

要旨

微小光共振器は光を微小領域に閉じ込めることができ、共振器内では光と物質の相互作用を極限まで高めることが可能である。このような共振器を用いて非線形光学効果の1つである四光波混合を発生させ、超短パルスを得ることができる。この光カーコム (マイクロコム) は小型でオンチップ集積性を持ちながらも、非常に高い性能を示すため、近年では原理実証だけでなく応用へ向けた研究が報告されはじめている。一方で、これらマイクロコム光源は励起光の精密な波長コントロールが必須の技術であり、また発生したコムスペクトルに励起光が背景光として残留してしまうという問題点を持つ。マイクロコムの持つ課題を解決するという動機のもと、着目したのがエルビウムイオン (Er イオン) の自励発振を用いることである。ファイバレーザでは一般的な、利得媒質としての Er イオンと可飽和吸収体としてのカーボンナノチューブ (CNT) の組み合わせを微小光共振器で再現することでパルス発振を目指す。そこで本修士論文では Er イオンによる利得を付与した共振器に焦点を当て、その作製方法および光学特性について明らかにする。

本研究でははじめ、これまでに報告されてきた作製方法と同様の方法で Er 添加トロイド共振器の作製を行った。続いてより高利得を持つ共振器を、新たな手法によって作製した。最後にそれらの基本的な光学特性に加え、これまで報告されていない Er 添加トロイド共振器の分散および利得についても明らかにした。

第1章では本研究の核となるデバイスである微小光共振器について説明と先行研究の紹介からはじめ、Er イオンに代表される希土類添加デバイスについて述べる。次に本研究の目的について、その動機とそこから生まれた目的、Er 添加共振器に関する関連研究、最後に位置付けを行う。第2章では、微小光共振器に関する理論のうち、共振器や導波路における光の伝搬をモデル化するために用いられる理論である結合モード理論について述べる。また共振器の重要なパラメータの1つである分散についての理論を示す。第3章では共振器作製の基本として、一般的に用いられている、シリカ微小球とシリカトロイドについて紹介する。また作製時の注意点についても言及する。第4章では、本研究における重要技術であるゾルゲル法を用いた共振器作製について述べる。ゾルゲル法の化学反応機構からはじめ、微小球共振器や主役となる Er 添加トロイド共振器の作製方法を詳細に記す。加えて、新たに開発した Er 添加方法について、その経緯や具体的な手法について述べる。第5章では作製した Er 添加トロイド共振器における光学特性測定結果を順番に示す。従来の手法と新たな手法とで比較を行うことで、共振器の持つ特性を明らかにする。さらに Er 添加トロイド共振器の分散および利得についての測定結果を示す。第6章では、作製・評価を行った結果から、本研究の結論としてまとめ、今後の展望と方針について述べる。

Abstract

In recent years, many researches have been reported not only on the proof-of-principle but also on the application of microcombs (Kerr frequency combs), because these microcombs show very high performance in various fields such as optical communications and optical sensing with small size and on-chip integrability. On the other hand, these microcomb light sources require precise wavelength control of the pump light, and have the problem that the pump light remains as background light in the generated comb spectrum. In order to solve the problem of microcombs, we focused on the use of stimulated emission of erbium ions (Er ions). The combination of Er ions as a gain medium and carbon nanotubes (CNTs) as a saturable absorber, which is commonly used in fiber lasers, is produced in a micro optical cavity to achieve pulsed operation.

In Chapter 1, we begin with an explanation of the optical microresonator, which is the core device of this research, and an introduction of previous research. Then, the objectives of this research are described, including, related research on Er-doped resonators, the motivation, and finally the significance of this research among related researches. In Chapter 2, among the theories on optical microcavities, the coupled mode theory, which is used to model the propagation of light in resonators and waveguides, is described. We also present the theory of dispersion, which is one of the important parameters of resonators. In Chapter 3, as the basis for fabricating resonators, we introduce silica microspheres and silica toroids, which are commonly used. Precautions for fabrication are also discussed. In Chapter 4, we describe the fabrication of resonators using the sol-gel method. Starting with the chemical reaction mechanism of the sol-gel method, we describe in detail the fabrication methods of the microsphere resonators and the Er-doped toroidal resonators. In addition, we describe the background of the novel Er doping method and the specific fabrication process. In Chapter 5, the results of optical property measurements of the fabricated Er-doped toroidal resonators are presented in turn. The characteristics of the resonator are discussed by comparing the conventional method with the new method. In addition, the dispersion and gain of the Er-doped toroidal resonator are measured. In Chapter 6, the results of the fabrication and evaluation are summarized as the conclusions of this study, and future prospects and strategies are discussed.

目次

第 1 部	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	微小光共振器	2
1.2.1	微小光共振器の性能	2
1.2.2	ファブリ・ペロー共振器	3
1.2.3	ウィスパリング・ギャラリー・モード共振器	4
1.2.3.a	シリカトロイド共振器	5
1.2.3.b	シリカウェッジ共振器	6
1.2.3.c	結晶共振器	7
1.2.4	微小光共振器の応用例	7
1.3	希土類添加光デバイス	9
1.4	本研究の目的	11
1.4.1	動機	11
1.4.2	関連研究	13
1.4.3	目的	15
1.4.4	位置付け	16
第 2 部	理論	18
2.1	結合モード理論	18
2.2	結合強度	22
2.3	分散	24
2.3.1	材料分散	28
2.3.2	構造分散	29

2.4	テーパファイバの作製	30
第3部 シリカを用いた共振器の作製と評価		32
3.1	微小球共振器	32
3.1.1	作製方法	32
3.1.2	作製結果	33
3.2	トロイド共振器	35
3.2.1	作製方法	35
3.2.2	作製結果	40
第4部 ゾルゲル法による共振器の作製		41
4.1	ゾルゲル法について	41
4.2	ゾルゲル微小球共振器	45
4.2.1	作製方法	45
4.2.2	作製結果	47
4.2.3	共振器の評価	47
4.3	ゾルゲルトロイド共振器	49
4.3.1	作製方法	50
4.3.2	ゾルゲル膜の作製	50
4.3.2.a	膜の問題はどの段階で発生するか, またその原因について	53
4.3.2.b	亀裂 (Cracking pattern)	54
4.3.2.c	デウェッチング (De-wetting pattern)	56
4.3.2.d	剥離 (Peeling pattern)	58
4.3.2.e	スピンコート条件	58
4.3.2.f	最適条件と評価	61
4.3.3	作製結果	63
4.3.3.a	従来手法の E_r 添加トロイド	63
4.3.3.b	コーティング手法を用いた E_r 添加トロイド	65

第 5 部	光学測定	69
5.1	Er 添加マイクロトロイド	69
5.2	コーティング法を使用した Er 添加トロイド共振器	71
5.2.1	Q 値, 発振特性	71
5.2.2	分散測定	72
5.2.3	利得測定	73
5.2.3.a	理論式	73
5.2.3.b	測定結果	76
5.3	結論	77
第 6 部	結論と展望	78
6.1	結論	78
6.2	展望	79
第 7 部	Appendix	82

第 1 部

序論

1.1 はじめに

はじめてスマートフォンを手にした 2010 年頃から、日本を含む世界中でスマートフォンが日々の生活へ、それも体感できるほどの速さで浸透し始めたように思う。同時に身の回りの物がインターネットに繋がり始め、情報化社会の波が当時高校生であった私の周りにも急に押し寄せてきた。個人が扱う情報量の増加に伴い、全世界のデータ量も飛躍的に増加している。モバイルネットワークも 3G から 4G、そして 2020 年に実施が予定されている 5G へと次世代の通信規格が適用される。また新たな放送に用いられる 4K・8K 放送や、音楽や映像のストリーミングサービス、自動車の自動運転といった技術を支えるため、大量のデータを送受信する必要がある。実際に世界のデータトラフィックは年間約 22% という速度で増加し続けており、2020 年には 2.3 ZB (ゼタバイト: 10^{21} byte) に達すると予想されている^[1]。

そのような情報量の大容量化が進む中、回路によるエネルギー消費は無視できない問題になっている。一般に電気回路には微小ながらも抵抗が存在し、それに起因する発熱等のエネルギー損失が知られている。それらは 1 つ 1 つは微小な損失でありながらも、莫大な情報のもとでは大きなエネルギー損失となってしまう。データセンターなどの扱う情報量が多い施設では当然考慮されており、一例を上げると、マイクロソフトが冷却の目的で海底にデータセンターを建設したことは記憶に新しい。この厄介なエネルギー損失を抑制することが大いに要求されており、近年では電気回路に取って代わる、超消費電力な光回路が注目されている。現在のところ電気回路に使用されている様々な素子を、シリコン基板上に集積する形で光回路の実現を目指す研究が多く行われている。その他にも光の性質を利用したものは多岐にわたり、レーザや光通信など身近なものから、光周波数コムや LiDAR (Light Detection and Ranging) などこれから身近になるであろう技術まで、ありとあらゆる場所に光技術の可能性は存在する。

本研究は光というテーマの中でも光源に着目したものである。本研究室の基盤である微小光共振器の技術と新たに導入した化学的手法によって、超小型で動作するモード同期レーザの開発を目指す。この研究が光素子の可能性をまた一歩広げるものになると期待し、これをもって序文とする。

1.2 微小光共振器

微小光共振器とは、光を微小領域内に閉じ込めることのできる素子であり、共振器内では光と物質の相互作用を極限まで高めることが可能である。これまでに開発された微小光共振器の構造や材料は多岐にわたるが、ファブリ・ペロー共振器、ウィスパーリング・ギャラリー・モード (WGM: Whispering Gallery Mode) 共振器、フォトニック結晶共振器の3つに大きく区別することができる。ここでは微小光共振器の性能について述べた後、代表的なファブリ・ペロー共振器と WGM 共振器について言及する。

1.2.1 微小光共振器の性能

微小光共振器の性能は、 Q 値 (Q : Quality Factor) とモード体積 V の2つの指標で評価される。 Q 値は共振器内における光の閉じ込め具合を表しており、次の式で定義される。

$$Q = \omega_0 \times \frac{\text{共振器に蓄えられているエネルギー [J]}}{\text{単位時間あたりに失われるエネルギー [J/s]}} \quad (1.2.1)$$

$$= \omega_0 \times \text{光子寿命 [s]} \quad (1.2.2)$$

ここで光子寿命は、共振器内部のエネルギーがはじめの $1/e$ 倍になるまでの時間を表す。式 (1.2.1) より大きな Q 値は損失の少ない共振器であることを示している。共振器が受ける損失には、材料による吸収による Q_{mat}^{-1} 、表面での散乱による Q_{scatt}^{-1} 、 OH^- 基による吸収に基づく Q_{surf}^{-1} 、全反射条件を満たせないことによる漏れ出しに基づく Q_{WGM}^{-1} 、結合による損失に基づく Q_{coup}^{-1} がある。特に結合損失を除いた4つの損失は、その共振器固有の値であるため次のように表現することができる。

$$\begin{aligned} Q_{\text{tot}}^{-1} &= (Q_{\text{mat}}^{-1} + Q_{\text{scatt}}^{-1} + Q_{\text{surf}}^{-1} + Q_{\text{WGM}}^{-1} + Q_{\text{coup}}^{-1})^{-1} \\ &= Q_{\text{int}}^{-1} + Q_{\text{coup}}^{-1} \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

つまり式 (1.2.3) の右辺のうち、いずれか1つでも損失が大きくなると、全体の Q 値が低下してしまう。一方モード体積 V は、どのくらい小さな領域に光を閉じ込められるかを表した数である。 V は

$$V = \frac{\iiint \varepsilon |E(x, y, z)|^2 dx dy dz}{\max[\varepsilon |E(x, y, z)|^2]} \quad (1.2.4)$$

微小光共振器は数 μm 程度の大きさであることが多く、小さい領域に長い時間を閉じ込めることを目的としているため、モード体積は小さく、かつ Q 値は大きい程優れた共振器と

評価することができる。優れた共振器では光のパワー密度が大きくなるため、光と物質の相互作用が大きくなり、四光波混合や第三高調波発生などの非線形光学効果が発生する。近年のナノテクノロジーの発展により、多くの微小光共振器の開発が報告されている。

1.2.2 ファブリ・ペロー共振器

1896年にチャールズ・ファブリ (Charles Fabry, 1867-1945) とアルフレッド・ペロー (Alfred Perot, 1863-1925) が構成した干渉計 (ファブリ・ペロー干渉計) が名前の由来となっている。このファブリ・ペロー共振器とは、2枚の平行で高反射率の平面鏡で構成された平面鏡共振器である。共振器内の光は対面したミラーで反射を繰り返すことでミラー間に閉じ込められ、共振器はエネルギーを蓄積する。また共振器内に利得媒質を配置することで、特定の波長を持つ光のみがそのミラー間を往復し、幾度も利得媒質を通過することで光が増幅され、片方のミラーからレーザー光が放出される。ここで2枚のミラー間隔を L 、共振器内の媒質の屈折率を n とすると、

$$m\lambda = 2nL \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.2.5)$$

を満たす波長 λ のみが共振器内に定在波を形成し、共振することができる。式 (1.2.5) よりこのような波長の光は複数あることがわかる。このとき、隣り合う共振波長の周波数差を FSR (Free Spectral Range) と呼び、次のように表現できる。

$$\text{FSR} = \frac{c}{2L} \quad (1.2.6)$$

ただし、 c は光速である。

ファブリ・ペロー共振器の Q 値を考えると、高 Q 値を実現するには損失を小さくすれば良いので、ミラーの反射率を高くする方法が一般的である。実際に $Q = 1.8 \times 10^{10}$ という高 Q 値の共振器も作製されているが、高反射ミラーを必要とし、共振器のサイズが大きく集積化が困難であるという欠点がある [2]。

