイン媒質はなく、非線形効果である四光波混合やラマン効果をゲインとして用いている [10]. より具体的には共振器の利得と損失 (Fig. 1.14(a)), そして共振器分散とカー効果の二つのつりあいの上で形成される (Fig. 1.14(c)). また発生したソリトンの波長は励起用光源の波長を中心として生成される (Fig. 1.14(b)). これらの特徴から、生成されるのは同じ光パルスでも上で説明したものとは大きく異なるともいえる. 特徴は小型で持ち運び化可能であり、GHz を超える超高繰り返しの光ソリトンを生成できることにある (Fig. 1.14(d)). しかしながらファイバーベースのものと比較するとそこまで高い安定性を持たないこと、効率が低いこと、強度が低いことなどが欠点である.

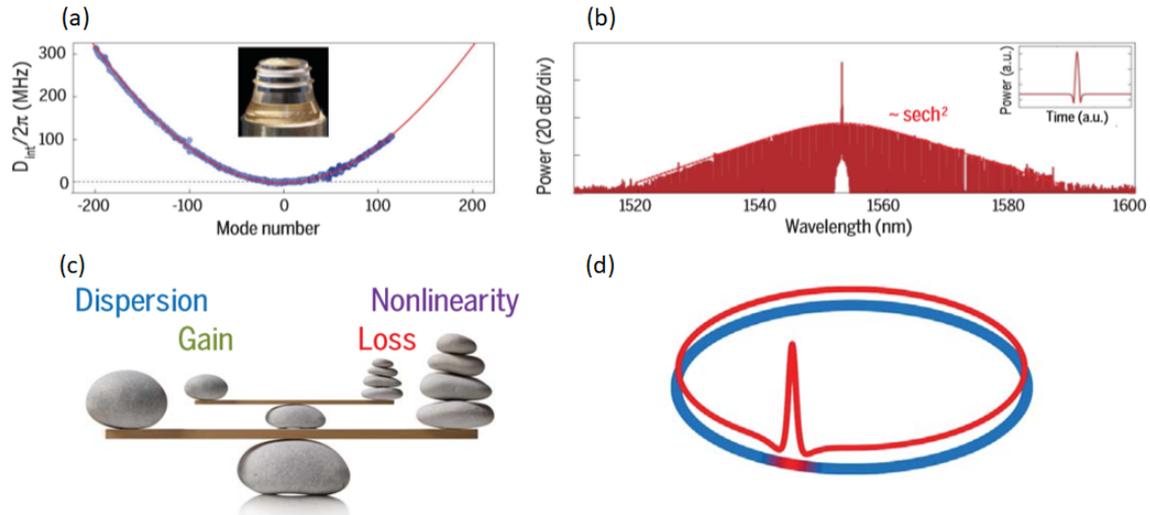


Fig. 1.14: Soliton formation in microresonator. (a) shows the anomalous dispersion of the microresonator in the inset. (b) is the optical spectrum of soliton. (c) represents the condition for soliton formation. A double balance of gain-loss and dispersion-nonlinearity is essential. (d) Electrical field envelop of soliton.

T J. Kippenberg *et al.*, Science **361**, eaan8083 (2018).

1.8 関連研究

このようにモードロックパルスを生成するには複数の手法がある。そのなかで多岐にわたる応用の可能性を秘めている超高繰り返し周波数を持ったパルスは異なる手法で多くのグループが研究に取り組んでいる。そこで関連研究として約 20 GHz の超高繰り返し周波数を実現した先行研究を 2 つを紹介する。

一つ目は東京大学の Yamashita/Set 研究室から報告をされた CNT を組み込んだたファブリーペロー共振器を小型化したものである [64]。実験セットアップは Fig. 1.15(d) のようになっている。共振器長さを 25 mm, 10 mm, 5 mm と変化させた時に得られる光パルスの光スペクトルアナライザの出力結果を示している。たしかにスペクトルは sech 型になっており、光パルスになっていることが分かる。この先行研究ではファブリーペロー共振器の長さを短くすることにより最大で約 20 GHz 近い繰り返し周波数を達成している。

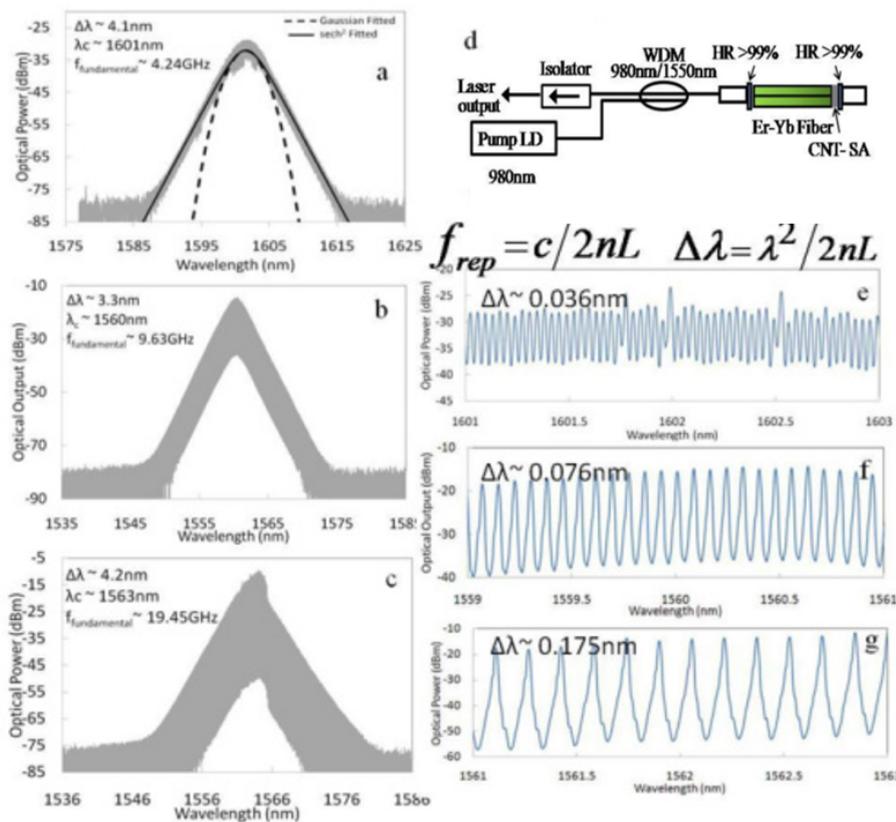


Fig. 1.15: Optical spectrum of the (a) 25mm-long laser, (b) 10mm-long laser and (c) 5mm-long laser. (d) Scheme of a fiber Fabry-Perot laser (FFPL). (e) 25mm-long laser, (f) 10mm-long laser and (g) 5mm-long laser.

A. Martinez *et al.*, Optics Express **19**, 7 (2011).

もう一つは同じく東京大学の小林研究室から報告をされたカーレンズモード同期レーザのセットアップを小型化したものである [65]。実験セットアップは Fig. 1.16(a) のようになっている。図 1.16(b) が光スペクトルアナライザで出力をとったものであり、1.16(c) が電気スペクトルアナライザの出力結果である。この結果から得られるパルスの繰り返し周波数が 20 GHz を超えるような超高繰り返しになっており、1.16(c) の結果から、非常にノイズの小さいモードロックパルスになっていることが分かる。

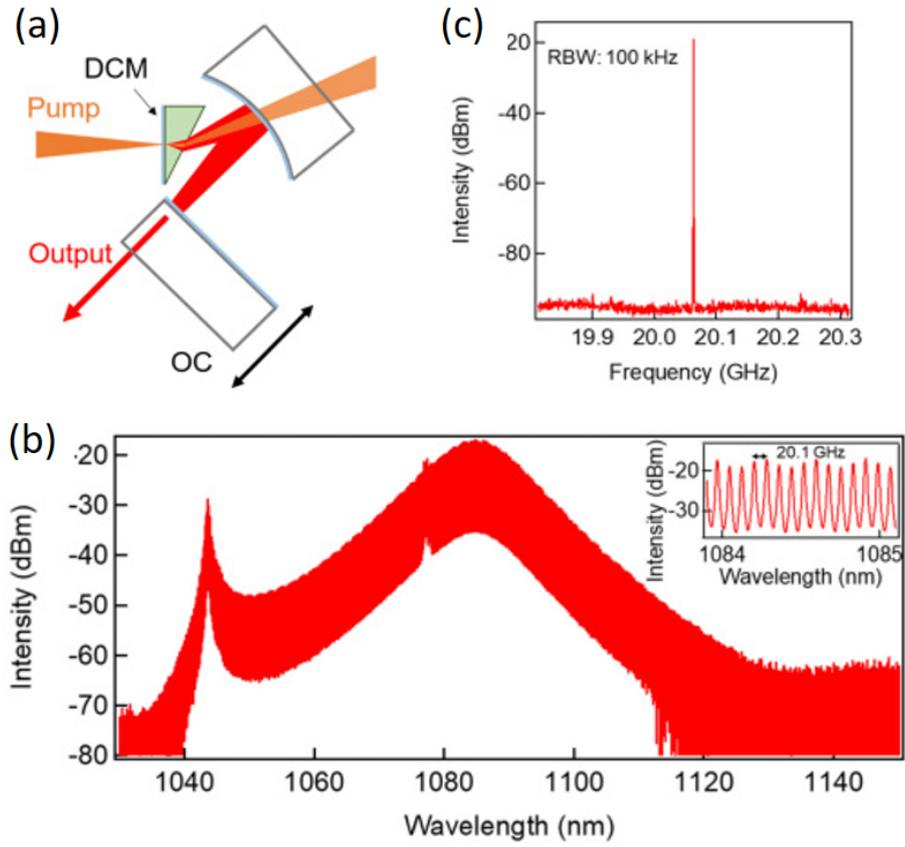


Fig. 1.16: (a) Cavity geometry for high-repetition-rate KLM. (b) Optical spectrum with resolution of 4 GHz. The inset shows the spectrum in the 1084- 1085 nm range. (c) RF spectrum. The peak frequency of 20.1 GHz corresponds to the measured mode spacing in the inset of (b). S. Kimura *et al.*, *Optica* **6**, 5 (2019).

1.9 本研究の目的

これまでに多くのプラットフォームを用いて多様な特性を持つパルスレーザが開発されてきた。特に超高繰り返し周波数を持ったパルス光源は通信、宇宙物理の解明、レーザ加工のような応用の可能性秘めている。そのような中、先行研究ではファブリーペロー型やカーレンズモード同期を用いることで20 GHz程度の繰り返し周波数を持ったものが報告をされている。しかしこれらはオンチップで動作をさせることができないこと、さらなる高繰り返し化が難しいことが欠点であった。そこで我々が注目をしているのは微小光共振器を用いる手法である。これならば μm オーダーと超小型で構造を作製できるためさらなる高繰り返し化が可能になると共に、やオンチップ動作を実現できる可能性がある。

微小光共振器を用いる手法では一般的に散逸性カーソリトンが用いられてきた。この手法でもまた20 GHzを超える超高繰り返しを実現することができる。しかしながらソリトンの安定化は難しく効率を高くすることもできないため実用的ではない。加えてパルスの強度が低いことが以前から指摘されており、励起用の光がパルスのバックグラウンド光になり除去できないことから原理的に増幅をすることができない。これらの問題点から我々が提案する手法はエルビウムドープトロイド微小光共振器にCNTを付けることでモードロックパルスを得る手法である (Fig. 1.17 参照)。先に述べた通り、エルビウムドープトロイド微小光共振器はCW発振こそ報告をされているが、パルス発振はまだ報告をされていない。我々の検討している系 (Fig. 1.17) ではでは超高繰り返し/オンチップ動作を実現できると共に、励起波長と発振波長が異なることからバックグラウンドフリーな動作が可能となり、後段で増幅することも可能である。これが実現すれば、通信/宇宙物理の解明/加工といった分野にブレイクスルーを起こせると考えている。

このように他の超高い繰り返しパルス光源と比較して大きな優位点を有するエルビウムドープWGM共振器であるが、当然これに取り組むのは簡単ではなく、一つずつ課題をクリアしていく必要がある。その課題は以下のようにまとめられる。

1. エルビウムドープ共振器の作製
2. ファイバーモードロックパルスの生成を通じたCNTの光学特性の評価
3. CNTとトロイド共振器との結合手法の検討
4. Erドープトロイド共振器とCNTの結合

これらをマイルストーンと位置づけ、最終的にErトロイド共振器でのモードロックパルスの生成を狙う。

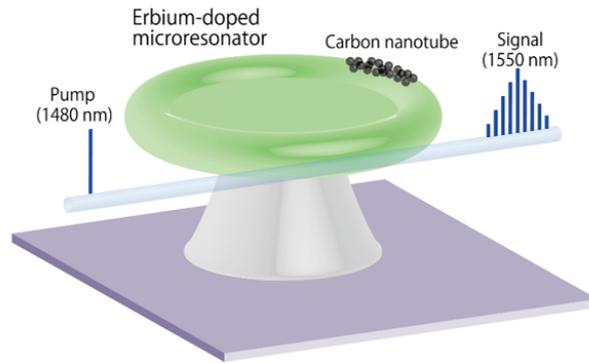


Fig. 1.17: Illustration of WGM microlaser modelocked by carbon nanotubes as saturable absorber. Original image was kindly provided by S. Fujii.

本論文の構成

本論文では2章で Q 値や結合モード方程式といった微小光共振器の基礎理論をはじめとして CNT や EDF の特性，レーザの発振特性などの理論を数式的に紹介している．3章ではエルビウムドープトロイド微小光共振器でのモードロックパルスを得るための基礎物理の理解のために，エルビウムドープ微小球共振器の光学特性の評価や CNT とエルビウムドープファイバを用いたパルスレーザの開発を行った．これにより，特に CNT の特性を深く理解することができる．4章では光パルスを生成できる CNT においてどのような製法で作られたものを使うのが適切かを評価し，PDMS と混ぜエバネッセントで光と相互作用させた場合でもモードロックがかかることを実験的に確認をした．ここまでで同時並行で進めてきたエルビウムドープトロイド共振器の作製手法が確立されたこともあり，5章ではエルビウムをドープしていないトロイド共振器とドープしたトロイド共振器にそれぞれ CNT/PDMS をコーティングし，前者では可飽和吸収特性の測定，後者では発振スペクトルの変化の測定を行った．

2 理論

2.1 Q 値

1章で説明をした Q 値について、ここでは寿命 τ との関係性を明示しながら詳細に説明をする [66,67]. 実験において測定される Q 値は Q_{load} とも言われ、これをより細分化すると以下のように書き下すことができる.

$$\frac{1}{Q_{\text{load}}} = \frac{1}{Q_{\text{material}}} + \frac{1}{Q_{\text{radiation}}} + \frac{1}{Q_{\text{scatter}}} + \frac{1}{Q_e} \quad (2.1)$$

$$= \frac{1}{Q_{\text{int}}} + \frac{1}{Q_e} \quad (2.2)$$

右辺の末項は結合部分での損失であり、それ以外は共振器自体が持つ静的な値である. この式を寿命 τ について置き換えると,

$$\frac{1}{\tau_{\text{load}}} = \frac{1}{\tau_{\text{material}}} + \frac{1}{\tau_{\text{radiation}}} + \frac{1}{\tau_{\text{scatter}}} + \frac{1}{\tau_e} \quad (2.3)$$

$$= \frac{1}{\tau_{\text{int}}} + \frac{1}{\tau_e} \quad (2.4)$$

とも表記をすることができる. さて本節ではそれぞれの損失について物理的にどのような意味があるのかをより詳細に紹介していく.

材料吸収による損失 Q_{material}

材料の吸収は Q 値をリミットする最も大きな要因の一つであり、材料を選択すると同時にその値が決定する. 材料による吸収は一般に吸収係数 α_{cm} で議論されることが多い. Q 値と吸収係数 α は以下のような関係式がある.

$$Q = \frac{2\pi n}{\alpha \lambda} \quad (2.5)$$

例えば純粋なシリカガラスに対して波長 1550 nm の光を入れることを想定すると、その吸収係数を式 2.5 に代入すると Q 値は 3×10^{10} 程度になる. ただ、シリカの場合は大気中の水分と化学的に反応をし、構造の表面に薄い吸収層ができるので、 Q 値はより低い値にリミットされてしまう.

シリカ微小球共振器の Q 値の時間変化に関する先行研究を Fig. 2.1 で紹介する. Fig. 2.1(a) は微小球共振器の光子寿命が時間的にどのように変化したのかをプロットした結果である. 作製した直後を $t = 0$ としている. すると作製してから 5 分ほどで Q 値が 20% まで低下し、その後ゆっくりと減衰し最終的に 10^9 程度まで落ちている. Fig. 2.1(b) は 30 分後に 400 度で 30 秒間ほど熱したときの結果であり、共振器表面の水分が蒸発するので Q 値が再度上昇していることが分かる.

Fig. 2.1(c) は時間による共振周波数のシフトの測定結果である. 直径 750 μm の共振器の共振周波数が時間がとともにシフトしていることが分かる. これは表面に薄い膜が生成され直径が変化してしまうことが原因である.

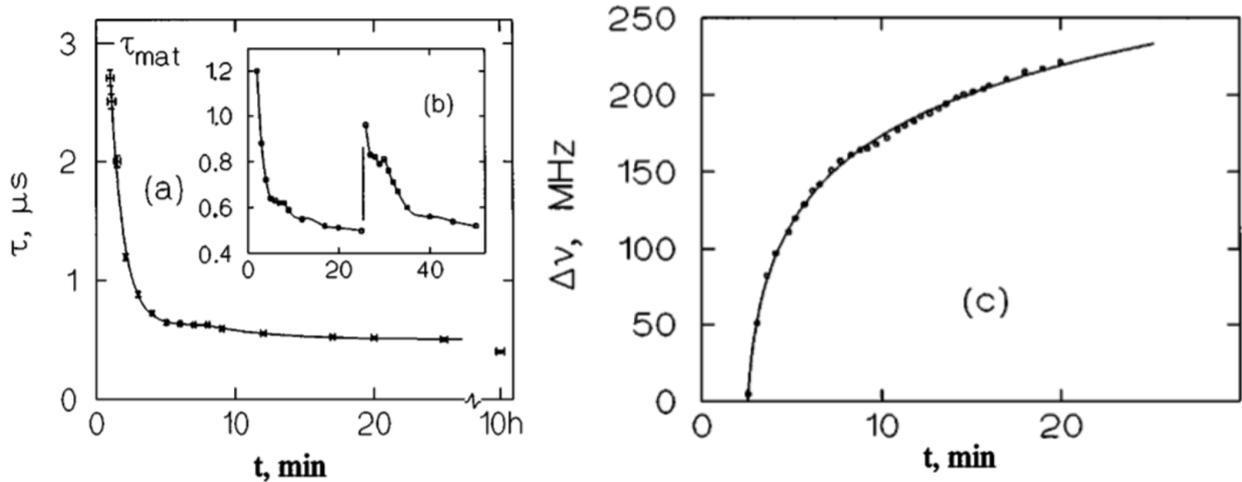


Fig. 2.1: (a,b) Effect of adsorption of atmospheric water on the surface of microsphere. (b) Effect of 30 s backout at 400 degrees. (c) Frequency shift of microsphere due to thin adsorpted layer.

M. L. Gorodetsky *et al.*, Optics Letters **21**, 453 (1996).

CaF₂ や MgF₂ といったフッ化物系の材料の場合はより化学的に安定しており、大気中の水分と反応することは無いため、10⁹ を超えるような超高 Q を達成することが可能である。

放射損失 $Q_{\text{radiation}}$

放射損失とは共振器の表面が球の形をしているため光が完全に全反射をすることができず、共振器の外に光が放出されてしまうことによる損失である。この損失レートは共振器のサイズが大きくなると指数関数的に減少し、 D を共振器の直径とした時に $D/\lambda > 15$ 以上になると、 $Q_{\text{radiation}} > 10^{11}$ 程度になることが知られている。すなわち、1550 nm の波長の光に対しては直径 23 μm 以上の WGM 共振器であれば放射損失は十分に小さくなり、材料吸収や散乱損失が支配的になる。

シリカトロイド共振器の直径を変化させたときに実際に Q 値の変化は先行研究 [68] で詳しく議論をされている。Fig. 2.2 に実験結果を示す。この結果から、トロイド共振器の直径が 15 μm 以上であれば 10⁸ を超えるような超高 Q 値を示すが、それよりも構造が小さくなると、指数関数的に Q 値が減少している事が確認できる。なお、青線と赤線はそれぞれ微小球共振器における理論的な TE, TM モードの Q 値であり、実験結果では概して理論値よりも 1 桁小さい Q 値を示している。これは微小球共振器でも同様の結果が得られるのだが、構造が小さくなるにつれて表面での散乱や吸収が増えてくるからである。

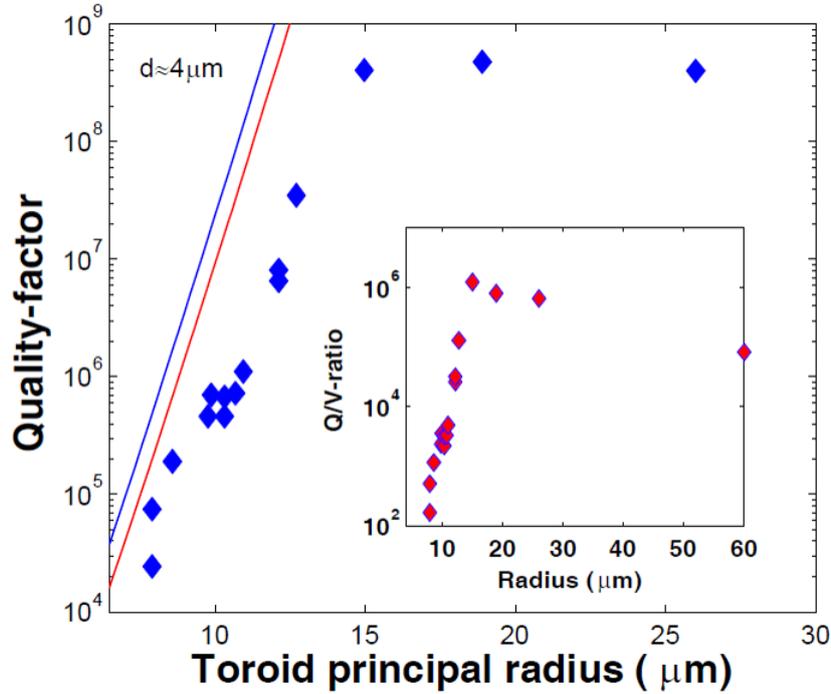


Fig. 2.2: Main figure: The optical Q -factor measured as a function of toroid principal diameter (D) for approximately constant toroidal cross-sectional diameter ($d \simeq 4\mu\text{m}$). The numerically calculated whispering-gallery-loss Q -factor is given by the solid line (blue:TE-case, red: TM-case). Inset: The ratio of quality factor to mode volume (in μm^3) for the devices tested.
T. J. Kippenberg (Ph.D.), California Institute of Technology (2004).

表面での散乱損失 Q_{scatter}

この損失は表面に小さなパーティクルや加工時の粗さによって光が散乱され、損失することを表している。レイリー散乱を考慮した表面による散乱損失は以下のように表すことができる。

$$Q_{\text{scatter}} = \frac{\lambda^2 D}{2\pi^2 \sigma^2 B} \quad (2.6)$$

この時 σ は表面粗さ, B は相関距離を表す。例えば $\sigma = 0.3 \text{ nm}$, $B = 3 \text{ nm}$ のガラス表面について、波長 1550 nm , $D = 100 \mu\text{m}$ の共振器について計算をすると $Q = 4.5 \times 10^{10}$ になる。

ミリメートルオーダを超える比較的大きい共振器は手研磨や機械加工によって共振器を作ることが多く、その場合には加工での表面の荒れが Q 値をリミットすることが一般的である。

2.2 結合モード方程式

例えばFDTD法はマクスウェル方程式を時間的・空間的に分割することで差分方程式として解くため、電磁界の時間発展を記述することができる。それに対し、結合モード方程式は構造中を伝搬するモードの強度について、その定常解を考えることができる [69]。現在この結合モード方程式は微小光共振器を含む光回路の解析などに使われることがある [70]。この節ではまず結合モード方程式から共振器内部の光パワーを導出し、それが透過率によってどのように変化するのかを求めることを目的とする [71, 72]。

共振器内部の電界 E_{cav} は周波数 ω で振動をしている。その内部電界は Fig. 2.3 に示すように共振器それ自体が有するロスと導波路との結合部分によるロスにより時間とともに減少する。

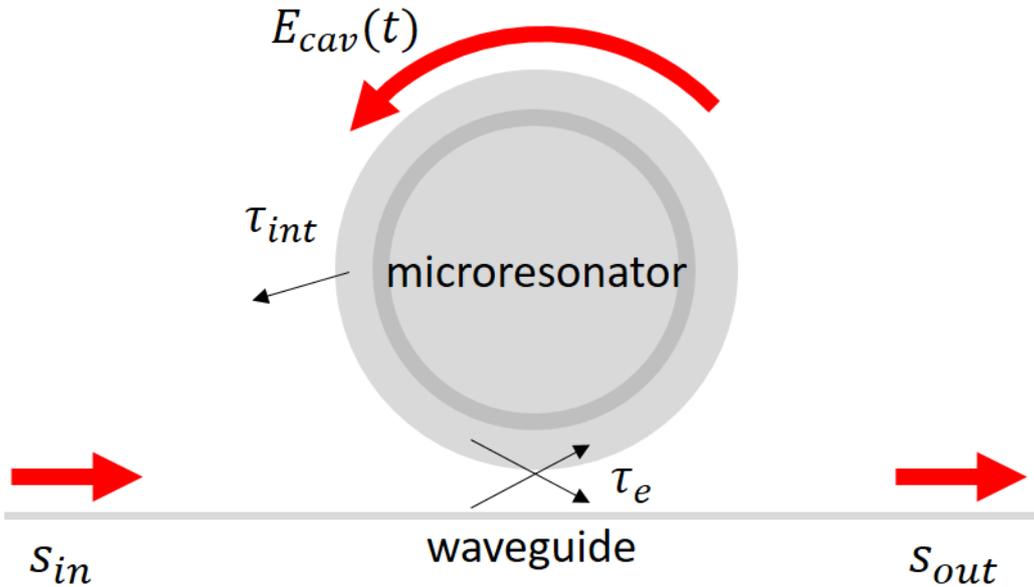


Fig. 2.3: Schematic illustration of CMT model with a single a side-coupled cavity.

この時、共振器自体から光が減衰する寿命を τ_{int} 、結合部分からの減衰の寿命を τ_e とすると、 E_{cav} の時間変化は以下のような式で書くことができる。

$$E_{cav} = E_0 \exp(j\omega t) \exp\left(-\frac{1}{2\tau_{int}}\right) \exp\left(-\frac{1}{2\tau_e}\right) \quad (2.7)$$

E_{cav} の時間変化分を考えると、以下のような式に書き換えることができる。

$$\frac{dE_{cav}}{dt} = \left(j\omega - \frac{1}{2\tau_{int}} - \frac{1}{2\tau_e}\right) E_{cav} \quad (2.8)$$

ここで共振器外部から導波路を通じてサイドカップルで s_{in} の光を結合させることを考える。この時の結合レートを κ とおく。すると、式 2.8 は以下のように書き換えることができる。

$$\frac{dE_{\text{cav}}}{dt} = \left(j\omega - \frac{1}{2\tau_{\text{int}}} - \frac{1}{2\tau_e} \right) E_{\text{cav}} + \kappa s_{\text{in}} \quad (2.9)$$

式 2.9 を式変形することで以下のような式を得ることができる。

$$\frac{d}{dt}|E_{\text{cav}}|^2 = \left(\frac{1}{\tau_{\text{int}}} + \frac{1}{\tau_e} \right) |E_{\text{cav}}|^2 + \kappa(s_{\text{in}}^* E_{\text{cav}} + s_{\text{in}} E_{\text{cav}}^*) \quad (2.10)$$

共振器内部の電界について $E_{\text{cav}} \propto \exp(j\omega_0 t)$ であることを考慮すると、式 2.9 は以下のように書き換えることができる。

$$j\omega_0 E_{\text{cav}} = \left(j\omega - \frac{1}{2\tau_{\text{int}}} - \frac{1}{2\tau_e} \right) E_{\text{cav}} + \kappa s_{\text{in}} \quad (2.11)$$

この式を E_{cav} について定常解を解くことで E_{cav} を数式的に求めることができる。

$$E_{\text{cav}} = \frac{\kappa s_{\text{in}}}{j(\omega_0 - \omega) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_{\text{int}}} + \frac{1}{\tau_e} \right)} \quad (2.12)$$

これで共振器内部のパワーの式を得ることができた。冒頭でも述べた通り、本節では内部パワーと透過率の関係を明らかにすることが目的なので、続いて透過率の式の導出を行う。

サイドカップルの場合、透過してくる光のパワー s_{out} は未知の変数 $A, B (B > 0)$ を用いて以下のように表すことができる。

$$s_{\text{out}} = A s_{\text{in}} + B E_{\text{cav}} \quad (2.13)$$

また共振器の内部パワーの保存則から以下のような式は一般的に成り立つと考えられる。

$$|s_{\text{in}}|^2 - |s_{\text{out}}|^2 = \frac{d}{dt}|E_{\text{cav}}|^2 + \frac{1}{\tau_{\text{int}}}|E_{\text{cav}}|^2 \quad (2.14)$$

さて式 2.14 の左辺は式 2.13 を用いて書き換えることができる。

$$\begin{aligned} (\text{左辺}) &= |s_{\text{in}}|^2 - |A s_{\text{in}} + B E_{\text{cav}}|^2 \\ &= (1 - A^2)|s_{\text{in}}|^2 - B^2|E_{\text{cav}}|^2 - AB(s_{\text{in}}^* E_{\text{cav}} + s_{\text{in}} E_{\text{cav}}^*) \end{aligned} \quad (2.15)$$

式 2.14 の右辺に関しては式 2.10 を用いて以下のように式変形が可能である。

$$\begin{aligned} (\text{右辺}) &= - \left(\frac{1}{\tau_{\text{int}}} + \frac{1}{\tau_e} \right) |E_{\text{cav}}|^2 + \kappa(s_{\text{in}}^* E_{\text{cav}} + s_{\text{in}} E_{\text{cav}}^*) + \frac{1}{\tau_{\text{int}}}|E_{\text{cav}}|^2 \\ &= - \frac{1}{\tau_e} |E_{\text{cav}}|^2 + \kappa(s_{\text{in}}^* E_{\text{cav}} + s_{\text{in}} E_{\text{cav}}^*) \end{aligned} \quad (2.16)$$

式 2.15 と式 2.16 を恒等式として考え、係数を比較すると以下のような関係式を得ることがで

きる。

$$\begin{cases} 1 - A^2 = 0 \\ B^2 = \frac{1}{\tau_e} \\ AB = \kappa \end{cases}$$

これらの式を解くことで、本節で私が定義した文字である A, B, κ についてそれぞれ以下のよ
うに値を決定することができる。

$$\begin{cases} A = -1 \\ B = \kappa = \frac{1}{\sqrt{\tau_e}} \end{cases}$$

すなわち、入力強度 s_{in} と透過強度 s_{out} は以下のような関係があることになる。

$$s_{\text{out}} = -s_{\text{in}} + \frac{1}{\sqrt{\tau_e}} E \quad (2.17)$$

また共振器内部のエネルギーについては式 2.12 を変形することで以下のような式で書けると
いうことが分かる。

$$|E_{\text{cav}}|^2 = \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tau_{\text{all}}} \right)^2} \cdot \frac{P_{\text{in}}}{\tau_e} \quad (2.18)$$

この式を共振器内部のパワーに書き換えるために以下のような数式変形を行う。

$$\begin{aligned} P_{\text{cav}} &= |E_{\text{cav}}|^2 \cdot \nu_{\text{FSR}} \\ &= \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tau_{\text{all}}} \right)^2} \cdot \frac{P_{\text{in}}}{\tau_e} \cdot \nu_{\text{FSR}} \\ &= \frac{4\tau_{\text{all}}^2}{4\tau_{\text{all}}^2(\omega_0 - \omega)^2 + 1} \cdot \frac{P_{\text{in}}}{\tau_e} \cdot \nu_{\text{FSR}} \\ &= \frac{1}{4 \left(\frac{\nu_{\text{in}} - \nu}{\Delta\nu} \right)^2 + 1} \cdot \frac{4\tau_{\text{all}}^2 P_{\text{in}}}{\tau_e} \cdot \nu_{\text{FSR}} \\ &= \frac{1}{4 \left(\frac{\nu_{\text{in}} - \nu}{\Delta\nu} \right)^2 + 1} \cdot \frac{Q_{\text{int}}}{Q_{\text{int}} + Q_e} \cdot \frac{4Q_{\text{all}} P_{\text{in}}}{\omega} \cdot \nu_{\text{FSR}} \end{aligned} \quad (2.19)$$

本節の目的は式 2.19 で示される共振器内部のパワーを透過率の式に置き換えることである。
そこで以下ではデチューニングがゼロの場合とノンゼロの場合について透過率を考えていく。

ここで透過率に関するパラメータである $t = \frac{s_{\text{out}}}{s_{\text{in}}}$ について考える。式 2.17 と式 2.12 を用いる

ことで,

$$\begin{aligned}
t &= -1 + \frac{1}{\sqrt{\tau_e}} \frac{E}{s_{\text{in}}} \\
&= -1 + \frac{1}{\sqrt{\tau_e}} \frac{\kappa}{j(\omega_0 - \omega) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_{\text{int}}} + \frac{1}{\tau_e} \right)} \\
&= \frac{-j(\omega_0 - \omega) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{-\tau_{\text{int}}} + \frac{1}{\tau_e} \right)}{j(\omega_0 - \omega) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_{\text{int}}} + \frac{1}{\tau_e} \right)} \tag{2.20}
\end{aligned}$$

となる．入射光の周波数 ω_0 と共振器の共振周波数 ω が完全に一致している場合， t は以下のように簡単化することができる．

$$t = \frac{-\frac{1}{\tau_{\text{int}}} + \frac{1}{\tau_e}}{-\frac{1}{\tau_{\text{int}}} + \frac{1}{\tau_e}} = \frac{Q_{\text{int}} - Q_e}{Q_{\text{int}} + Q_e} \tag{2.21}$$

一度結合条件について簡単に紹介しておく． t は式 2.21 からわかるように $Q_{\text{int}} = Q_e$ という条件が満たされる時に $t = 0$ となり，最大の結合効率を達成する．この時の条件を一般的に“critical coupling”と呼んでおり，他の結合状態も以下のように定義をされている．

$$\begin{cases} Q_{\text{int}} < Q_e : \text{under coupling} \\ Q_{\text{int}} = Q_e : \text{critical coupling} \\ Q_{\text{int}} > Q_e : \text{over coupling} \end{cases}$$

さて，実験的に観測できる透過率 T は $T = |t|^2$ という関係式がある．まず初めにデチューニングがゼロの場合の透過率 T_0 を under coupling を仮定して数式的に導出する．

$$\begin{aligned}
T_0 &= \left| \frac{Q_{\text{int}} - Q_e}{Q_{\text{int}} + Q_e} \right|^2 \\
&= \left(1 - 2 \frac{Q_e}{Q_{\text{int}} + Q_e} \right)^2 \tag{2.22}
\end{aligned}$$

ここで under coupling の場合には右辺の括弧の中が負であることから

$$-\sqrt{T_0} = 1 - 2 \frac{Q_e}{Q_{\text{int}} + Q_e} \tag{2.23}$$

次にデチューニングがノンゼロである場合を考える．

$$T = |t|^2 = \frac{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tau_{\text{int}}} - \frac{1}{\tau_e} \right)^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tau_{\text{int}}} + \frac{1}{\tau_e} \right)^2} \tag{2.24}$$

これを簡単に式変形すると

$$\begin{aligned}
1 - T &= \frac{\frac{1}{\tau_{\text{int}}} \cdot \frac{1}{\tau_e}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tau_{\text{all}}} \right)^2} \\
&= \frac{4\tau_{\text{all}}^2}{4\tau_{\text{all}}^2(\omega_0 - \omega)^2 + 1} \cdot \frac{1}{\tau_{\text{int}}} \cdot \frac{1}{\tau_e} \\
&= \frac{1}{4 \left(\frac{\nu_{\text{in}} - \nu}{\Delta\nu} \right)^2 + 1} \cdot \frac{4\tau_{\text{all}}^2}{\tau_{\text{int}} \cdot \tau_e} \\
&= \frac{1}{4 \left(\frac{\nu_{\text{in}} - \nu}{\Delta\nu} \right)^2 + 1} \cdot \frac{4Q_{\text{all}}^2}{Q_{\text{int}} \cdot Q_e} \\
&= \frac{1}{4 \left(\frac{\nu_{\text{in}} - \nu}{\Delta\nu} \right)^2 + 1} \cdot \frac{4Q_{\text{all}}}{Q_{\text{int}} + Q_e} \tag{2.25}
\end{aligned}$$

これを簡単に整理すると以下のような式を作り出すことができる。

$$\frac{1}{4 \left(\frac{\nu_{\text{in}} - \nu}{\Delta\nu} \right)^2 + 1} = \frac{1 - T}{1 + \sqrt{T_0}} \cdot \frac{Q_e}{2Q_{\text{all}}} \tag{2.26}$$

最後に式 2.26 を式 2.19 に代入することで

$$\begin{aligned}
P_{\text{cav}} &= \frac{1 - T}{1 + \sqrt{T_0}} \cdot \frac{Q_e}{2Q_{\text{all}}} \cdot \frac{Q_{\text{int}}}{Q_{\text{int}} + Q_e} \cdot \frac{4Q_{\text{all}}\nu_{\text{FSR}}}{\omega} \cdot P_{\text{in}} \\
&= \frac{1 - T}{1 + \sqrt{T_0}} \cdot \frac{2Q_{\text{all}}\nu_{\text{FSR}}}{\omega} P_{\text{in}} \\
&= \frac{1 - T}{1 + \sqrt{T_0}} \cdot \frac{Q_{\text{all}}\nu_{\text{FSR}}}{\pi\nu} \cdot P_{\text{in}} \tag{2.27}
\end{aligned}$$

このようにして、透過率と共振器内部のパワーの関係式を導出することができた。この式からわかるように、透過率と内部パワーは線形に記述されることが分かる。

2.3 熱光学効果

カー効果などの非線形効果を起こす時をはじめとして、エルビウムドープ共振器を発振させる時や可飽和吸収特性を測定する時には共振器に数 mW 以上の光を入れる必要がある。たとえ材料の吸収係数が非常に小さかったとしても、それほど高強度の光を共振器に入れると光の吸収により材料が無視できないほどの熱を発生し、共振波長のシフトを引き起こす。本節ではその影響について具体的に示す。

まず、共振器の温度変化がゼロ ($\Delta T = 0$) の場合を考える。 R を共振器の半径、 n_{eff} を実行屈折率、 m を自然数としたとき、共振波長 λ 以下のような条件を満たす。

$$2\pi R n_{\text{eff}} = m\lambda \quad (2.28)$$

この時、全ての値は定数であるため、共振波長は一意に決定する。しかしながら、共振器で温度変化が生じた場合 ($\Delta T > 0$)、熱光学効果と熱膨張により共振波長が変化する。その変化は以下のように分類することができる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{熱光学効果： } n_{\text{eff}} \text{ が変化することで、共振波長が変化する} \\ \text{熱膨張： } R \text{ が変化することで、共振波長が変化する} \end{array} \right.$$

一般的に材料は熱を持つと膨張し、半径 R が大きくなる。これはすなわち熱膨張係数が正であり、その影響により共振波長が長波長側にシフトすることを意味する。それに対して熱光学係数 (dn/dT) は材料固有の値であり、正負どちらかをとる。そのため、熱光学効果の影響では共振波長が長波長側にシフトする材料もあれば短波長側にシフトする材料もある。Table. 2 に共振器に用いられる一般的な材料とそれらの透過帯域、熱光学係数、熱膨張係数を示した [73].

Table 2: Characteristics of bulk silica, MgF₂, CaF₂, BaF₂ at room temperature. a: a axis. c: c axis. o: ordinary ray. e: extraordinary ray.

G. Lin, *et al.*, Optics Express 23, 1594 (2015).

材料	透過帯域 (μm)	熱光学係数 dn/dT ($10^{-6}/\text{K}$)	熱膨張係数 $(dL/L)/dT$ ($10^{-6}/\text{K}$)
silica	0.2-4	9.6	0.55
MgF ₂	0.13-7.7	13.6(o) / 14.7(e)	9.4(a) / 13.6(c)
CaF ₂	0.12-10	-11.5	18.9
BaF ₂	0.14-3	-16.2	18.4

以下では本研究で用いるシリカについて考える。この材料は熱光学係数と熱膨張係数の符号が共に正であるため、共に共振波長を長波長側に熱シフトさせる方向に作用するというのが特徴である。その結果、入力光を短波長側から長波長側にスイープさせると、透過波形は三角形の形を示すようになる。Fig. 2.4 に共振器に入れる光を徐々に強くしたときの透過波形の変化を示す。

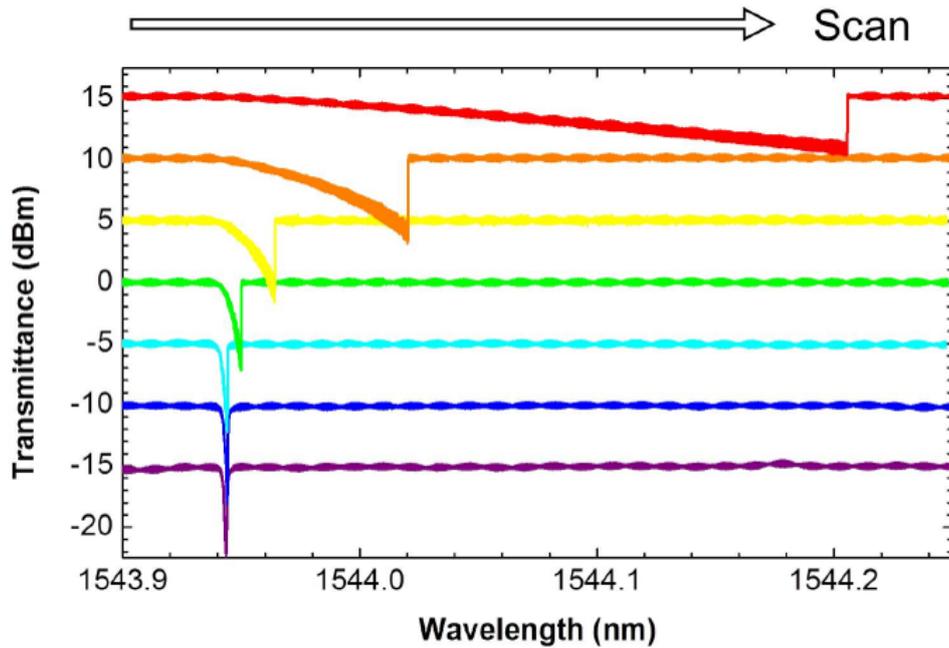


Fig. 2.4: Tapered fiber transmittance during sweeping the input wavelength. The normal Lorentzian mode is broadened when the laser wavelength is increased due to thermo-optic effect. R. Suzuki, Master thesis, Keio University (2015).

この時、光の入力を非常に安定して行うことができることから、熱光学係数と熱膨張係数の符号が同じ材料に対して短波長側から共振波長に光を入れる手法をサーマルロック (thermal lock) と呼ぶこともある。

先ほどの節で透過率と共振器内部のパワーの関係性を既に導出しているので共振波長が熱シフトしている時の内部パワーを容易に考えることができる。例えば、under coupling を仮定して、 Q 値が 10^6 、共振器の直径が $100 \mu\text{m}$ であるとした時に共振器において熱シフトが起きているとする。その時に、先行研究 [75] を参考にしたシリカトロイド共振器の適切なパラメータを設定して透過率と共振器内部のパワーの関係をグラフであらわすと以下のようなになる。

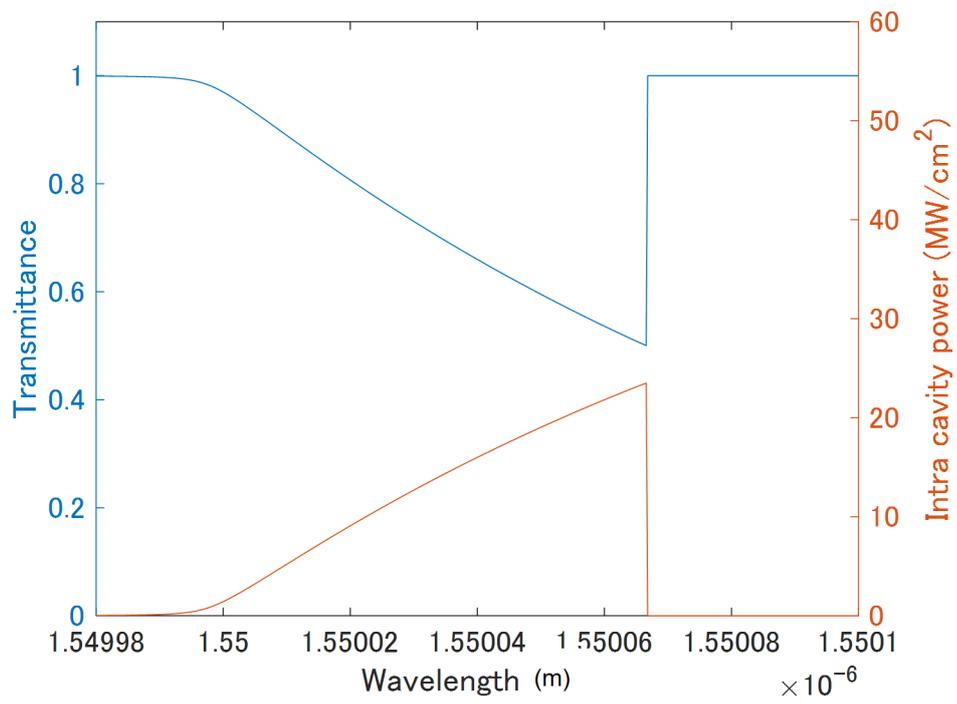


Fig. 2.5: Relationship between transmittance and intracavity power.

2.4 分散

微小光共振器を用いた光パルスの生成において、分散に関する理解は必要不可欠である。ここでは一般的な分散を考えてから、その考えを微小光共振器に応用していく [76,77]。分散が最も顕著に表れるのはセルマイヤー方程式に示されるような屈折率の波長依存性である。まず角周波数が ω_0 を中心としてわずかに ω_1 だけずれている場合の伝搬定数を考える。光の伝搬定数 β は ω_0 を中心として、わずかにそして徐々に変化するのでテイラー展開の第三項までで近似して以下の数式のように表すことができる [78]。

$$\begin{aligned}\beta(\omega_0 + \omega_1) &= \beta(\omega_0) + \omega_1 \frac{d\beta}{d\omega} + \frac{1}{2} \omega_1^2 \frac{d^2\beta}{d\omega^2} + \frac{1}{6} \omega_1^3 \frac{d^3\beta}{d\omega^3} + \dots \\ &= \beta_0 + \omega_1 \beta_1 + \frac{1}{2} \omega_1^2 \beta_2 + \frac{1}{6} \omega_1^3 \beta_3 \dots\end{aligned}\quad (2.29)$$

ただし

$$\beta_m = \frac{d^m \beta}{d\omega^m} \quad (2.30)$$

である。

以下の式変形で用いる群屈折率 n_g について導入をしておく。これはパルスの包絡線の伝搬に関する屈折率であり、真空中の光速を c とおくと、それぞれ以下のような数式を満たすことが一般的に知られている。

$$v_g = \frac{c}{n_g} \quad (2.31)$$

$$n_g = n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} = n + \omega \frac{dn}{d\omega} \quad (2.32)$$

さて、式 2.29 の右辺の各項の物理的意味を説明していく。

まず初めに右辺第一項についてである。この項は光の位相速度 v_p に関する物理量である。その関係式は以下のようにになっている。

$$\beta_0 = \frac{\omega_0}{v_p} \quad (2.33)$$

続いて一次の分散とも言われる β_1 についてである。この項は群速度 v_g に関する項であり、その関係式は以下のようにになっている。

$$\beta_1 = \frac{d\beta}{d\omega} \frac{1}{v_g} = \frac{n_g}{c} = \frac{1}{c} \left(n + \omega \frac{dn}{d\omega} \right) \quad (2.34)$$

最後に二次の分散とも言われる β_2 についてである。この項はパルスの広がりに関する項である。その値は以下のようにして決定することができる

$$\begin{aligned}\beta_2 &= \frac{d^2\beta}{d\omega^2} = \frac{d}{d\omega} \left[\frac{1}{c} \left(n + \omega \frac{dn}{d\omega} \right) \right] \\ &= \frac{1}{c} \left(\frac{dn}{d\omega} + \frac{dn}{d\omega} + \omega \frac{d^2n}{d\omega^2} \right) \\ &= \frac{1}{c} \left(2 \frac{dn}{d\omega} + \omega \frac{d^2n}{d\omega^2} \right)\end{aligned}\quad (2.35)$$

ここまで伝搬定数 β をもとに数式の処理を行ってきたが、特にファイバー光学の分野では β の代わりに分散パラメータ D_2 を用いて議論することが多い。 D_2 と β は式 2.36 に示すような関係性がある。

$$D_2 = \frac{d\beta_1}{d\lambda} = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \beta_2 \quad (2.36)$$

D_2 が正の時を異常分散、負の時を正常分散と呼ぶ。材料中を光パルスが伝搬する時に構造がどちらの分散をとっているかは非常に大切である。例えば正常分散の場合は光パルスの低周波成分が先に伝わり、異常分散の場合は高周波成分の方が先に伝わる。分散によってパルスは全く逆の振る舞いを示すということに注意する必要がある。

ここまで考えた分散を WGM 微小光共振器の共振周波数のズレに応用することを考える。共振器の m 番目の共振周波数は共振器の半径を R とした場合に以下のような式であらわされる。

$$f_m = \frac{mc}{2\pi nR} \quad (2.37)$$

この時、分母にある屈折率 n が周波数依存性を持つので共振器周波数が少しずつズレていくことが理論的に示唆される。それをより詳細に議論していく。

まず、分散を議論するためには β を利用することが一般的であるのでそれを簡単に導出する。式 2.37 を用いて一般的な伝搬定数 β を式変形すると以下ようになる。

$$\beta = \frac{2\pi n_m}{\lambda_m} = \frac{m}{R} \quad (2.38)$$

さて、これをもとに一次の分散である β_1 と二次の分散である β_2 を求める。

$$\beta_1 = \frac{d\beta}{d\omega} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{d\beta}{df} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{d}{df} \frac{m}{R} = \frac{1}{2\pi R} \cdot \frac{dm}{df} = \frac{1}{2\pi R} \cdot \frac{1}{\nu_{\text{FSR}}} \quad (2.39)$$

この時、 ν_{FSR} については以下の式で与えている。

$$\nu_{\text{FSR}} = \frac{f_{m+1} - f_{m-1}}{2} \quad (2.40)$$

次に二次の分散 β_2 についてである。

$$\begin{aligned} \beta_2 &= \frac{d^2\beta}{d\omega^2} = \frac{d\beta_1}{d\omega} = \frac{1}{2\pi R} \frac{d\beta_1}{df} = \frac{1}{4\pi^2 R} \frac{d}{df} \frac{1}{\nu_{\text{FSR}}} \\ &= -\frac{1}{4\pi^2 R \cdot \nu_{\text{FSR}}^2} \cdot \frac{d\nu_{\text{FSR}}}{df} \end{aligned} \quad (2.41)$$

これを式 2.36 を用いて D_2 パラメータに変数変換をすると以下ようになる。

$$\begin{aligned} D_2 &= \frac{2\pi c}{\lambda^2} \frac{1}{4\pi^2 R \cdot \nu_{\text{FSR}}^2} \frac{d\nu_{\text{FSR}}}{df} \\ &= \frac{c}{2\pi R \lambda^2 \cdot \nu_{\text{FSR}}^2} \frac{d\nu_{\text{FSR}}}{df} \end{aligned} \quad (2.42)$$

すなわち二次の分散とは ν_{FSR} FSR の変化分に関する項であると考えることができる。これをグラフで示すと Fig. 2.6 のようになる。黒線が二次分散がゼロの場合の共振モードであり，青く書かれたものが二次の分散まで考慮したときの共振モードであり，異常分散であると仮定した。これはすなわち異常分散により高周波なモードほど屈折率が低いということになる。

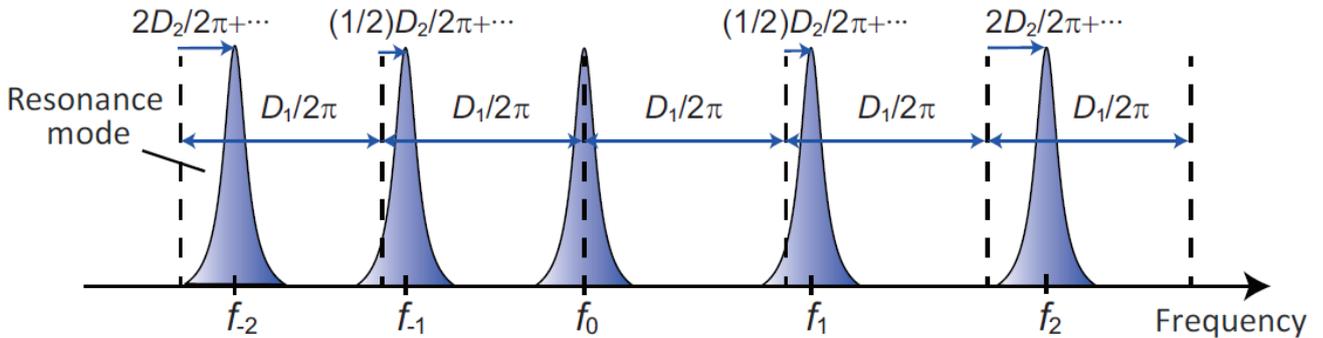


Fig. 2.6: Schematic illustration of resonance mode of microresonator.

S. Fujii *et al.*, “Dispersion engineering and measurement in whispering gallery mode microresonator for Kerr frequency comb generation,” not published yet.

ファイバーリング共振器や微小光共振器でパルス発生をさせる時には異常分散であることが大切であり，それを達成するために冗長な SMF をリング系に組み込んだり構造分散を利用するなどの工夫がされる。異常分散が大切な理由は定性的には以下のように説明される。

仮に光パルスが系の中で生成されたとすると，その強い光強度により自己位相変調が起こる。これによりパルスに新たな周波数成分が生じるとともにパルスの前端では周波数が低くなり，後端では周波数が高くなるという現象が起こる。このままではパルスが安定して伝搬することはできない。しかし仮に構造が異常分散だと仮定すると高周波な光は屈折率が低いので光の伝搬速度は速くなり，自己位相変調によるチャープを打ち消すようになる。

このように自己位相変調によるチャープと異常分散によるチャープが逆方向になることがパルスの安定化に寄与するため，異常分散であることが望ましいと言われているのである。

2.5 トロイド共振器の作製

本研究では WGM 微小光共振器のプラットフォームとしてシリカトロイド微小光共振器を選択している。本節ではその作製手法を簡単に紹介する。シリカトロイド共振器は特徴として以下の点が挙げられる [15]。

1. 超高 Q 値 ($Q > 10^8$).
2. 直径数 100 μm 程度であり小さいモード体積を実現することができる。
3. オンチップデバイス。

この共振器の作製プロセスは“シリコン上にシリカの円形パターンを作る前”と“パターンを作った後”の 2 工程に分けることができる。ここではそれぞれの工程について詳細に説明をしていく。

シリカの円形パターンを作る前

やるべきプロセスは Fig. 2.7 に簡単にまとめている。

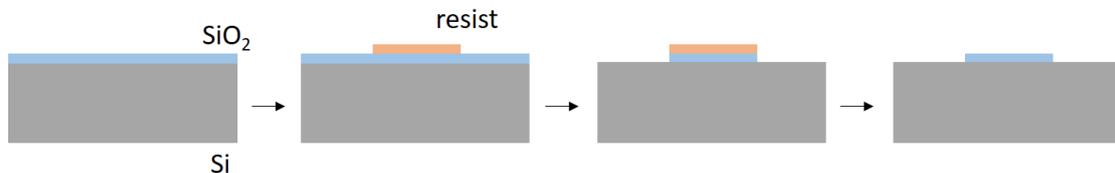


Fig. 2.7: Schematic illustration of the fabrication process of toroid microresonator (1).

ここではその一つ一つのプロセスで何を行っているのかを具体的に紹介していく。

1. 前処理 (HMDS 処理, プラズマアッシング)。

前処理として行うことのひとつは HMDS 処理である。これはトロイド共振器を作るためのシリコンウエハ表面を疎水性にし、レジストとウエハの密着性を高めるために行われる処理である。仮にウエハが親水性の場合、レジストとウエハの間に現像液が入り込み、レジストパターンが剥がれるといった問題が生じてしまうのである。

そのほかにも前処理としてプラズマアッシングを行うこともある。これを実施することでウエハ表面の有機物などの不純物を除去する事が可能である。

2. フォトリソグラフィでレジストの円形パターンを作成。

前処理が終わった構造に対して、まずフォトリソと言われる感光材 (光が当たると特性が変化する材料) をスピコートで塗布する。その後、フォトマスクと露光装置を用いて、部分的にレジストの特性を変化させる。そして現像液につけることで所望のパ

ターンを有したレジストパターンを得る。本研究で用いるような一般的なトロイド共振器の場合はそのパターンは円形である。

このときの注意点としては、レジストをスピコートで塗布したあとにベークすることでレジストとシリカ膜の密着性を高めること、現像後に再度ベークすることで残存したレジストとシリカ膜の密着性を再度高めること、そしてレジストの膜厚が適切になるように条件出しをすることなどが挙げられる。

3. HF エッチング.

次に行うのはフッ酸を用いてシリカ（ガラス）を除去するというプロセスである。この際、フォトレジストが上にない部分が選択的にウェットエッチングされる。その結果としてシリカの円形パターンが作製される。

フッ酸は非常に危険であるため、皮膚にかからない、目に入らないことに十分に気を付ける必要がある。

4. レジストの除去.

最後に、アセトンにチップを入れ超音波を当てることによりフォトレジストの除去を行う。

ここまでが一つ目の工程である。次にシリカ膜の円形パターンを作ったあとにどのように共振器構造にするのかを説明していく。

シリカの円形パターンを作った後

先程と同様に、まずはプロセスについて簡単に Fig. 2.8 にまとめる

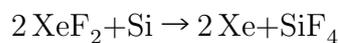


Fig. 2.8: Schematic illustration of the fabrication process of toroid microresonator (2).

ここから具体的にそのプロセスについて紹介をしていく。

1. フッ化キセノンでシリコンを削る.

フッ化キセノンによるドライエッチングはシリカとはほとんど反応せず、シリコンを選択的に削ることが出来る。等方性エッチングであるのでシリコンポストにシリカのディスクが乗った構造ができる。この時の反応は化学的には以下のように表記することができる。



稀にはあるが、シリコンポストがきれいな円形にならずガタガタしている場合もある。これでは次のプロセスであるレーザーリフローにおいて熱が均一にはけないため共振

器がきれいな円形にならず高 Q 値を実現することはできない。なのでシリコンポストの形には十分に注意する必要がある。

2. CO₂ レーザリフロー。

フッ化キセノンエッチングで作られる共振器は“ディスク共振器”とも言われるものであり、一般的には Q 値は 10^5 程度と、そこまで高くはない。しかしながらこのリフロープロセスをディスク共振器を行うことで超高 Q 値を達成することができる。リフローではシリカディスクに高強度のCO₂レーザを当てることでディスクのエッジ部分のみを溶融させ、表面張力により滑らかな円形を作りトロイド構造を作ることができる。これは以下に示すようなシリカとシリコンの特性の違いによって可能である

- (a) シリコンと比較してシリカがCO₂レーザの波長である10.6 μm をよく吸収すること。
- (b) シリコンは熱伝導率がシリカよりも高いこと。

これによりCO₂レーザを吸収して熱を持った時にポスト周辺の熱はシリコンに流れるのに対しエッジ部分は熱が貯まるので融解し円形になるというのが流れである。

二つ目の工程について、イメージ図と上からみた図、そしてSEM画像をそれぞれFig. 2.9に示す [79]。 (a,b,c) はシリコンウエハ上の円形のシリカ膜のパターンについて、 (d,e,f) はフッ化キセノンエッチング後について、 (g,h,i) はCO₂レーザリフロー後について示したものである。

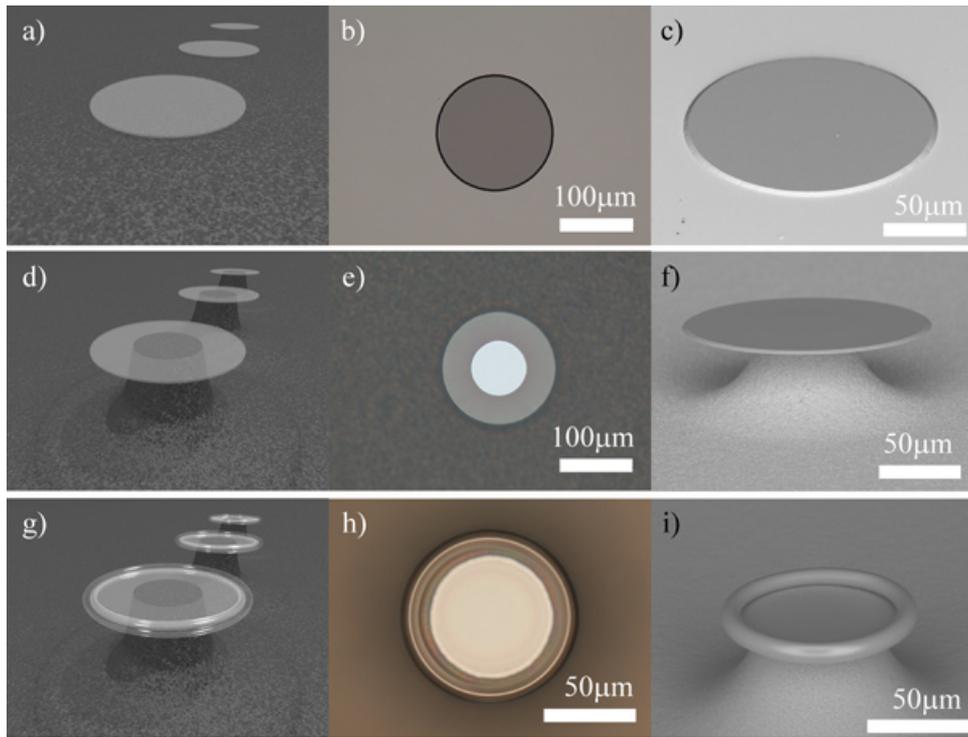


Fig. 2.9: Flow chart of the toroid fabrication process. (a)Rendering, (b)top view, (c)side view of SEM image, of the circular silica defined by BHF etching. (b)Rendering, (c)top view, (d)side view of SEM image, after XeF_2 etching. (c)Rendering, (f)top view, (i)side view of SEM image, after CO_2 laser reflow.

A. J. Maker *et al.*, Journal of Visualized Experiments **65**, e4164-e4164 (2012).

2.6 Carbon Nanotubesの構造と光学特性

カーボンナノチューブは炭素によって作られる2次元のグラフェンシートが単層あるいは多層の同軸管状になった一次元の材料である [80]. この材料は電気的特性や機械的特性などをはじめとして非常に興味深い特性を示すことが知られている. その存在が1991年に初めて報告されて以来 [81], エレクトロニクス材料 [82] や構造材料としての研究が盛んにおこなわれてきた. そのようななか, 本研究ではその光学的特性に注目をし, 可飽和吸収特性とラマン活性なモードについて簡単に紹介をする.

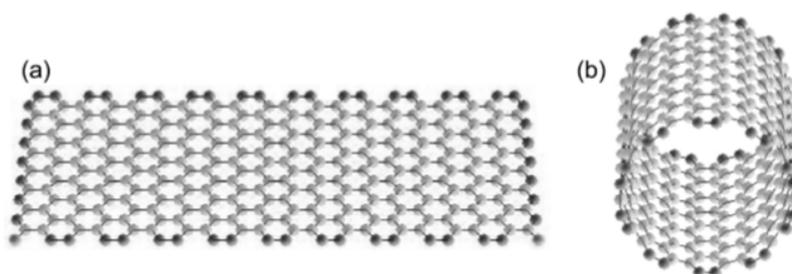


Fig. 2.10: (a) Graphene monolayer sheet. (b) Single wall carbon nano tube. S. Yamashita *et al.*, Optical Fiber Technology **20**, 702 (2014).

ここではCNTの構造についてより詳細に議論を進めていく. Fig. 2.10に示すように, CNTの構造は簡単には2次元のグラフェンシートを丸めたような構造をしている. しかしながら厳密にはグラフェンシートを巻く方向によって異なる光学特性を示すようになる [83].

一般的に巻き方の指数としてカイラリティというものが存在し, それをカイラルベクトルというもので一義的に決定することができる.

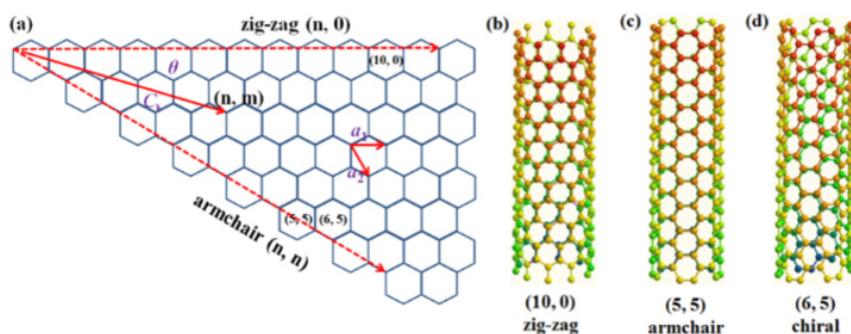


Fig. 2.11: (a) Unrolled single layer graphene sheet showing the geometry of the SWCNT. (b - d) Examples of the three types of nanotube sidewall; zig-zag, armchair, and chiral. F. Zhang *et al.*, Carbon **102**, 181-197 (2016).

ここでカイラルベクトル C_h は二次元六角格子の基本並進ベクトル a_1 と a_2 を用いると

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (2.43)$$

と表すことができる．大切なのは (n, m) の値によって半導体型の CNT になるか金属型の CNT になるのかが分かれるという点である．その分類は以下のようにされる．

$$\begin{cases} |n - m| \text{ が } 3 \text{ の倍数} & \text{金属型 CNT} \\ |n - m| \text{ が } 3 \text{ の倍数でない} & \text{半導体型 CNT} \end{cases}$$

これらの構造に対してバンド構造を計算すると先行研究から Fig. 2.12 のようになるということが分かっている [84]．

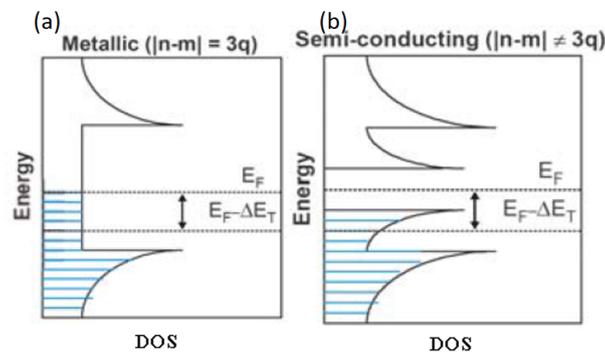


Fig. 2.12: Band structure of (a) metallic CNT and (b) semiconductor CNT.

X. Xin *et al.*, In Physical and chemical properties of carbon nanotubes, InTech, (2013).

このようにバンド構造に大きな違いがあり，半導体 CNT の場合は光の発光特性があるのに対し，金属型の半導体では一般的にはそのような特徴は見られない．半導体型 CNT についてより詳細に述べるとすれば E_{11} や E_{22} といった特定のバンド幅での状態の遷移が起こりやすいことがあげられる．このバンド幅（遷移エネルギーに対応する）は CNT の直径によって変化することが知られており [80]，直径と吸収波長の関係性は先行研究で以下の図のように計算されている (Fig. 2.13) [85]．

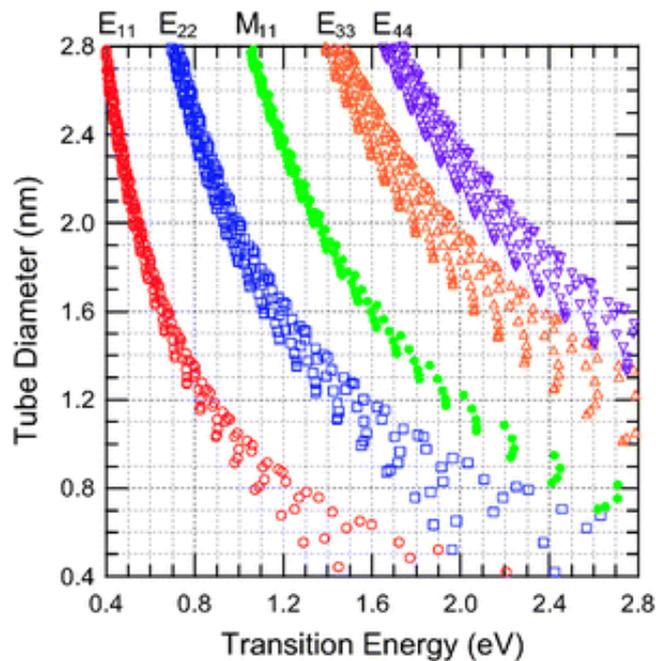


Fig. 2.13: Transition energy of each mode.