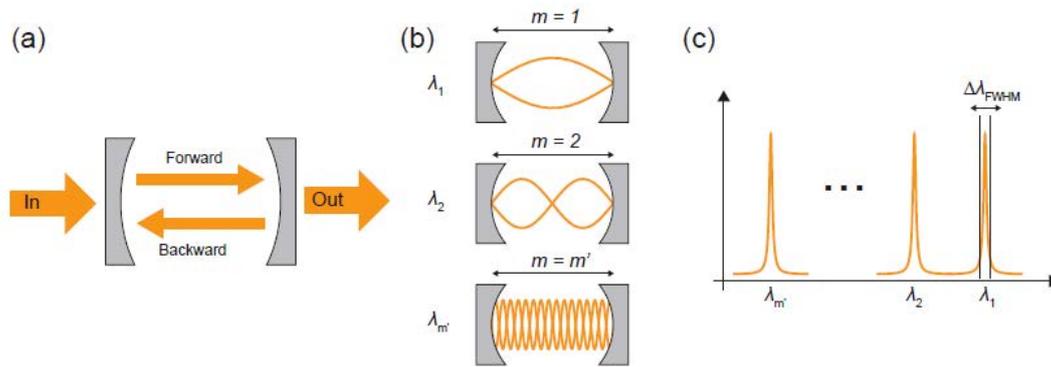


Fig. 1.1. (a) Schematic illustration of Fabry-Perot cavity. (b) Modes excited in a Fabry-Perot cavity. m indicates an integer mode number. (c) Schematic illustration of a resonant spectrum of a Fabry-Perot cavity. [W. Yoshiki, “Dynamic control of an ultra-high Q silica toroid optical microcavity,” Ph.D. thesis (Keio University, 2017)]

1.2.3 ウィスパリング・ギャラリー・モード共振器

ウィスパリング・ギャラリー・モード (WGM: Whispering Gallery Mode) 共振器においては、光は誘電体の境界面を沿って、全反射しながら境界面を周回する。WGM は元来光についての現象ではなく、音響波において観測されていた。音響波における WGM は、ロンドンにあるセントポール大聖堂でレイリー卿 (Lord Rayleigh) によって発見された^[3]。真円状のドームを持つセントポール大聖堂 (Fig. 1.2.) では、ドームの端から音響波を出すとドーム壁面に沿って波が伝わる。この現象について、音響波を光波に、真円状ドームを微小な構造物に変換したものが WGM 共振器である。WGM 共振器の基礎研究は 1939 年、シリカ (SiO_2) 微小球によって幕を開けた^[4]。光ファイバの先端を CO_2 レーザによって溶解することで作製されるシリカ微小球は、その後、1989 年には 10^8 という高 Q 値が報告されるに至った。それから光波における WGM の研究が本格的にはじまり、光ファイバを熱しながら引き伸ばすことで得られるマイクロボトル共振器^[5] や、シリコンピラー上にディスク状のシリカが乗ったディスク共振器^[6]、当研究でも用いられているシリカトロイド共振器^[7]、ウェッジ共振器^[8]に加え、シリカ以外の材料フッ化カルシウム^[9]、フッ化マグネシウム^[10]も用いられている。

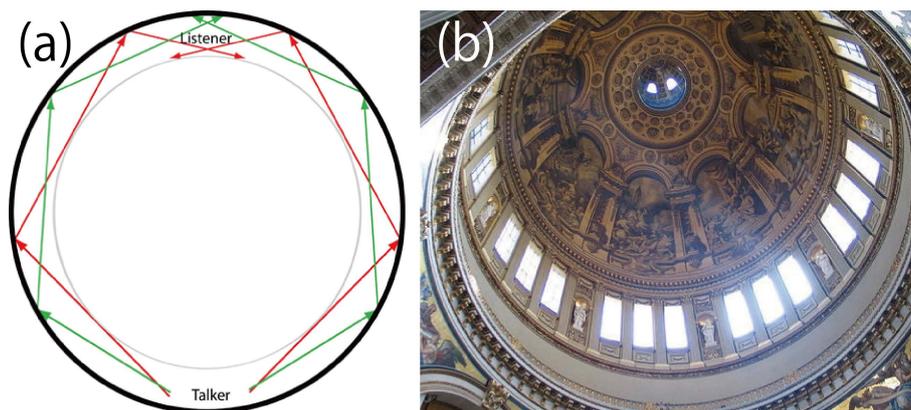


Fig.1.2. (a) Schematic illustration of sound paths in a circular whispering gallery. [<http://www.sonicwonders.org/images/whispering%20gallery.gif>. (2019/01/11)] (b) A look at the dome of St. Paul's Cathedral (London) from below. [https://www.photonics.com/images/Web/Articles/2010/12/14/LAS_Microlaser.Dome.jpg. (2019/01/11)]

1.2.3.a シリカトロイド共振器

本研究で主に作製および評価を行ったものが WGM 共振器の 1 つである，シリカトロイド共振器である．この共振器は 2003 年に K. J. Vahala の研究グループが初めて考案したもの^[7]で，Fig. 1.3. に示す．構造としては前述したシリカディスク共振器に似たものであるが，より高 Q 値となるようディスク外周部分が丸まった形状をしている．詳細な作製方法は後述するが，プロセスフローは 1. フォトリソグラフィ，2. ウェットエッチング，3. ドライエッチング，4. レーザリフローの大きく 4 つに分けることができる．そうして作製されたシリカトロイド共振器は 10^8 程度の非常に高い Q 値と小さいモード体積を持ち，かつシリコン基板上に形成できるため集積化が可能であるという利点がある．

シリカトロイド共振器への光の入出力はテーパファイバと呼ばれるファイバを加工したものを使用しており，それは通常の光ファイバを高温に加熱しながら引き伸ばし，直径が数 μm 程度まで細くなったものを指す．作製したテーパファイバを共振器外周部分に近付け，テーパファイバと共振器外周部分から漏れ出すエバネッセント光を介して光が入出力される．

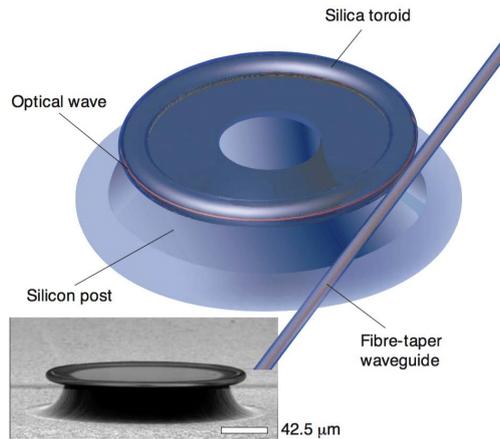


Fig. 1.3. Schematic illustration and SEM image of silica toroidal microcavity [Reprinted with permission from K. J. Vahala, “Optical microcavities,” *Nature* 424, 839 EP - (2003).].

1.2.3.b シリカウェッジ共振器

シリカディスク共振器やシリカトロイド共振器と同様の形状をしているがより高 Q 値を達成したものがシリカウェッジ共振器 (Fig. 1.4.) である [8]。ディスク共振器と比べ、一般的にシリカ部分の厚さや直径が大きい。式 (1.2.6) より、直径が大きいと FSR は小さくなるため、その特性を活かしギガヘルツ程度の高繰り返し周波数を実現したことが報告されている [11]。

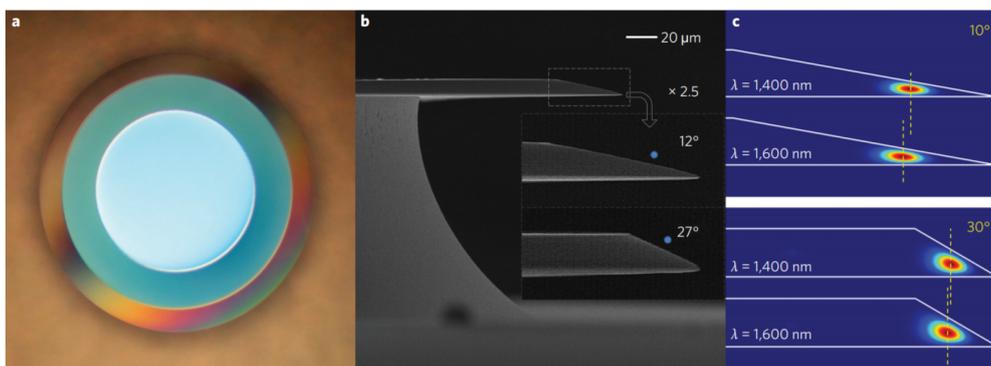


Fig. 1.4. (a) A microscope image showing a top view of a wedge resonator. (b) SEM images showing the side view of wedge resonators. (c) Calculated fundamental-mode intensity profiles in resonators with different angles at two wavelengths [Reprinted with permission from H. Lee, T. Chen, J. Li, K. Y. Yang, S. Jeon, O. Painter, and K. J. Vahala, “Chemically etched ultrahigh- Q wedge-resonator on a silicon chip,” *Nature Photonics* 6, 369 EP - (2012).].

1.2.3.c 結晶共振器

共振器の材料として主に用いられるのはシリカだけではない。フッ化物の結晶材料(フッ化カルシウムやフッ化マグネシウムなど)を切削・研磨加工した WGM 共振器を結晶共振器と呼ぶ。光の入出力はシリカトロイド共振器と同様にテーパファイバを用いる場合と、高屈折率プリズムを用いて表面でのエバネッセント光を使用する場合がある。Q 値はシリカトロイド共振器より高く 10^{10} ほどである^[9]。しかし共振器サイズが大きいため集積化に関しては課題が残っている。

1.2.4 微小光共振器の応用例

微小光共振器の応用先はセンシング、非線形光学効果、オプトメカニクス、共振器量子電磁気学 (QED) など様々である。いずれも微小共振器の持つ光と物質の相互作用が起こりやすいという利点を利用したものであり、ここでは代表的なセンシングと非線形光学効果の 1 つである光カー効果について述べる。

微小共振器をセンシングの目的で使用する場合は、その共振器のもつ共振波長が外的な要因によって変化することでセンシングを行う。共振器表面に微粒子が付着すると、その部分の屈折率がわずかに変化する。すると式 (1.2.5) より共振波長がシフトし、微粒子の存在を検知できる。微小光共振器のような高 Q 値を持つ共振器では入力された光が周回するため、相互作用の回数が 10^5 回以上 ($Q = 10^8$ の場合) になり、さらに FSR が狭いため、より高感度なセンサとして利用可能である。例えばガスセンシングとしてはアンモニア^[12] やエタノール^[13]、バイオセンシングとしてはタンパク質^[14, 15] の検出に用いられる。また、温度センシングにも応用が期待されている。これには媒質固有の熱光学係数により温度が変化すると、その媒質の屈折率が変化する熱光学効果 (Thermo-optic Effect) を利用する。熱によって屈折率が変化すると、前述したように共振波長がシフトするため、そのシフト量から温度変化を算出することができるのだ。実際は共振器表面に PDMS (poly dimethyl siloxane) という熱光学係数に優れたポリマーをコーティングすることで、 0.151 nm/K という高感度の温度センサとして働く^[16]。また微小光共振器の小型であるという特徴を活かし、温度センサをドローンに取り付けることでワイヤレスセンシングを行うことも可能である^[17]。

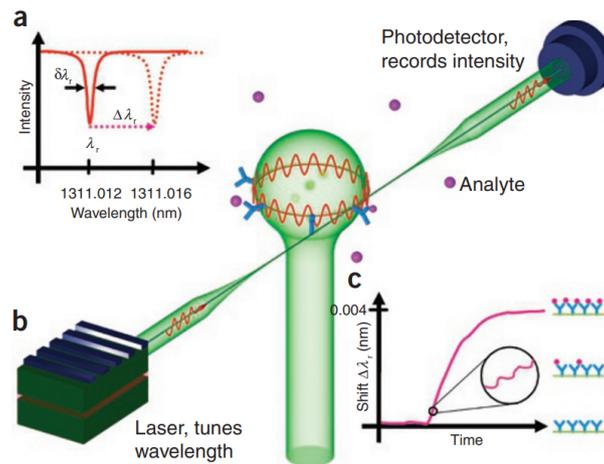


Fig. 1.5. Schematic illustration of the sensing with a microsphere cavity. Excitation of an equatorial WGM in a microsphere is achieved by evanescent coupling to a guided wave in a tapered fiber. Resonance positions are detected as dips in the transmitted light T at particular laser wavelengths [Reprinted with permission from F. Vollmer and S. Arnold, “Whispering-gallery-mode biosensing: label-free detection down to single molecules,” *Nature Methods* 5, 591 EP - (2008).].