T. Koyama *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 1070-1084 (2012).

本研究では通信波長である 1550 nm が主な対象でありエネルギーに換算すると 0.8 eV 程度になる。これはすなわち E_{11} の遷移を利用すると考えた場合には直径 1.2 nm 程度の CNT を利用するのが適切であると考えることができる。

ここまでで説明をしてきた金属型と半導体型の CNT についてであるが、実はバンド構造以外にも異なる特徴を有している。その一つが上準位状態の緩和時間である。緩和時間に関する図を Fig. 2.14 に示した [80]。半導体型の CNT が光を吸収した時に、吸収した CNT それ自体のバンド内におけるエネルギーの緩和時間は数ピコ秒程度である。それに対して、半導体 CNT が吸収したエネルギーが金属型 CNT を介して緩和した場合、その緩和時間は 1 ps もしくはそれよりも短い時間になる。可飽和吸収体を用いてモードロックをさせる際にはパルスの時間幅と緩和時間は同程度になることから短パルス化を狙う場合には金属型と半導体型の混在が望ましいと考えられる。

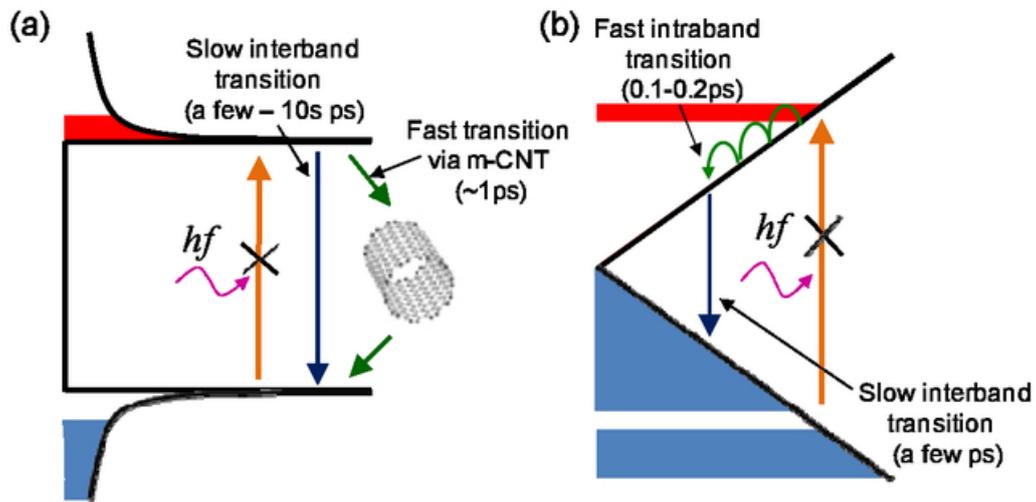


Fig. 2.14: Saturable absorption property of (a)CNT (b)Graphene.
 S. Yamashita *et al.*, *Optical Fiber Technology* **20**, 702 (2014).]

補足までに Fig. 2.14(b) にグラフェンの場合を示した。このようにグラフェンのバンド内緩和は 0.1~0.2 ps 程度で CNT と比べると一桁近く小さいため、さらなる短パルス化が可能である。より詳細にグラフェンと CNT を比較した表を下表にまとめておく。

Table 3: A comparison of SA properties of SESAM, CNT, and graphene.
 S. Yamashita *et al.*, *Optical Fiber Technology* **20**, 702 (2014).

	CNT	グラフェン
回復時間	~1 ps	~0.2 ps
飽和強度	~10 MW/cm ²	10~1000 MW/cm ²
吸収波長帯域	200~500 nm	> 1000 nm
可飽和吸収と非飽和吸収の比	< 1	~1

2.7 可飽和吸収

この節では材料の飽和現象について数学的に検証をしていく [86]. 下準位に存在する原子の原子数密度を N_1 , 上準位に存在する原子の原子数密度を N_2 とする. この時, 強度 I の光が材料に照射されていると仮定する. その時の系は Fig. 2.15 のようになる. すなわち上準位からの減衰とともに吸収と誘導放出が同時に起こる.

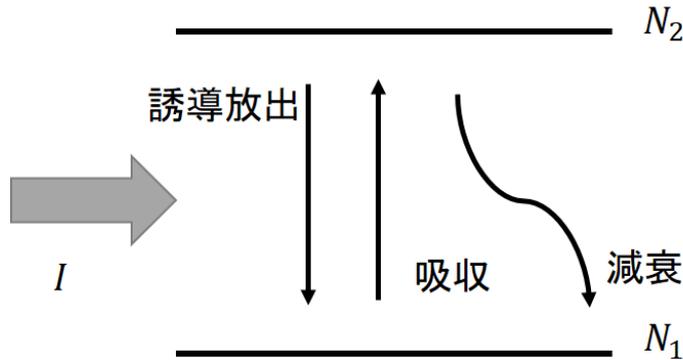


Fig. 2.15: Schematic image of ideal two level band structure.

これを数式的に考える. 上準位からの減衰レートを τ , 吸収断面積を σ_a , 誘導放出断面積を σ_e とする. すると各準位について以下のようなレート方程式を書くことができる.

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -\frac{\sigma_a I}{h\nu} N_1 + \frac{\sigma_e I}{h\nu} N_2 + \frac{N_2}{\tau} \\ \frac{dN_2}{dt} = \frac{\sigma_a I}{h\nu} N_1 - \frac{\sigma_e I}{h\nu} N_2 - \frac{N_2}{\tau} \end{cases}$$

ここでアインシュタインの B 係数において縮重度が同じな場合は $B_{12} = B_{21}$ であることから, 吸収断面積と誘導放出断面積は理想的な場合には $\sigma_a = \sigma_e = \sigma$ を満たすので先に記述したレート方程式は以下のように書き換えることができる.

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = \frac{\sigma I}{h\nu} (-N_1 + N_2) + \frac{N_2}{\tau} \\ \frac{dN_2}{dt} = \frac{\sigma I}{h\nu} (N_1 - N_2) - \frac{N_2}{\tau} \end{cases}$$

辺々の差分をとると

$$\frac{d(N_1 - N_2)}{dt} = -2\frac{\sigma I}{h\nu} (N_1 - N_2) + \frac{2N_2}{\tau} \quad (2.44)$$

新たな文字として,

$$\begin{cases} N = N_1 - N_2 \\ N_0 = N_1 + N_2 \end{cases}$$

を定義すると、式 5.1 は以下のように書き換えることができる。

$$\frac{dN}{dt} = -2\frac{\sigma I}{h\nu}N + \frac{N_0 - N}{\tau} \quad (2.45)$$

定常状態を考え、 N について式変形すると、

$$N = \frac{1}{\frac{2\sigma\tau}{h\nu}I + 1}N_0 = \frac{I_s}{I + I_s}N_0 \quad (2.46)$$

この時

$$I_s = \frac{h\nu}{2\sigma\tau} \quad (2.47)$$

とおいた。すると吸収係数 α は

$$\alpha = \sigma N = \frac{\sigma N_0}{1 + I/I_s} \quad (2.48)$$

となり、光の強度が増加するに従って吸収が減少していくことが分かる。飽和強度を 10 MW/cm^2 として式 2.48 をグラフで示したものが Fig. 2.16 である。

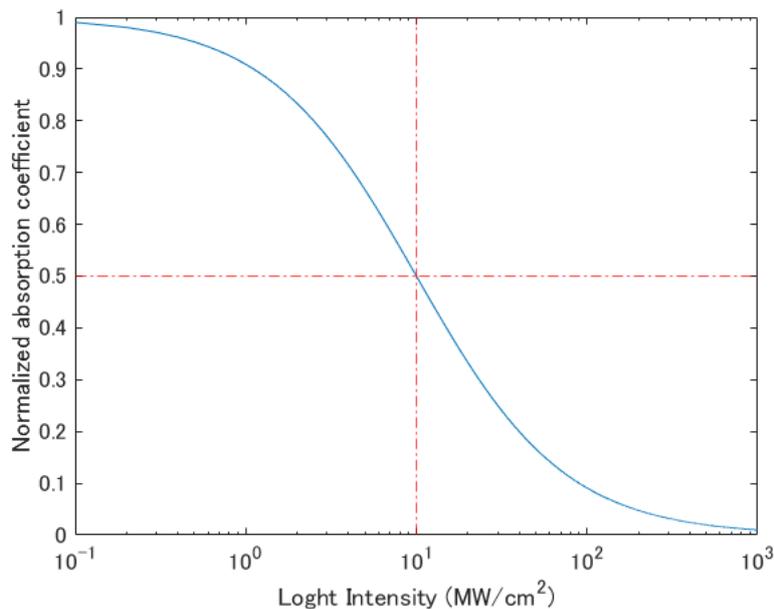


Fig. 2.16: Saturation curve in a homogeneously broadened twolevel system.

これは基本的な二準位系をもとに数式処理をしたものであるため、理論上はあらゆる材料がこの可飽和吸収特性を有しているということになる。

2.8 ラマン分光法

本研究ではCNTの存在の確認や特性を評価のためにラマン分光を実施した。そのため本節ではラマン分光法の原理について簡単に紹介をする。そもそもラマン分光法は1928年にRaman博士によって発見され [87], のちにノーベル物理学賞を受賞している分光法である。その特徴は材料の特性を非破壊に調べることが可能な点であり, 1960年代にレーザーが開発されてからは有用な分析手段として多分野で応用されるようになった。

この分光法は材料の固有振動によって入射した光の周波数がシフトして散乱される現象である。Fig. 2.17に示すように分子に光が当たったと仮定して, そのラマン強度を数式的にどのように解釈すればいいのかを以下では解説する。

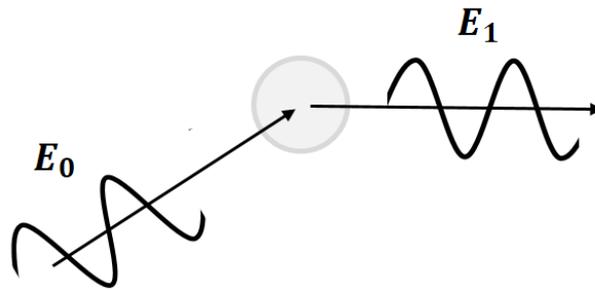


Fig. 2.17: Schematic image of Raman scattering.

入射光の電場を \mathbf{E} としたときにこの光が ω の振動数で振動しているとする,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\omega t \quad (2.49)$$

と入射光の電磁場を記述することができる。光が照射された分子はその電荷の分布にわずかながら変化が起こり, 双極子モーメント \mathbf{P} が誘起される。このことは一般的に分極と呼ばれている。仮に入射光が十分に弱い場合は双極子モーメント \mathbf{P} と電場 \mathbf{E} は比例関係にあり, 分極率を α と置くと, 以下のように表現することができる。

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.50)$$

さて, 分子は通常, 固有振動数 ω_r で振動をしており, そのために分極率 α も周期的に振動する成分を持つ。すなわち分極率テンソルは以下のように書くことができる。

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi\omega_r t \quad (2.51)$$

式 2.49 と式 2.51 を式 2.50 に代入して計算をすると, 双極子モーメント \mathbf{P} は以下のように書

き換えることができる。

$$\mathbf{P} = \mathbf{E}_0 \alpha_0 \cos 2\pi \omega t + \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 \alpha_1 \cos 2\pi(\omega - \omega_r)t + \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 \alpha_1 \cos 2\pi(\omega + \omega_r)t \quad (2.52)$$

この式を見ると、振動数 ω で振動する項に加えて $\omega - \omega_r$ や $\omega + \omega_r$ で振動する項があることが分かる。ある周波数で振動する双極子モーメントはその振動数に応じた振動数を持った光を放出する。すなわち散乱光には入射光の振動数を持った光だけではなく、分子の固有振動数に応じて周波数がシフトした成分が存在していることになる。このシフト量から材料を識別するのがラマン分光法である。なお、式 2.52 において右辺第一項がレイリー散乱、右辺第二項の周波数が減少する成分がストークス光、第三項の周波数が上昇する成分をアンチストークス光と呼ばれる。

2.9 CNT ラマンスペクトル

CNT に対してラマン分光法を実施すると下図に示すように複数のラマンピークが観測される。本節ではそれらのピークの名前と物理的な意味合いについて簡単に紹介をしていく [88].

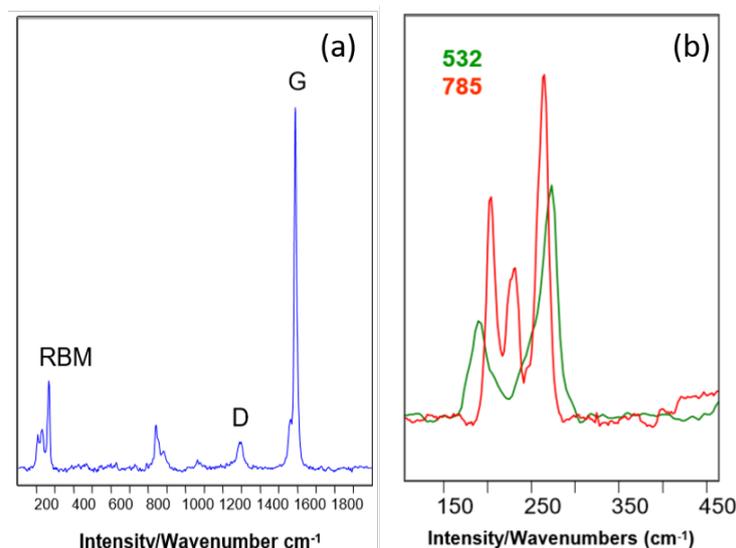


Fig. 2.18: Raman spectrum of carbon nanotubes. (a) shows wide Raman spectrum. We can identify RBM, G band and D band. (b) show Raman spectrum of RBM. Green line shows Raman spectrum when pumped at 532 nm laser and red shows that when pumped at 785 nm laser.

Characterization of carbon nanotubes from DeltaNu Inc Application note.

RBM モード

CNT のラマンピークの一つは 150 /cm ~ 300 /cm の間で観測されるピークである RBM (Radial Breathing Mode) である。これは CNT を構成する炭素原子が一斉に半径方向に振動する成分であり、人間が呼吸する時の肺の動きに似ていることからこのように命名されている。このモードはグラフェンなどには存在しない CNT 固有の振動モードであることから複数の炭素系材料の中に CNT が存在しているかどうかを確認するために参考にされることもある。

ラマンピークの位置 ω_{RBM} と CNT の直径 d には以下のような関係性があることが実験的に知られている。

$$d(\text{nm}) = \frac{224}{\omega_{\text{RBM}}(\text{/cm})} \times 10^7 \quad (2.53)$$

ただし、ラマン分光法の結果から一意に CNT の直径を決定することができないという点には注意を払う必要がある。というのも励起波長によって共鳴ラマン効果が起こり、特定の RBM のみが強くラマン散乱を誘起するからである。Fig. 2.18(b) に同じ CNT について 532 nm と 785 nm をそれぞれ入射光としたときのラマンスペクトルの結果を示した。すると、得られる RBM モードのスペクトルが大きく異なることが分かる。

ラマン分光法のポンプ光の波長と CNT のもつ吸収波長が一致する場合に強くラマン散乱を

起こし、一致しない場合はラマン散乱は弱くなる。そのためこの手法ではすべての CNT の直径を特定することはできず、「励起用レーザに共鳴する CNT のみにおいて」その半径に関する有益な情報を得ることができると考えることができる。

G バンド

次に紹介をするのは 1600 ($/\text{cm}$) 辺りに現れる G バンドについてである。これはグラフェンなどの面内方向の振動に由来する成分であり、Graphite の頭文字をとって G バンドと呼ばれる。炭素原子において sp^2 のネットワークを形成している材料では一般的に類似したピークを観測することが可能であり、CNT 固有の振動成分ではない。

D バンド

続いては 1350 ($/\text{cm}$) 辺りに観測される D バンドについてである。これもまた CNT 固有のピークではない。 sp^2 のネットワークの欠陥 (Defect) に由来するピークであり、欠陥がある場合には CNT, グラファイト, アモルファスカーボンなどの多くの材料で観測される。この欠陥については一般的に GD 比と言われるように、G バンドと D バンドの比で欠陥の量を定量的に評価する手法が採用されており、この値が小さいほど欠陥の少ない CNT であると評価することができる。

2.10 レーザの出力特性

本節では2準位系でのレーザー発振のレート方程式をもとに発振しきい値や傾きを数学的に説明をする。角周波数 ω 、エネルギー密度 W のレーザー光がレーザー媒質中にある場合について考える。上準位の原子密度を N_2 とすると、単位時間当たりの誘導放出は $N_2B(\omega)W$ であり、下準位の原子密度を N_1 とすると吸収量は $N_1B(\omega)W$ となる。これらを踏まえてポンピングにより、それぞれの準位に単位時間あたりに Φ_1, Φ_2 の数の分布が生成されるとすると、 N_1, N_2 の時間変化は以下ようになる。

$$\frac{dN_2}{dt} = \Phi_2 - \gamma_2 N_2 - (N_2 - N_1)B(\omega)W \quad (2.54)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \Phi_1 - \gamma_1 N_1 + (N_2 - N_1)B(\omega)W \quad (2.55)$$

続いて、共振器内部のエネルギー密度 W の時間変化は以下のように書くことができる。

$$\frac{dW}{dt} = -2\kappa W + \hbar\omega(N_2 - N_1)B(\omega)W \quad (2.56)$$

ここで κ は単位時間当たりの光の振幅の減衰率である。式2.56において右辺第一項が共振器の構造や材料などによる損失、第二項が誘導放出によって増加するエネルギーを意味しており、自然放出の影響は相対的に小さいので無視している。以上の3本の式がレート方程式の基本的なものである。

まずレーザー発振をしていない時、すなわち $W = 0$ の時の定常状態を考える。式2.54と式2.55において時間依存がなくなり、各準位における分布数が定常的になるため

$$N_2^{(0)} \equiv \frac{\Phi_2}{\gamma_2} \quad N_1^{(0)} \equiv \frac{\Phi_1}{\gamma_1} \quad (2.57)$$

とおく。またここでは反転分布の強さについて以下のような文字を定義する。

$$\Delta N \equiv N_2 - N_1 \quad (2.58)$$

$$\Delta N^{(0)} \equiv N_2^{(0)} - N_1^{(0)} \quad (2.59)$$

レーザー発振開始時の反転分布のしきい値は式2.56の右辺=0という条件を満たすので

$$\Delta N_{\text{th}} = \frac{2\kappa}{\hbar\omega B(\omega)} \quad (2.60)$$

を上回れば、レーザー発振を始めることが分かる。

続いて発振した際の定常状態について考える。この場合も時間依存は全ての式でなくなる。すなわち、数学的には以下の世な式を常に満足するといいかえることができる。

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_1}{dt} = 0 \quad (2.61)$$

$$\frac{dW}{dt} = 0 \quad (2.62)$$

式 2.54/ γ_2 と式 2.55/ γ_1 で辺々の差分をとると以下のようなになる。

$$0 = \frac{\Phi_2}{\gamma_2} - \frac{\Phi_1}{\gamma_1} - (N_2 - N_1) - \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right) (N_2 - N_1) B(\omega) W \quad (2.63)$$

この式をここまで定義してきた文字を用いて書き換えると以下のようなになる。

$$0 = \Delta N^{(0)} - \Delta N - \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right) \Delta N B(\omega) \quad (2.64)$$

ここで二準位系の実効的な緩和時間 τ は以下のように一般的に考えられる。

$$\tau \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right) \quad (2.65)$$

これを用いて、式 2.64 を ΔN について解くと

$$\Delta N = \frac{\Delta N^{(0)}}{1 + 2\tau B(\omega) W} \quad (2.66)$$

この式は初めは強かった反転分布が光のエネルギー密度 W が増加すると段々と弱くなっていうことを数学的に示唆している。一方で式 2.62 からは

$$\Delta N = \Delta N_{\text{th}} \quad (2.67)$$

が得られることから、定常状態における光の発振エネルギーは

$$W = \frac{1}{2\tau B} \left(\frac{\Delta N^{(0)}}{\Delta N_{\text{th}}} - 1 \right) \quad (2.68)$$

となる。これをグラフで示すと Fig. 2.19 のようになる。ここで横軸に対応する $\Delta N^{(0)}$ はポンピングの強さに対応した量である。すなわちポンピングが閾値以上になって初めてレーザ発振が起こり、その後のレーザ出力はポンピングが閾値を上回った量に比例する。このような現象は一般的なレーザ特性で観測されるものである。ただ実際には厳密にはこの関係にはならない。例えば励起の強度を上げると媒質の温度が上昇し、緩和定数が変化するため出力特性が変化し、グラフがねてくる場合などは多い。

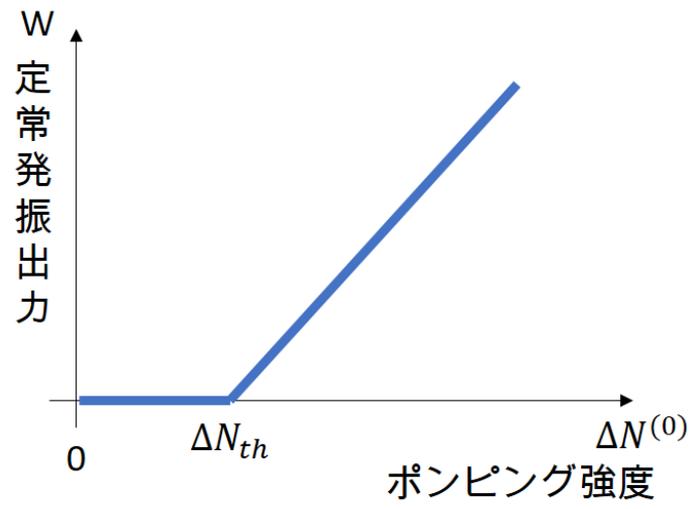


Fig. 2.19: Relationship between lasing output power and pumping intensity.

2.11 エルビウムドープファイバの利得帯域

エルビウムドープファイバ (EDF) はその反転分布の状態によって発振波長やゲインが変化することが一般的に知られている [89]. 本節ではそれを数式的に導出していくことを目的とする.

波長に依存する単位長さ当たりの利得を $g(\lambda)$ とおく. 仮に誘導放出断面積や吸収断面積が位置 z に依存しないと仮定して, 光が距離 L を伝搬すると仮定すると, $g(\lambda)$ は以下の式のように表すことができる.

$$\begin{aligned} g(\lambda) &= \frac{1}{L} \int_0^L [\sigma_e(\lambda)N_2(z) - \sigma_a(\lambda)N_1(z)] dz \\ &= \sigma_e(\lambda)N_2 - \sigma_a(\lambda)N_1 \\ &= [\sigma_e(\lambda)\Delta N_r - \sigma_a(\lambda)(1 - \Delta N_r)] N_0 \end{aligned} \quad (2.69)$$

この時, 新たに導入した文字は $\Delta N_r = N_2/(N_1 + N_2) = N_2/N_0$ である. 誘導放出断面積や吸収断面積が波長に依存した定数であることから, $g(\lambda)$ は反転分布強度に依存しているということが分かる.

この結果から例えば以下のような関係性を考えることができる.

1. 上準位に全く励起されていない場合: $g(\lambda) = -\sigma_a N_0$ となり, 利得はなく, 吸収断面積と同じスペクトルになる.
2. 全てのイオンが励起されている場合: $g(\lambda) = \sigma_e N_0$ となり, 動作環境に寄らず誘導放出断面積と同じ利得形状を有する.

しかし実際に動作させることを考えると $0 < \Delta N_r < 1$ という中間状態をとることも容易に考えられる. そこで実際の誘導放出断面積や吸収断面積をいれて式 2.69 を計算すると Fig. 3.1 のようになる.

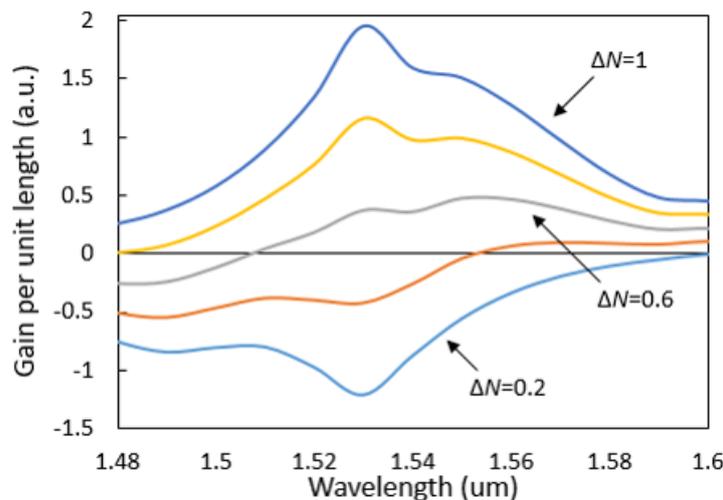


Fig. 2.20: Calculated gain spectrum of Erbium doped fiber amplifier.

この計算では反転分布の強さを 0.2~1 まで 0.2 間隔で振って計算をしている. この結果から反転分布状態が弱い場合は長波長側にゲインを持つのに対し, 反転分布状態が強くなってくる

と短波長側でゲインを持つようになる。この結果は市販の EDFA などにも応用されている。すなわち C バンド帯の EDFA の場合は $\Delta N_r > 0.7$ 程度になるようにしているのに対し L バンドのアンプを作るためには $\Delta N_r > 0.4$ 程度になるよう、比較的弱い反転分布状態になるようにしている。二つの本質的な差はファイバ全体における平均反転分布率の値と考えることができる。

3 微小レーザの作製

3.1 エルビウムドープ微小球共振器の作製

まずコア径 8 μm , 濃度 3.7×10^{19} ions/cm³ のエルビウムドープファイバ (EDF) を購入し, そこから微小球共振器の作製及び CW 発振レーザの作製に取り組んだ. 本研究では最終的にはトロイド共振器をプラットフォームとして利用することを目的としている. ここでは作製が比較的容易な微小球共振器を用いることでエルビウムドープ共振器に対して理解を深めることが狙いである. 共振器作製のプロセスは以下のような書くことができる.

1. 適切な時間だけ EDF をフッ酸につけて 125 μm のクラッドを細くする.
2. CO₂ レーザを照射することで, ファイバの先端に微小球を作製する.

まずは1つ目のプロセスについてである. Fig. 3.1(a) に, フッ酸に EDF につける時間とその時の EDF の太さの関係を実験的に測定した結果を示す. すると EDF の太さとフッ酸につける時間は線形の関係にあり, 適切な太さまで細くするには 10 時間程度が必要であることがわかった.

フッ酸につけることで Fig. 3.1(b) のような EDF は Fig. 3.1(c) のようになる. なお, この手法では太さを厳密に制御することはできず, 温度によってフッ酸のエッチングレートも変化するので細かく EDF の太さをチェックすることが必要である. またコアを完全にむき出しにするまでフッ酸につけると折れやすく, リフローも難しくなるのである程度クラッドを残した状態にしたほうが実験は容易に進めることができる.

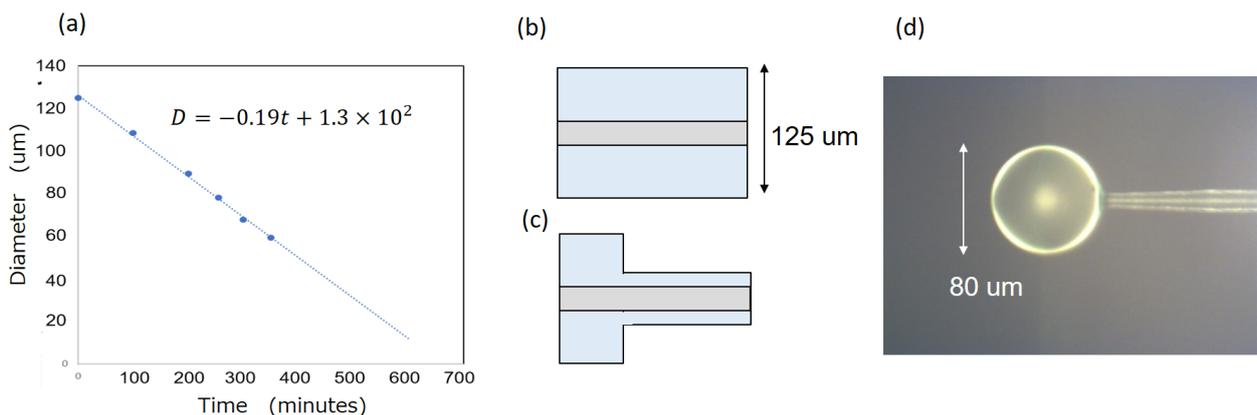


Fig. 3.1: Fabrication condition of Er doped microsphere. (a) is experimental result. This represents the relationship between time (Er fiber is dipped in BHF) and fiber diameter. It is clear that as time increases, fiber diameter decreases linearly. Before BHF etching, fiber diameter is 125 μm , however after etching process, fiber gets thinner as shown in (c). CO₂ laser reflow process can fabricate Er doped microsphere as shown in (d). The diameter of microsphere was about 80 μm .

続いてプロセス2のCO₂リフローについてである。リフローする際は強いパワーで一気にファイバの先端を溶かすことで微小球を作ることができる（弱いパワーでリフローすると実験がうまくいかないことが多い）。実際に作製した微小球共振器はFig. 3.1(d)のようになっており、直径は80 μmであった。続いてここで作製した共振器についてその光学的特性の評価を行った。

Er ドープ微小球共振器の Q 値

まず最初に行ったのは共振器の Q 値の測定である。すると本研究で用いたエルビウムドープ微小球共振器の Q 値は通信波長帯域において 4×10^5 程度であった。SMF から作られる微小球共振器が 1×10^8 近くの Q 値を示すことを考えると、2桁程度 Q 値が減少していることになる。この原因はエルビウムイオンが光を吸収するためであると考えられる。エルビウムイオンの吸収による Q 値は以下のように表すことができる。

$$Q^{\text{Er}} = \frac{2\pi n}{\Gamma N_{\text{Er}} \sigma_a \lambda} \quad (3.1)$$

この時 Γ はモードオーバーラップ、 N_{Er} はエルビウムイオンの濃度、 σ_a は吸収断面積を表している。

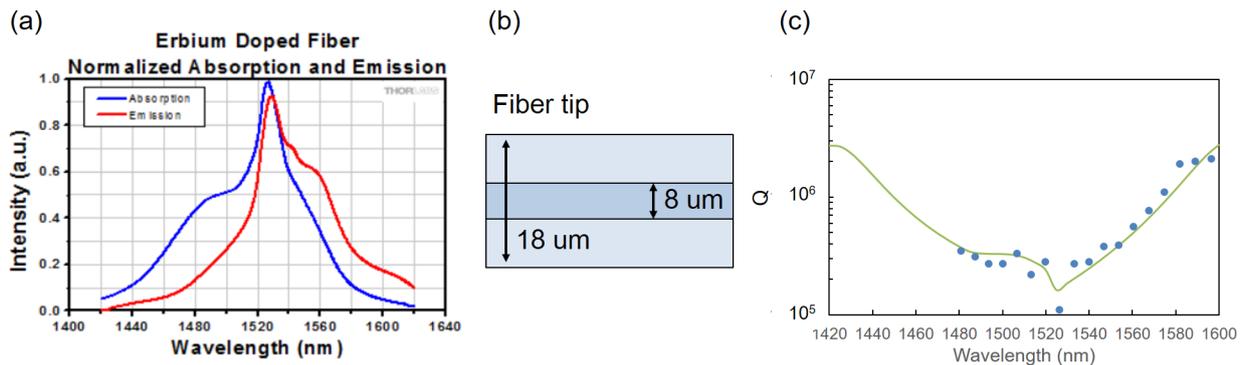


Fig. 3.2: (a) is the specsheet from thorab Inc. I bought EDF from thorab Japan, so I referred this data for the calculation. (b) shows the schematic illustration of fiber etched by BHF. Core diameter was 8 μm and clad diameter was 18 μm. After CO₂ laser reflow, I measured Q factor of the Er doped microsphere. Blue dots in (c) is experimental results and green line is theoretical value.