応用例として当研究室でも研究を行っている光カーコムについて紹介する。微小光共振器を用いた光周波数コムを光カーコム (Optical Kerr Comb) という。ここで光周波数コム (Optical Frequency Comb) とは周波数領域において非常に高い精度で等間隔に並ぶスペクトルのことを指す。モード同期されたフェムト秒レーザーの超短パルスは時間領域では高繰り返しのパルス列である一方、それらをフーリエ変換すると周波数領域では多数のモードが等間隔で並ぶ光周波数コムになっている。このように光周波数コムの発生にはモード同期レーザーを用いるのが一般的だが、光カーコムはパラメトリック効果である四光波混合 (FWM: Four Wave Mixing) によってコムを発生させている。この光カーコムは2007年に発表された^[18]。従来のモード同期レーザーを用いる場合より必要な光のパワーが小さく、装置が小型で安価なことが利点である。ただし光カーコムの縦モード間の位相が揃っているかは時間波形を測定する必要がある点や、外因に対して不安定な点が欠点として挙げられる。

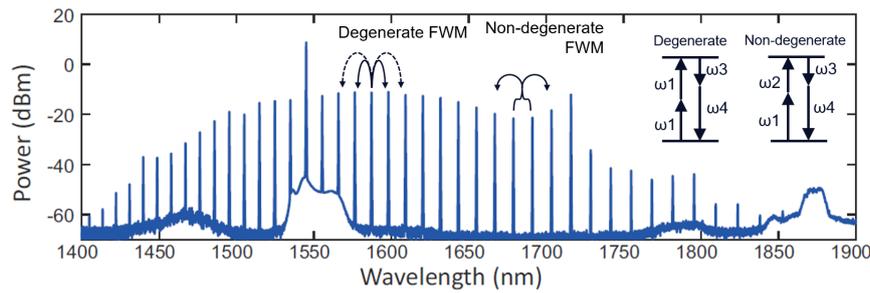


Fig. 1.6. Optical frequency comb spectrum, which is characterized by the repetition rate (f_r) and the carrier envelope offset frequency (f_0). Inset illustration shows the comb is generated by a combination of degenerate FWM and non-degenerate FWM.

1.3 希土類添加光デバイス

エルビウム (Er: Erbium) やイットテルビウム (Yb: Ytterbium) などの希土類元素は、その性質から光デバイスにおいて非常に重要な元素である。希土類添加光デバイスの中で代表的なものとしてエルビウム添加光ファイバ増幅器 (EDFA: Erbium Doped optical Fiber Amplifier) が挙げられる。エルビウムは 3 準位系であり 980 nm 付近と 1480 nm 付近の光を吸収し、光通信波長帯域である 1550 nm で発光する。その性質を利用し、通信波長帯域での増幅という役割を果たしている。基本的な EDFA は Fig. 1.7. に示すように、励起用のレーザダイオード (LD) 光源、光合波器、エルビウム添加ファイバ、光アイソレータから構成される。エルビウムの誘導放出によって入力した光信号が直接増幅されるので、広帯域で高速信号や超短パルスに対しても増幅ができる。また増幅可能な波長帯域も約 1530 nm~1610 nm と広いため、波長多重通信 (WDM: Wavelength Division Multiplex) において多くの波長の増幅も可能である。その反面、誘導放出による増幅では自然放出も発生させ、入力信号と同様に増幅されてしまうため広帯域で非偏光な自然放出増幅光 (ASE: Amplified Spontaneous Emission) 雑音が存在する。この ASE 雑音は増幅器の次段にバンドパスフィルタや偏光子を挿入を配置することで雑音性能を向上させることができる。

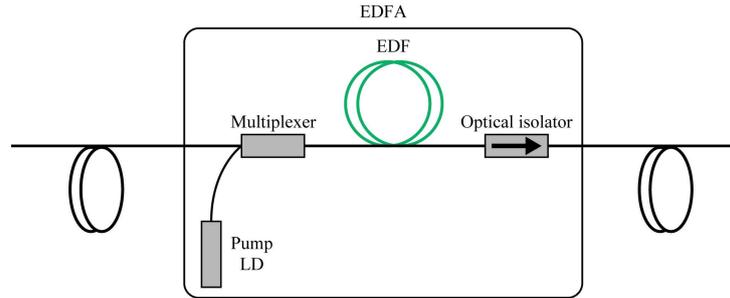


Fig. 1.7. Schematic illustration of EDFA configuration.

EDFA の利得係数を増加させるには Er イオンの添加量を増加させれば良い。しかし Er のイオン濃度には限界 (数 wt%, $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) があり, 限界を超えるとイオン同士がクラスタリングを形成することでイオン間隔が狭くなり, Fig. 1.9.(b) のように $^4I_{13/2}$ へ励起された 2 つのイオンの 1 つは $^4I_{9/2}$ に励起され, もう片方は基底準位に移動する。これをアップコンバージョン (up-conversion) と呼び, 546 nm 付近で緑に発光し, エネルギー保存則より 1550 nm 帯域の発振は減少してしまう。また高濃度により Er イオンの吸収の作用が増加するため, 可飽和吸収特性を示し, 自己パルス発振してしまう。このような濃度消光を防ぐため Al_2O_3 をシリカに添加すると, Er イオンの周りに Al_2O_3 が配置され, クラスタリングを抑制することが知られている [19]。また Er イオンだけでなく Yb も共添加すると, 980 nm 帯での励起光により Yb イオンが励起された後, Er イオンと Yb イオンの相互作用により Er イオンを $^4I_{11/2}$ へと励起する (Fig. 1.10)。これにより効率的なレーザ発振を実現することが可能である [20]。

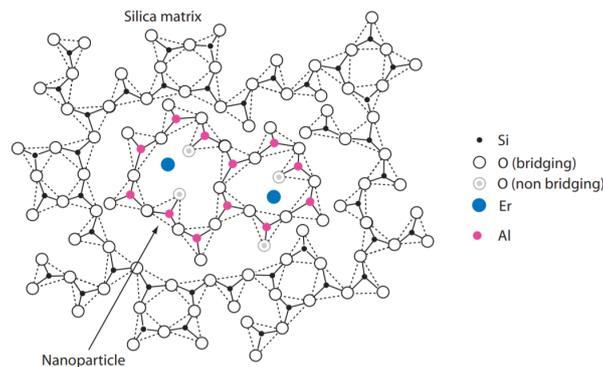


Fig. 1.8. Schematic illustration of Er and Al doped nanoparticle structures in a silica matrix [D. Boivin, T. Föhn, E. Burov, A. Pastouret, C. Gonnet, O. Cavani, C. Collet, and S. Lempereur, “Quenching investigation on new erbium doped fibers using MCVD nanoparticle doping process,” Proc.SPIE 7580, 7580 – 7580 – 9 (2010).].

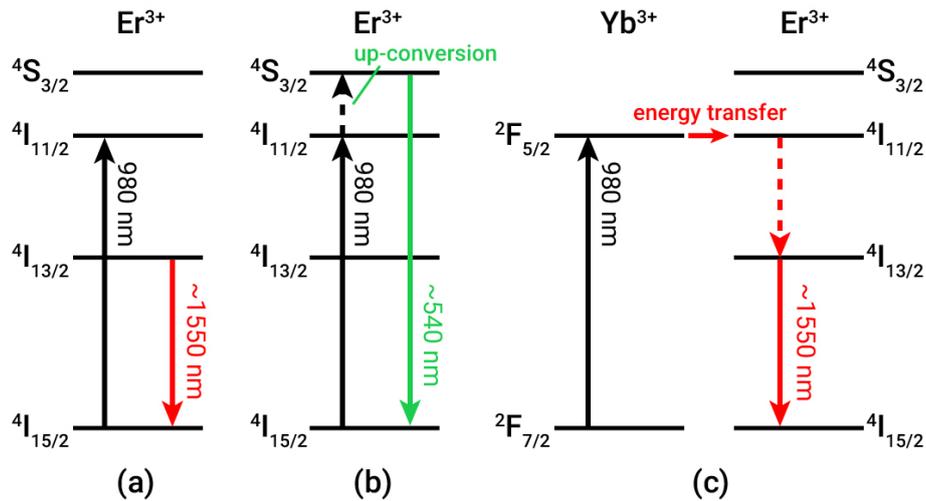


Fig. 1.9. (a) Schematic illustration showing luminescence of Erbium ions. (b) Schematic illustration showing up-conversion process of Erbium ions. (c) Schematic illustration showing energy transfer and lasing process of Er:Yb co-doped fiber.

1.4 本研究の目的

1.4.1 動機

微小光共振器は光を微小領域に閉じ込めることができ、共振器内では光と物質の相互作用を極限まで高めることが可能である。その特性を利用し、本研究は Fig. 1.10. に示すような通信波長帯域 (~ 1550 nm) で動作する、小型の受動モード同期レーザーの開発を目標としている。

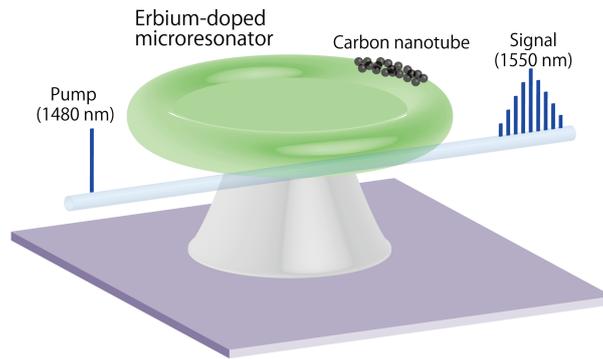


Fig. 1.10. Schematic illustration of on-chip mode-locked laser with CNT and Er-doped microtoroid.

これまで当研究室では非線形光学効果の1つである四光波混合 (FWM) を発生させることにより、微小光共振器を用いて超短パルスを得ることを報告してきた。このような光カーコム (マイクロコム) は小型でオンチップ集積性を持ちながらも、非常に高い性能を示すため、近年では原理実証だけでなく応用へ向けた研究が報告されはじめている [21, 22]。一方で、これらマイクロコム光源は励起光の精密な波長コントロールが必須の技術であり、また発生したコムスペクトルに励起光が背景光として残留してしまい雑音となってしまふという問題点を持つ (Fig. 1.11.)。

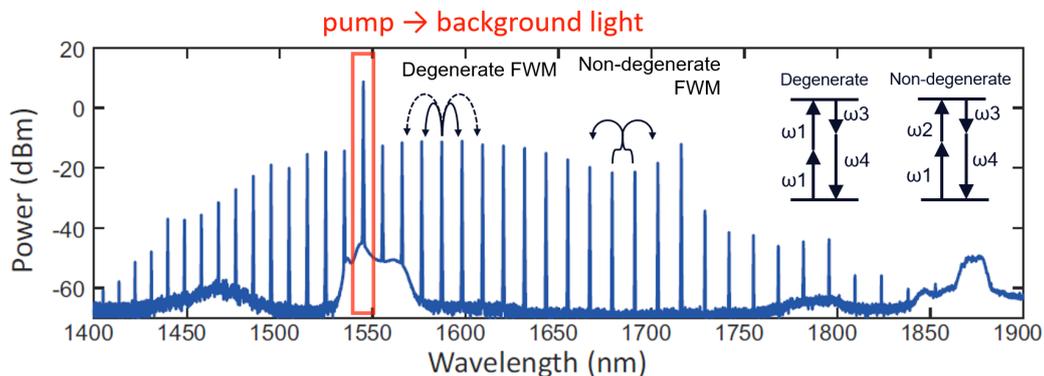


Fig. 1.11. Typical spectrum of microcomb generation by four wave mixing using an optical microresonator. The red box represents the pump light, which remains as background light for the microcomb.