モードオーバーラップ Γ を 1 とし、吸収断面積の理論値は Fig. 3.2(a) をもとに値を読み取った。最後に考えるべきはエルビウムイオンの濃度である。本実験ではフッ酸で直径 18 μm 程度になるまで EDF を細くした。そのためエルビウムイオンの濃度は以下のような数式で換算することができる。

$$N_{\text{Er}} = 3.7 \times 10^{19} \times \left(\frac{4}{9}\right)^2 \quad (3.2)$$

これらの値を式 3.1 に代入すると波長と Q 値の関係性を求めることができる。その計算結果及び実験結果を Fig. 3.2(c) に示す。緑色の曲線が理論的な Q 値であり、青いドットが実験で求めた Q 値である。すると理論値と実験値がよく一致していた。このことから、微小球共振器の

Q 値がエルビウムイオンの吸収によってリミットされていることを確認し、これ以上の Q 値の上昇は見込めないということが分かった。

励起状態での Q 値

励起していない状態では Q 値がエルビウムの吸収によって制限されるが、励起されていると実効的にロスが減少するので、 Q 値が上昇することが期待される。

実際、ネオジウム微小球においてポンププローブ実験を行っている先行研究 [90] においては Fig. 3.3 に示すように、励起していない状態ではディップが見えていたが、励起強度を数 mW 程度まで上げることで、ピークが見えるということが報告をされている。Fig. 3.3(c) において、励起強度が上がるにつれて線幅が狭くなっていることから、 Q 値が上昇していることが分かる。すなわち、先ほど述べた「作製したエルビウムドープ微小球共振器において、 Q 値が吸収によって制限されている」というのはあくまで励起されていない状態でという条件下で、ということになる。

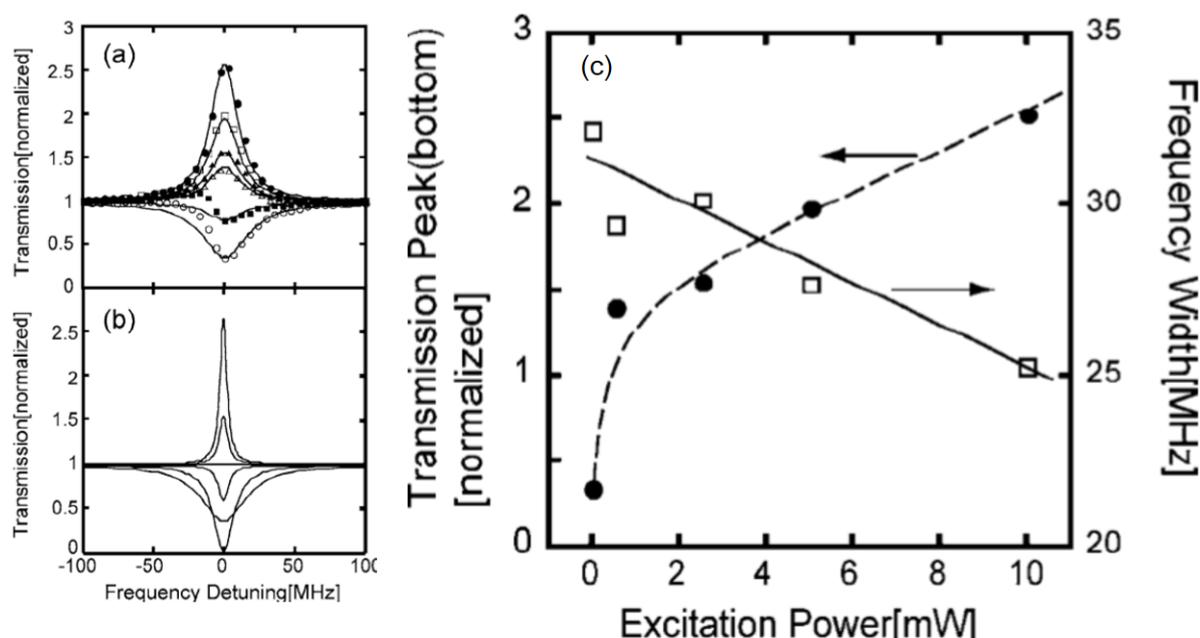


Fig. 3.3: (a) Signal transmission spectra through the fibertaper microsphere system as a function of the laser frequency detuning. Open circles, solid squares, open triangles, solid triangles, open squares, and solid circles are the experimental results for pump powers of 0, 0.5, 2.5, 5, and 10 mW, respectively. The solid curves are the theoretically calculated transmission spectra. (b) Calculated transmission spectra under the undercoupling condition. (c) (Solid circles) experimentally observed peak high (dip depth) and (open squares) frequency width of the resonance as a function of the pump power. The dashed curve and solid line are visual guides for the reader.

K. Totsuka *et al.*, *Optice Letters* **32**, 3197 (2007).

なお、通信波長帯域でゲインを有するエルビウムに関してはネオジウムと比較してより詳細に研究が進められている。2014年の報告 [25] によると、Fig. 3.4(a) のような実験セットアップにおいてプローブ光がピークになるかどうかはポンプ強度だけではなく、プローブ光の強度や

スキャンスピードに依存し、弱いプローブ光を高速でスキャンした場合が最もピークが見えやすい。また、適切な条件を設定すれば、ファノライクな波形を見ることも可能である (3.4(c)).

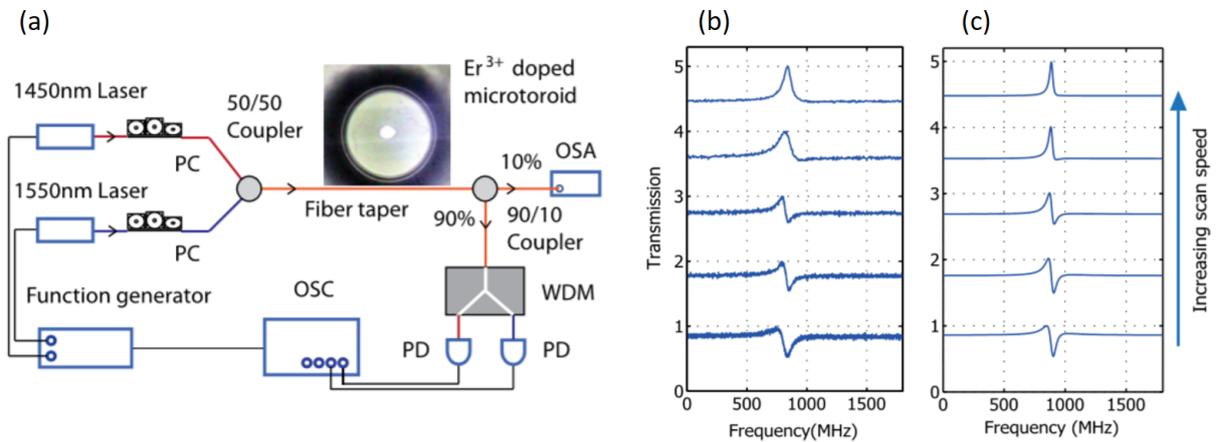


Fig. 3.4: (a) Experimental setup. (b,c) Normalized transmission spectra obtained from experiments (b) and numerical simulations (c) at different scan speeds of probe frequency. The spectra are vertically shifted for clarity. Pump and probe powers were fixed at $80\mu\text{W}$ and $3\mu\text{W}$, respectively. From bottom to top, the speed was set at 0.6, 1.2, 1.8, 3.6, and 5.4 THz/s. F. Lei *et al.*, Applied Physics Letters **105**, 101112 (2014).

Er ドープ微小球共振器の発振特性

続いて行ったのはレーザーの LL カーブの取得である。実験セットアップは Fig. 3.5(a) に示した。すると、1480 nm の励起光が共振器に入ると 1570 nm でレーザー発振を起こしていることが分かった (Fig. 3.5(b))。この結果を Fig. 3.5(c) のように書き換えると確かに LL カーブが取得できる。発振しきい値は入力強度が約 0.5 mW の時であり、スロープ効率は 0.92×10^{-4} と求めることができた。

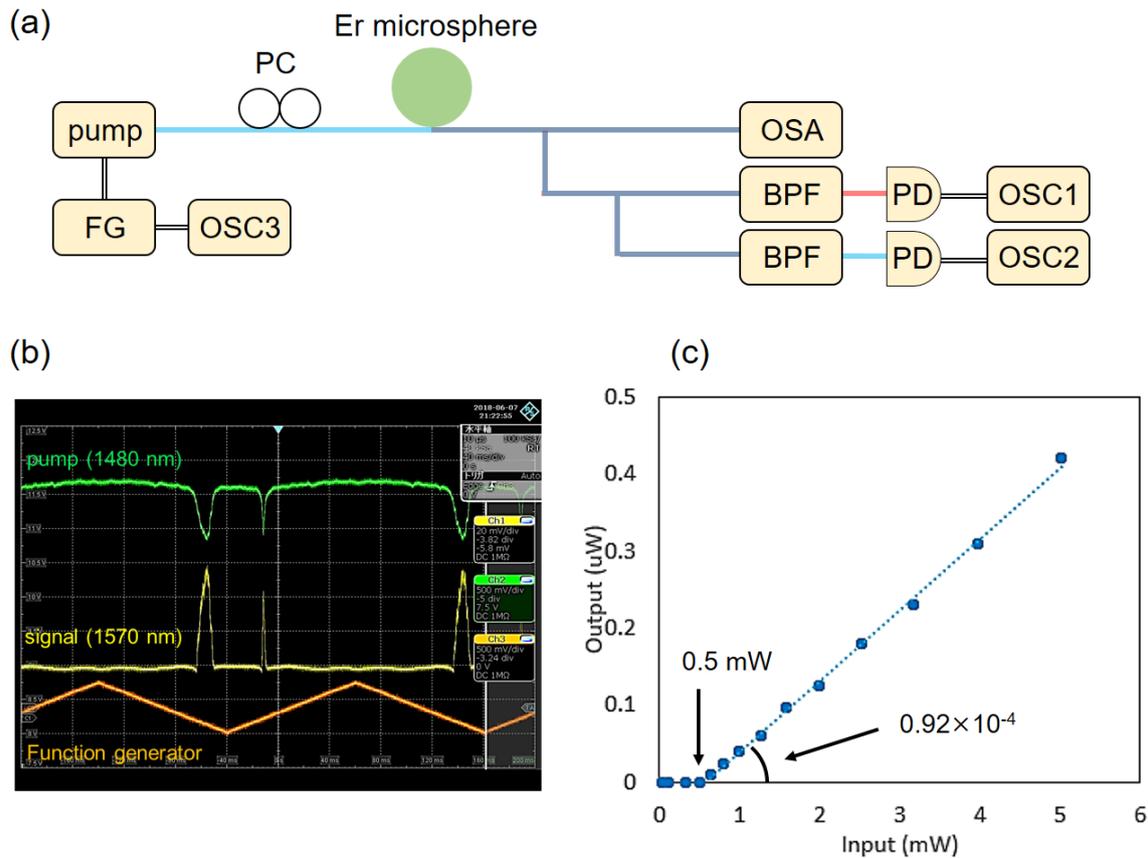


Fig. 3.5: Experimental setup for microsphere lasing. (b) shows lasing, recorded with an OSC. Green line shows transmittance power of pump light and yellow shows lasing power when I scanned laser frequency by function generator as shown in orange line. (c) represents LL curve of Er microsphere.

この結果を先行研究 [91] と比較した結果を下図に示す。すると、共振器のサイズや作製方法、励起波長などいくつか異なる要素こそあるが、オーダーは一致している事が分かる。このことから、先行研究で用いられていた作製困難なゾルゲル法をベースにした手法ではなくてもイオンドープされたファイバを用いれば容易に同程度の性能を持つ共振器を作製できるということになる。これはエルビウムだけではなく、ツリウムやイットリビウムといった他のイオンにも容易に応用ができるため、ファイバから作製する手法は原理実証には向いていると考えられる。

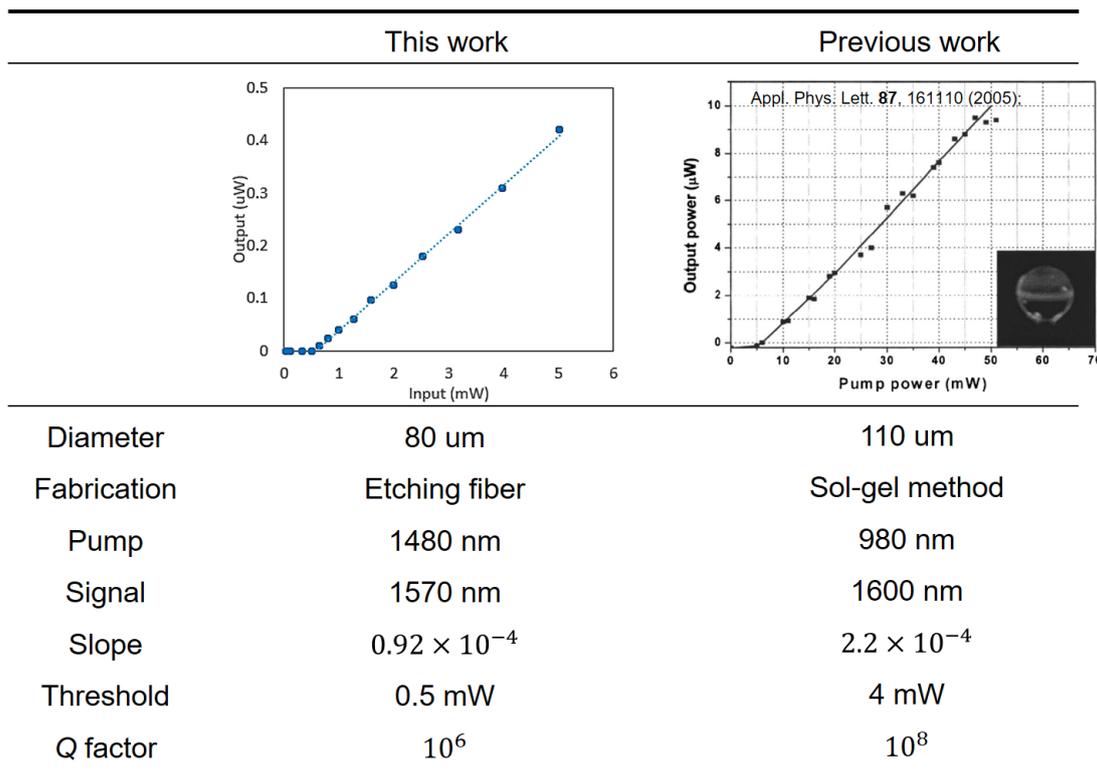


Fig. 3.6: I compared this work with previous research. We could obtain similar results.

続いて行ったのはカップリングとレーザ発振波長の関係性に関する実験である。Fig. 3.7(a)が共振器とテーパファイバが接触していない状態、Fig. 3.7(b)が接触した状態での発振スペクトルである。その結果、over couplingに近づくほど短波長側で発振するということが分かった。これは本研究だけではなくて先行研究 [24] でも同様の報告がされている。この原理は以下のように説明される。

1. ファイバと共振器が接触する。
2. 共振器のロスが増える。
3. レーザ発振のために多くのゲインが必要になる。
4. ゲインが高い短波長側で発振する。

なお、短波長側の方がゲインが高いというのは2章で解析した結果に基づいている。

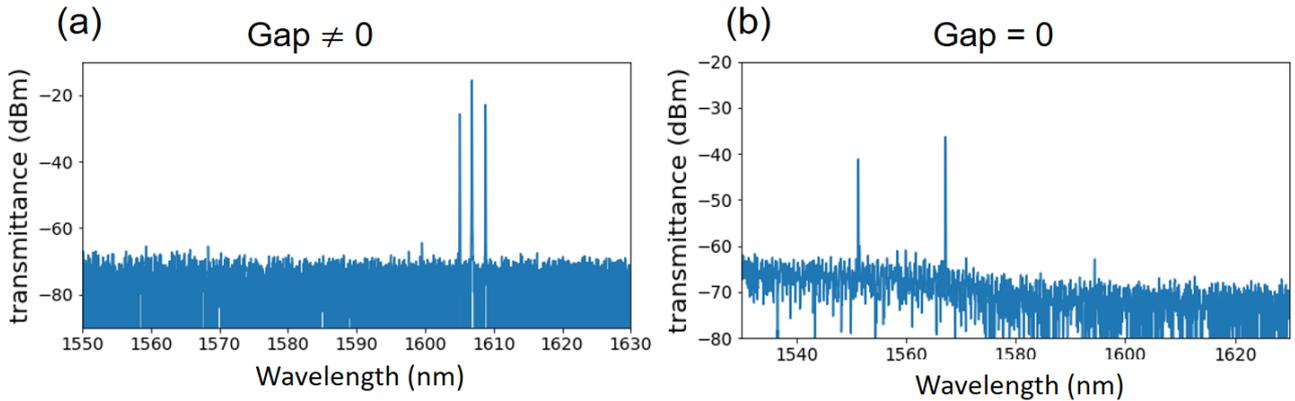


Fig. 3.7: Spectrum of lasing mode of Er doped microsphere when I changed coupling gap. (a) Taper fiber and microresonator was not attached. (b) They were attached.

最後に行ったのはレーザの発振方向に関する実験，すなわちレーザ発振が時計回り方向 (CW) に起こるのか，反時計回り方向 (CCW) に起こるのかに関する実験である．実験セットアップは Fig. 3.8(a) であり，CW 方向と CCW 方向の発振の様子を Fig. 3.8(b,c) に示した．すると，どちらの方向にも同じ強度でレーザ発振をしているということを確認することができた．すなわち逆方向にも同時に発生するため，以降の実験では必ず励起用レーザの前にアイソレータを入れる必要がある．

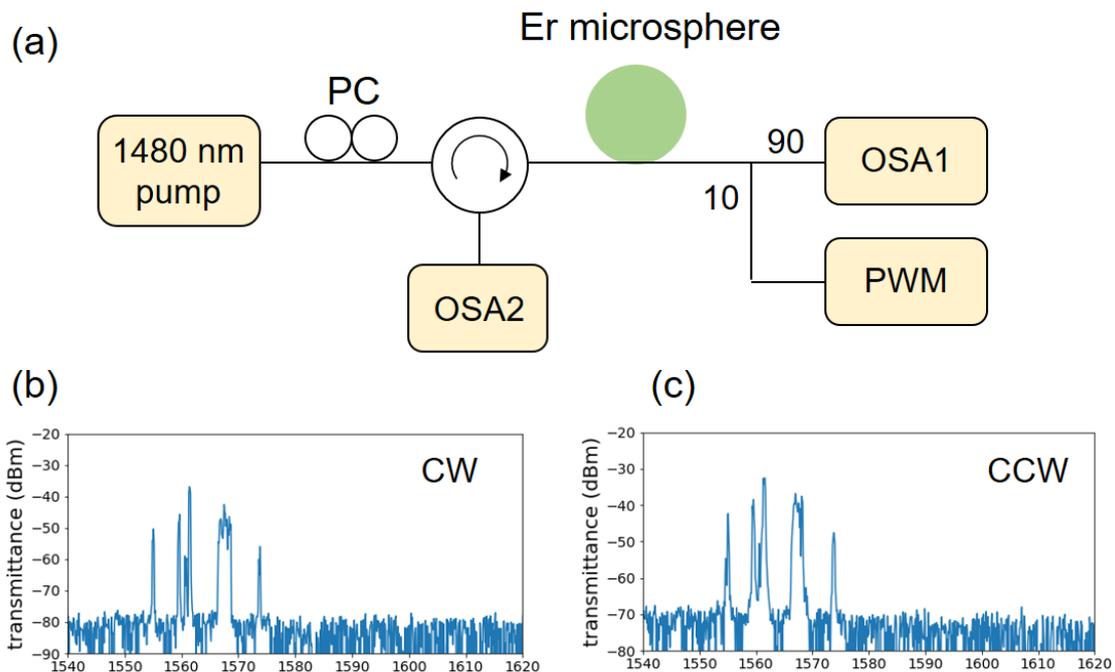


Fig. 3.8: (a) Experimental setup for observing lasing property of CW direction and CCW direction. (b) shows lasing spectrum of CW direction and (c) shows the spectrum of CCW direction.

3.2 EDFを用いたCWレーザ

微小光共振器にCNTを組み合わせてモードロックパルスを得る実験に取り組む前に、先行研究が多くあるファイバリング系でモードロックパルスが作ることにした。この狙いとしてCNTの可飽和吸収特性の確認やエルビウムゲインの確認、そしてパルスを実際に測定することでノウハウをためるなどが挙げられる。

そのために最初に行ったのはCWで発振するファイバリング系の構築である。実験セットアップはFig. 3.9に示した。EDFとして用意したのはthorabから購入したEr80-8-125を3 m、1.1 mの2つである。

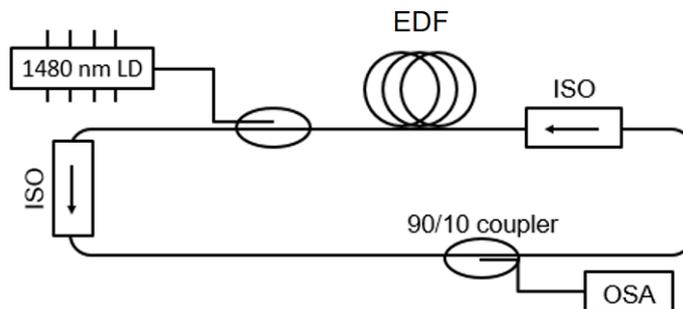


Fig. 3.9: Experimental setup for fiber laser CW lasing.

セットアップを組み、外部から1480 nmで励起したがレーザ発振を得ることができなかった。Fig. 3.10(a)はEDFが3 mの場合であり、励起用レーザへの印加電流を0 mAから約500 mAまで増加させた時の変化を示している。ASEスペクトルが増強されていく様子は確認できるが、レーザ発振しているとは言えない。そこでEDFを1.1 mに変更し、最大の約500 mAを励起用レーザに印加した。その結果がFig. 3.10(b)であるが、やはりレーザ発振はせずASEのみを測定することができた。

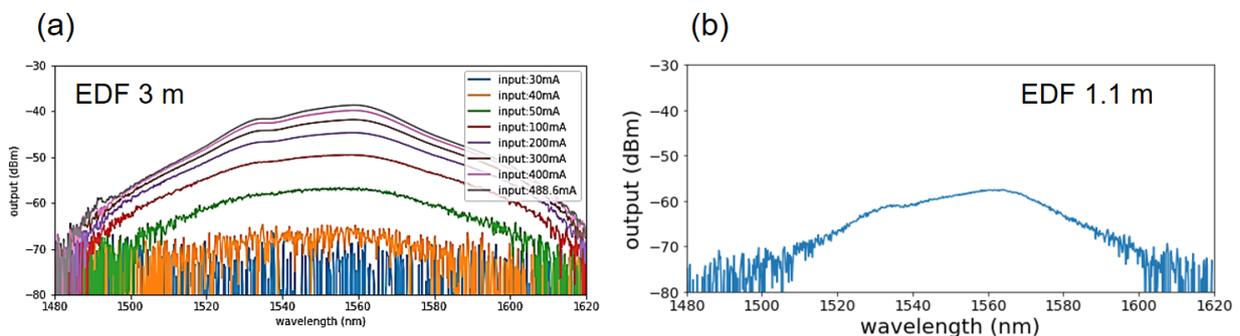


Fig. 3.10: (a) shows output optical spectrum when I used 3 m EDF. It is clear that although input current increases, lasing did not occur. (b) Output spectrum when I changed the length of EDF to 1.1 m

そこで異なる EDF である Er30-4/125 を用いた。それぞれのファイバの特徴は以下の表のようにまとめることができる。

Table 4: Characteristic of EDF.

	Er80-8/125	Er30-4/125
Er 濃度 ions/cm ³	3.7×10^{19}	1.9×10^{19}
Mode Field Diameter (μm)	9.5 ± 0.8	6.5 ± 0.5

新たに用いた Er30-4/125 はエルビウムイオンの密度は低いものの、ファイバのコア系が小さいので効率的にエルビウムイオンを励起することが可能であると考えた。Fig. 3.9(a) のようなセットアップで適切な長さの Er30-4/125 を EDF として組み込んで励起すると Fig. 3.11 のような結果を得ることができた。Fig. 3.11(a) では励起強度を増やしていくと急にスペクトルが変化する様子が見られる。実際、出力された光の最大強度と励起強度において LL カーブを取ると Fig. 3.11(b) のようになっており、レーザ発振していると考えられる。

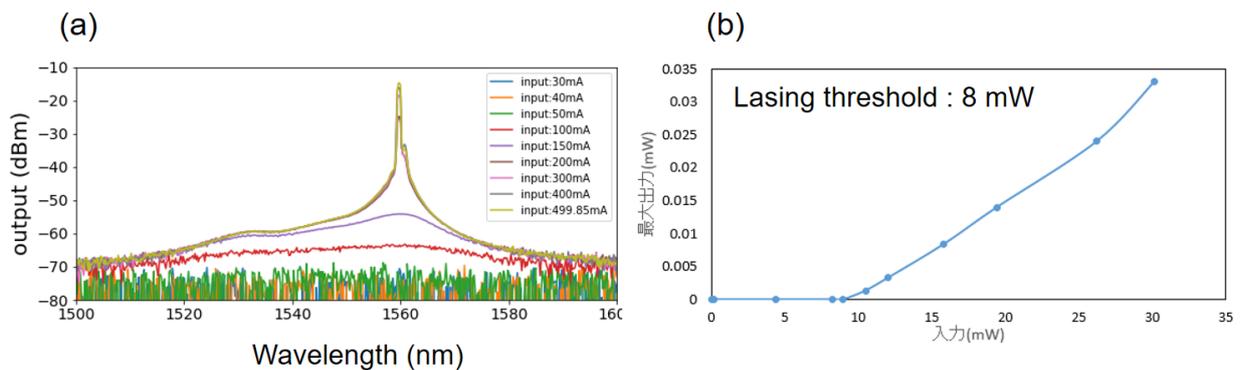


Fig. 3.11: (a) shows the output spectrum. When the input power was over 200 mW, we could observe lasing. (b) LL curve of the fiber CW laser.

ファイバーをつなぐことで CW レーザ発振することを実験的に確認することができたので次に取り組んだのはパルス発振するレーザの構築である。

3.3 EDF と CNT を用いたパルスレーザ

まず最初に行ったのは適切な EDF 長の決定である。Fig. 3.3 のようなセットアップを組み、最も強くレーザ発振光が出力される EDF 長さの条件を実験から求めた。

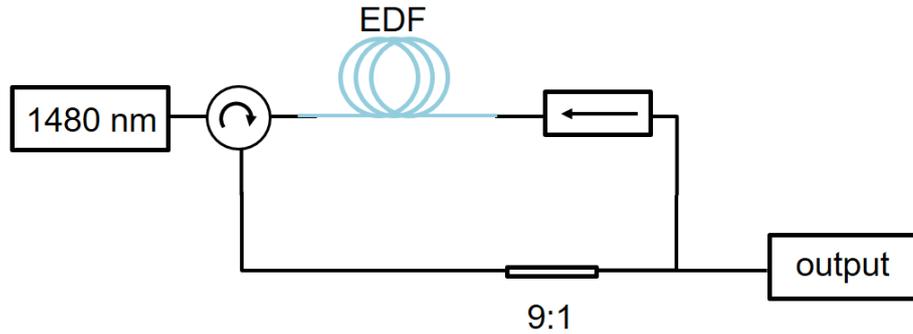


Fig. 3.12: Experimental setup for measuring the gain of EDF.

この時の得られた励起強度と得られるパワーの関係を Fig. 3.13 に示す。その結果、注入電流 500 mA までの範囲においてはファイバ長が 3m の場合が最も出力パワーが大きく、より高いゲインを得られることが分かった。なお、ファイバー長を長くするにつれて発振波長が長波長側にシフトしていく現象を観測することができた。これは反転分布状態の強さが関係しており、よりファイバ長が長いほどファイバー全長における平均反転分布状態が弱くなり、長波長側でゲインを強く持つようになる。この原理は市販されている EDFA にも応用されており、通常の EDFA と比較して L バンド EDFA はゲインファイバが長く設計されている。なお、発振スペクトルのピークが複数立っているのは異なる偏波で発振していたためだと考えている。

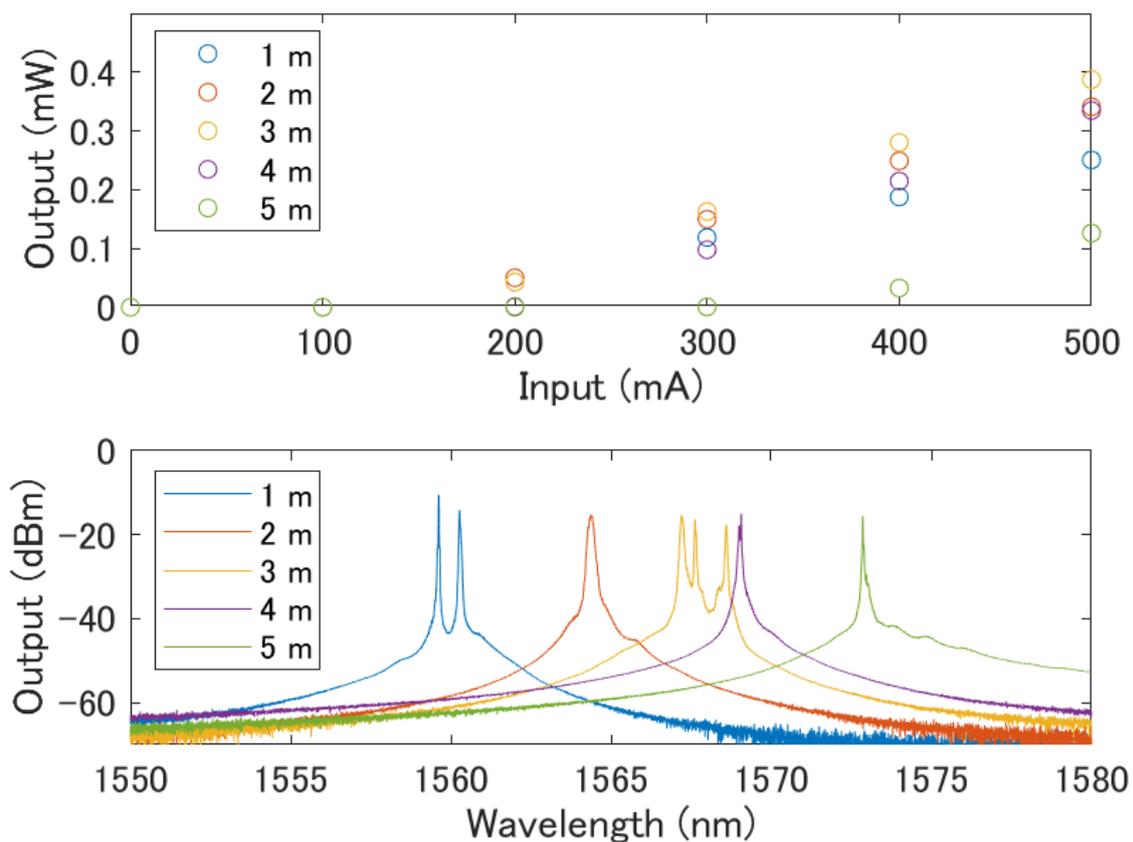


Fig. 3.13: The upper graph shows the output power when I changed the length of EDF. When I pumped EDF with 500 mA, I could obtain max output power when EDF was 3 m. The lower graph shows the output spectrum with various length of EDF.

下図に示すようなセットアップでモードロックパルスレーザを得るために，続いて考えたのは可飽和吸収体であるCNTをどのようにして組み込むかである。

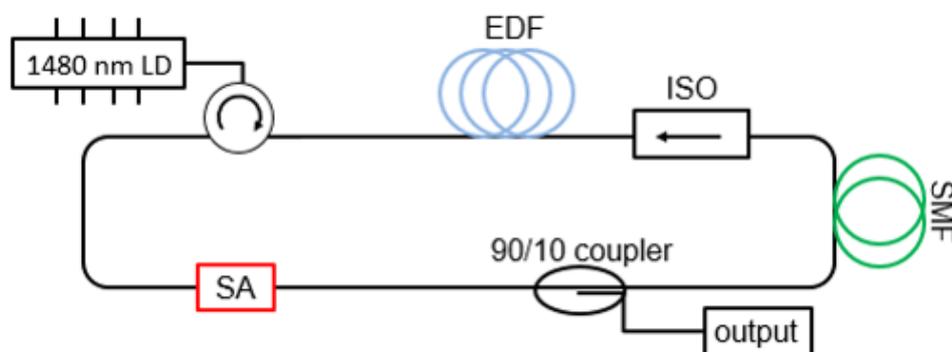


Fig. 3.14: Experimental setup for obtaining modelocked pulse laser.

そこで考えたのが2007年に報告をされた“optical deposition”という手法である [92]。高強

度の光をファイバを通じて CNT 分散溶液に入れることで、CNT がファイバのコアに凝集し、CNT を光ファイバの端面につけるとするのが本手法である。具体的にはその手法は以下のようなプロセスで行うことができる。

1. CNT 0.5 mg を 12cc のエタノールに加える。
2. 15～30 分程度の超音波を当てることで CNT の凝集を解く。
3. Fig. 3.15 のようなセットアップを組む。
4. 10 mW 程度の光を入れて、30 秒経過したときに透過率の変化分を見る。
5. 1 dB 程度のパワーの減衰がみられるまでプロセス 4 を繰り返し実行する。

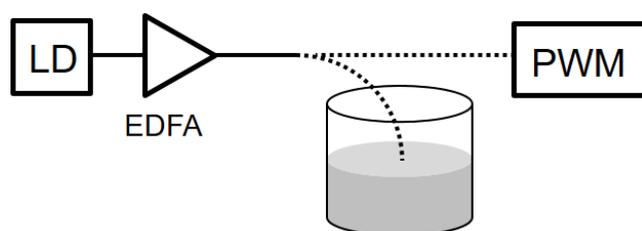


Fig. 3.15: Optical deposition setup on a fiber ferrule.

実際に 2 度この実験をした時に、プロセス 5 で検出するパワーがどのように変化したのかをまとめた表が下のものである。なお、何秒で 1 dB 程度落ちるのかは濃度や強度によって変化するので一概に決定することはできない。

	1 度目	2 度目
付ける前	9.93 dB	6.83 dB
30 秒後	9.63 dB	6.34 dB
60 秒後	9.19 dB	5.56 dB
90 秒後	8.85 dB	×

続いて行ったのは可飽和吸収特性の測定である。セットアップは Fig. 3.16 のように組んだ。我々の実験では光源として 20 MHz の繰り返し周波数を持った、パルス幅 1 ps 程度のものを用いた。

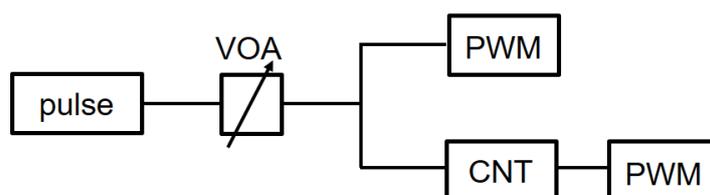


Fig. 3.16: Experimental setup for measuring saturable absorption of CNT.

その実験結果及び、フィッティングした結果は Fig. 3.17 のようになる。

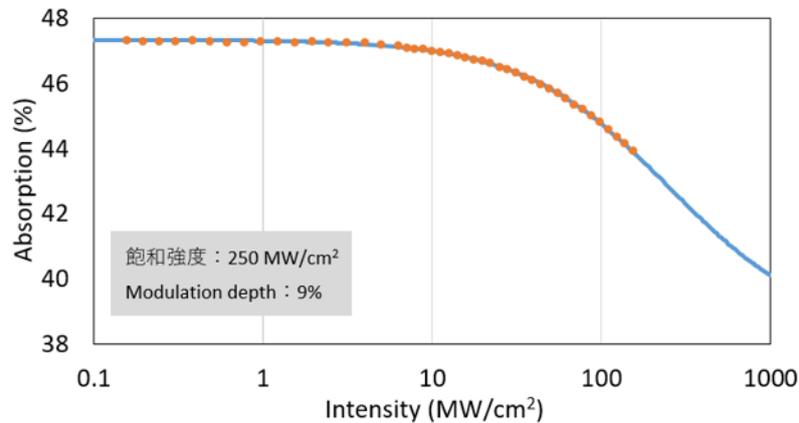


Fig. 3.17: Experimental results of SA measurement. Orange dots represents experimental results and blue is fitting curve.

このように、光の強度が上がると吸収量が減少する、可飽和吸収特性を測定することができた。なお、飽和強度は 250 MW/cm^2 で Modulation depth は 9 %程度であった。

最後に考えるべきは分散である。2章で述べたようにモードロックパルスを得るためには通常、異常分散である必要がある。用いた EDF の分散は $-16 \pm 8 \text{ ps/nm/km}$ の正常分散であるのでファイバリング一周を異常分散にするには分散補償用のファイバを組み込む必要がある。そこで分散値が 18 ps/nm/km である SMF28 を入れることとした。3 m の EDF を用いたと仮定すると、必要な SMF 長さを考えることができる。それをグラフで表すと以下のようなになる。

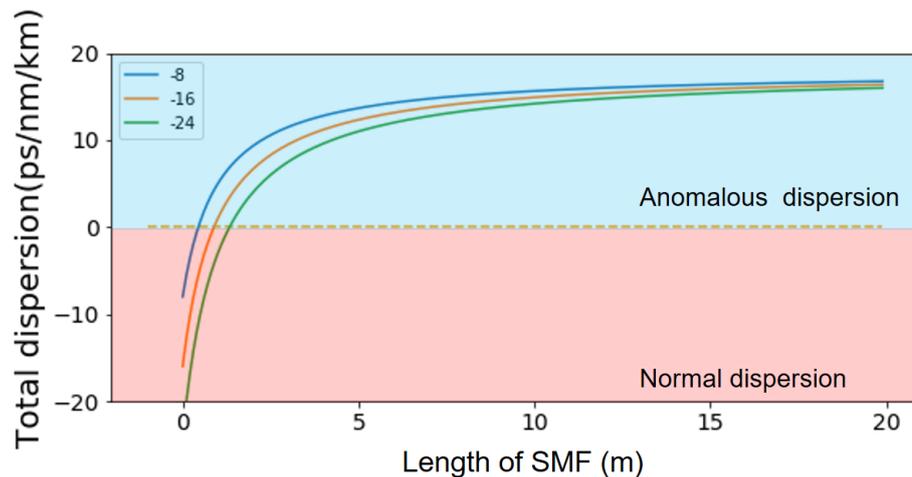


Fig. 3.18: Theoretical relationship between the length of SMF and total dispersion of fiber ring laser when EDF was 3 m.

すなわち、SMF が 3 m 程度あれば十分に異常分散になることが分かる。本実験で用いたものはアイソレータ 1m, サーキュレータ 2m カップラ 2m, その他 2m, optical deposition を行なったファイバ 2.2m であるから SMF9.2m であり、十分に異常分散であると考えることができる。最後に optical deposition で CNT が付着したファイバを作ったあとに、これを Fig. 3.13 のよう

にファイバリング系に組み込みモードロックレーザを作り出すことができるかどうかの実験を行なった。その結果を下図に示す。なお本実験結果において実験の不手際もあるが、出力光を複数のカップラで分けて測定機器にいたので出力強度が落ちてしまっている点には注意を払う必要がある。

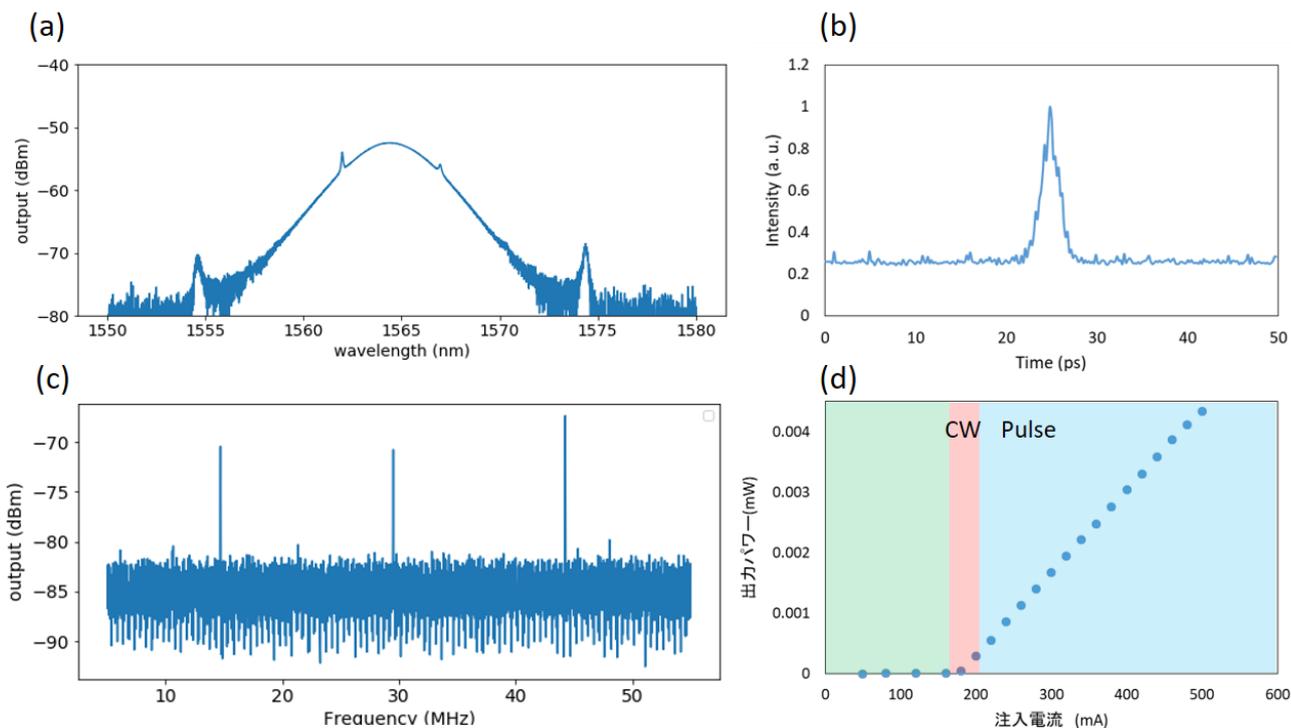


Fig. 3.19: (a) Laser output optical power spectrum. (b) Second harmonic interferometric autocorrelation signal. (c) RF spectrum of the fundamental pulse train. (d) LL curve of this pulse laser. we could obtain pulse laser after CW operation.

さて、Fig. 3.19(a) は光スペクトルアナライザの結果であり、sech 型の関数になっているため、これだけでも十分にパルスになっていることが分かる。なお複数見えるピークは“ケリーサイドバンド”とも呼ばれるものであり、パルスがファイバ中を伝播した際の非線形効果によって生じるものである。Fig. 3.19(b) は 2 次高調波の自己相関波形である。バックグラウンドに光がのっているのは実験ミスであり実際には光は来ていないと考えられる。この結果をフィッティングするとパルス幅が 1 ps 程度であった。Fig. 3.19(c) が電気スペクトルアナライザの結果であり、繰り返し周波数が約 14.7 MHz 程度であり、モード同期が果たされていることが分かる。電気スペクトルアナライザの結果をもとに、CW 発振の状態とパルス発振の状態を場合分けした結果が Fig. 3.19(d) である。CW 発振領域が狭く容易にモードロックが達成されていたことがわかった。

3.4 EDF と偏光子を用いたパルスレーザ

ここまでは可飽和吸体として CNT の吸収特性を用いたが、1 章で述べたように非線形偏波回転を用いることもできる。簡単にではあるが、非線形偏波回転をもとにつくったモードロックパルスについてその特性を以下に示す。なお、CNT でのパルスレーザの場合は“モードロックレーザを作る”ということが目的であったのに対し、非線形偏波回転でのモードロックレーザの目的は“分散測定で用いるために 100 MHz 近い繰り返し周波数を持ったパルスレーザを作る”ということである。なのでファイバ一周の長さが 2 m 程度になるまで短くなるように工夫をした。実験セットアップは Fig. 4.2 のような形である。

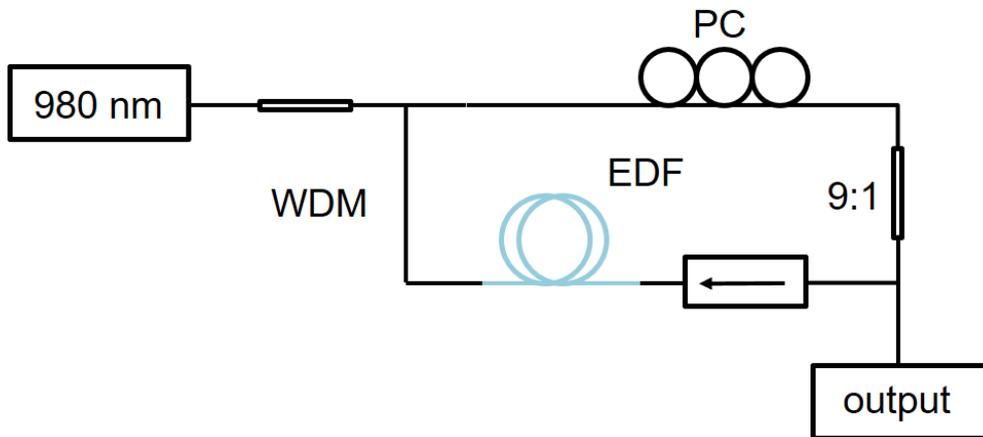


Fig. 3.20: Experimental setup for obtaining NPE pulse laser.

用いた EDF の長さは 45 cm であり、他のコンポーネントを可能な限り短くするように工夫をした。非線形偏波回転でパルスレーザを作る際に大切な点は偏光に応じて損失が変化するものをリングの中に組み込むということである。我々が用いた Fig. 3.20 では半波長板や 1/4 波長板と同時に偏光子を組み込んでいる。他の選択肢として出力を得るカップラを TE/TM で分ける“偏光スプリッタ”を用いるということも案としては考えられる。

980 nm で励起してモードロックパルスを得られるように波長板等を回転させた結果、たしかにモードロックパルスを得ることができた。その実験結果を Fig. 4.3 に示す。実験時に注意をした点としては先に紹介した CNT 可飽和吸収体を用いた場合はかなり容易にモードロックをさせることができたのに対し、非線形偏波回転の場合は簡単にはモードロックパルスを得ることはできず、細かい微調整が必要だったことである。なお本実験は博士学生の藤井さんと学部学生の曾田さんと協力をして行われた。

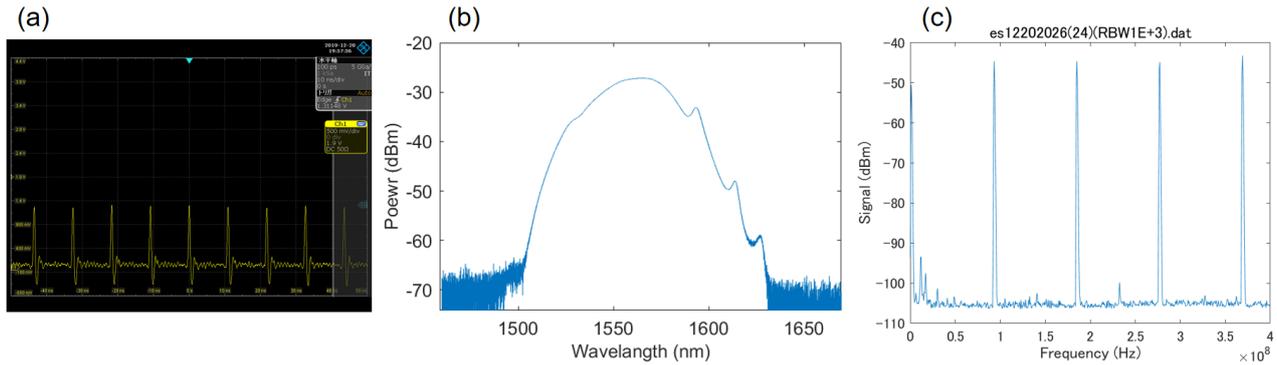


Fig. 3.21: Experimental result of NPE mode lock pulse laser. (a) Output pulse train of the mode-locked pulse laser. (b) Optical spectrum. (c) RF spectrum of the fundamental pulse train.

Fig. 3.21(a) が出力をオシロスコープに繋いだ結果である。この結果からたしかに光パルスが来ていることが分かる。この時の繰り返し周波数は約 92 MHz であり、十分 100 GHz に近い繰り返し周波数を達成することができた。Fig. 3.21(b) に示しているのは光スペクトルアナライザの結果である。この結果から非常にブロードな範囲のスペクトルを有していることがわかった。スペクトルの広さについて CNT を用いたものと比較すると差は明らかである。最後に電気スペクトルアナライザの結果を Fig. 3.21(c) に載せた。すると綺麗に RF 領域でピークが立っていることが分かる。ただ、細かく見てみると小さなピークが同時に存在していることが分かる。これは綺麗にモードロックが掛かっていないことを意味している。この問題を解決するには、偏光子の位置を微調整することやファイバが宙に浮いていることによる細かい振動などを可能な限り抑えることなどが対策として考えられる。

CNT と比較した時にスペクトルが広い理由は可飽和吸収機構の回復時間のスピードの違いが挙げられる。1 章でも述べたとおり、ファイバーレーザのパルス幅は可飽和吸収の回復時間に強く依存する。非線形偏波回転はカー効果に由来しておりスピードは数フェムト秒と CNT の可飽和吸収と比較して 2 桁ほど早い。そのためより時間的に短いパルスとなっており結果としてスペクトル幅が非常にブロードになっていると考えられる。

4 CNT/PDMSの作製

本研究の最大の目的は微小光共振器を用いたモードロックパルスの生成である。そのためにCNTと共振器を組み合わせる必要がある。先行研究を含んでCNTと共振器を組み合わせる手法はいくつか考えられる。それを下の表にまとめる。

Table 5: various methods of integrating CNT and microresonator.

	CNT濃度の変更	Q値の低下	作製の困難さ
spray coating [93]	?	?	○
taper fiber [93]	○	○	△
spin coating [94]	?	△	○
PDMS droplet [98]	○	△	△
optical deposition [95]	△	△	○
CVD [99]	×	△	×

この中で最も重要視した点は比較的Q値の低下を抑えられることと、濃度を変更できるかどうかということである。Q値に関してはレーザー発振のしきい値に関わる非常に大切な値であるため、できるだけ高い値を保つということは不可欠である。また濃度を変更する点に関しても非線形シュレーディンガー方程式の計算結果から適切なCNT量を選択できるということは大切であることが分かっている。それらを総合的に判断した上で本研究ではPDMS-dropletという手法を採用することに決定した。この手法はCNTをポリマーであるPDMS中に分散させてそれを共振器にコーティングするという方法である。そこで本研究で最初に行ったことは適切なCNTの選定である。

4.1 CNTの選定

CNTは最初にその存在が報告されたアーク放電法をはじめとしてレーザー蒸発法など多様な製法がこれまで報告をされている。ここで重要な点は、製法によってCNTの特性が大きく異なるという点である。そこで3種類の製法が異なるCNTを用意してその特性をラマン分光法及び吸光度測定を実施することで評価した。なお田邊研究室で購入をしたCNTはCoMoCATで作られたCNTであり、他の製法のものとも比較するために東京大学のYamashita/Set研究室の協力を仰いだ。そこで頂いたのはHiPCOとアーク放電の二種類であり、計3種類のCNTについてその特性を評価した。

ラマン分光法

まずRBM, Gバンド, Dバンドの三つのラマンスペクトルを測定した。その結果を以下に示す。

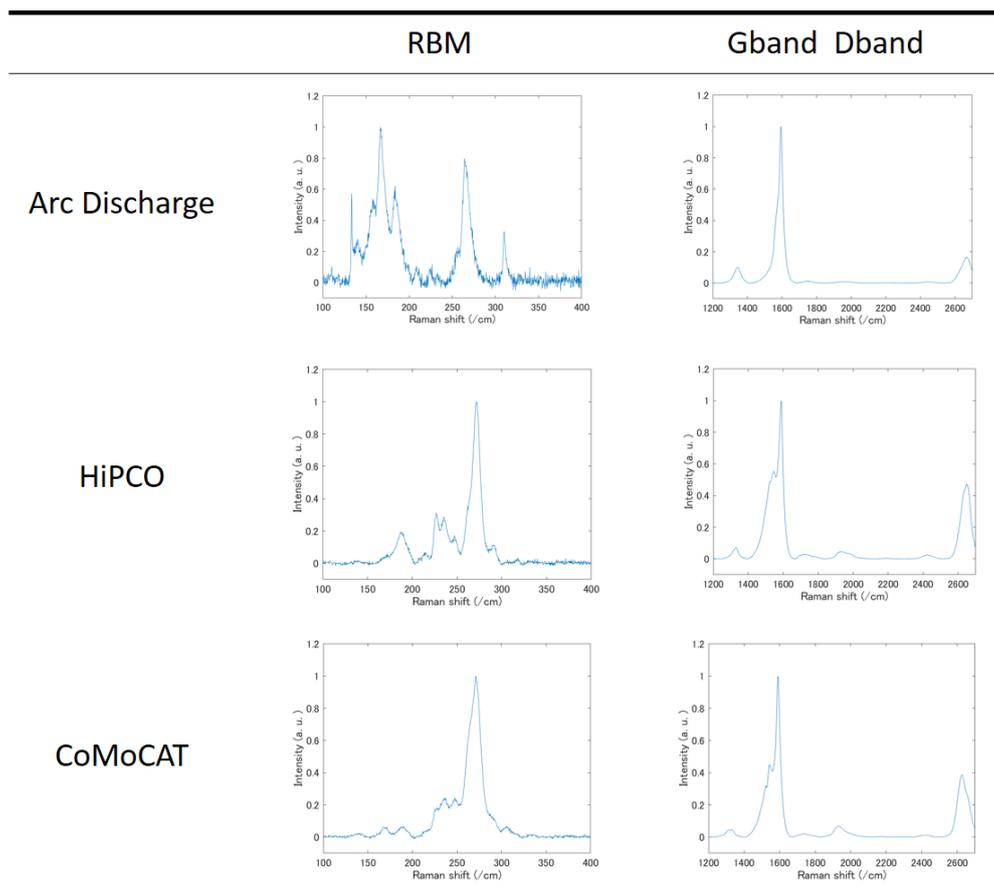


Fig. 4.1: I prepared various CNTs (Arc discharge, HiPCO, CoMoCAT) and measured Raman spectrum. All of these results are normalized.

左列のRBMモードに関しては特に共鳴ラマン効果の影響もあるので一意には半径を特定することはできないが、少なくとも適切な太さのCNTが試料に含まれていることを確認することができた。また欠陥の量に関するパラメータであるGD比については、どれもDバンドのピーク値は高くなく欠陥が十分に少ないと考えることができる。なお、CNTを分散させたイソプロパノール(以下、IPAと表記)をシリコン基板上に塗布し、そこから室温でIPAを乾燥させてからラマン分光法を実施した。

吸光度測定

続いて行ったのは吸光度測定である。この測定の目的はCNTの可飽和吸収と非飽和吸収の割合の測定である。CNTを共振器に付けてから十分な可飽和吸収を得ることを考えると、非飽和吸収が少ないことが望ましい。なぜならば非飽和の吸収成分はそのまま共振器の損失に直結し Q 値の減少を招くからである。吸光度測定において、可飽和吸収の割合は実験により得たスペクトルとそれに対して滑らかにフィッティングした曲線の差分に相当する [97]。それを踏まえて実験結果を下図に示す。

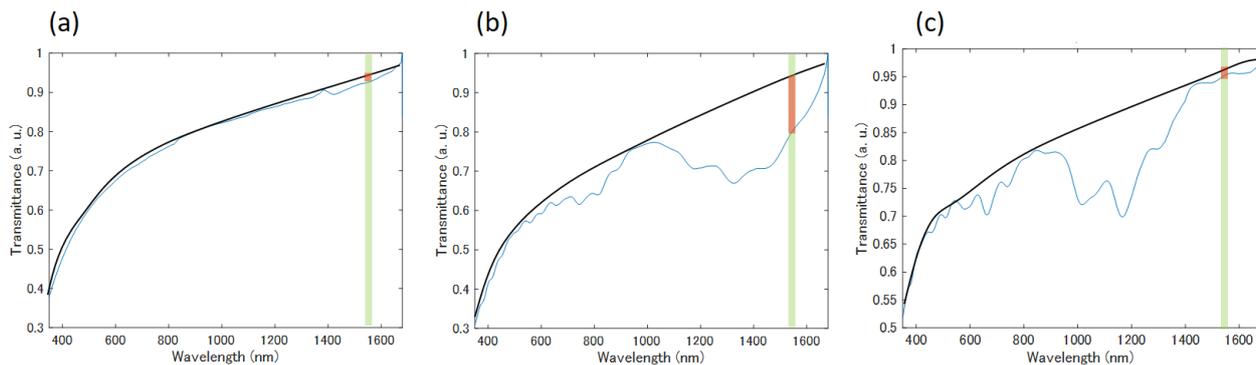


Fig. 4.2: Transmitted spectrum of various CNT. (a) arc discharge (b) HiPCO (c) CoMoCAT. I prepared solution of CNT in NMP and they are individually poured in glass cell.

差分とはすなわち赤色部分に相当しており，Fig. 4.2(b) の HiPCO が最も性能がいいことが分かる．これまでの研究は CoMoCAT-CNT を用いていたが，以下の研究では全て HiPCO を用いて実験を進めていくものとする．なお，黒い曲線はグラフェンの吸光度にも相当していることが一般的に知られている．

吸光度の測定に関しては慶應義塾大学の中央試験所にある吸光度計を用い，CNT を分散させた DMF 溶液を石英セルに入れて吸光度測定を実施した．下図には実験に用いた吸光度計を載せておく．



Fig. 4.3: UV-vis absorption spectroscopy I used. This equipment is located in 中央試験所

4.2 CNT/PDMS の作製

続いて適切な CNT/PDMS の作製手法についてである．最も一般的な手法は以下のような流れである．

1. IPA(イソプロパノール)にCNTを入れて1時間超音波を当てることでCNTの凝集を解く．
2. そこにPDMSを入れる．
3. 70度で48時間程度熱することでIPAを完全に揮発させる．

しかしながら実際に本製法を採用して CNT を分散させてもそこまで高い分散性を持ったものを作製することはできなかった。仮に CNT の分散性が悪い場合、CNT の塊が共振器にのることになり散乱損失により Q 値が大幅に減少してしまうことが考えられる。そのため、いかに高い分散性を持って CNT を PDMS 中に分散させるかというのは非常に大切な指標である。

そこで本研究では下図のような手法を採用した [96]。すなわち粘度の高い市販されている PDMS(sylgard-184) に入れる前に、シリコンオイル(比較的粘度が低いポリマー)を混ぜて再度 15 分程度超音波洗浄や攪拌をしてから PDMS を入れるという手法である。これにより比較的分散性が高い CNT/PDMS を作ることができた。

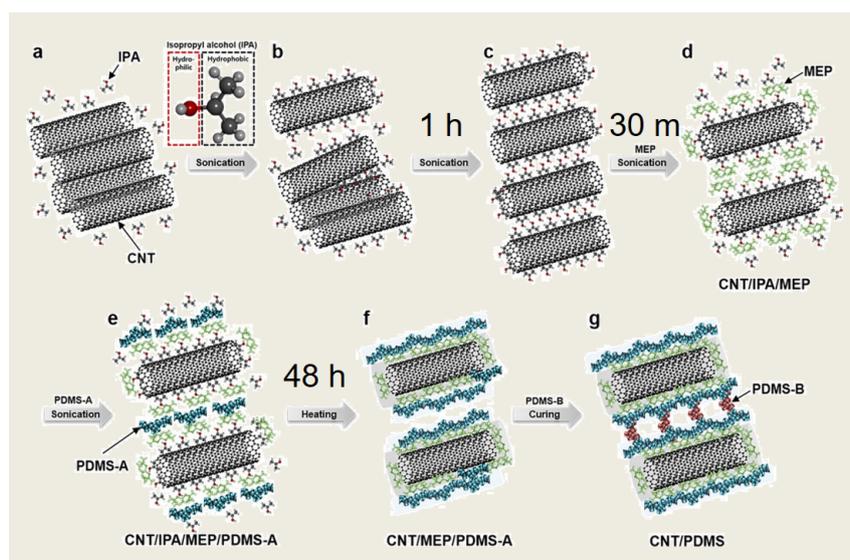


Fig. 4.4: Schematics of CNT/PDMS hybrid nanocomposite fabrication process. J. H. Kim *et al.*, Scientific Reports 8, 1375 (2018).

実際に、本手法で 0.03 mg/ml の濃度の CNT/PDMS を作製した時の手順を以下に示す。

1. CNT を 6 mg に IPA(イソプロパノール)10 g を入れて適度に攪拌する。
2. そこから 0.5 g(CNT にして 0.3 mg) をとり、そこに IPA10 g を入れて希釈する。
3. 30 分間超音波を当てる。
4. そこから 3.3 g をとり、10 分ほど超音波を当てる。
5. MEP (methyl group-terminated PDMS) を 0.4 g 入れてスターラーで 5 分ほど攪拌してから 30 分ほど超音波を当てる。
6. PDMS を 1.6 g 入れてスターラーで適切に攪拌する。
7. IPA が十分に揮発するまで (48 時間程度) 70 度で熱しながらスターラーを回す。
8. ごく少量の CNT/PDMS をとり、質量比 10:1 の割合で効果剤を入れる。
9. 20 分ほど真空脱法装置に入れてマイクロバブルをぬく。

10. CNT/PDMS を用いてコーティングや注ぎ込むなど所望の作業をする。

作製した 0.03 mg/ml の CNT/PDMS の写真を Fig. 4.5 に示す。肉眼ではほとんど CNT の存在を確認することはできず、よく分散していると考えることが出来る。なお、CNT 分散性については定量的な評価の手法はあまり確立されておらず、肉眼での評価を行うことが一般的である。

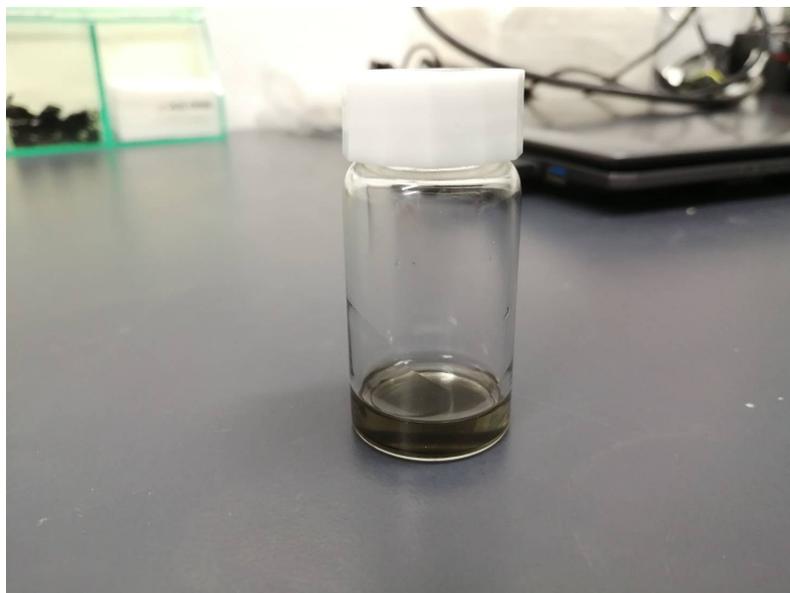


Fig. 4.5: Image of CNT/PDMS.

4.3 CNT/PDMS の評価

続いて本手法で採用した CNT/PDMS が実際に可飽和吸収体として動作し、モードロックパルスを生成することができるのかどうかを前章で示したようなファイバリング系を用いて実験を行なった。注意すべき点は今回は CNT はコアに直接付いているのではなく、Fig. 4.6(a) に示すようにテーパファイバを CNT/PDMS が囲み、エバネッセントを介して光と相互作用をしているという点である。まず下図に、実際に実験で用いた構造とイメージ図を示す。

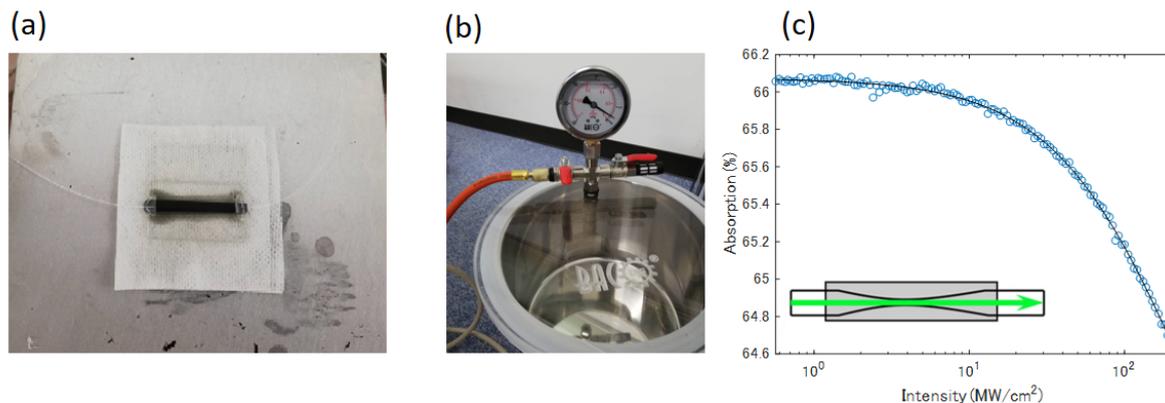


Fig. 4.6: (a) Taper fiber embaded in CNT/PDMS composite. (b) Vaccume chamber I used for this experiment. (c) SA measuremnt result of this taper/CNT/PDMS structure. It is clear that saturable absorbtion exists.

Fig. 4.4 のような手法で CNT/PDMS を作り、10:1 の割合で硬化剤を入れた後に Fig. 4.6(a) で示すように太さ 3 μm 程度まで細くしたファイバの周りを CNT/PDMS で囲む。なおこの黒い部分はスライドガラスの上に適切な長さに割ったスライドガラスを両端に二つ置いて溝を作って作製した。その後、テーパファイバを作ってから UV 硬化剤でファイバを固定しつつ溝の出口を埋めて CNT/PDMS を上から注ぎ込むという流れで行った。Fig. 4.6(b) の真空キッドに CNT/PDMS/taper fiber を入れてマイクロバブルを抜き、70 $^{\circ}\text{C}$ で数時間温めることで CNT/PDMS を固めた。Fig. 4.6(c) に測定した可飽和吸収特性を示す。Modulation Depth 3.2% であり、飽和強度が 250 MW/cm^2 であり妥当な CNT のパラメータを確認することができた。これを前章で説明したようなファイバーリング系に組み込み、モードロックするかどうかを確認した結果を Fig. 4.7 に示す。

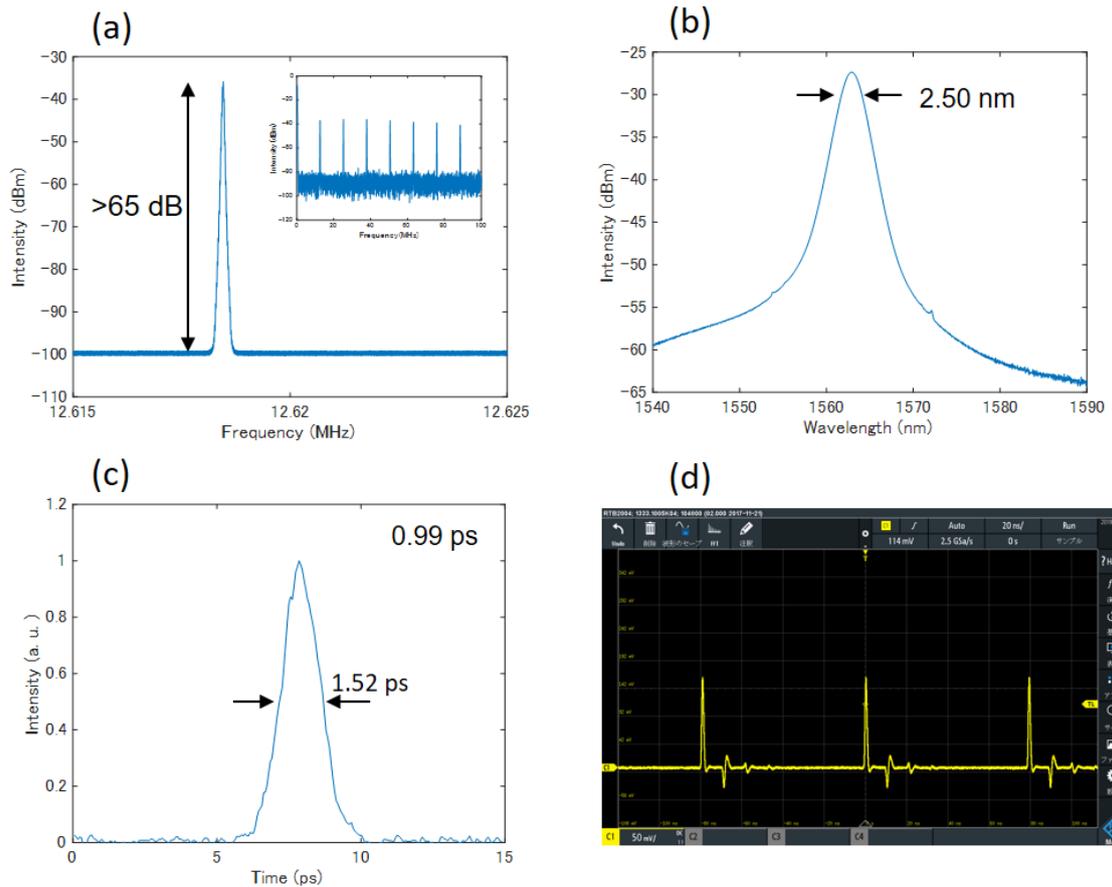


Fig. 4.7: (a) RF spectrum of the fundamental laser pulse. (b) Laser output optical power spectrum. (c) Second harmonic interferometric autocorrelation signal. (d) Output pulse train of the mode-locked fiber laser.