これらの点に着目したのが本研究で、Er イオンのレーザー発振を用いることでマイクロコムの持つ課題を解決しようというのが動機である。そこでファイバレーザでは一般的

な、利得媒質としての Er イオンと可飽和吸収体としてのカーボンナノチューブ (CNT) の組み合わせを微小光共振器で再現する。つまり Er 添加微小光共振器に CNT の可飽和吸収特性を付与するという方法である。CNT を用いたファイバレーザによるモード同期レーザ^[23, 24] はすでに一般的な技術となっているが、このファイバリング系を微小光共振器でもって小型化することは行われていない。このファイバレーザによるモード同期で得られるパルスの繰り返し周波数は、共振器長が 13.3 m であることから 15 MHz であるが、共振器長が 600 μm の微小光共振器を用いると約 100 GHz まで拡張することが可能となる。それによりファイバレーザでは実現し得ない、高繰り返し周波数のパルスが得られると予想され、このパルスによって通信やレーザ加工といった産業への応用や、繰り返し周波数の向上といった物理的な課題への挑戦が期待される。

1.4.2 関連研究

■微小共振器を用いた背景光フリーなパルス光源 類似研究の紹介として、ここでは利得を与えた微小光共振器と可飽和吸収体との組み合わせでパルス化を達成した研究のうち、代表的な 2 つのプラットフォームについて述べる。

1 つ目は D. Pudo らによる導波路構造のレーザ^[27, 28] である。導波路の一部に数 cm の Er イオンを添加した光導波路を設置し、利得を与えている。また外部に可飽和ブラッグ反射鏡を可飽和吸収体として配置した構造をしている。オンチップの集積性があることが大きな利点となっているが、得られたフェムト秒パルスの繰り返し周波数は 2 GHz に制限されてしまう。この原因として最も大きな点は、共振器内の利得の不足が挙げられている。このような研究は 2010 年前後に盛んに行われていたものの、利得不足を補うことが困難であるため、近年はあまり報告されていない研究となっている。

2 つ目は A. Martinez らによるファイバ Fabry-Pérot 共振器を用いたレーザ^[29] である。高濃度に添加された Er-Yb 共添加ファイバの両端に反射鏡を設置し共振器を構成している。また可飽和吸収体はファイバフェルルへ CNT を光学堆積させ、片方の反射鏡の前に挿入されている。この研究では共振器長を 25 mm, 10 mm, 5 mm と縮小していき、高繰り返し化の限界を調査したものだ。この系では共振器長が 5 mm のときが限界になっており、そのときの繰り返し周波数は 19.45 GHz を達成している。

以上の 2 例に共通していえる課題は共振器の利得不足である。繰り返し周波数と共振器長はトレードオフの関係にあるため、高繰り返し化を狙うには共振器長を縮小しなければならない。しかし共振器長を縮小すると、その分利得媒質が減少することに等しくなるため、モード同期を達成するために必要な利得が不足してしまう。本研究の目標である Er

添加トロイド共振器と CNT との組み合わせでのモード同期レーザでは、共振器に Q 値が 10^7 を超えるトロイド共振器を用いることで、この利得をめぐる課題を解決する。共振器長が短いながらも利得を補うことができ、先行研究よりも高い繰り返し周波数を得ることが期待できる。集積化された高繰り返し・短パルス光源は、任意波形発生や超高速サンプリング、通信、レーザ加工用光源など応用先は多岐にわたる。また一般的なマイクロコム (微小光共振器を用いた光周波数コム) における背景光の残留と励起光の精密波長コントロールの必要性は、実世界での利用において大きな制約点となっている。一方本研究では、Er イオンの自励発振を用いるため、新たなマイクロコム光源として、背景光フリーかつ励起光の波長制御が容易という点で優位性を持つ。

■Er 添加微小光共振器 微小光共振器に Er イオンを添加した例を紹介する。微小球とトロイド共振器の 2 つが主なプラットフォームである。はじめに報告されたのは微小球への Er 添加で L. Yang らによって 2003 年に報告された^[4]。その後、作製の容易さから研究が行われてきた。例えば 2007 年の報告^[30]ではイオンの励起によって共振器の Q 値がどのように変化するかを調査してある。励起されていない場合 Q 値は Er イオンの吸収によって制限を受けるが、励起されると利得を得るため、実効的な損失が減少し Q 値が上昇する。もしくは発振効率を上昇させるため Yb イオンを共添加するという先行例も報告されている^[31]。また Er イオンによる利得をソリトン発生に用いるというアイデアのものもあり^[32]、通常特別な操作^[33]が必要なソリトン解へのアクセスを比較的容易に行えるといった報告がされている。

一方トロイド共振器による研究ははじめて報告^[34]されて以降、基礎研究的な研究が行われている。例として Er イオンの利得寿命を測定したものや^[35]、Er 添加共振器の可飽和 nonlinear 性を理論と実験から確かめたものがある^[36]。さらに WGM 共振器の場合、通常発振は CW/CCW 方向の双方向に発生するが、共振器状へ意図的に散乱点を設置することで、一方向のみの発振を可能にした例もある^[37]。もしくは非線形な現象であるファノ共鳴^[38]を Er 添加共振器でも観測したという報告もある^[39, 40]。これは共振器の損失を Er イオンの利得が補うことで発生し、励起光とプローブ光の強度および掃引速度を調整することで非対称な、ファノ共鳴に似た透過スペクトルを得ることができるというものだ。

以上のように Er 添加微小光共振器の関連研究としては、マイクロ・ナノフォトニクスや量子力学的な研究が盛んで、Er 添加共振器を用いて新たな光源開発を目指すといった研究はあまり見受けられない。したがって工学的なアプローチを行う本研究は、新奇マイクロコム光源を目指すという点で他には見られない研究になると期待できる。

1.4.3 目的

実際に高繰り返し周波数を持つモード同期レーザの開発にあたっては、2つの鍵となる技術が存在する。1つ目はCNTの持つ可飽和吸収特性を共振器へと与えることであり、2つ目は通信波長帯域で利得となるErイオンを共振器へ付与することである。1つ目については、当研究室において以前CNTを、化学気相成長(CVD: Chemical vapor deposition)法を用いてシリカトロイド共振器へ付与することで、微小光共振器での可飽和吸収特性を確認した^[25]。またCNTをポリマーであるPDMSに分散させ、それを共振器へコーティングする手法でも可飽和吸収特性を得られている。そこで本研究では2つ目のキーテクノロジーである通信波長帯域での利得媒質に焦点を当て、1550 nm付近で利得のあるErイオンを添加したトロイド共振器を、ゾルゲル法を用いて作製を行った。Er添加共振器についての作製と評価が本研究の目的であるため、それぞれについて概要を示す。

■**作製** ゾルゲル法を用いてエルビウム添加シリカ微小光共振器を作製した先行研究は、2005年に発表されたL. Yangらによるものがある^[26]。この論文では直径60 μm のEr添加トロイド共振器を作製し、1480 nmで励起することで1550 nm帯でレーザ発振を行うことが報告された。しかし作製過程において、実験環境や使用器具の違いから、この先行研究と等しい分量やプロセスフローで作製することは困難であることが判明した。そこで本研究では使用する環境に合わせ、再現性高く作製できるような手法の確立及び最適化も1つの目的とした。

さらにモード同期を達成するにあたって最大の懸念点は、利得の確保であることがシミュレーションより明らかになった。そこで共振器長を拡大することで利得の向上を行った。しかしながら、従来の手法では作製上、共振器直径は100 μm 以下に制限されてきた。これはEr添加シリカ膜の膜厚が原因であり、例えば直径500 μm 以上の共振器を作製するには最低でも8 μm 以上の膜厚が必要になる。そこで膜厚8 μm の熱酸化シリカ膜から作製したディスク共振器をサポート材として利用し、そこにゾルゲル法によるコーティングでErイオンを添加するという新たな手法を開発した。この作製方法によって直径を60 μm から450 μm まで拡大することが可能となった。

■**評価** Er添加共振器における光学特性は調査が十分にされているとはいえない。そこで本研究では、基本的な光学特性であるQ値や発振特性に加えて、Er添加トロイド共振器においてこれまで報告されていない、分散や利得についても測定・検討を行った。

1.4.4 位置付け

フェムト秒レーザに代表されるモード同期レーザ (Mode-locked laser) は、様々なプラットフォームでの発生が報告されている。生成される超短パルスは周波数領域では等間隔な周波数成分を持ち、この繰り返し周波数 (f_{rep}) が非常に正確であることから微小時間内での現象の解析や微細加工など多岐にわたる産業応用に利用されている、もしくは利用が期待されている。

モード同期により高繰り返しな超短パルスを得る方法として一般的なものは、チタンサファイアレーザ (Ti:Sapphire) やクロムフォルステライトレーザ (Cr:Forsterite) などの固体レーザを用いる手法^[41]と、エルビウム添加ファイバやイッテルビウム添加ファイバを配置したファイバリングレーザを用いる手法^[23, 42, 43]が挙げられる。固体レーザを用いる場合、発生した光周波数コムのキャリアエンヴェロープオフセット (carrier envelope offset) 周波数 f_{ceo} や位相ノイズは小さいものの装置が大型で高価、また室温や振動に影響を受けやすいという特徴がある。一方ファイバレーザを用いる場合、位相ノイズは固体レーザよりも大きいのが小型で安価かつ環境の変化に比較的強いという特徴を持つ。最近では共振器構成を変化させ非線形ループミラーを用いることで位相ノイズの改善も報告されている^[44]。

しかし固体レーザや半導体レーザとファイバレーザとを比較したときに最も大きな違いと言えるのが繰り返し周波数の大きさである。繰り返し周波数にのみ注目すると、固体レーザが約 20 GHz^[45]、半導体レーザの一種である光励起モード同期集積外部共振器面発光レーザ (MIXSEL: Mode-locked integrated external-cavity surface emitting laser) では GHz オーダーの高繰り返し周波数を実現している^[46]のに対し、ファイバレーザでは約 10 MHz 程度である^[24]。この理由としては、繰り返し周波数は共振器長に反比例するためであり、共振器長が数 m のファイバレーザにおいて高繰り返しを実現することは困難であると言える。

本研究の動機である、Er 添加トロイド共振器によるモード同期レーザの位置付けを Table 1.1. に示す。固体レーザはオンチップ集積化ができず応用に制限がかかってしまい、半導体レーザは結晶成長に高精度な膜厚制御が必要かつ材料の吸収が大きいため短パルス化に限界がある。関連研究で述べたファイバ FP や導波路によるものは、モード同期に十分な利得を共振器から得る必要があるものの、繰り返し周波数は共振器長に制限を受けるため 10GHz 程度に留まっている。その点トロイド共振器は $10^6 \sim 10^8$ という非常に高い Q 値を有するため、共振器長は短いながらも利得を補うことができ、より高い繰り返し

返し周波数を達成することが可能である。

Table. 1.1. A table summarizing background light-free pulsed light sources using microcavities for different platforms.

レーザ種類	固体	半導体	ファイバFP	導波路	トロイド共振器 (本研究)
繰り返し周波数	20 GHz	2.7 GHz	10 GHz	2 GHz	> 10 GHz
オンチップ集積性	×	○	△	◎	◎

第 2 部 理論

2.1 結合モード理論

結合モード理論 (Coupled mode theory) ^[47] は共振器や導波路における光の伝搬をモデル化するために用いられる理論である。この結合モード理論ははじめ導波路の設計に用いられていたが、近年では光共振器の分野においても頻繁に用いられており、微小光共振器を扱う本研究でも例外なく必要な理論となっている。光の伝搬を記述するような、他の手法としては FDTF (Finite-difference time-domain) 法や有限要素法 (Finite element method) が存在する。FDTD 法はマクスウェル方程式を空間と時間領域で差分化を行い、その差分方程式によって逐次的に電磁場を計算していく計算手法である。一方の有限要素法は、解析的に解くことが難しい微分方程式の近似解を数値的に得る方法である。両者を比較すると FDTD 法の方が解析時間が多くかかってしまうが、精度の高い計算結果が得られる。微小光共振器の分野においてはフォトニック結晶などの電磁界解析のため FDTD 法を用いることが多く、例えばマサチューセッツ工科大学ではフォトニック結晶の電磁界解析のための FDTD ソフトウェアとして Meep を開発しオープンソースとして公開している。また有限要素法を用いる代表的なソフトウェアのはアメリカに本社を置く COMSOL, Inc. によるものがよく知られている。ここでは結合モード理論により、Fig. 2.1. のような微小光共振器と導波路として光ファイバの結合についてモデル化を行う。

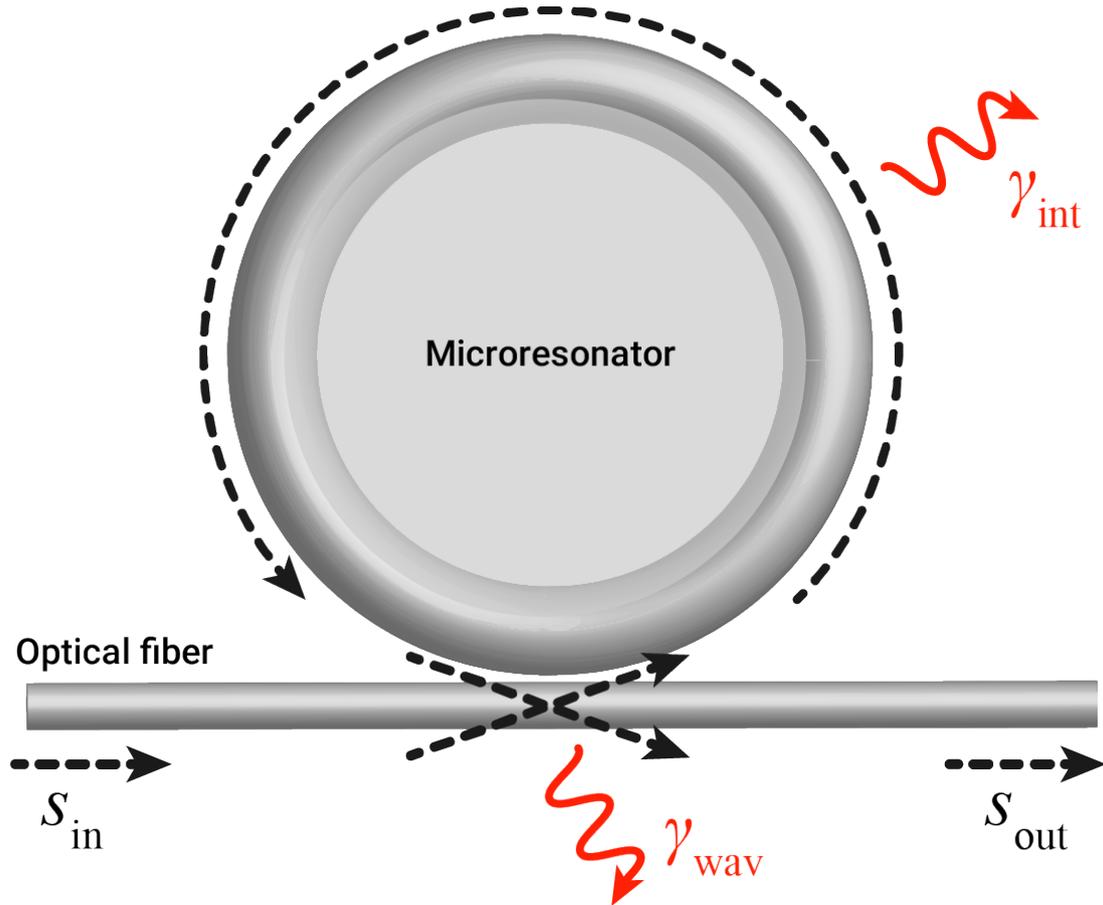


Fig. 2.1. Schematic illustration of coupled mode theory model with a side-coupled microresonator.