本実験は3章の結果とは違いカップラを抜き毎回出力する先を変更したので比較的高い強度での実験結果を得ることができた。Fig. 4.7(a)の電気スペアナの結果では65 dB以上の高いSN比を得ることができた。またFig. 4.7(b)に示した光スペアナの半値幅が2.50 nmであり、よいsech型になっていることが分かる。Fig. 4.7(c)に示すような波形をSHGオートコリレータで取得することができ、sech型を仮定するとパルス幅が0.99 psであることが分かった。またオシロスコープで波形をとると、BNCケーブルの反射によるリングングこそ見えるがしっかりと光パルスが来ていることを直感的に理解することができる。

CNT/PDMSのRSA

本研究とは直接は関係ないが、実験的に観測されたCNT/PDMSのRSA現象について簡単に紹介しておく。CNT/PDMSでテーパファイバを囲んだ時にSAを観測できたのに対し、CNT/PDMSシートをファイバ端面におくとRSA(Reverse Saturable Absorption)が観測できた。SA測定と同様に光源としてフェムト秒レーザーを用いて透過率の変化を測定した結果をFig. 4.8に示す。

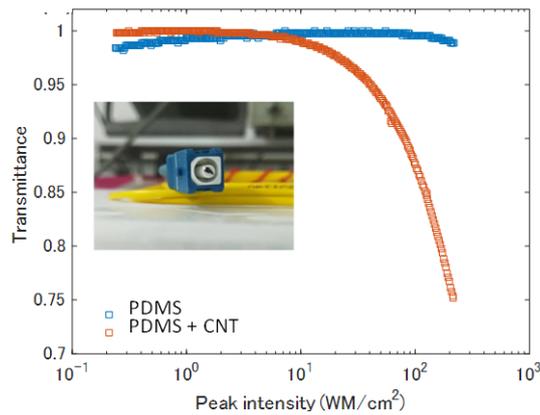


Fig. 4.8: Transmittance of CNT/PDMS at different input powers when CNT sheet was put on fiber ferrule.

すると CNT を混ぜていない純粋な PDMS の場合は透過率の変化はほとんどないにもかかわらず、CNT/PDMS の場合には透過率が減少する RSA が観測された。この原因をもう少し詳しく解明するために RSA の応答速度を調べることが大切だと考え、CW 光を光源としたときの RSA 現象の測定を行った。そのセットアップと実験結果を Fig. 4.9 に示す。

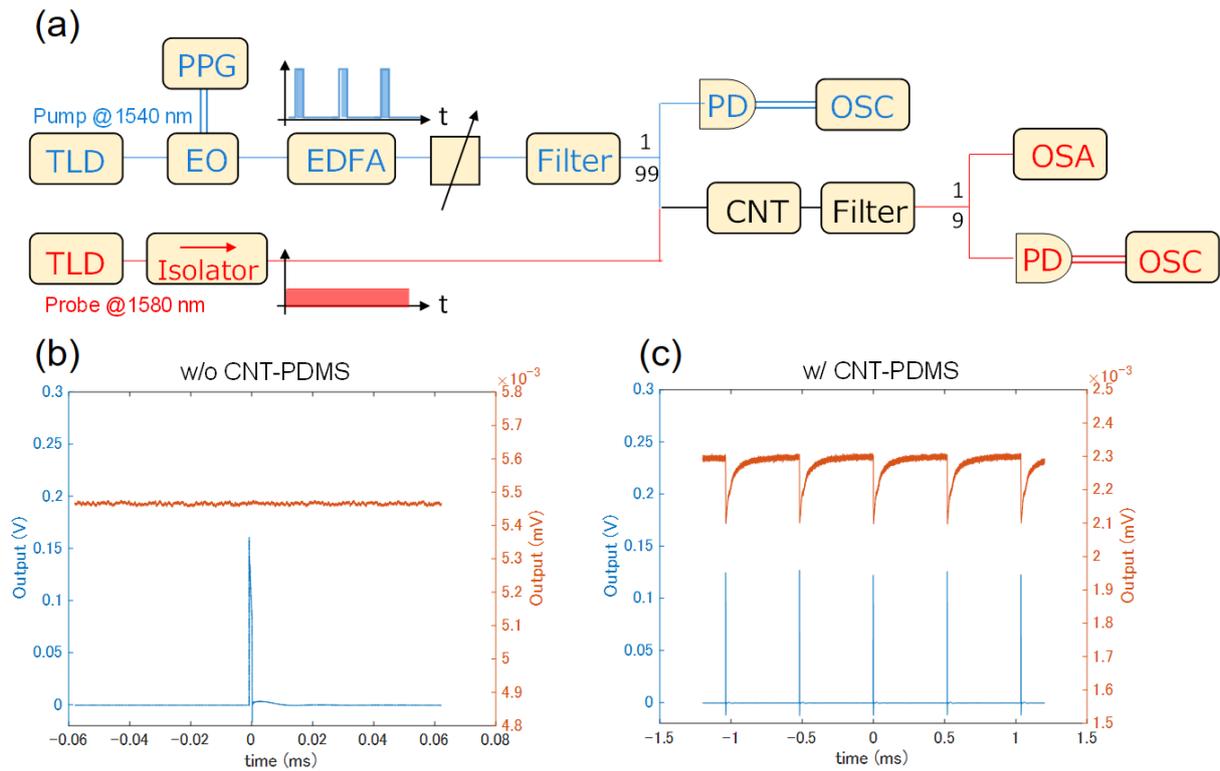


Fig. 4.9: (a) Experimental setup for RSA lifetime measurement. (b,c) Results of the RSA lifetime measurement of PDMS without and with CNTs. Lifetime was about 76 μ s.

ポンプ光を PPG を使ってパルス状にし、EDFA で増幅させてから CNT に照射している。その時に比較的弱いパワーのプローブ光を CW 的に照射している。Fig. 4.9(b) に示すように、

CNT/PDMS をファイバー端面に置かなかった場合、ポンプ光の有無に寄らずプローブ光が常に一定であることが分かる。それに対し、CNT/PDMS を置いた場合の結果を Fig. 4.9(c) に示した。ポンプ光が来るタイミングでプローブ光の透過率が 10% 程度減少していくことが分かる。この現象を指数関数的にフィッティングするとその応答速度は 76 μs であるとわかった。時間スケール的には熱の影響であると考えられるが、断定的なことは述べることはできない。

なお、RSA を起こすようにファイバー端面に置いた状態でファイバーリング系に組み込むとエバネッセントで相互作用させた場合と同様にきれいにモードロックしたパルス光源を作り出すことができた。これは RSA と SA が CNT/PDMS に同時に存在していることが原因であると考えられる。

5 CNT トロイドの可飽和吸収特性の測定

前章で高い分散性を持った CNT/PDMS を作製する手法を説明した。またそれが可飽和吸収特性を持ち、パルスを生成できることが分かった。そこで本章では実際にその CNT/PDMS をトロイドにコーティングする手法を説明すると共に、 Q 値や分散がどのように変化するのかを実験的に測定した結果を説明する。その後、先行研究を参考にした可飽和吸収特性の測定実験の結果を示す。最後に Er ドープトロイドに CNT をコーティングして発振スペクトルがどのように変化するのかを測定する。

5.1 PDMS のコーティングの手法

本節ではまず初めに PDMS をトロイド共振器の表面にコーティングする手法について紹介する。プロセスは以下のような手順で行われる [98]。

1. CNT/PDMS に 10:1 に割合で硬化剤を入れる。
2. 脱泡装置を使って、ポリマー中のマイクロバブルを完全に抜く。
3. その後すぐに細いファイバースティップの先端に CNT/PDMS を付ける。
4. 太さ $1\ \mu\text{m}$ 程度のファイバにスティップを利用して CNT/PDMS を移動させる。
5. 適切な大きさの CNT/PDMS とトロイドを接触させる。
6. 48 時間程度、クリーンルームで室温で硬化させる。
7. 1 時間程度 $70\ ^\circ\text{C}$ で熱することで CNT/PDMS を完全に硬化させる。

この時に実際にコーティングしている時の様子を Fig. 5.1 に示した。CNT/PDMS は適度な粘度があり表面張力が小さいので $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ の順番にポリマーが移動しコーティングが完了する。注意点として、上に示したプロセスを可能な限りクリーンルームで実施することと、実験をスピーディーに行うということが挙げられる。前者に関してはナノパーティクルが表面に付着し、モードスプリットングを誘起する可能性が上がる事がその理由である。実際、セミクリーンルームで室温硬化をさせた場合にはモードスプリットングを起こしているものが多かったのに対し、クリーンルームで硬化させるとほとんどその現象は起こらなかった。後者に関しては CNT/PDMS の硬化時間の影響である。時間経過するにつれて徐々に硬化が進み実験条件が変化してしまう。なので事前にマイクロスティップを作るなどの工夫は必要である。



Fig. 5.1: These three pictures represent the method of coating CNT/PDMS to the edge of microtoroid.

このような手法でCNTをコーティングし、実際にCNTがトロイド表面に存在しているのかどうかをラマン分光法を用いて確認した。その時の実験結果を5.1に示す。緑色に示した部分がCNTのラマンピークが強い部分であり、たしかにトロイド表面にCNTが存在している事が分かった。

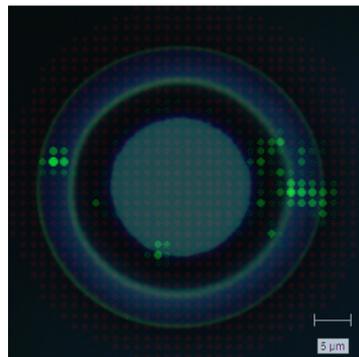


Fig. 5.2: Raman spectrum mapping image. This image was obtained by using the intensity of the G band of CNT.

マッピングによるCNTの有無の確認は0.03 mg/mlと、0.24 mg/mlのCNT/PDMSで実施し、ともにCNTが存在することを確認している。またトロイドのサイズに関しても直径50 μm～180 μmで測定し、サイズによらずCNTが存在することを確認した。

5.2 Q値の変化

Q値はレーザを作る際に、その閾値に関係する非常に重要なパラメータである。Q値としきい値は反比例の関係にあるため、たとえばコーティングすることでQ値が劇的に減少するとレーザ発振に不利になってしまうことが考えられる。またCNTの濃度を上げることによってQ値がより大きく低下してしまうことも考えられる。そこで、本節ではCNT濃度とQ値の関

係を膜厚と吸収係数から評価していくものとする。

吸収係数の理論値の測定

コーティングした後の Q 値の理論値を計算から導出するために PDMS のみ、そして濃度を変えた CNT/PDMS の吸収係数の理論値を導出するための実験を行った。その手法は Fig. 5.3(a) に示すように PDMS のみで微小球共振器を作製して Q 値を測定し、式 5.1 から吸収係数を測定するというものである。

$$Q = \frac{2\pi n}{\alpha\lambda} \quad (5.1)$$

その結果、PDMS のみの時と CNT の量が 0.03 mg/ml と少ない CNT/PDMS から作製された微小球共振器は Q 値が 1×10^5 を上回り、吸収係数が小さいのに対し、0.24 mg/ml では一桁ほど吸収係数が上昇していることが分かった。これは CNT の散乱や吸収の影響によって Q 値が下がるという直感と一致する結果である。

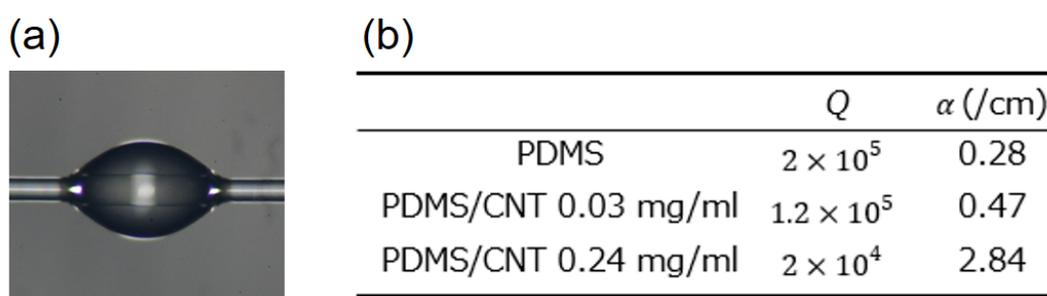


Fig. 5.3: (a) The image of PDMS microsphere. (b) Q factor and absorption coefficient of PDMS and CNT/PDMS with various CNT concentration.

コーティングした時の PDMS 中の染み出し

COMSOL を用いてコーティングする膜厚を変えた時の光の染み出し量の計算を行った。膜厚は 40 nm から 240 nm までを 40 nm 間隔で変化させ、膜の屈折率は通信波長帯域の PDMS の屈折率である 1.405 を採用した。また元のトロイド共振器のサイズは直径 70 μm として計算を行った。その結果を Fig. 5.4 に示す。Fig. 5.4(a) は上図が膜厚 40 nm の場合の計算結果、下図が膜厚 240 nm の時の計算結果である。二つを見比べると確かに膜厚が増えるにしたがって膜の内部に存在している光の割合が増えていることが分かる。これを、より定量的にあらわした結果が Fig. 5.4(b) の結果である。この計算結果から、ポリマー中の光の割合は数 % であり膜厚が増加するにしたがってその割合が増すことが分かった。

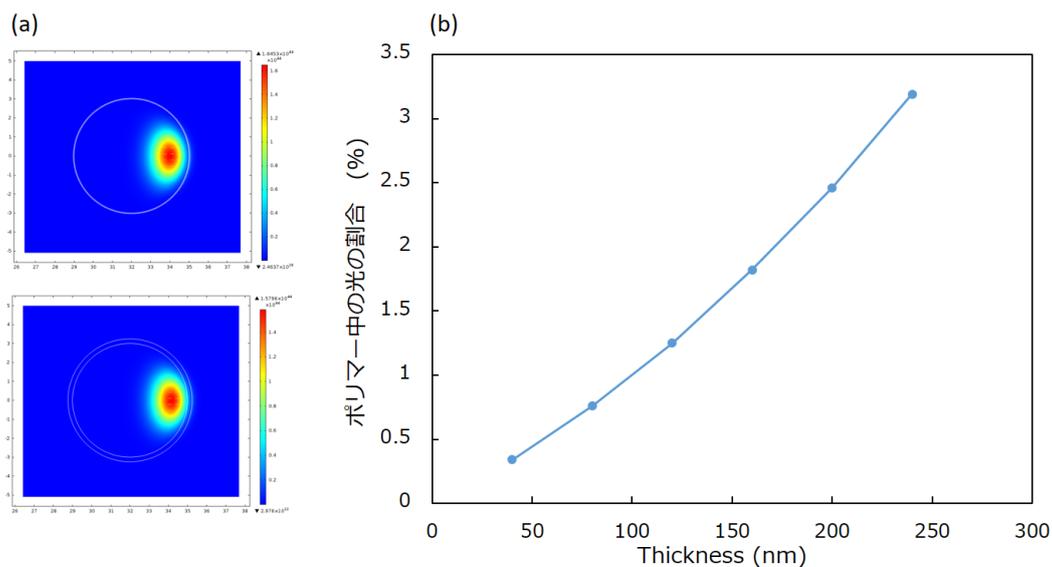


Fig. 5.4: (a) COMSOL calculation of PDMS coated microtoroid. (b) Fraction of light in PDMS of fundamental mode as a function of the thickness of the PDMS with various CNT concentration.

コーティングした後の Q 値の変化

ここまでで CNT 量を変更させた時の理論的吸収係数の変化や膜厚を変更したときのポリマー中の光の割合の変化量を実験的にまた理論的に考察をしてきた。ここではそれらのデータをもとにコーティングした時の Q 値を計算から求めた。ポリマー中の光の割合を Γ 、実験的に求めた吸収係数を α_e とすると、理論的 Q 値は以下のような式 5.2 であらわすことができる。

$$Q = \frac{2\pi n}{\Gamma \alpha_e \lambda} \quad (5.2)$$

この計算式をもとに膜厚を変数とした Q 値変化は以 Fig. 5.5 のようになる。

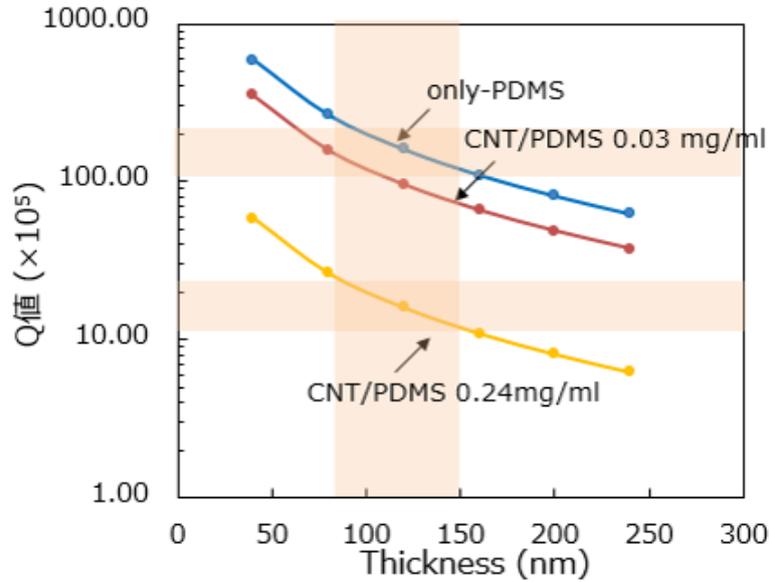


Fig. 5.5: Q factor of fundamental mode as a function of the thickness of the PDMS with various CNT concentration.

PDMSのみを実際にPDMSにコーティングすると、 Q 値は $1 \times 10^7 \sim 2 \times 10^7$ 程度であり、0.24 mg/mlのCNT/PDMSをコーティングすると Q 値は $1 \times 10^6 \sim 2 \times 10^6$ 程度であったことから、膜厚にすると100 nm程度をコーティングできていることが分かった。田邊研究室で作ることができるエルビウムドープトroid共振器は Q 値が 1×10^6 程度であることから0.24 mg/ml程度であればコーティングによって大きな Q 値の低下は招かず、十分にレーザ発振の性能を保てると解釈することができる。

5.3 分散の変化

続いて考えるべきは分散の影響についてである。横軸に分散、縦軸にエルビウムのスモールシグナルゲインをとった時の非線形シュレーディンガー方程式の計算結果を Fig. 5.6 に示す。

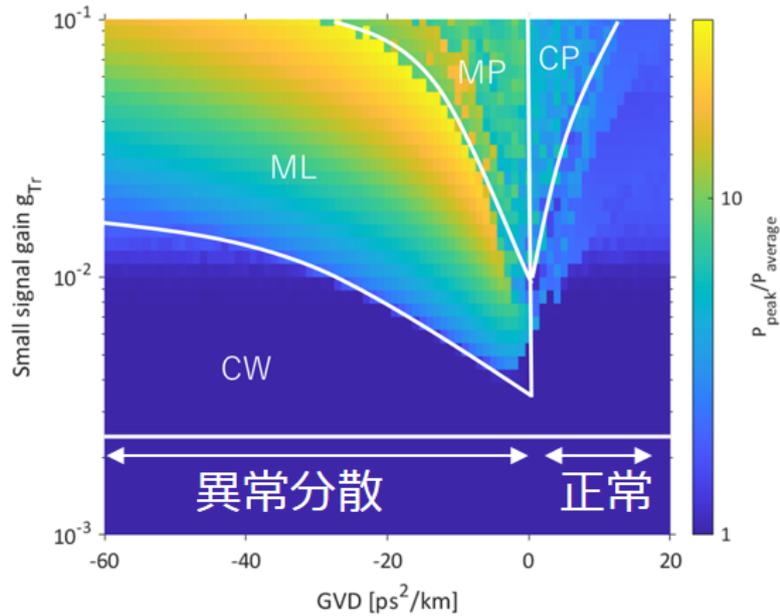


Fig. 5.6: Small signal gain vs dispersion GVD calculated by Nagashima using Nonlinear Schrödinger Equation. We can understand that in order to obtain modelocked pulse, "anomalous dispersion" is essential.

この計算結果から、モードロック状態に到達するためには異常分散である必要があることが分かる。そのため、例えばコーティングした時に共振器の分散が大きく正常分散に寄ってしまうということが起こるとモードロックパルスを得ることが簡単ではなくなる。そこでコーティングによる分散変化は理解しておく必要がある。その際、本来であればPDMSのセルマイヤー方程式をCOMSOLに入れて分散の変化を計算する手法をとるのが賢明ではある。しかし通信波長帯域でのPDMSのセルマイヤー方程式を見つけることができなかった。そのためここではCNT/PDMS 0.24 mg/mlをコーティングした時に元のトロイドと比べて分散がどのように変化するのかを確認した。

その時の実験結果及び計算結果を Fig. 5.7 に示す。

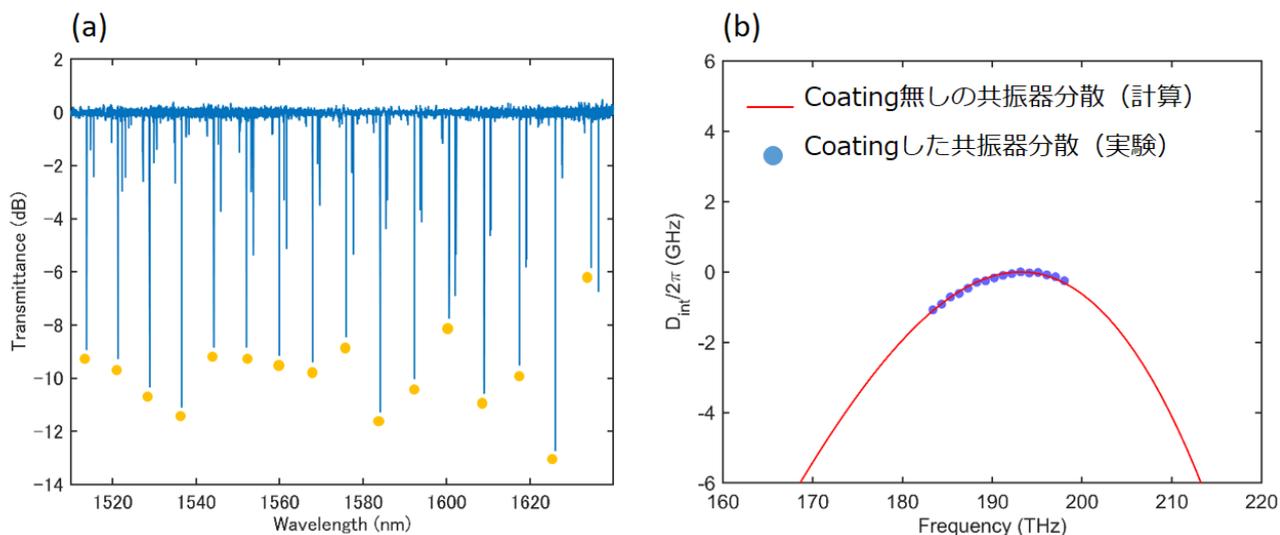


Fig. 5.7: Transmitted spectrum of CNT/PDMS coated microtoroid. (b) Blue dots represents dispersion of oragenmode in (a). Red curve is the total dispersion of 1-TE mode. The size of microtoroid was about 70 μm .

Fig. 5.7(a) が 1500 nm～1640 nm までで透過率を測定した結果であり，基本モードだと思われるオレンジのマーカーを付けたモードに関して分散の計算を行った．その計算結果を Fig. 5.7(b) に示している．青いドットが実験結果であり，赤い曲線は 3 次の分散まで考慮をして書いた 1 次の TE モードの分散曲線である．その結果，コーティングした時の実験結果とコーティングしていない時の計算結果がよく一致しており，コーティングによって分散が大きく変化していないということが分かった．このことからエルビウムドープ微小光共振器においてそもそも異常分散で作る必要がある，もしくは異常分散のモードでレーザー発振をする必要があるということを確認することができた．

5.4 可飽和吸収特性の測定

0.24 mg/ml の CNT/PDMS をコーティングしたトロイド共振器に対して可飽和吸収特性があるかどうかを確認する実験を行った．実験セットアップは Fig. 5.8 に示す．基本的な実験のアイデアは強いポンプ光を共振器に入れて，CNT の吸収を飽和させている状態で同時に弱いプローブ光を入れることで Q 値の変化から吸収係数の変化を読み取るという手法である．

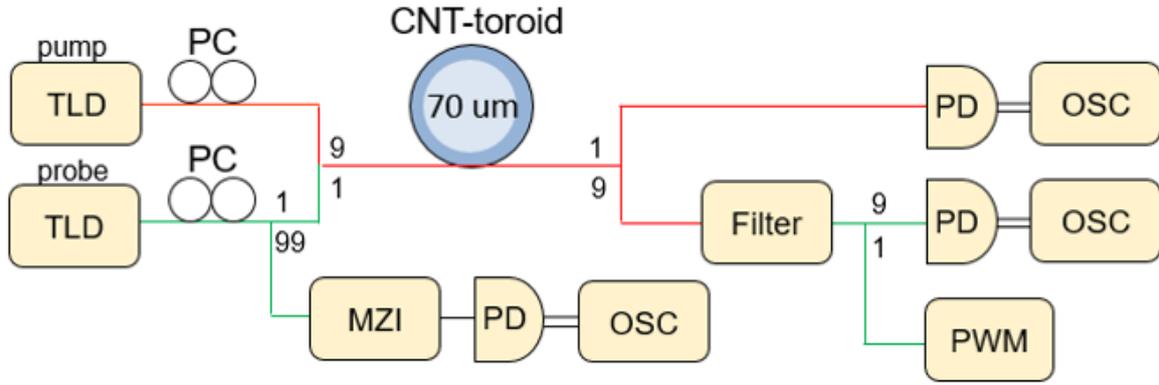


Fig. 5.8: Experimental setup for measuring saturable absorption of CNT/PDMS coated microtoroid.

この実験手法及び実験条件を下図にのせる．ポンプ波長は 1539.516 nm，入力強度は 5 dBm，スキャンスピードは 0.03 Hz である．それに対してプローブ光は波長 1547.103 nm，入力強度は 0 dBm，スキャンスピードが 2 Hz である．ここでスキャンスピードの注目をするとポンプ光のスキャンがプローブ光と比較して 2 桁低いことが分かる．すなわちポンプを遅くスキャンすることで内部パワーを徐々に上げていき，そこでプローブ光を相対的に高速にスキャンすることで Q 値の変化を観測するという手法である．

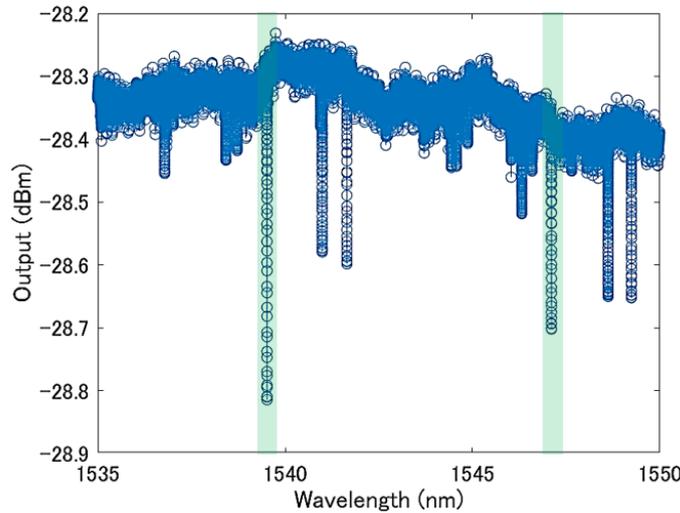


Fig. 5.9: Transmittance spectrum of CNT/PDMS coated microtoroid. Pump wavelength and probe wavelength were green ones.

先行研究 [99] と比較したときの本手法のメリットは以下のようにまとめられる．

1. 測定は 1 分弱で終わるので近似的にカップリングの変化の影響を無視することができる．
2. 励起が同一方向で波長が異なるのでフィルタでの任意波長の選択が容易である．

実験結果を Fig. 5.10 に示す．Fig. 5.10(a) は全て横軸が時間である．一番上はポンプ光の透過率を PD で取得したものである．入力強度が高いため熱シフトを起こし三角形の波形を見るこ

とができています。上から二番目はプローブ光の透過率である。楕円の波形があるがこれは一本一本が Fig. 5.10(b) の上に示すようなローレンツ型の dip になっている。この dip の幅を正弦波でフィッティングした MZI の周期をもとに求め、そこから Q 値を求めることができる。すべての dip に対してローレンツ関数でフィッティングして Q 値を測定・プロットすると Fig. 5.10(a) の一番下のようなになる。

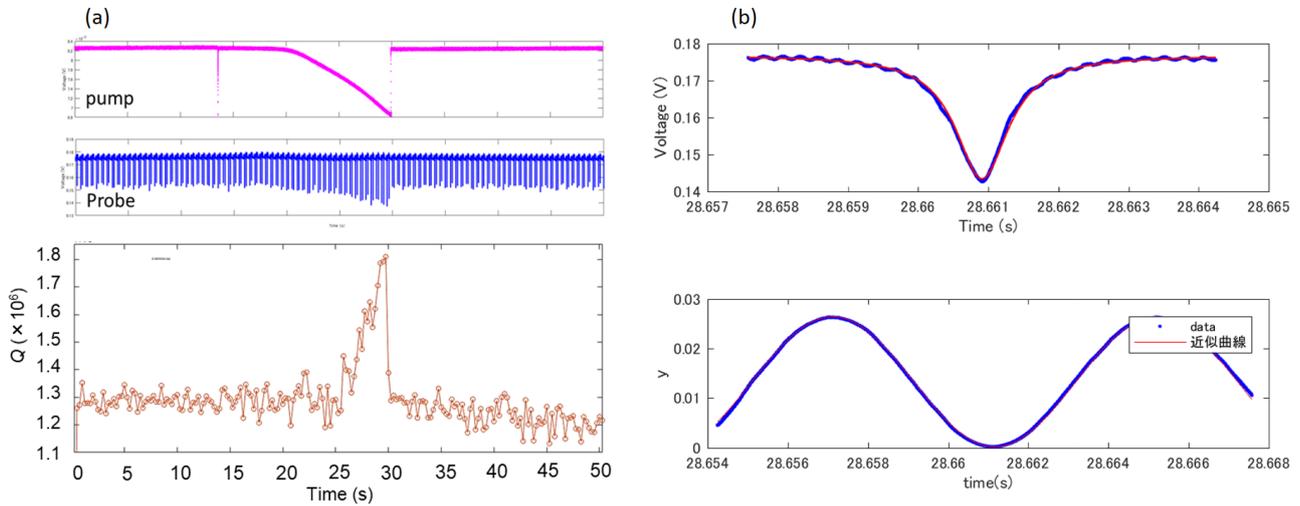


Fig. 5.10: Experimental results of pump-probe experiment. (a) Pink result shows pump transmittance. Because pump power was over 5 mW, we could see thermal shift. Blue comb-like line shows probe transmittance. Each of the comb-like line is lorentzian shape. Orange graph is the summarization of Q factor. We can see clear Q increasement. (b) One of the comb-like line in probe output. I fitted this waveform and obtained Q factor automatically.

すると、入力強度が上がるにつれて Q 値が上昇し、ポンプ光が共振器に入っていない時は Q 値が 1.3×10^6 だったのに対してポンプ光が入ると 1.8×10^6 程度まで Q 値が上昇していることが分かる。 Q 値が上昇するということは CNT の吸収が減っていることを意味し、可飽和吸収特性を測定することができたと考えられる。この Q 値の上昇を式 5.1 をもとに吸収係数に置き換え、2 章で示したようにポンプ光の透過率の変化から共振器内部のパワーに換算した結果を Fig. 5.11 に示す。すると共振器内部パワーが増えるにしたがって吸収係数が減少していることが分かる。

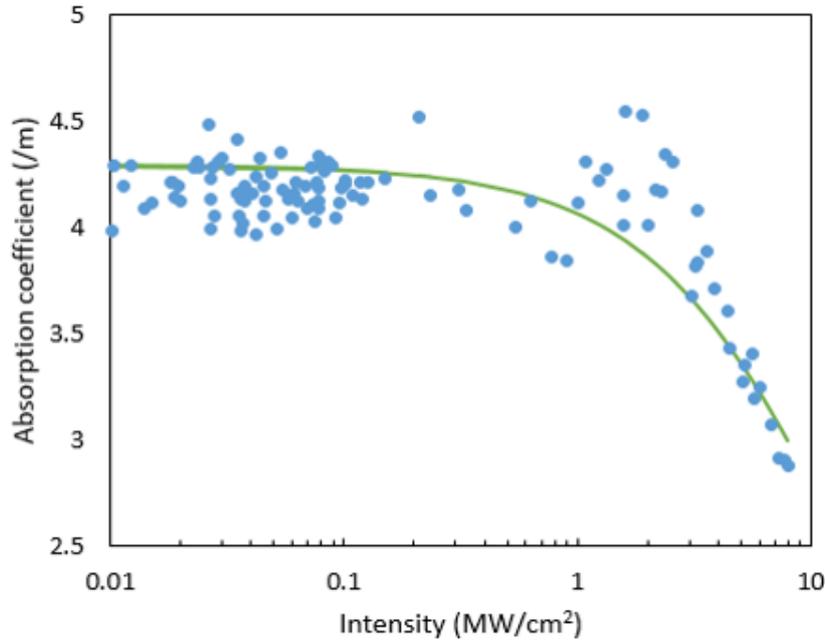


Fig. 5.11: Absorption coefficient as a function of power density I of the coupled light in a microtoroid. The blue dots are the data. The green line is the fitted curve.