結合モード理論を用いると、共振器内のモード振幅 a は次式で表現される。

$$\frac{da}{dt} = \left(j\omega_0 - \frac{\gamma_{\text{int}} + \gamma_{\text{wav}}}{2} \right) a + \sqrt{\gamma_{\text{wav}}} e^{j\theta} s_{\text{in}} \quad (2.1.1)$$

ここで ω_0 は共振角周波数、 γ_{int} は共振器固有の損失、 γ_{wav} は共振器と導波路との結合損失、 s_{in} は入力光の振幅を表している。右辺の第2項は共振器のモード振幅 a の寿命、第3項は入力波がどれだけの割合で共振器に結合しているかを表している。また損失 γ_i は Q 値を用いると、

$$\gamma_i = \frac{\omega_0}{Q_i} \quad (2.1.2)$$

と表現される。Fig. 2.1. のような場合、導波路からの入力光が共振器へ結合すると、反時計回り (CCW: counterclockwise) に光が伝搬するが、共振器に散乱体が付着している場合などには時計回り (CW: clockwise) にも光が伝搬することがある。これは散乱体によるレイリー散乱が原因で発生する現象である。通常共振器の対称性から CW のモード

と CCW のモードの共振周波数は一致している。しかし散乱体の影響により、共振器内に同時に CW と CCW のモードが存在する場合、モード結合が生じ、2つのモードはスプリットを引き起こす。このモード結合は CW-CCW モード結合と呼ばれ、トロイド共振器を含めた各共振器で観測されている [48]。

導波路の出力光の振幅 s_{out} は、式 (2.1.1) より次のように表すことができる。

$$s_{\text{out}} = s_{\text{in}} - \sqrt{\gamma_{\text{wav}}} e^{j\theta} a \quad (2.1.3)$$

この式より出力されるモード振幅 s_{out} は、共振器のモード振幅 a と入力されるモード振幅 s_{in} により決定されることがわかる。

Fig. 2.1. のような導波路と共振器の結合をサイドカップルと呼ぶが、このカップリングシステムの透過特性を得る。はじめに $a, s_{\text{in}}, s_{\text{out}} \propto \exp(j\omega t)$ として定常状態を仮定すると、 a と s_{in} は次式で関係を表すことができる。

$$a = \frac{\sqrt{\gamma_{\text{wav}}} e^{j\theta}}{j(\omega - \omega_0) + \gamma/2} s_{\text{in}} \quad (2.1.4)$$

式 (2.1.3) と式 (2.1.4) から s_{out} は

$$s_{\text{out}} = \left[\frac{j(\omega - \omega_0) + (\gamma_{\text{int}} - \gamma_{\text{wav}})/2}{j(\omega - \omega_0) + \gamma/2} \right] s_{\text{in}} \quad (2.1.5)$$

と表現できる。ここで $\gamma = \gamma_{\text{int}} + \gamma_{\text{wav}}$ とした。またこのときの透過率は

$$T_r = P_{\text{out}}/P_{\text{in}} = |s_{\text{out}}/s_{\text{in}}|^2 \quad (2.1.6)$$

$$= \frac{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_{\text{int}} - \gamma_{\text{wav}})^2/4}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2/2} \quad (2.1.7)$$

である。式 (1.1.7) から透過スペクトルは Fig. 2.1.2 のようになる。

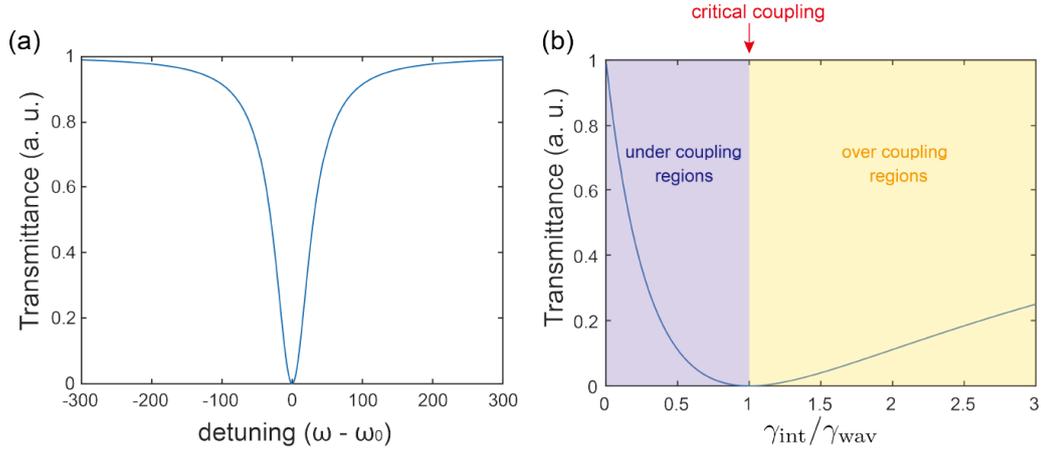


Fig. 2.2. (a) Transmission spectrum of a side-coupled cavity calculated by coupled mode theory. Critical coupling condition is assumed. (b) Minimum transmittance different coupling conditions. [Y. Honda, “シリカトロイド結合共振器によるブリルアン発振,” bachelor thesis (Keio University, 2017)]

Fig. 2.2.(a) より，入力した周波数が共振器の共振周波数に一致したとき，つまり $(\omega - \omega_0)/\gamma = \delta\omega/\gamma = 0$ のときに透過率が最小値を取ることがわかる．これは入力光と出力光の位相がちょうど π だけずれたときであり，弱め合いが生じているためである．また Fig. 2.2.(a) で透過率がゼロとなる条件を “critical coupling” と呼び，この条件下では $\gamma_{\text{int}} = \gamma_{\text{wav}}$ となる．つまり共振器内の損失と導波路との結合損失が等しくなっている条件を表している．

結合条件が変化すると透過率の最小値も変化する．結合条件の変化について， $\gamma_{\text{int}} - \gamma_{\text{wav}}$ を横軸として共振しているときの透過率を Fig. 2.2.(b) に示す．この図より $\gamma_{\text{int}} > \gamma_{\text{wav}}$ の場合，透過率の最小値 T_r^{min} は増加していることがわかる．これは導波路と共振器間の結合係数が小さく，導波路としてのファイバから透過するモード振幅が，共振器から結合されるモード振幅よりも大きいことに起因する．このような条件を “under coupling” という．実際には critical coupling のときより導波路と共振器との間隔が広いときに起こる．反対に $\gamma_{\text{int}} < \gamma_{\text{wav}}$ の場合も同様に T_r^{min} は増加している．これは結合係数が大きく，共振器から結合されるモード振幅が，ファイバから結合するモード振幅よりも大きいためである．この状態を “over coupling” という．実験的には critical coupling の条件よりファイバと共振器を近づけたときに生じる．共振器内のエネルギーは critical coupling の条件下で最大になることが知られている．実験を行う際にはこれらのカップリング条件をどのように選択するかが重要になる．

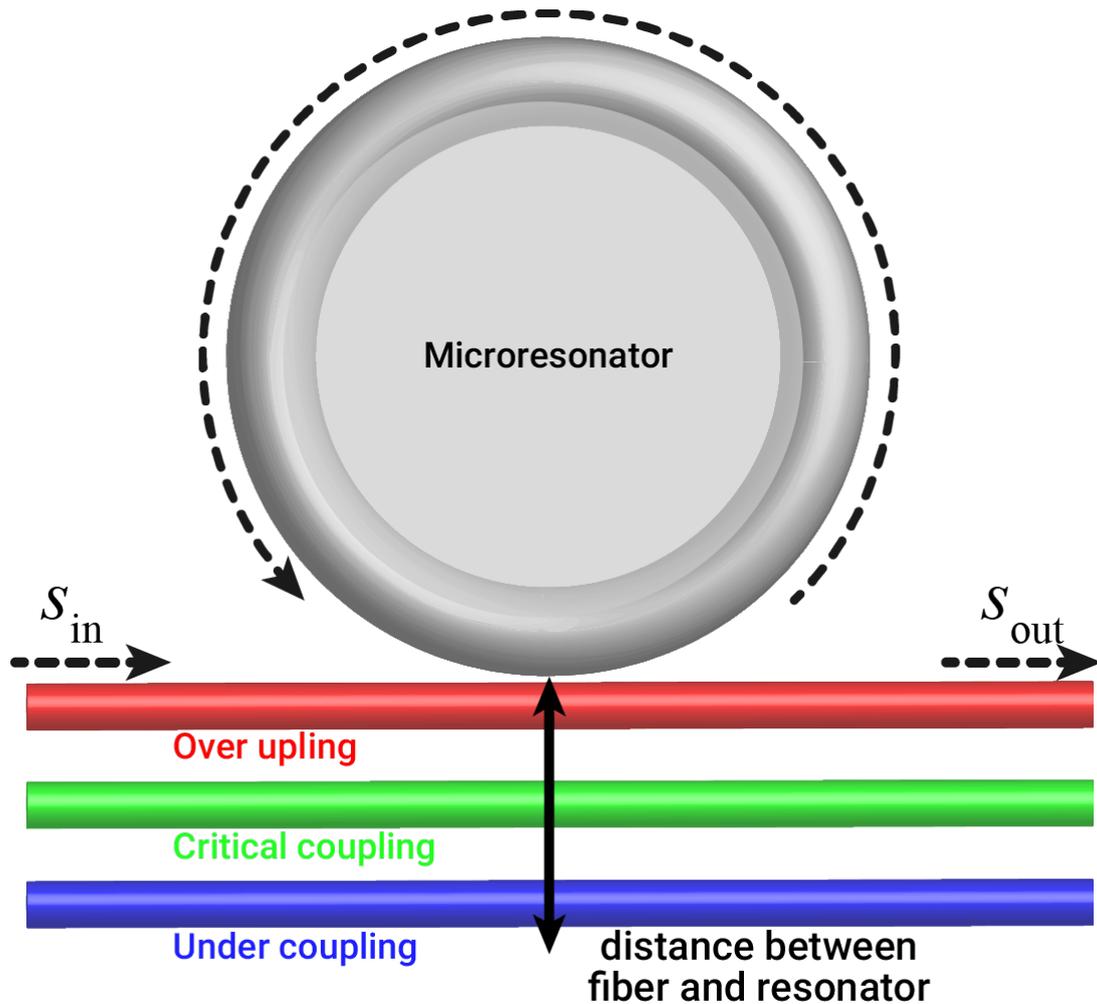


Fig. 2.3. Schematic illustration showing coupling differences when changes distance between fiber and microresonator.

2.2 結合強度

前章で述べたように導波路と共振器間の結合条件が重要である。この章でははじめに入力光を共振器へ結合させる方法について数種類紹介した後、実際に本研究で用いたテーパファイバについて述べる。

共振器へ光を入力させる方法は、共振器の種類によって異なる。例としてファブリ・ペロー型の場合、共振器は複数のミラーによって構成されているため、ミラーに直接光を入射することで光を結合させることが可能である。しかし微小光共振器の一種であるWGM共振器においては、ファブリ・ペロー型のように単純に共振器へ光を入射すること

は不可能である。そこで導波路を用いてその導波路から漏れ出す光を共振器に結合させるという方法が一般的に用いられる。この導波路から漏れ出す光は近接場光やエバネッセント光と呼ばれ、光が全反射する際に物体表面に漏れ出すように存在する光のことを指す。このエバネッセント光を用いて光を結合させる方法が考案されている (Fig. 2.4.)。それにはテーパファイバと呼ばれる、光ファイバを引き伸ばすことで数 μm 程度の細さに加工したファイバを使用するもの (Fig. 2.4.(a)) や、アングルクリーブドファイバという端面に角度をつけた光ファイバのペアを用いる方法 (Fig. 2.4.(b))、また Fig. 2.4.(c) のようにプリズムを用いる方法がある [49, 50, 51, 52]。これらの内の Knight et al. によって考案されたテーパファイバを用いる方法が一般的に用いられている。その理由として高い結合効率が挙げられ、理論的には 99.97% [53] で、実験的には 99.4% [54] もの高結合率を誇る。これはテーパ部分の数 μm と直径が小さいため光の漏れ出しが多いためであり、このテーパ部分を共振器に近づけることで導波路-共振器間で光を結合させる。またテーパファイバは伝搬損失がほとんどないことも高結合率を達成する理由になっている。

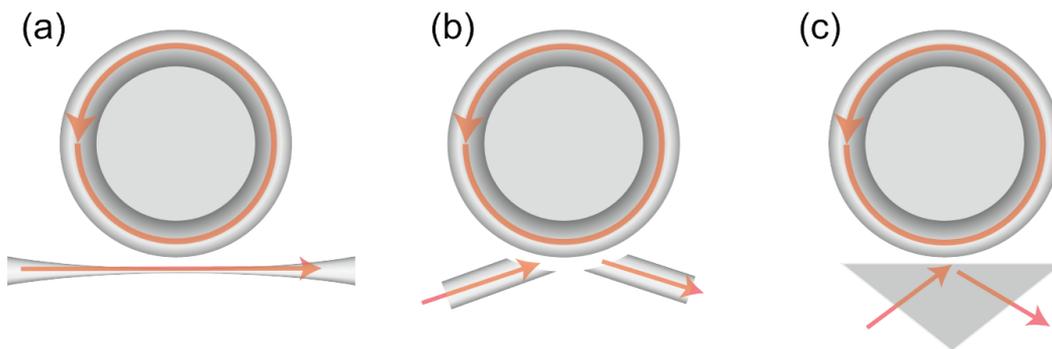


Fig. 2.4. Schematic illustrations of optical coupling using (a) a tapered fiber, (b) pigtailed optical fibers, and (c) a prism. [Y. Honda, “シリカトロイド結合共振器によるブリルアン発振,” bachelor thesis (Keio University, 2017)]

このテーパファイバの分布と、有限要素法により計算したトロイド共振器のモード分布を用いて結合強度の計算を行うことができる。通常、有限要素法には前述した COMSOL を使用し、トロイド共振器のモード分布は Oxborrow によって開発された計算モデル [55] を用いる。結合の強度は電界のオーバーラップと位相整合によって決定する。ここではテーパファイバとシリカ微小球の結合強度を計算している研究 [56] と同様の計算方法を用いた。トロイド共振器のテーパファイバの z 方向のある点における結合強度 $\kappa_{t,C(z)}$ は次

式のようになる。

$$\kappa_{t,C}(z) = \frac{\omega\epsilon_0}{4} (n^2 - n_0^2) N_t N_C \iint_{A_C} E_t(x, y, z) \cdot E_C(x, y, z) dx dy \quad (2.2.8)$$

ここで n , n_0 は共振器と空気の屈折率で、 $E_t(x, y, z)$ と $E_C(x, y, z)$ はテーパファイバとトロイド共振器の電界成分である。 N_t , N_C は規格化係数で、

$$1 = \frac{1}{2} N_{t,C}^2 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \iint n |E|_{t,C} dx dy \quad (2.2.9)$$

と表現される。結合強度は z 軸のある点における値なので、全体の結合強度は z 方向に積分を行い、

$$\kappa_{\text{all}} = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(z) \exp(i(\beta_t - \beta_C)) dz \quad (2.2.10)$$

β_t , β_C はそれぞれテーパファイバとトロイド共振器のモードの伝搬定数である。以上の3式をまとめるとテーパファイバとトロイド共振器の結合強度は以下の式のようになる。

$$\gamma_{\text{wav}} = \frac{c}{2\pi n(r_{\text{major}} + r_{\text{minor}})} |\kappa_{\text{all}}|^2 \quad (2.2.11)$$

以上が本研究に用いたテーパファイバとトロイド共振器との光の結合を理論的に計算したものである。

2.3 分散

分散とはある媒質中における、位相速度の周波数や伝搬モードへの依存性のことを示す。特に色分散 (chromatic dispersion) は位相速度の周波数もしくは波長への依存性のことを表し、これらは周波数に依存する材料の屈折率に起因し、また導波路の構造的な分散によっても影響を受ける。ここでは分散に関するパラメータについて導出を行う。

媒質の持つ分散は微小共振器の周波数コム生成や超高速光学において重要な役割を果たしている。光が物質的に等しい経路を進む場合、分散は屈折率の周波数依存性に由来する。つまり異なる周波数成分が異なる位相速度 (異なる光路長に相当) を経験することを意味する。基本的な分散関係は、以下のように伝搬する光の伝搬定数 β の周波数依存性から導き出される^[57]。

$$\begin{aligned} \beta(\omega) &= \frac{\omega}{c} n(\omega) = \sum_{m=0}^n \left(\frac{1}{m!} \frac{d^m \beta}{d\omega^m} \Big|_{\omega=\omega_0} (\omega - \omega_0)^m \right) \\ &= \beta_0 + (\omega - \omega_0)\beta_1 + \frac{1}{2}(\omega - \omega_0)^2\beta_2 + \frac{1}{6}(\omega - \omega_0)^3\beta_3 + \dots \end{aligned} \quad (2.3.12)$$

ω は角周波数, c は真空中の光速である. 線形項 $\beta_0 = \omega_0/v_p$ は中心周波数の位相速度 v_p で与えられ, 実効屈折率 n_{eff} も $n_{\text{eff}} = c/v_p$ で与えられる. 1 次の分散 β_1 は群速度 v_g と群屈折率 n_g を用いて

$$\beta_1 = \left. \frac{d\beta}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_0} = \frac{1}{v_g} = \frac{n_g}{c} = \frac{1}{c} \left(n_{\text{eff}}(\omega) + \omega \frac{dn_{\text{eff}}}{d\omega} \right) \quad (2.3.13)$$

とかける. また n_g を波長の関数で表現すると

$$n_g = n_{\text{eff}}(\lambda) - \lambda \frac{dn_{\text{eff}}(\lambda)}{d\lambda} \quad (2.3.14)$$

群速度 v は光パルスの包絡線の速さを用いて表される. 位相シフト $\phi = \beta L$ を考慮すると, 距離 L の分散媒質を伝搬した後のスペクトル位相は $\Phi(\omega) = \omega t - \beta L$ と表される. 式 (3.1) へ代入すると, スペクトル位相は以下ようになる.

$$\Phi(\omega) \equiv \omega_0 \left(t - \frac{L}{v_p} \right) + (\omega - \omega_0) \left(t - \frac{L}{v_g} \right) + \dots \quad (2.3.15)$$

すべての周波数成分のスペクトル位相は $t = L/v_g$ のとき周波数に依存することなく一定の値を有する. これはパルスの包絡線は速度 v_g で到達することを表す. 群遅延 T_g は 1 次分散を用いて次のように表すことができる.

$$T_g = \frac{d\phi}{d\omega} = L \frac{d\beta}{d\omega} = \frac{L}{v_g} = \beta_1 L \quad (2.3.16)$$

これは長さ L の媒質を通過するパルスの伝搬時間に相当する. 式 (1) の 2 次微分項は, 群速度の逆群速度の周波数変化率 (群遅延), すなわち群速度分散 (GVD) β_2 を表す.

$$\beta_2 = \left. \frac{d^2\beta}{d\omega^2} \right|_{\omega=\omega_0} = \frac{1}{c} \frac{dn_g}{d\omega} = \frac{1}{c} \left(2 \frac{dn_{\text{eff}}}{d\omega} + \omega \frac{d^2n_{\text{eff}}}{d\omega^2} \right) \quad (2.3.17)$$

ここで β_2 はパルスの帯域幅を広げる役割を果たしている. さらに群遅延の周波数依存性は群遅延分散として知られており, 次のように表現することができる.

$$\frac{dT_g}{d\omega} = \frac{d^2\phi}{d\omega^2} = L \frac{d^2\beta}{d\omega^2} = \beta_2 L \quad (2.3.18)$$

群速度分散のパラメータである β_2 に加えて, 光ファイバ光学における便利な表現であるパラメータ D を導入する. これは周波数ではなく, 波長に対する単位長さあたりの群遅延 T_g の関数の変化によって与えられる.

$$D = \frac{1}{L} \frac{dT_g}{d\lambda} = \frac{d\beta_1}{d\lambda} = \frac{1}{c} \frac{dn_g}{d\lambda} = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n_{\text{eff}}}{d\lambda^2} \quad (2.3.19)$$

また D は式 2.3.16 から、 β_2 で以下のように記述できる。

$$D = \frac{1}{L} \frac{dT_g}{d\lambda} = \frac{d\beta_1}{d\lambda} = \frac{d^2 \beta}{d\lambda d\omega} = \frac{d\omega}{d\lambda} \frac{d^2 \beta}{d\omega^2} = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \beta_2 \quad (2.3.20)$$

群速度分散を β_2 で表現するか D で表現するかは研究分野によって異なる。通常 β_2 と D は、それぞれ ps^2/km と $\text{ps}/(\text{km} \cdot \text{nm})$ の単位で与えられ、逆の符号を示す。その結果、GVD の符号は正常分散では “ $\beta_2 > 0, D < 0$ ”，異常分散では “ $\beta_2 < 0, D > 0$ ” となる。

ここで光共振器における分散について見てみると、光共振器は次式で与えられる離散的な共振周波数を持つ。

$$f_m = \frac{mc}{2\pi R'(m) \cdot n'_{\text{eff}}(m)} = \frac{mc}{2\pi R \cdot n_{\text{eff}}} \quad (2.3.21)$$

ここで、 $f_m (= \omega_m/2\pi)$ は、方位角モード番号 m の m 番目の縦モードの周波数である。また実効屈折率 n'_{eff} と実効モード半径 R' の両方が方位角モード数 (周波数) に対する関数であることは、WGM 共振器の固有の特性であることに留意すべきである。通常、 R' は導波路デバイスでは定数であるが、WGM 共振器ではその値は周波数に依存する。そして、このことが WGM 共振器の分散設計を他デバイスとは異なるものになっている。次に、実験的に n'_{eff} (または R') を独立して検出することは困難なので、周波数依存性の有効屈折率 n_{eff} を再定義する。したがって、 n_{eff} は周波数依存性を持ち、 R は WGM 共振器の実際の半径であり定数である。

共振条件から m 番目の WGM の伝搬定数 β を導出することができる。

$$\tilde{\beta} = \frac{2\pi n_{\text{eff}}}{\lambda_m} = \frac{m}{R} \quad (2.3.22)$$

この結果、1次分散 $\tilde{\beta}_1$ と群速度分散 $\tilde{\beta}_2$ は共振器の自由スペクトル間隔 (FSR) Δf_m で与えられる。

$$\tilde{\beta}_1 = \left. \frac{d\tilde{\beta}}{d\omega_m} \right|_{m=m_0} = \frac{1}{1\pi R df_m} \frac{dm}{df_m} = \frac{1}{2\pi R \cdot \Delta f_m} \quad (2.3.23)$$

$$\begin{aligned}\tilde{\beta} &= \left. \frac{d^2 \tilde{\beta}}{d\omega_m^2} \right|_{m=m_0} = \frac{d\tilde{\beta}_1}{d\omega_m} = \frac{1}{(2\pi)^2 R} \left(\frac{d}{df_m} \frac{1}{\Delta f_m} \right) \\ &= -\frac{1}{4\pi^2 R \cdot \Delta f_m^2} \frac{d\Delta f_m}{df_m} = -\frac{1}{4\pi^2 R \cdot \Delta f_m^3} \cdot \Delta(\Delta f_m)\end{aligned}\quad (2.3.24)$$

式 2.3.20 より，分散のパラメータ \tilde{D} は共振周波数を用いて次のように表現される．

$$\tilde{D} = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \tilde{\beta}_2 = \frac{c}{2\pi \lambda^2 R \cdot \Delta f_m^3} \cdot \Delta(\Delta f_m) \quad (2.3.25)$$

ここで m 番目のモードの差分近似を使用することができ， $\Delta f_m = (f_m + 1 - f_m - 1)/2$ と $\Delta(\Delta f_m) = f_m + 1 - 2f_m + f_m - 1$ とすることができ．

一方共振器の分散は，共振周波数の相対的な位置に対する関数で表される．相対モード数 μ は中心 (励起) モード $\mu = 0$ から見たモード指数として定義され，すべての共振周波数は次式のように中心周波数を中心としたテイラー展開で与えられる．

$$\begin{aligned}\omega_\mu &= \omega_0 + D_1\mu + \frac{1}{2}D_2\mu^2 + \frac{1}{6}D_3\mu^3 + \frac{1}{24}D_4\mu^4 + \dots \\ &= \omega_0 + D_1\mu + D_{\text{int}}\end{aligned}\quad (2.3.26)$$

$D_1/2\pi$ は等間隔な共振器 FSR， $D_2/2\pi$ は β_2 に関する 2 次分散， $D_3/2\pi$ や $D_4/2\pi, \dots$ は Hz 単位での高次分散を表している．したがって集積された分散 D_{int} は，上記したすべての分散項を含む共振周波数の等間隔グリッド $D_1/2\pi$ からの偏差によって与えられる．

Fig. 2.5. は共振器における分散の概要図である．高次分散は $D_2 > D_3 > D_4 \dots$ のような関係にあるため，高次分散ほど FSR に与える影響が小さくなる．ここで正 (負) の D_2 は異常 (正常) 分散に相当し， D_i と β_i の関係は以下のようなになる．

$$D_2 = -\frac{c}{n} D_1^2 \beta_2 \quad (2.3.27)$$

$$D_3 = -\frac{c}{n} D_1^3 \beta_3 + 3 \frac{c^2}{n^2} D_1^3 \beta_2 \approx -\frac{c}{n} D_1^3 \beta_3 \quad (2.3.28)$$

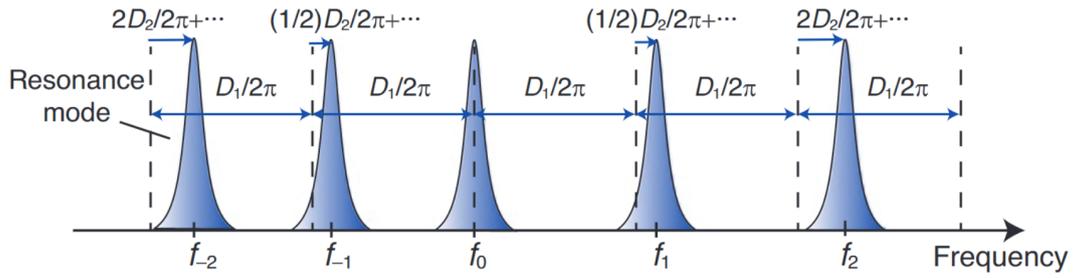


Fig. 2.5. Resonance frequencies taking dispersion into account. This mismatch between the equidistant comb grid (black dashed line) and the resonance mode (blue) corresponds to the microresonator dispersion [S. Fujii and T. Tanabe, "Dispersion engineering and measurement of whispering gallery mode microresonator for Kerr frequency comb generation," *Nanophotonics* 9, 1087–1104.].