青いドットが実験結果であり、緑がフィッティングした曲線である。この結果から、飽和強度が 15 MW/cm^2 であり、一周あたりの modulation depth は 3.2×10^{-3} とわかった。なお一周あたりの modulation depth は Q 値から光が共振器を周回する回数を求めそれから逆算して算出した値である。飽和強度の値は基本的な CNT の特性として決まっており、オーダーで一致しているため本実験が確かに CNT の影響であるということの意味していると解釈できる。

modulation depth に関しては Fig. 5.12 に非線形シュレーディンガー方程式の計算結果に、今回の実験結果を直径 $300 \text{ }\mu\text{m}$ の場合に応用したものを示した。実験結果は赤いゾーンで示した部分である。すると本実験でコーティングした 0.24 mg/ml のものでは modulation depth が強すぎて、モードロック状態は達成できるかもしれないがより多くのゲインをエルビウムに求める可能性が高いということが分かった。すなわち、より modulation depth が小さくする必要がある。

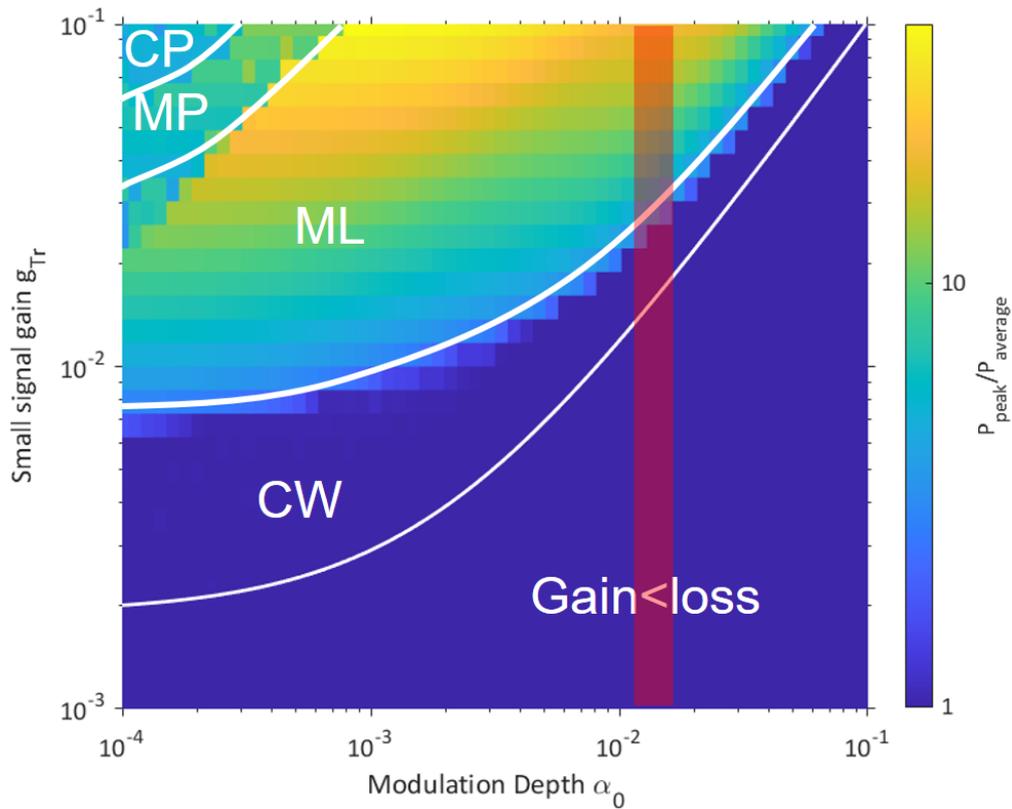


Fig. 5.12: Small signal gain vs modulation depth for WGM microresonator with Q factor of 2×10^6 . Red line indicates experimental results of this CNT/PDMS coated microtoroid. Nagashima calculated NSE.

ここで modulation depth を小さくする方法であるが、それは CNT の量を少なくすることがその方法の一つである。それを実験的に示した先行研究を一つ紹介する。

modulation depth について

この先行研究 [100] では CNT のみによって作られた膜厚の異なるシートを用意し、それらの可飽和吸収特性の違いを測定しファイバリングレーザに組み込んでモードロックパルスを得ている。ここでは可飽和吸収特性の違いについてのみをピックアップし簡単に紹介をする。まず、先行研究の一部を抜粋したものを Fig. 5.13 に示す。Fig. 5.13(a) は実験で得られたデータとフィッティングした結果を示したもの、Fig. 5.13(b) はそれらの数値データを抽出したものである。

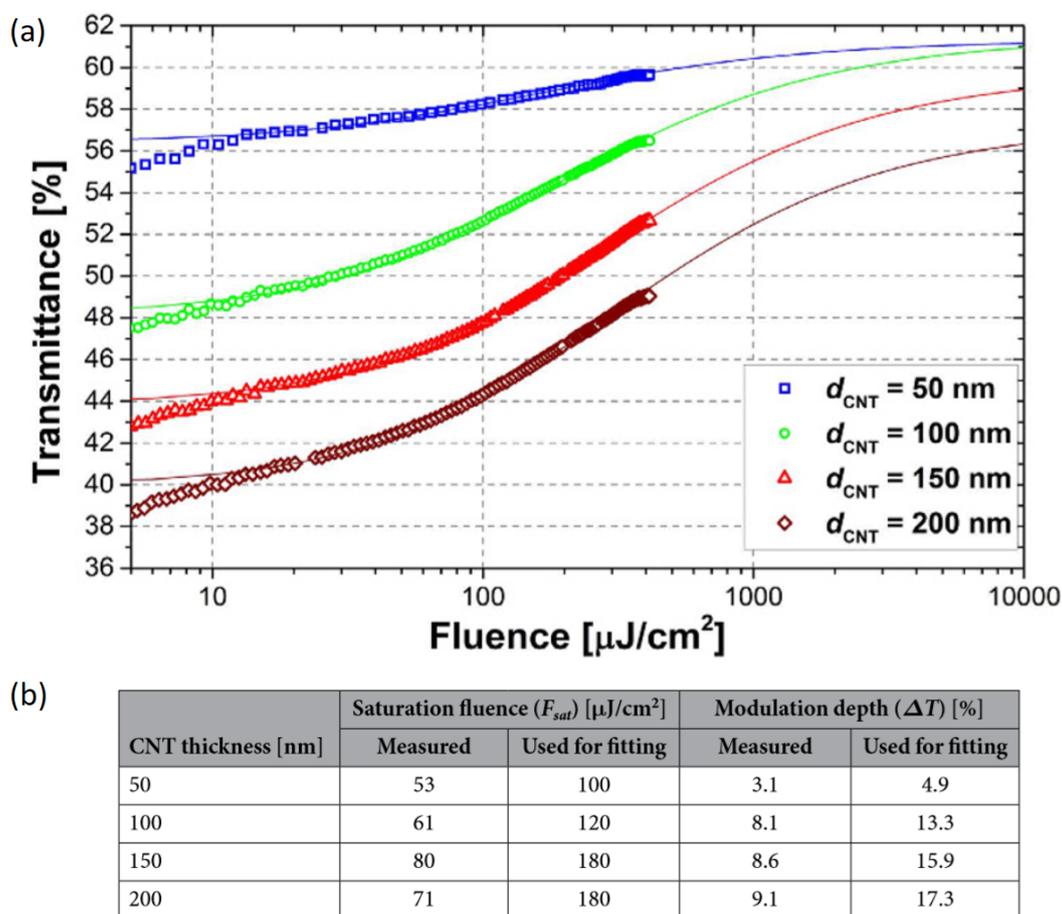


Fig. 5.13: (a) Measured power-dependent transmittance of the fabricated CNT samples together with calculated fitting curves. (b) Summary of the obtained nonlinear parameters of the saturable absorbers.

G, Sobon *et al.*, Scientific Reports **7**, 45491 (2017).

CNTの膜厚が増えるにしたがって modulation depthが増加していることが分かる。関係がきれいな線形を示しているわけではないがそれでも膜厚が4倍程度になると modulation depthも4倍近くになっていることはわかる。

この結果は我々の研究グループで取り組んでいるモードロックパルスを得るためにも非常に有用なデータであると考えられる。すなわちCNTの濃度を下げることが modulation depthを下げることもつながり、最終的にはより容易にモードロックパルスを得られる可能性があるからである。

しかしながら一点注意すべきこともある。今回実施した pump-probe 実験では modulation depthが小さすぎると、その分 Q 値の変化が小さくなりノイズに紛れて可飽和吸収特性を測定することが困難になる。そのため実際にCNTの濃度を下げて実験をするのは難しくなる。よって適度に薄いCNT/PDMSを用意し、エルビウムドロイドにコーティングするのが適切であると考えられる。

5.5 Er トロイドへのCNTのコーティング

可飽和吸収特性の測定ができたので最後にエルビウムドープトロイドへのコーティングを行った。あらかじめ注意しておく点としてこの実験は十分に検討されたわけではなく、ファーストトライとして行ったものである。今後、このような実験をより高精度に行う必要性はある。

さて、実験条件は以下のようなものである。

1. 使用したトロイド共振器は直径約 180 μm である。
2. 使用した CNT は 0.03 mg/ml の濃度が比較的薄いものである。
3. 励起波長は 1480 nm である。

このトロイド共振器はコーティングする前にしっかりとレーザ発振を確認した。そのうえでコーティングしパルスを得ることができるかをテストした。コーティング後に励起し、レーザ発振した光を光スペクトルアナライザに入れた時に得られた結果を Fig. 5.14 に示した。

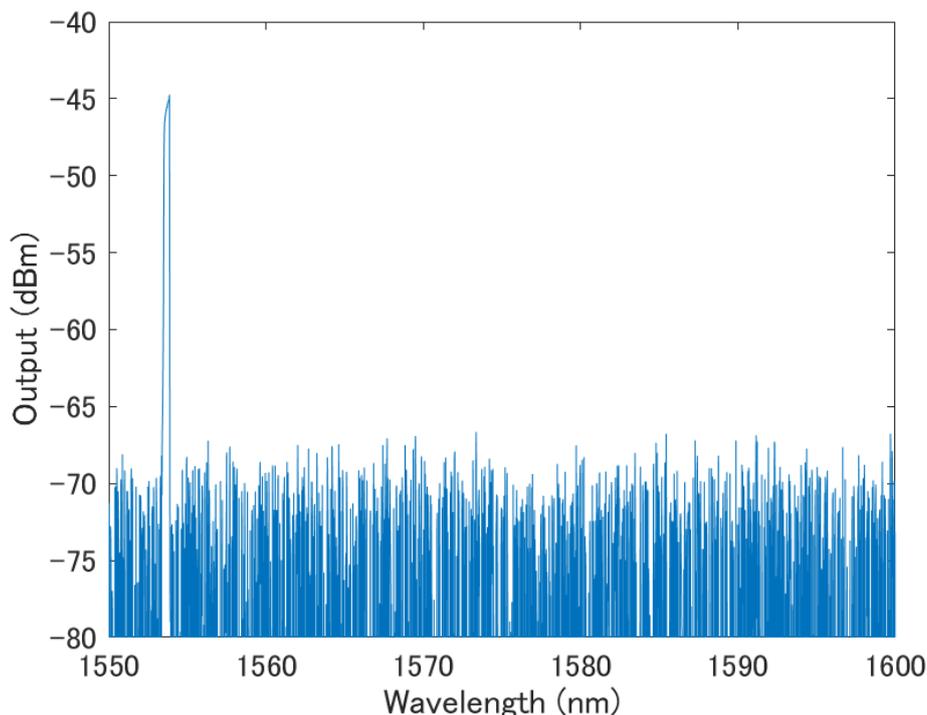


Fig. 5.14: Lasing spectrum of Er doped CNT/PDMS coated microroid.

1553 nm あたりでレーザ発振ををしている様子は見て取れるが、シングルモード発振であり、モードロック状態を得ることができていないということが分かる。ここでモードロックを得られていない理由は十分なエルビウムゲインがこのトロイド共振器にあるかどうかで二分して考えられる。

ゲインが十分な場合

1. 発振モードが正常分散であった可能性があった。

正常分散ではモードロックをしないというのが非線形シュレーディンガー方程式による計算結果であり、測定は刷ることができなかったが、今回レーザ発振したモードが正常分散だった可能性がある。レーザ発振したモードの分散測定を今後は実施する必要があるだろう。

そもそもエルビウムドープ共振器の分散がどうなっているのかも理解が不可欠な部分である。一般的な光ファイバは通常の SMF と比べて正常分散によることは知られている。しかしながら自作したゾルゲル膜から作製したトロイド構造での分散を測定した先行研究がない。なので我々が独自に調べていく必要があるだろう。

余談にはなるが、仮に基本モードで励起したとしても発振するモードは高次のモードであることも多い。これは Q 値がより高く基本モードと空間的な重なりも大きいモードが発振していると考えられるが、十分に解明されているとは言えない。よりきめ細かい実験を行うことで励起モードと発振モードの関係性は十分に理解する必要がある。

2. CNT の濃度が 0.03 mg/ml では薄く、0.24 mg/ml をコーティングする必要があった。

この実験では濃度が薄い CNT を選択してコーティングした。その理由は非線形シュレーディンガー方程式の計算結果で modulation depth を小さくすることが望ましいということが分かったためである。しかしながらこの計算結果が正確ではないという可能性も示唆されている。そのため濃度が高い CNT/PDMS をコーティングするのもトライする価値は十分にある。

先にも示したように、CNT シートを利用したファイバリングレーザでは modulation depth が大きいほうがより低いパワーでパルス発振する [100] が報告されているので、濃度をあげることでより容易にモードロック状態を得ることができる可能性はある。

3. カップリングをより丁寧に調整する必要があった。

本節の冒頭でも記述した通り、この実験条件で繰り返し実験をしたわけではない。特にカップリングの調整は十分には出来ていなかった。そのためカップリングの微調整によってモードロックパルスを得られる可能性もある。

ゲインを十分に有している場合の原因及び対策は上記のようにまとめられるだろう。特にエルビウム共振器の分散は筆者が特に興味を持っている部分でもあるので積極的に研究を進めていきたいと考えている。次にゲインが足りない場合である。

ゲインが足りない場合

この場合、いかにして一周あたりのゲインが大きい共振器を作るのかが問題になる。ここではゲインを増やす手法をいくつか提案する。

1. より大きなエルビウムトロイドを作る。

本実験で用いたエルビウムトロイドは 300 μm のディスク共振器を CO_2 レーザリフローして作ったものである。結果的に 180 μm 程度まで小さくなってしまっている。先行研究

では5 mmのファブリーペローでモードロックパルス [101] を得た研究やトロイド共振器をミリメートルオーダーのサイズで作ったもの [20] などが報告されている。なのでミリメートルオーダーのエルビウムトロイドを作ることができれば十分なゲインをとれると考えられる。

2. エルビウムにイッテルビウムをコドープする。

イッテルビウムのコドープにより EDF のゲインを増やすというのはファイバーレーザーでは一般的に行われることである。イッテルビウムの役割は二つある。一つ目は Fig. 5.15(a) に示すように Er 同士の距離が近い時の濃度消光を抑えるという役割である。現状では濃度消光により緑色に光る Er のアップコンバージョンにエネルギーが食われてしまうため、エルビウムの濃度を一定以上に上げると発振しなくなってしまう。Yb を入れることにより濃度消光を抑え、より高濃度の Er をドープできる可能性はある。二つ目は Fig. 5.15(b) に示すように 980 nm の励起光の吸収断面積がイッテルビウムの方が大きいことを利用し、励起された Yb がエネルギーを Er に受け渡すことで効率的に励起ができるというものである。

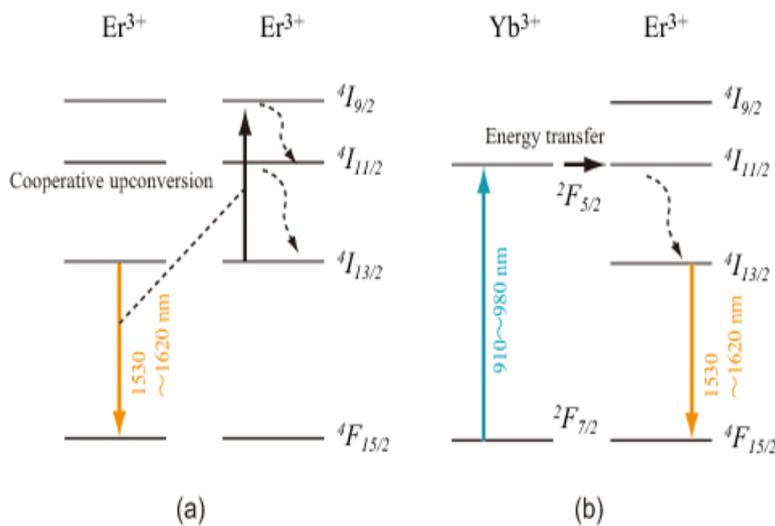


Fig. 5.15: Ideal band diagram of Er/Yb codoped fiber. Left image represents pair-induced quenching. Right image shows energy transfer from Yb ions to Er ions. Quoted from Kokyo Inc.

3. 他の共振器のプラットフォームを利用する。

トロイド共振器では最終的に CO₂ レーザリフローがあるので、例えばミリメートルオーダーの共振器を作るのは可能ではあるが実現までには数か月の試行錯誤を要することが懸念される。そこで、より一周の距離を長くできるようなプラットフォームを選択するのも方法の一つとして考えることはできる。ここではその案として2つを提案する。

一つ目は作製したシリカロッド共振器にゾルゲル法でエルビウム膜をコーティングする手法である。これは微小球共振器にゾルゲル膜でエルビウム膜をコーティングする手

法と原理は同じである。幸い、田邊研究室では既に高 Q 値のシリカロッドを作製する技術を有しているのでトライする価値は十分にあるだろう。しかしながら問題点はそのような先行研究がなく、発振するかどうか分からないという点である。

そこで二つ目はマイクロボトル共振器である。これは [23] のように複数の先行研究があり、大きいサイズのものを作るのも比較的容易だと思われる。

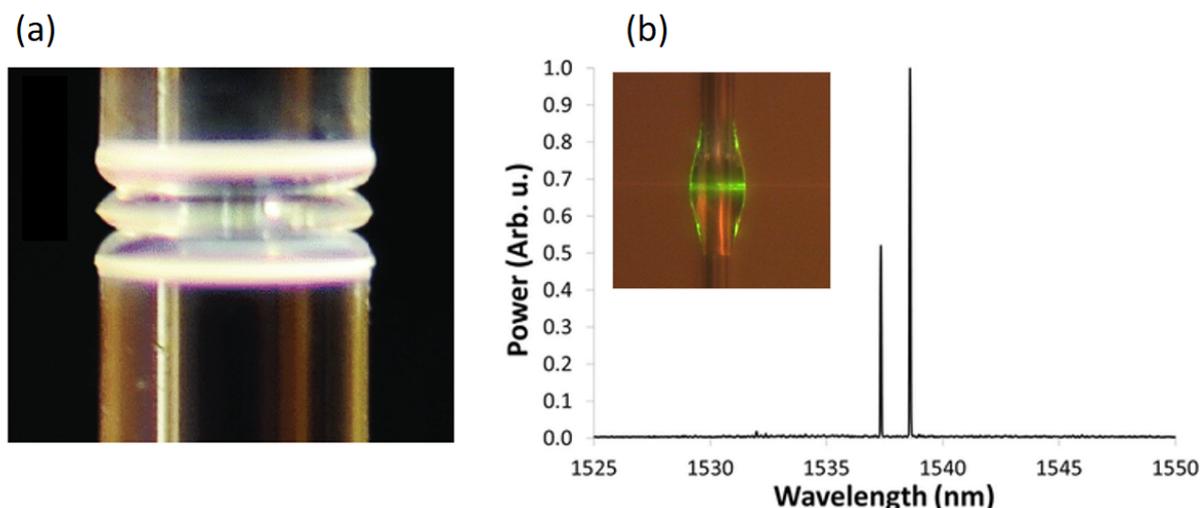


Fig. 5.16: (a) Silica rod microresonator. (b) Erbium doped microbottle resonator.

S. B. Papp *et al* Physical Review X **3**, 031003 (2013).

J. M. Ward *et al.*, Scientific Report **6**, 25152 (2016).

4. Tm ドープ共振器を用いる。

本研究では通信波長帯域での応用も視野に入れたうえで同帯域でゲインを有するエルビウムドープ共振器に焦点をあてて議論を進めてきた。しかしながらこの場合、励起波長は 980 nm か 1480 nm であり、前者においては波長可変狭線幅レーザが無い事、後者に関してはアンプがなく数 dBm 程度の励起強度しかとれないことが実験上の問題点として挙げられる。またエルビウムドープファイバが通信波長帯域で正常分散であることからエルビウムドープ共振器も正常分散であることが考えられる。そこで Tm ドープ共振器が代替手法になりうると考えた [27]。簡単にトリウムドープ共振器のメリットをあげる。

(a) エルビウムドープ共振器と同様の製法で作製することができる。

(b) 励起波長 1550 nm であることから EDFA を用いることで最大 1 W での励起が可能である。

(c) ホストであるシリカは長波長ほど異常分散であるため、発振波長ある 2000 nm 帯で異常分散であることが期待される。

そこで代替イオンになりうるトリウムについて、トリウムドープ微小球共振器を作製することで実験を行った。その作製手法はトリウムドープファイバ (TDF) をフッ酸でコアの近くまで削りその後 CO_2 レーザで微小球を作るというものである。可能であれば Tm

ドープトロイドを作製したかったが、本論文執筆時点ではそれは間に合わなかった。まず、実験に用いたセットアップを Fig. 5.17 に示す。

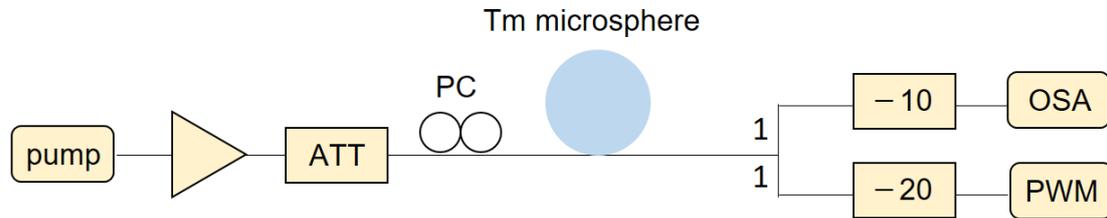


Fig. 5.17: Experimental setup for observing lasing of Tm doped microsphere.

励起強度は最大で 1 W にも及ぶため装置の最大パワー限界を下回った状態で実験するためにも光固定 ATT は必要である。さて実験結果を Fig. 5.18 に示す。Fig. 5.18(a) は C バンドにおける透過スペクトルである。この dip に対してローレンツ関数でフィッティングすることで Q 値は 1×10^6 程度であることが分かった。この値は EDF から作ったものと同等の値である。

この共振器を励起すると、入力強度約-9 dBm 程度をしきい値としてレーザ発振し、エルビウムの場合と同様で結合状態によって大きく発振状態は変化した。発振スペクトルの一例を Fig. 5.18(b) に示す。このように非常に幅広いスペクトルで発振をしていることが分かる。励起強度が弱い時はシングルモードで発振をしていたが、励起強度を増やしていくとマルチモードで発振していく様子を見て取ることができた。

実験セットアップを見てわかるように、光スペクトルアナライザに入る前に約-13 dB だけ減衰されているので実際に発振している強度は-20 dBm を上回っていると考えられる。ただ実験をしている感覚としては (何度も実験をしたわけではないが)、励起強度を上げて発振の強度は上がらず、飽和しているように感じた。Fig. 5.18(c) にはアップコンバージョンのスペクトルを示した。Fig. 5.18(c) の挿入図はカメラで見た Tm 微小球の様子であり、肉眼でもはっきりと認識できる程度に青く光っていた。450 nm 辺りの光があると共に 800 nm の光もあることが実験からわかった。

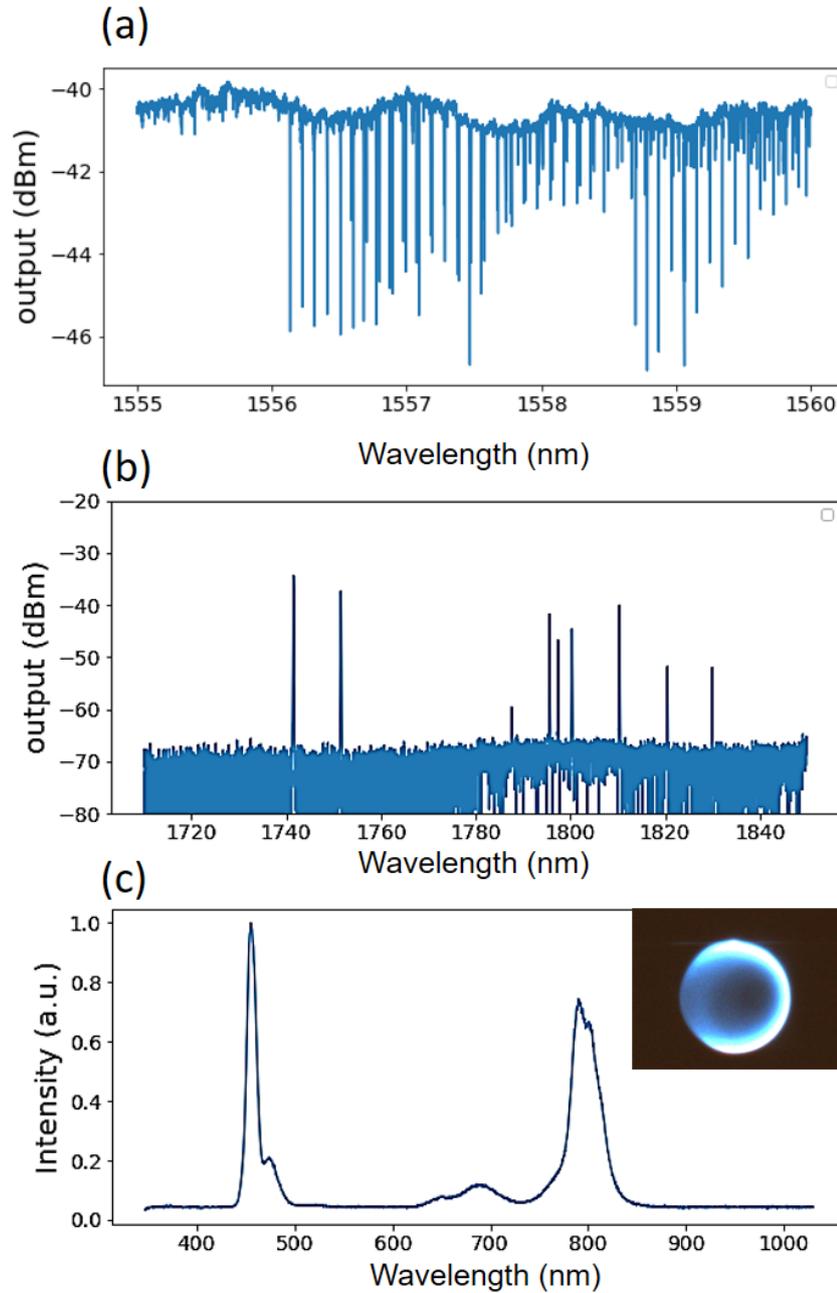


Fig. 5.18: (a) Transmitted spectrum of Tm doped microsphere. (b) Lasing spectrum of the microsphere. We could obtain multi-mode lasing easily. (c) shows the upconversion spectrum. Inset is the Tm-doped microsphere. It emitted blue light strongly.

なお、この長波長帯域 (> 1800 nm) の応用先としては医療応用や樹脂加工、ガス検知などが挙げられる。特に樹脂加工においては高い繰り返し周波数であることが有利である可能性もあるので、このような長波長帯域で実験をすることも選択肢の一つとして持っておくのも悪くはないと思われる。

ゲインが足りない場合でもいくつかの代案は考えられる。ゲインを有した共振器の作製は簡単ではないことから、どの手法をとるのが最適なのかを事前に十分に考えてから取り組む必要

があると考えられる。

今後の指針

以上の議論を総括して今後の指針をまとめると以下のようなになる。まず大切なのは現在作製ができているエルビウムドープ共振器のゲインが足りているかどうかを正確に評価することである。そのうえで、ゲインが足りている場合は以下のような指針が考えられる。

1. 発振モードの分散について調べ、異常分散で発振する共振器を用いる。
2. 比較的濃度の高いCNTを用いることでモードロックのしきい値を下げる。
3. カップリングの調整を丁寧に行う。

また、ゲインが足りない場合は以下のような指針が考えられる。

1. より大きなエルビウムドープトロイドを作製することでゲインを増やす。
2. イットリビウムのコドープをすることでゲインを増やす。
3. シリカロッド共振器やマイクロボトル共振器をプラットフォームとして選択する。
4. ツリウムドープ共振器を用いる

ゲインが十分に足りている場合には方針がはっきりしており、特に分散測定は早急に行うべき課題の一つであると考えられる。それに対しゲインが不十分な場合は複数の手法が考えられるのだが、どの手法も簡単ではなく時間がかかることが予想される。そのため綿密な計画をする必要があると考えられる。

6 結論

1. エルビウムドープ共振器の作製

本研究ではエルビウムドープ微小球共振器を作製し，その光学特性を評価した．直径 80 μm の Er 微小球の Q 値の理論値と実験値を比較することで Er の吸収に Q 値がリミットされている事を確認した．またテーパファイバとの結合状態を変化させることで C バンドと L バンドの両方でレーザー発振させることができた．励起手法は外部励起手法と共鳴励起があるが前者の方がより効率的な励起が可能であることが分かった．

2. CNT の光学特性の評価とファイバーモードロックパルスの生成

Optical Deposition で CNT をファイバ端面に付着させ，異常分散にしたファイバリング系に組み込むことでモードロックパルスを容易に得ることができた．その際，用いた EDF は Er30-4/125 であり，得られたパルスの繰り返し周波数は約 15 MHz であった．また CNT/PDMS を作製しテーパファイバを介して光と相互作用させることでモードロックパルス得ることができた．このことから本研究で用いる CNT がエバネッセントの相互作用でも十分に可飽和吸収体として働き，光パルスを生成できることが分かった．非線形偏波回転を用いたモードロックパルスも生成し，CNT 可飽和吸収体を用いたものとの比較も行った．

3. CNT とトロイド共振器との結合手法の検討

本研究ではテーパファイバで CNT/PDMS の液滴をコーティングする手法を採用した．この手法では Q 値の変化を理論的に予測することができ，その値は実験結果ともよく一致している．またコーティングによって分散がほとんど変化しないことが分かり，Er トロイドでのモードロックパルス生成に向けた有用な指針を与えることができています．実際に直径 70 μm のトロイド共振器に 0.24 mg/ml の CNT/PDMS をコーティングし，pump-probe 実験を行うことで Q 値の上昇から可飽和吸収特性を測定することができた．

4. Er ドープトロイド共振器と CNT の結合

エルビウムドープ共振器に 0.03 mg/ml の CNT/PDMS をコーティングしたが発振はシングルモードであり，光パルスを得ることはできなかつた．Er ゲインが十分に足りているかどうかをもとにパルスレーザが得られない原因の分析を行い，と今後の研究指針を立てた．

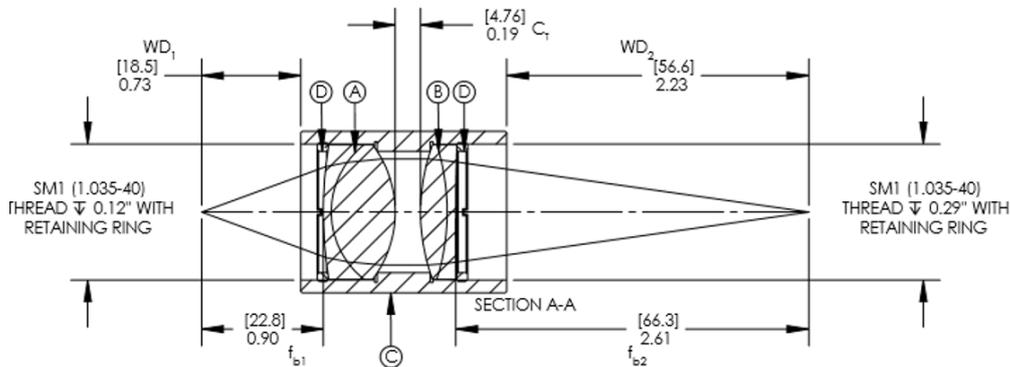
7 APPENDIX

7.1 励起手法の検討

本研究でゲインを有した共振器に励起光を入れる手法として採用をしていたのは共鳴励起と言われる手法である。すなわちエルビウムドープ共振器の場合は 980 nm ないしは 1480 nm の光をテーパファイバを通して共振器に結合させるという手法である。この手法は確かに高効率に励起できる反面以下のデメリットがある。

1. 狭線幅で波長可変のレーザーが必要である。
2. 安定して励起し続けるのが簡単ではない。

そこで本研究では先行研究を参考に、外部励起手法を検討した [102]。最大出力が 500 mW 程度 980 nm のレーザーを用意し、レンズで集光をしてトロイド共振器に集光をした。実験セットアップは Fig. 7.2 である。集光させる際、先行研究ではグリーンレンズを用いているものもあったが、それだと Working Distance (WD) が 1 mm 程度であり実験がしにくい。そこで本研究では 980 nm において AR コーティングされたアクロマティック複レンズペア「MAP103075-B」を用いた。これだと WD は 1.85 cm であり実験は比較的容易になる。用いたレンズのデータを Fig. 7.1 にのせた。



NOTES/SPECIFICATIONS:

1. FOCAL LENGTH: $f_1=30.0\text{mm}$ $f_2=75.0\text{mm}$
2. MAGNIFICATION: 1:2.5
3. CLEAR APERTURE: > 90% OF LENS DIAMETER ($\phi 25.4\text{mm}$)
4. DESIGN WAVELENGTHS: 706.5nm, 855nm, 1015nm
5. AR COATING: BBAR Ravg < 0.5% FROM 650-1050nm

Fig. 7.1: The structure and spec of lens used for pumping Er doped microresonator from free space.

このレンズを用いる際はレンズの右側から光を入れて左側で集光をする。入射側に関しては角度が8度であり、用いた980 nmの光ファイバのNAが0.14であることから数値がよく一致しており無駄なく光がレンズに届いていると考えられる。左の集光点に関しては製品値より倍率は2.5倍である。励起用の980 nmのレーザのファイバのMFDが6.6 μm であることから焦点では2.64 μm まで絞ることができると考えられる。これはトロイド共振器のモード面積を考えれば十分な値だと考えることができる。

Fig. 7.2(a)に外部励起手法のセットアップを示した。セットアップを組む際の注意点としてステージを斜めにするということが挙げられる。これは水平にチップを置くと励起光がトロイド共振器のリムに到達する前にチップの端にはじかれてしまうからである。本実験で用いたレンズの特性を考えると、20度傾ければ十分である。Fig. 7.2(b)は励起時にテーパファイバ側に焦点を当てた場合である。このようにファイバと共振器を結合させた後に励起用レーザの位置をコントロールし共振器上で最もスポットが小さくなるように工夫する。励起レーザの焦点を合わせた時に励起部分に焦点を合わせた時の様子がFig. 7.2(c)である。

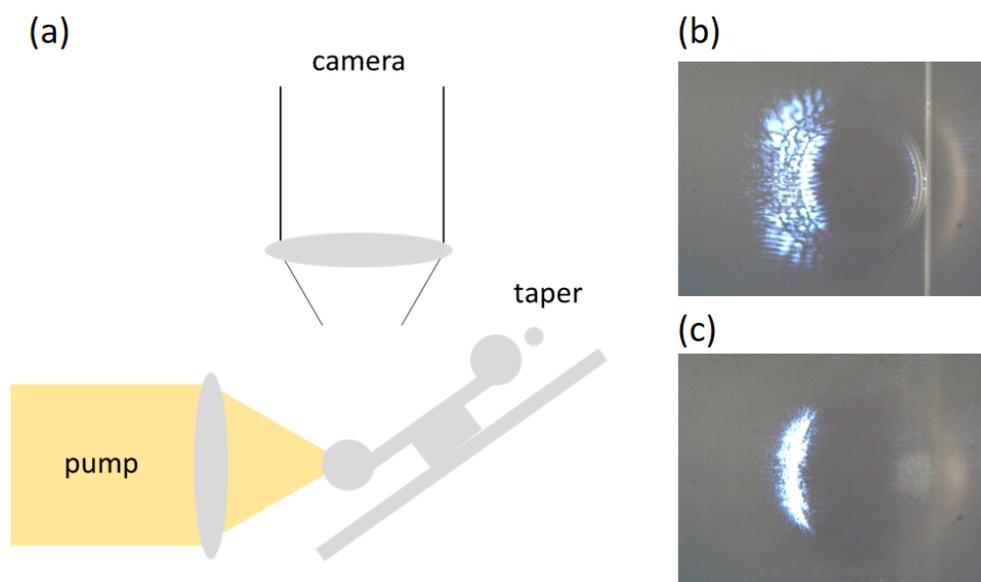


Fig. 7.2: (a) Experimental setup for external pumping method. (b,c) These are the pictures when pumping by using 980 nm laser diode. (b) shows microtoroid when I focus on tapered fiber and (c) shows microtoroid when pump light was focused.