2.3.1 材料分散

前述したように分散は縦モードの共振周波数の偏差から得られるため、共振器の屈折率に影響を与えるものを考慮する必要がある。つまり材料分散は共振器の全分散において重要な役割を果たす [58].

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_i \frac{A_i \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - B_i^2} \quad (2.3.29)$$

A_i および B_i はセルマイヤー係数であり、 λ は μm 単位の波長である。Fig. 2.6. は式 2.3.29 で与えられる、共振器によく用いられる材料における材料分散 D を表している。実際の試料に対して波長における屈折率を測定し、波長の 2 階微分を計算し、このセルマイヤーの式にフィッティングを行うことで材料分散を求めることができる [59].

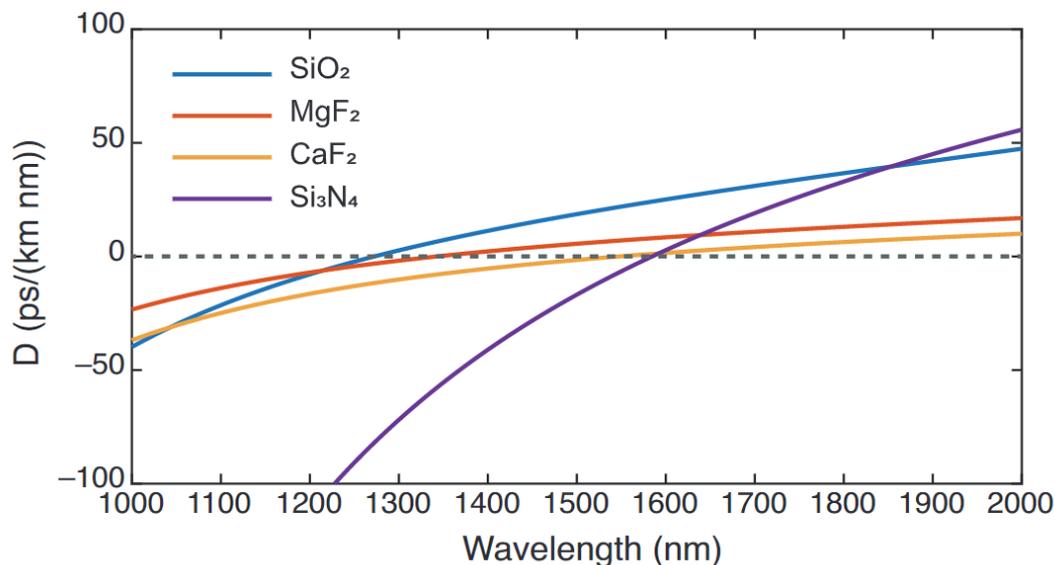


Fig. 2.6. Material dispersion D of various platforms: silica (SiO_2), magnesium fluoride (MgF_2), calcium fluoride (CaF_2), and silicon nitride (Si_3N_4) [S. Fujii and T. Tanabe, "Dispersion engineering and measurement of whispering gallery mode microresonator for Kerr frequency comb generation," *Nanophotonics* 9, 1087–1104.].

2.3.2 構造分散

材料分散に加えて、構造分散もまた全分散に大きな影響を与える。構造分散は次のように解釈することができる。異なる周波数のモードは、導波路内で異なる光路を経験する。すなわち共振器の形状の様々なパラメータ（直径、曲率、ディスク膜厚、ディスク角度など）は、波長の関数として分散の効果を示す。さらに WGM 共振器は一般的にマルチモードで伝搬するため、異なる空間モードおよび偏光モードは、構造分散に関して追加の分散効果を持つことが知られている。これら構造分散は有限要素法 (FEM) シミュレーションを用いた数値解析によって計算することが可能である。これは固有周波数ソルバーとして市販のソフトウェア (COMSOL Multiphysics など) を用いてシミュレーションを行うことができる。

以上の材料分散および構造分散を足し合わせることで、共振器の全分散を算出することができる。

2.4 テーパファイバの作製

光を共振器に結合させるテーパファイバの作製は以下の工程で行う。ファイバを熱しながら両方向に引っ張ることで中心の太さが約 1 μm のテーパファイバを作製する。熱し方として水素ガスヒータやセラミックヒータを用いる方法があるが、本研究では酸素とプロパンを調整したガスヒータを使用した。作製手順は以下の通りである。

1. 酸素およびプロパンガスのバルブを開け、装置の立ち上げを行う。
2. シングルモードファイバの皮膜を剥がし、アセトンで洗浄を行う。
3. 両端にファイバコネクタが位置するようにファイバ同士を融着する。
4. あらかじめ平行出しを行った治具を取り付け、そこにファイバを設置する。
5. トーチに火をつけ、炎の先端がファイバに接触するよう位置を調整する。
6. 装置を起動させ、ファイバをモータで両方向へ引っ張る。
7. ファイバをパワーメータにつなげ、透過率を確認し、シングルモードになったことを確認したら装置を停止させる。

テーパファイバ作製後には透過率を確認し、どの程度損失があるかチェックを行った。これは実験中に、テーパファイバへゴミが付着してしまうことがあり、その際に大きな入力パワーを与えるとファイバが焼ききれてしまう。このような事故を防ぐため、パワーメータで透過率をチェックする必要があるのだ。また実効屈折率の差異から、共振器の種類に応じて最適なテーパファイバの直径が決まっているため、延伸時間の調整も必要である。

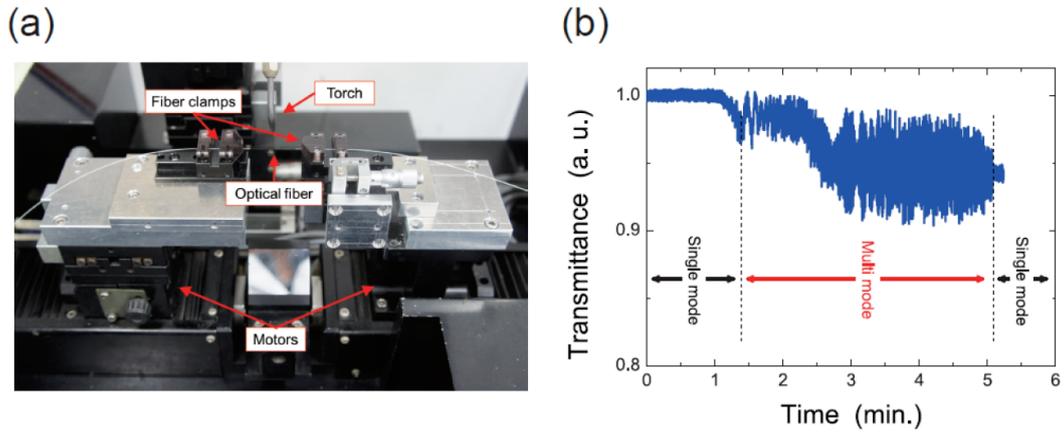


Fig. 2.7. (a) Photograph of the setup for tapered fibers fabrication. (b) The graph shows transmittance power in a tapered fiber when the fiber is pulled by a machine. First region shows the fiber is a single mode fiber. Second region shows the fiber allowed multi mode to propagate due to the change of width of core and cladding. Third region shows the fiber becomes single mode fiber and the core is glass and the cladding is air. [W. Yoshiki, "Dynamic control of an ultra-high Q silica toroid optical microcavity," Ph.D. thesis (Keio University, 2017)]

第3部

シリカを用いた共振器の作製と評価

本研究ではエルビウム添加微小光共振器として、トロイド共振器の作製を目標とした。当研究室にはシリカトロイド共振器を作製する手法は確立されている一方で、ゾルゲル法を用いたトロイド共振器の作製については十分な知識や経験がないため、次のようなスキームを実行した。まず微小光共振器の中で最も作製が容易である、シリカ微小球共振器から取り掛かった。次にシリカトロイド共振器の作製を行い、後にゾルゲル法を用いる際に注意すべき点などないか確認を行った。一般的なシリカの微小光共振器の作製に慣れた後、ゾルゲル法を用いて、まずは微小球共振器でエルビウムイオンが添加されているか評価を行った。その後いよいよ本研究の最終目的である、ゾルゲル法によるエルビウム添加トロイド共振器のファブリケーションを行った。さらに微小球、トロイドだけではなく、これらよりもさらに高 Q 値が期待できるウェッジ共振器についても試作を行い、当研究室で以降作製するにあたっての準備を行った。この部ではゾルゲル法による共振器の作製前に行った、通常のシリカ微小光共振器(微小球、トロイド)について述べる。はじめに作製方法を述べた上で、作製結果、そしてその共振器の評価として光学測定結果を述べる。

3.1 微小球共振器

3.1.1 作製方法

微小球共振器は1939年に報告^[60]された、WGM共振器の1つである。作製が容易であることから多くの研究が報告されている。微小球共振器の作製は次の通りである。

1. 光ファイバを10 cm程度に切り取り、微小球を作製するファイバ端の皮膜を数 cmほど剥がす。
2. ファイバ端面にある切り口を垂直にするため、ファイバクリーバで切り口を整える。
3. ファイバ端面をCO₂レーザを照射し、溶解したシリカが球状になるまで出力を上げる。
4. カメラで微小球の形を見ながらCO₂レーザの照射位置を調整しつつ形を整える。

微小球共振器の作製イメージをFig. 3.1.に示す。全体での作製時間は5分ほどで1つの共振器が完成した。ここで注意点としてCO₂レーザから目を保護するための保護メガネを着用した。

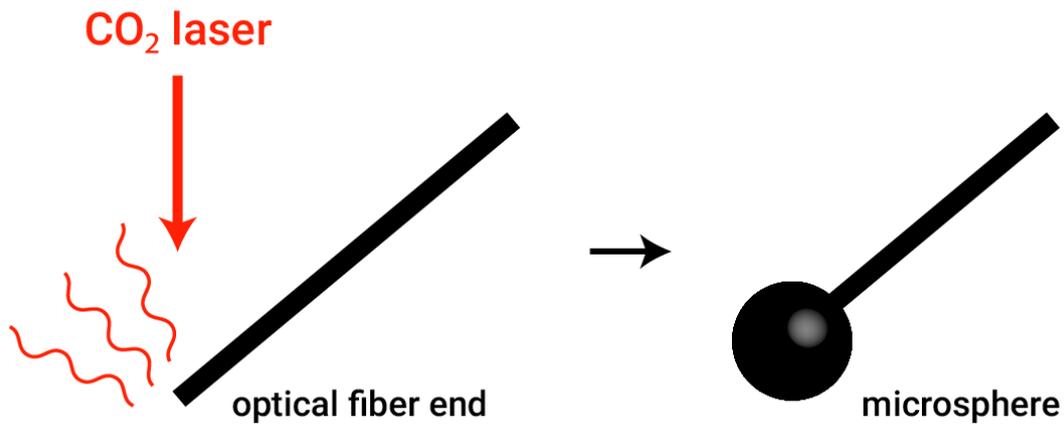


Fig. 3.1. Fabrication flow of microsphere.

3.1.2 作製結果

作製した微小球共振器の顕微鏡画像を Fig. 3.2. に示す. 1 つ 1 つの作製時間が短時間で済むことから, 一度に数個の微小球を作製し, その中でも形が崩れていないものを顕微鏡で選定してから光学測定を行った.

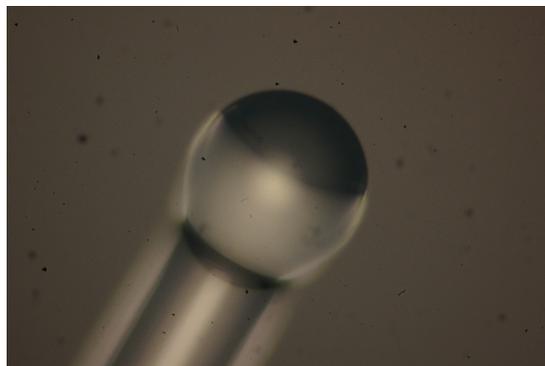


Fig. 3.2. Microscope image showing fabricated microsphere.