結合が取れている状態で励起強度を上げていったときにファイバとつながった光スペクトルアナライザに発振したスペクトルをとれるかどうか確認したが光スペクトルアナライザに変化はなかった。すなわちレーザ発振はしていないと考えられる。本実験を通じて、励起手法としては外部励起よりも共鳴励起の方が優れているという結論に達した。

7.2 high- Q トロイド共振器の作製

2019年度の4月にレーザリフロー系の場所が従来の実験室から柿沼研究室のあるテクノロジー棟に移動になった。その後しばらく「トロイドの Q 値が出ない」という問題があった。そ

の問題は9月ごろにその問題は解決したのだが、ここでは具体的にどのようにして解決したのかということを中心にまとめる。なおこの手法は100 μm 以下のトロイドに対しては再現性高く 1×10^7 を超えるトロイドを作ることができたがそれ以外では試していない。なので、より大きな共振器を作製する際には工夫が必要になる可能性はある。

リフロー系の改善

まず初めに行ったのはリフロー系の改善である。田邊研究室での従来のセットアップは左のような形になっていた。すなわちトロイド側とロッド側で青色で示した一つのミラーを共用で用いていた。これだとそれぞれを独立で制御できず、片方をアライメントすると、片方がずれるという問題が生じる。そこで右図のように一枚ミラーを足すことでそれぞれを独立に動かせるようにした。これによりアライメントを容易にすることができるようになった。

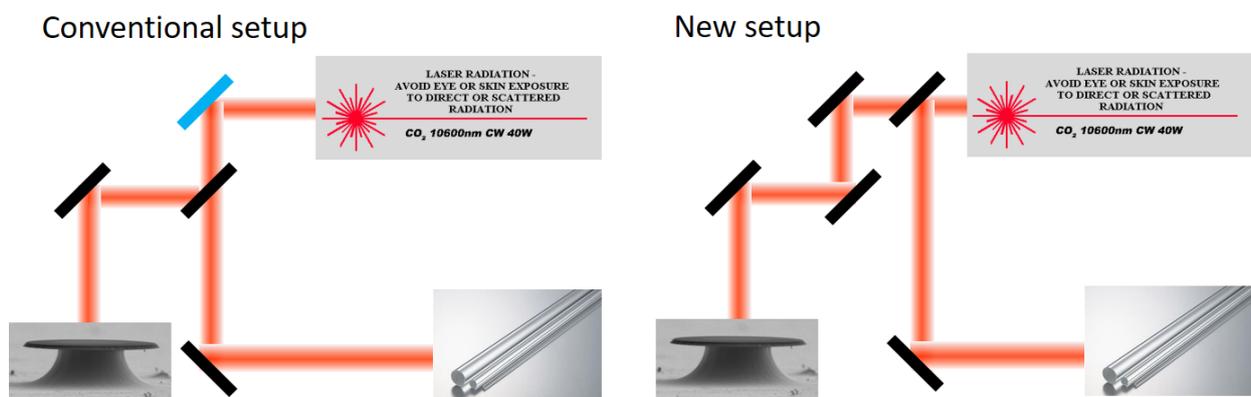


Fig. 7.3: Conventional laser reflow setup (left) and new setup I proposed (right).

リフローのやり方の調整

次に考慮したのはリフローのやり方である。リフロー系を移動させる前には特段意識する必要もなかったが移動してからは従来のやり方では高い Q 値のものを作るのが困難になった。具体的には、これまでは徐々にパワーを上げていき、しきい値を超えたところでトロイドが2回ほど縮まり、それで完成という流れだった。しかしこの手法で移動後に問題になったのはディスクが縮まる現象が円周部分で同時に始まるのではなく、一部分から始まっていくという現象である。その現象の様子は2019年の私の月例会資料に載っている。

一部分から縮み始めると、概形がきれいな円形にならないため放射損失が支配的になり、高い Q 値を得ることができない。そこでリフローのやり方を見直し、「レーザの出力を瞬間的に高い強度まで持っていくことで shrink が同時に始まるようにする」という手法を採用した。この手法により、直径75 μm のトロイドに対しては 1×10^7 を超える Q 値を持ったトロイドを作製することができた。しかしながら依然として100 μm のトロイドに対しては十分な Q 値のものを作製することができなかった。そのため次に行ったのはシリコンポストのサイズの微調整である。

シリコンポストサイズの微調整

適切なサイズのシリコンポストが高 Q 値の実現には必要であると考えた。そこでシリコンポストの太さの微調整をフッ化キセノンエッチングの回数を調整することによって行った。その時のシリコンポストの様子とリフローしたあとにトロイド共振器の Q 値を Fig. 7.4 にまとめた。

なお、エッチングは一番左を基準として右に行くにつれて5回ずつ増やした。すると、一番左の状態では Q 値が明らかに低いのに対してそこから5回増やただけで Q 値が 1×10^8 を超える超高 Q のものを作製することができている。

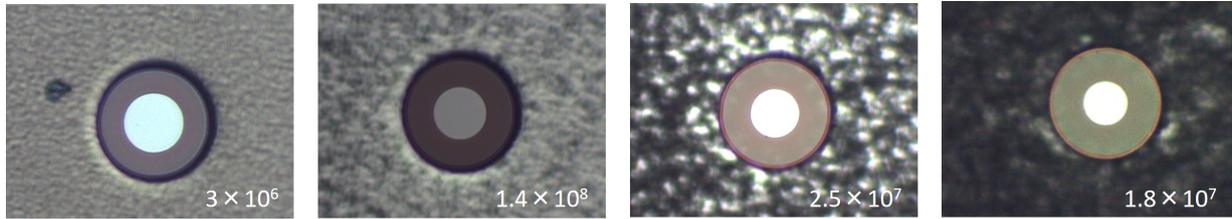


Fig. 7.4: Microdisk resonators before CO_2 laser reflow process. XeF_2 etching count were different.

その後さらにエッチングを重ねても 1×10^7 を常に超えていることが分かる。すなわちシリコンポストのサイズがかなり重要な要因になっていたということである。エッチング回数が増えるにつれて段々と Q 値が下がっている印象があるが、これが偶然なのかそれとも必然なのかは議論の余地がある。しかしながらこれでトロイド共振器に対して十分な性能のものを作れることが確認された。

本手法は十分に再現性があり、後日別のチップでやっても高い Q 値を持ったもの作れている点で、問題が解決されたと考えている。これらを行った上で実際に私が作成した構造のSEM画像を示しておく。

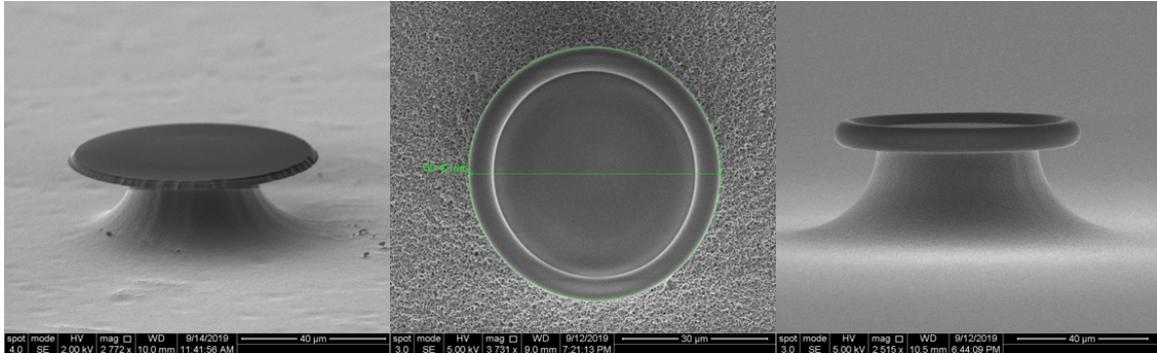


Fig. 7.5: SEM image of disk resonator and toroid resonator.

7.3 分散

5章で詳細に説明をしたように、モードロックパルスを得るためには異常分散である必要がある。またコーティングによって分散は大きく変化しないことも実験的に確認をした。すると、エルビウムドープトロイド共振器の構造それ自体を異常分散にする必要があるということになる。ここでの問題点は“エルビウムドープ微小光共振器がそもそも異常分散であるのか”という点である。

ただ、エルビウムドープ共振器の作製の再現性が修論執筆時点でまだ高くないため、分散は計測は出来ていない。そこで基本モードが正常分散であることが知られている直径 $70 \mu\text{m}$ のト

ロイド共振器において CNT/PDMS をコーティングした際に異常分散のモードが存在しているのかどうかを実験的に測定した。その結果を Fig. 7.6 に示した。Fig. 7.6(a) が透過率の測定結果であり、Fig. 7.6(b) が Fig. 7.6(a) のマークをつけたモードに関して分散を計算した結果である。Fig. 7.6(b) において、二次関数が下に凸であることから異常分散であることが分かる。すなわち仮にトロイドの基本モードが正常分散であったとしても異常分散のモードが同時に存在しているということである。これは Er 共振器にも考えを適用できる可能性がある。Er トロイドはどのモードで発振するのかは分からないが、仮に正常分散である基本モードで励起したとしても異常分散である高次のモードで発振すればモードロックのための条件を満たすという可能性は十分にあると考えられる。

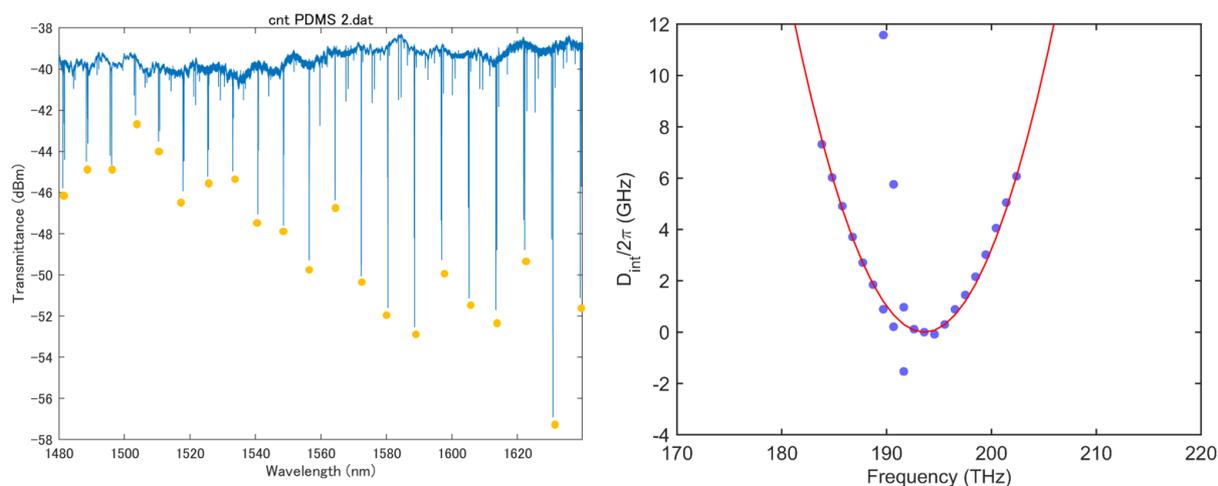


Fig. 7.6: (a) Transmitted spectrum of CNT/PDMS coated microtoroid. (b) Blue dots represents dispersion of oragenmode in (a). Red curve is the calculated total dispersion. The size of microtoroid was about 70 μm .

参考文献

- [1] G. Rempe, R. J. Thompson, and H. J. Kimble, “Measurement of ultralow losses in an optical interferometer,” *Optics Letters* **17**, 1363-1365 (1992).
- [2] C. J. Hood, T. W. Lynn, A. C. Doherty, A. S. Parkins, H. J. Kimble, “The Atom-Cavity Microscope: Single Atoms Bound in Orbit by Single Photons,” *Science* **287**, 1447-1453 (2000).
- [3] J. C. Knight, J. C. Knight, N. Dubreuil, V. Sandoghdar, J. Hare, V. L.-Seguin, J. M. Raimond, and S. Haroche, “Mapping whispering-gallery modes in microspheres with a near-field probe,” *Optics Letters* **14**, 1515-1517 (1995).
- [4] D. W. Vernooy, A. Furusawa, N. Ph. Georgiades, V. S. Ilchenko, and H. J. Kimble, “Cavity QED with high- Q whispering gallery modes,” *Physical Review A* **57**, R2293(R) (1998).
- [5] J. Vučković, M. Lončar, H. Mabuchi, and A. Scherer, “Design of photonic crystal microcavities for cavity QED,” *Physical Review E* **65**, 016608 (2002).
- [6] C. Reese, B. Gayral, B. D. Gerardot, A. Imamoglu, P. M. Petroff, and E. Hu, “High-photonic crystal microcavities fabricated in a thin GaAs membrane,” *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **19**, 2749 (2001).
- [7] L. Rayleigh, “The problem of the whispering gallery,” *Scientific Papers* **5**, 617-620 (1912).
- [8] R. D. Richtmyer, “Dielectric resonators,” *Journal of Applied Physics* **10**, 391-398 (1939).
- [9] V. B. Braginsky, M. L. Gorodetsky, and V. S. Ilchenko, “Quality-factor and nonlinear properties of optical whispering-gallery modes,” *Physics Letters A* **137**, 393-397 (1989).
- [10] T. Herr, V. Brasch, J. D. Jost, C. Y. Wang, N. M. Kondratiev, M. L. Gorodetsky and T. J. Kippenberg, “Temporal solitons in optical microresonators,” *Nature* **8**, 145-152 (2014).
- [11] B. J. M. Hausmann, I. Bulu, V. Venkataraman, P. Deotare, and M. Lončar, “Diamond nonlinear photonics,” *Nature Photonics*, **8**, 369-374 (2014).
- [12] S. B. Papp, P. Del’Haye, and S. A. Diddams, “Mechanical control of a microrod-resonator optical frequency comb,” *Physical Review X* **3**, 031003 (2013).
- [13] J. S. Levy, A. Gondarenko, M. A. Foster, A. C. T.-Foster, A. L. Gaeta and M. Lipson, “CMOS-compatible multiple-wavelength oscillator for on-chip optical interconnects,” *Nature Photonics* **4**, 37-40 (2010).
- [14] I. H. Agha, Y. Okawachi, and A. L. Gaeta, “Theoretical and experimental investigation of broadband cascaded four-wave mixing in high- Q microspheres,” *Optics Express* **18**, 16209-16215 (2009).

- [15] D. K. Armani, T. J. Kippenberg, S. M. Spillane, and K. J. Vahala, “Ultra-high- Q toroid microcavity on a chip,” *Nature* **421**, 925-928 (2003).
- [16] G. Anetsberger, R. Rivière, A. Schliesser, O. Arcizet and T. J. Kippenberg, “Ultralow-dissipation optomechanical resonators on a chip,” *Nature Photonics* **2**, 627-633 (2008).
- [17] H. Lee, T. Chen, J. Li, K. Y. Yang, S. Jeon, O. Painter and K. J. Vahala, “Chemically etched ultrahigh- Q wedge-resonator on a silicon chip,” *Nature Photonics* **6**, 369-373 (2012).
- [18] T. J. Kippenberg, S. M. Spillane, and K. J. Vahala, “Demonstration of ultra-high- Q small mode volume toroid microcavities on a chip,” *Applied Physics Letters* **85**, 6113-6115 (2004).
- [19] M. Cai, O. Painter, and K. J. Vahala, “Observation of Critical Coupling in a Fiber Taper to a Silica-Microsphere Whispering-Gallery Mode System,” *Physical Review Letters* **85**, 74-77 (2000).
- [20] J. Ma, X. Jiang and M. Xiao, “Kerr frequency combs in large-size, ultra-high- Q toroid microcavities with low repetition rates,” *Photonics Research* **5**, B54-B58 (2017).
- [21] L. Yang and K. J. Vahala, “Gain functionalization of silica microresonators,” *Optics Letters* **8**, 592-594 (2003).
- [22] L. Yang, T. Carmon, B. Min, S. M. Spillane, and K. J. Vahala, “Erbium-doped and Raman microlasers on a silicon chip fabricated by the sol-gel process,” *Applied Physics Letters* **86**, 091114 (2005).
- [23] J. M. Ward, Y. Yang and S. N. Chormaic, “Glass-on-Glass Fabrication of Bottle-Shaped Tunable Microlasers and their Applications,” *Scientific Reports* **6**, 25152 (2016).
- [24] B. Min, T. J. Kippenberg, L. Yang, and K. J. Vahala, “Erbium-implanted high- Q silica toroidal microcavity laser on a silicon chip,” *Physical Review A* **70**, 033803 (2004).
- [25] F. Lei, B. Peng, S. K. Özdemir, G. L. Long, and Yang, “Dynamic Fano-like resonances in erbium-doped whispering-gallery-mode microresonators,” *Applied Physics Letters* **105**, 101112 (2014).
- [26] B. Peng, S. K. Özdemir, F. Lei, F. Monifi, M. Gianfreda, G. L. Long, S. Fan, F. Nori, C. M. Bender and L. Yang, “Parity-time-symmetric whispering-gallery microcavities,” *Nature Physics* **10**, 394-398 (2014).
- [27] A. Pal, S. Y. Chen, R. Sen, T. Sun and K. T. V. Grattan, “A high- Q low threshold thulium-doped silica microsphere laser in the 2 μm wavelength region designed for gas sensing applications,” *Laser Physics Letters* **10**, 085101 (2013).
- [28] Q. Li, Y. Huang, Y. Lin, J. Wu, J. Huang, T. Wu, “Ultralow-threshold laser in a Nd doped silicamicrosphere,” *Optics Communications* **356**, 368-372 (2015).

- [29] T. H. Maiman, “Stimulated Optical Radiation in Ruby,” *Nature* **187**, 493-494 (1960).
- [30] R. Ell, U. Morgner, F. X. Kärtner, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi, M. J. Lederer, A. Boiko, and B. Luther-Davies, “Generation of 5-fs pulses and octave-spanning spectra directly from a Ti:sapphire laser,” *Optics Letters* **26**, 373-375 (2001).
- [31] L. Krainer, R. Paschotta, S. Lecomte, M. Moser, K. Weingarten, and U. Keller, “Compact Nd:YVO4 Lasers With Pulse Repetition Rates up to 160 GHz,” *IEEE Journal of Quantum Electronics* **38**, 1331-1338 (2002).
- [32] V. P. Gapontsev, S. M. Matitsin, A. A. Isineev and V. B. Kravchenko, “Erbium glass lasers and their applications,” *Optics and Laser Technology* **14**, 189-196 (1982).
- [33] R. Lang and K. Kobayashi, “External Optical Feedback Effects on Semiconductor Injection Laser Properties,” *IEEE Journal of Quantum Electronics* **16**, 347-355 (1980).
- [34] K. Iga, F. Koyama, S. Kinoshita, “Surface emitting semiconductor lasers,” *IEEE Journal of Quantum Electronics* **24**, 1845-1855 (1988).
- [35] K. Zhao, Q. Zhang, M. Chini, Y. Wu, X. Wang, and Z. Chang, “Tailoring a 67 attosecond pulse through advantageous phase-mismatch,” *Optics Letters* **37**, 3891 (2012)
- [36] A. J. DeMaria, D. A. Stetser, and H. Heynau, “Self Mode-Locking of Lasers with Saturable Absorbers,” *Applied Physics Letters* **8**, 174-176 (1966).
- [37] U. Keller, D. A. B. Miller, G. D. Boyd, T. H. Chiu, J. F. Ferguson, and M. T. Asom, “Solid-state low-loss intracavity saturable absorber for Nd:YLF lasers: an antiresonant semiconductor Fabry-Perot saturable absorber,” *Optics Letters* **17**, 505-507 (1992).
- [38] J. Shah, “Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures (Springer Series in Solid-State Sciences),” (1966).
- [39] A. H. Zewail, “Recent Progress in Studies of Dynamics and Control of Reactions and Their Transition States,” *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 12701-12724 (1996).
- [40] R. Ramaswami, K. N. Sivarajon, “Optical Networks: A Practical Perspective,” (1998).
- [41] L. F. Mollenauer, P. V. Mamyshev, J. Gripp, M. J. Neubelt, N. Mamysheva, L. G.-Nielsen, and T. Veng, “Demonstration of massive wavelength-division multiplexing over transoceanic distances by use of dispersion-managed solitons,” *Optics Letters* **25**, 704-706 (2000).
- [42] D. A. B. Miller, “Optical interconnects to silicon,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **6**, 1312-1317 (2000).
- [43] D. Strickland and G. Mourou, “Compression of amplified chirped optical pulses,” *Optics Communications* **56**, 219-221 (1985).

- [44] G. Tiwari, E. Gaul, M. Martinez, G. Dyer, J. Gordon, M. Spinks, T. Toncian, B. Bowers, X. Jiao, R. Kupfer, L. Lisi, E. McCary, R. Roycroft, A. Yandow, G. D. Glenn, M. Donovan, T. Ditmire, and B. M. Hegelich, “Beam distortion effects upon focusing an ultrashort petawatt laser pulse to greater than 1022 MW/cm^2 ,” *Optics Letters* **44**, 2764-2767 (2019).
- [45] X. Liu, D. Du, and G. Mourou, “Laser Ablation and Micromachining with Ultrashort Laser Pulses,” *IEEE Journal of Quantum Electronics* **33**, 1706-1716 (1997).
- [46] M. Ferray, A. L’Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray and C. Manus, “Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **21**, L31-L35 (1988).
- [47] G. J. Spuhler, P. S. Golding, L. Krainer, I. J. Kilburn, P. A. Crosby, M. Brownell, K. J. Weingarten, R. Paschotta, M. Haiml, R. Grange and U. Keller, “Multi-wavelength source with 25 GHz channel spacing tunable over C-band,” *Electronics Letters* **39**, 778-780 (2003).
- [48] Th. Udem, R. Holzwarth, and T. W. Hänsch, “Optical frequency metrology,” *Nature* **416**, 233-237 (2002).
- [49] R. A. McCracken, J. M. Charsley and D. T. Reid, “A decade of astrocombs: recent advances in frequency combs for astronomy,” *Optice Express* **25**, 15058 (2017).
- [50] T. Steinmetz, T. Wilken, C. Araujo-Hauck, R. Holzwarth, T. W. Hänsch, L. Pasquini, A. Manescau, S. D’ Odorico, M. T. Murphy, T. Kentischer, W. Schmidt, and T. Udem, “Laser frequency combs for astronomical observations,” *Science* **321**, 1335- 1337 (2008).
- [51] H. Doerr, T. J. Kentischer, T. Steinmetz, R. A. Probst, M. Franz, R. Holzwarth, T. Udem, T. W. Hänsch, and W. Schmidt, “Performance of a laser frequency comb calibration system with a high-resolution solar echelle spectrograph,” *Proceeding SPIE* **8450**, 84501G (2012).
- [52] R. A. Probst, G. Lo Curto, G. Avila, A. Brucalassi, B. L. Canto Martins, I. de Castro Leão, M. Esposito, J. I. González Hernández, F. Grupp, T. W. Hänsch, R. Holzwarth, H. Kellermann, F. Kerber, O. Mandel, A. Manescau, L. Pasquini, E. Pozna, R. Rebolo, J. Renan De Medeiros, S. P. Stark, T. Steinmetz, A. Su á rez Mascareño, T. Udem, J. Urrutia, and Y. Wu, “Relative stability of two laser frequency combs for routine operation on HARPS and FOCES,” *Proceeding SPIE* **9908**, 990864 (2016).
- [53] G. G. Ycas, F. Quinlan, S. A. Diddams, S. Osterman, S. Mahadevan, S. Redman, R. Terrien, L. Ramsey, C. F. Bender, B. Botzer, and S. Sigurdsson, “Demonstration of on-sky calibration of astronomical spectra using a 25 GHz near-IR laser frequency comb,” *Opt. Express* **20**(6), 6631 - 6643 (2012).
- [54] D. F. Phillips, A. G. Glenday, C.-H. Li, C. Cramer, G. Furesz, G. Chang, A. J. Benedick, L.-J. Chen, F. X. Kärtner, S. Korzennik, D. Sasselov, A. Szentgyorgyi, and R. L.

- Walsworth, “Calibration of an astrophysical spectrograph below 1 m/s using a laser frequency comb,” *Opt. Express* **20**(13), 13711-13726 (2012).
- [55] A. G. Glenday, C.-H. Li, N. Langellier, G. Chang, L.-J. Chen, G. Furesz, A. A. Zibrov, F. Kärtner, D. F. Phillips, D. Sasselov, A. Szentgyorgyi, and R. L. Walsworth, “Operation of a broadband visible-wavelength astro-comb with a high-resolution astrophysical spectrograph,” *Optica* **2**(3), 250-254 (2015).
- [56] C. Kerse, H. Kalaycioglu, P. Elahi, B. Cetin, D. K.Kesim, O. Akcaalan, S. Yavas, M. D. Asik, B. Oktem, H. Hoogland, R. Holzwarth, and F. O. Ilday, *Nature* **537**, 84 (2016).
- [57] A. Martinez and Z. Sun, “Nanotube and graphene saturable absorbers for fibre lasers,” *Nature Photonics* **7**, 842-845 (2013).
- [58] J. J. McFerran, L. Nenadović, W. C. Swann, J. B. Schlager, and N. R. Newbury, “A passively mode-locked fiber laser at 1.54 μm with a fundamental repetition frequency reaching 2 GHz,” *Optics Express* **15**, 13155-13166 (2007).
- [59] U. Keller, “Recent developments in compact ultrafast lasers,” *Nature* **424**, 831-838 (2003).
- [60] D. E. Spence, P. N. Kean, W. Sibbett, “60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser,” *Optics Letters* **16**, 42-44 (1991).
- [61] F. Salin, J. Squier and M. Piché, “Mode locking of Ti:Al₂O₃ lasers and self-focusing: a Gaussian approximation,” *Optics Letters* **16**, 1674-1676 (1991).
- [62] V. J. Matsas, T. P. Newson, D. J. Richardson, D. N. Payne, “Selfstarting passively mode-locked fibre ring soliton laser exploiting nonlinear polarisation rotation,” *Electronics Letters* **28**, 1391-1393 (1992).
- [63] I. N. Duling, “All-fiber ring soliton laser mode locked with a nonlinear mirror,” *Optics Letters* **16**, 539-541 (1991).
- [64] A. Martinez and S. Yamashita, “Multi-gigahertz repetition rate passively modelocked fiber lasers using carbon nanotubes,” *Optics Express* **19**, 7 (2011).
- [65] S. Kimura, S. Tani and Y. Kobayashi, “Kerr-lens mode locking above a 20 GHz repetition rate,” *Optica* **6**, 5 (2019).
- [66] M. L. Gorodetsky, A. A. Savchenkov, and V. S. Ilchenko, “Ultimate Q of optical microsphere resonators,” *Optics Letters* **12**, 453-455 (1996).
- [67] I. S. Grudinin, A. B. Matsko, A. A. Savchenkov, D. Strekalov, V. S. Ilchenko, L. Maleki, “Ultra high Q crystalline microcavities,” *Optics Communications* **265**, 33-38 (2006).
- [68] T. J. Kippenberg, “Nonlinear Optics in Ultra-high- Q Whispering-Gallery Optical Microcavities,” (Ph.D.), California Institute of Technology (2004).

- [69] C. Manolatou, M. Khan, S. Fan, P. Villeneuve, H. Haus, and J. Joannopoulos, “Coupling of modes analysis of resonant channel add-drop filters,” *IEEE Journals of Quantum Electronics* **35**, 1322-1331 (1999).
- [70] B. E. Little, S. T. Chu, H. A. Haus, J. Fores, J.-P. Laine, “Microring resonator channel dropping filters,” *Journal of Lightwave Technology* **15**, 998-1005 (1997).
- [71] W. Yoshiki, “Study on an optical switch in a silica toroid microcavity using Kerr effect,” Master’s thesis, Keio University (2013).
- [72] G.ENZIAN, M. Szczykulska, J. Silver, L. Del Bino, S. Zhang, I. A. Walmsley, P. Del’Haye, and M. R. Vanner, “Observation of Brillouin optomechanical strong coupling with an 11 GHz mechanical mode,” *Optica* **6**, 7-14 (2019).
- [73] G. Lin and Y. K. Chembo, “On the dispersion management of uorite whispering-gallery mode resonators for Kerr optical frequency comb generation in the telecom and mid-infrared range,” *Optics Express* **23**, 1594 (2015).
- [74] R. Suzuki, “Study on time and frequency properties of microcavity Kerr combs,” Master thesis, Keio University (2015)
- [75] T. Carmon, L. Yang and K. J. Vahala, “Dynamical thermal behavior and thermal self-stability of microcavities,” *Optics Express* **12**, 4742 (2004)
- [76] P. Del’Haye, “Optical Frequency Comb Generation in Monolithic Microresonators,” (Ph.D.), München University (2011).
- [77] S. Fujii and T. Tanabe, “Dispersion engineering and measurement in whispering gallery mode microresonator for Kerr frequency comb generation,” (will be published in 2020).
- [78] G. P. Agrawal, “Nonlinear Fiber Optics,” (Academic, 2007).
- [79] A. J. Maker and A. M. Armani, “Fabrication of silica ultra high quality factor microresonators,” *Journal of Visualized Experiments* **65**, e4164-e4164 (2012).
- [80] S. Yamashita, A. Martinez, B. Xu, “Short pulse fiber lasers mode-locked by carbon nanotubes and graphene,” *Optical Fiber Technology* **20**, 702 (2014).
- [81] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature* **354**, 56-58 (1991).
- [82] P. Avouris, J. Appenzeller, R. Martel, S. J. Wind, “Carbon nanotube electronics,” *Proceedings of the IEEE* **91**, 1772-1784 (2003).
- [83] F. Zhang, P.-X. Hou, C. Liu, H.-M. Cheng, “Epitaxial growth of single-wall carbon nanotubes,” *Carbon* **102**, 181-197 (2016).
- [84] X. Xin, G. Xu and H. Li, “Dispersion and property manipulation of carbon nanotubes by self-assemblies of amphiphilic molecules,” In *Physical and chemical properties of carbon nanotubes*, InTech, (2013).

- [85] T. Koyama, Y. Miyata, K. Asaka, H. Shinohara, Y. Saito and A. Nakamura, “Ultrafast energy transfer of one-dimensional excitons between carbon nanotubes: a femtosecond time-resolved luminescence study,” *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 1070-1084 (2012).
- [86] M. Maeda, “Fundamentals on Lasers I: What is Stimulated Emission?” (1997).
- [87] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “A new class of spectra due to secondary radiation,” *Nature* **2**, 387, (1928).
- [88] カーボンナノチューブの基礎 齋藤弥八, 坂東俊治 共著 コロナ社 1998 年 11 月初版発行
- [89] T. Kasamatsu, “ツリウム添加ファイバ増幅器の利得シフトと大容量波長多重光通信システムへの応用,” (Ph. D.) Kyoto University (2003).
- [90] K.i Totsuka and Makoto Tomita, “Optical microsphere amplification system,” *Optics Letters*, **32**, 3197 (2007).
- [91] P. V. Hoi, C. T. T. Ha, and H. Q. Hung, “Long-band emission of microsphere lasers based on erbium-doped sol-gel silica-alumina glasses,” *Applied Physics Letters* **87**, 161110 (2005).
- [92] J. W. Nicholson, R. S. Windeler, and D. J. DiGiovanni, “Optically driven deposition of single-walled carbon-nanotube saturable absorbers on optical fiber end-faces,” *Optics Express*, **15**, 9176-9183 (2007).
- [93] Y.-W. Song, K. Morimune, S. Y. Set and S. Yamashita, “Polarization insensitive all-fiber mode-lockers functioned by carbon nanotubes deposited onto tapered fibers,” *Applied Physics Letters* **90**, 021101 (2007).
- [94] Y. Deng, F. Liu, Z. C. Leseman and M. H.-Zadeh, “Thermo-optomechanical oscillator for sensing applications,” *Optics Express* **21**, 4653-4664 (2013).
- [95] A. Martinez, K. Fuse, B. Xu and S. Yamashita, “Optical deposition of graphene and carbon nanotubes in a fiber ferrule for passive mode-locked lasing,” *Optics Express* **18**, 23054-23061 (2010).
- [96] J. H. Kim, J.-Y. Hwang, H. R. Hwang, H. S. Kim, J. H. Lee, J.-W. Seo, U. S. Shin and S.-H. Lee, “Simple and cost-effective method of highly conductive and elastic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite for wearable electronics,” *Scientific Reports* **8**, 1375 (2018).
- [97] A. Martinez, K. Zhou, I. Bennion and Shinji Yamashita, “In-fiber microchannel device filled with a carbon nanotube dispersion for passive mode-lock lasing,” *Optics Express* **16**, 15425 (2008),
- [98] L. He, Y.-F. Xiao, C. Dong, J. Zhu, V. Gaddam, and L. Yang, “Compensation of thermal refraction effect in high-toroidal microresonator by polydimethylsiloxane coating,” *Applied Physics Letters* **93**, 201102 (2008).

- [99] T. Kumagai, N. Hirota, K. Sato, K. Namiki, H. Maki, and T. Tanabe, “Saturable absorption by carbon nanotubes on silica microtoroids,” *Journal of Applied Physics* **123**, 233104 (2018).
- [100] G. Sobon, A. Duzynska, M. Swiniarski, J. Judek, J. Sotor and M. Zdrojek, “CNT-based saturable absorbers with scalable modulation depth for Thulium-doped fiber lasers operating at 1.9 μm ,” *Scientific Reports* **7**, 45491 (2017).
- [101] A. Martinez and S. Yamashita. “10 GHz fundamental mode fiber laser using a graphene saturable absorber,” *Applied Physics Letters* **101**, 041118 (2012).
- [102] S. J. Herr, K. Buse and I. Breunig, “Tunable single-frequency lasing in a microresonator,” *Optics Express* **27**, 15351-15358 (2019).