光学測定として Q 値の測定を行い, 共振器として機能するかどうかの確認を行った. 共振器に光を結合させる方法として, 前部で述べたテーパファイバを用いた. 測定系を Fig. 3.3. に示す. 線幅 100 kHz の波長可変レーザより 1550 nm 帯の光を微小光共振器へ入射し, その透過波をパワーメータで測定した. 1550 nm 付近で波長を掃引すると, 第 1 部で述べたように共振波長のみが共振器に入射し, 損失を受けるのでパワーメータ上

ではディップになって検出される。この落ち込みから Q 値の測定が可能となる。

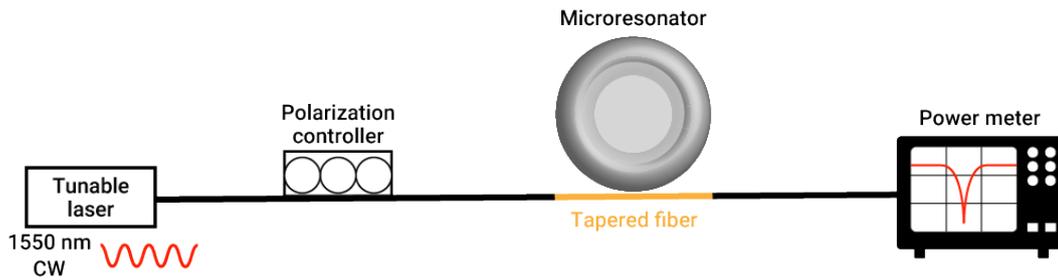


Fig. 3.3. Schematic illustration of measurement setup.

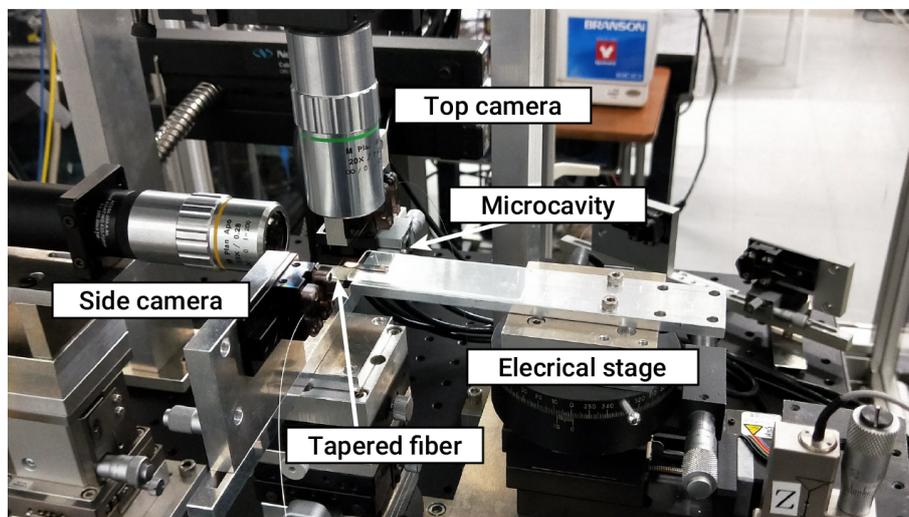


Fig. 3.4. Photograph of measurement setup.

測定結果としては 1540 nm ~1545 nm の波長帯域で Fig. 3.5. に示すスペクトルが得られた。これより Q 値を求めると、 $Q = 2.4 \times 10^7$ であり、共振器として十分な働きをすることの確認ができた。

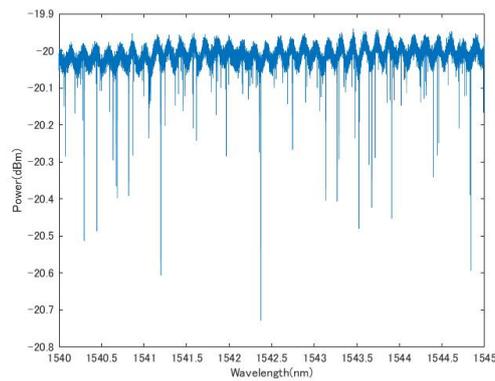


Fig. 3.5. Measured transmission spectrum of silica microsphere. The diameter is $\bar{1}60 \mu\text{m}$.

3.2 トロイド共振器

3.2.1 作製方法

トロイド共振器の作製プロセスは Fig. 3.6. に示すように、1. フトリソグラフィ、2. ウェットエッチング、3. ドライエッチング、4. CO₂ レーザリフロー、の大きく4つの工程からなり、ここではそれぞれについて詳細な説明を記す。またここで使用したシリカ基板は、シリコン基板上に膜厚 2 μm のシリカ層を熱酸化によって形成したものである。

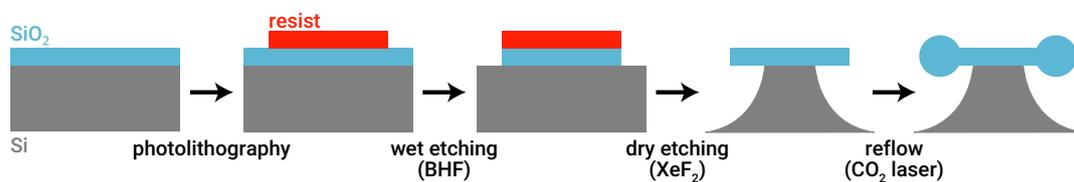


Fig. 3.6. Fabrication flow of silica microtoroid.

■1. フトリソグラフィ (photolithography) はじめに行うのはシリカ基板上にパターンを形成するフトリソグラフィである。ネガ型フォトレジストである OFPR-800 LB を使用し、シリカ基板上に微小光共振器用に設計されたマスクを用いた。フトリソグラフィの具体的なプロセスは以下の通りである。

基板洗浄

基板表面の洗浄として、まずエタノールと N₂ グローブガンを用いて目に見える小さなごみを取り除いた。次に基板に形成された有機物を除去するために O₂ プラズ

マアッシングを行った。また基板には大気と触れ合うことで水分が含まれているため、水分を取り除くためホットプレート (150°C) で3分加熱した。

フォトレジストの塗布

ネガ型フォトレジストを塗布する前に表面状態を整えるためヘキサメチルジシロキサン (HMDS) 処理をスピコート法により行った。これにより基板表面が疎水性となる。もし親水性のままであれば後にフォトレジストを現像液で現像した際に、水分を多く含んだ現像液がレジストだけと反応するのではなく、レジストと基板の間に現像液が入り込んでしまう。するとフォトリソグラフィによって作製されたパターンが流されてしまうことが起こる (Fig. 3.7.)。HMDS のスピコーティング後、130°C の定温乾燥機で1分30秒乾燥させた。これは HMDS 分子が基板上で界面活性剤として働くには基板上に固定されていなくてはならず、またこのベークがない場合アンモニアが残留してしまうからである。

次にフォトレジスト (OFPR-800 LB) をスピコーティングし、定温乾燥機を用いて110°C で1分30秒間プリベークを行った。プリベークにはレジスト中の溶媒を揮発させる役割があり、これによってレジストと基板の密着性を高めることができる。しかしプリベークを高温行くと次に行う露光に対する感度が変わってしまうため、比較的低温で行うのが一般的である。ここで注意点としてレジストを塗布する前に、レジストを定温保管庫 (約15°C) から取り出した後、温度を室温 (約30°C) に戻しておくことが挙げられる。この温度管理が十分でなくレジスト温度が低いまま露光と現像を行うと、現像の際にレジストの感光性が落ちてしまい、レジストが落ちにくく、Fig. 3.8. の右図のようにパターンがうまく形成されないという現象が発生する。これを防ぐためにはホットプレートを用い、約30°Cになるよう温度管理を徹底することが必要となる。特にクリーンルーム内の温度が低くなりやすい秋から冬にかけては、より一層塗布前のレジストの温度管理が必要である。

露光

露光とは所望のパターニングがされたマスクを型にして、レジストに特定の波長の光を当てることで、レジストを現像液に溶解または残存するように化学反応を起こさせる工程のことである。今回はネガ型フォトレジストを使用したため、露光された部分が現像液に対して溶解する。実際の露光にはマスクアライナを用い、露光は5秒であった。

現像

現像及びリンスの工程では、露光された部分と露光されなかった部分のいずれかを、現像液で溶解させてパターンを形成させる。現像液には有機溶媒である NMD-W

を使用した。またリンス過程は純水を使用し、現像液を洗い流すことで現像の反応を止めた。ここで、十分リンスを行わないと未反応のレジストが残留してしまうため注意が必要である。またリンス後はポストバークと呼ばれる熱処理を 130°C で5分間行った。この処理によって残留している溶媒や現像液を除去し、レジストの樹脂化が進む中でレジストと基板の密着性を高めることが可能である。

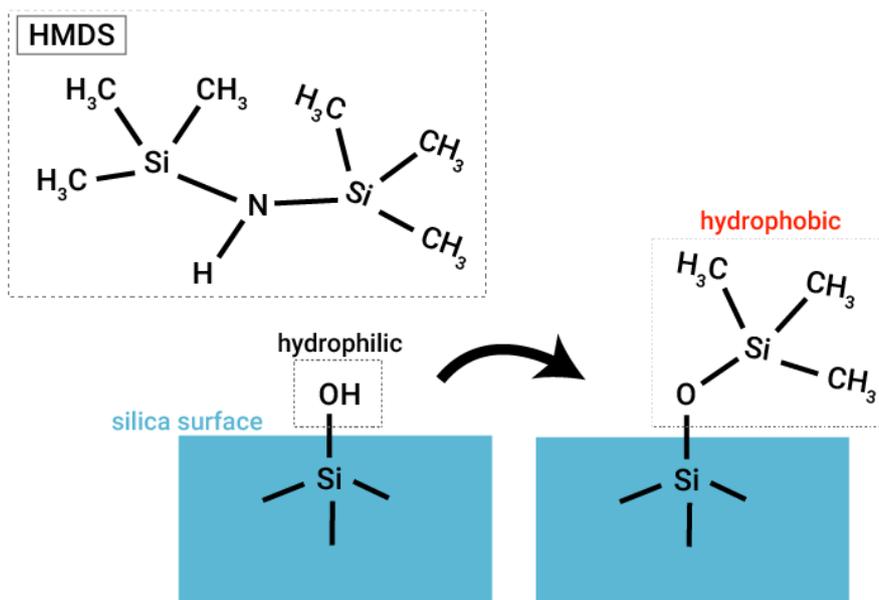


Fig. 3.7. Chemical reaction of HMDS coating on silicon or silica surface.

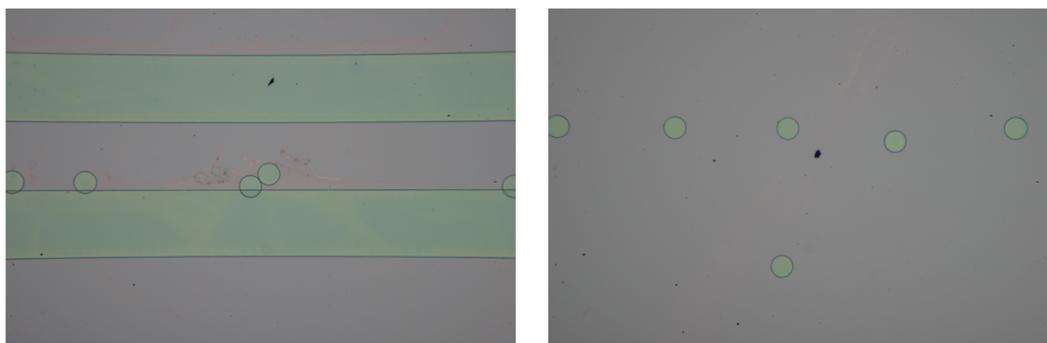


Fig. 3.8. Patterning issues occurred after photolithography.

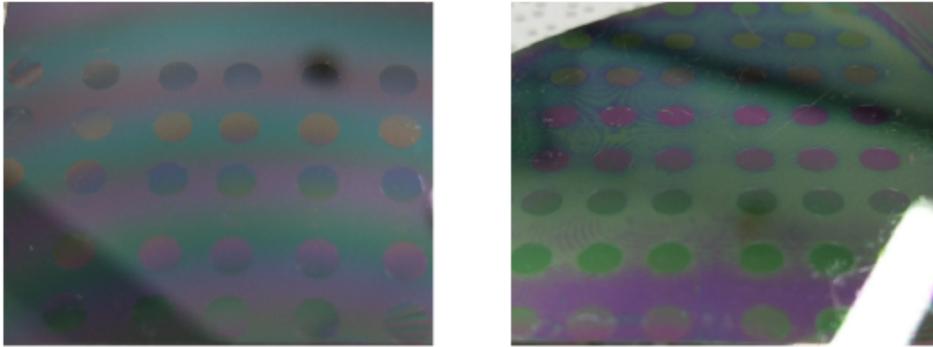


Fig. 3.9. Photograph of resist coating issues.

以上がフォトリソグラフィ過程であり，ここまででシリカ基板上に固形化したレジストがパターンを形成した状態である．またこれらはすべて電子工学科クリーンルームにて作業を行った．

■2. ウェットエッチング (BHF: buffered hydrofluoric acid) フォトリソグラフィでパターンニングしたレジストをマスクとして，シリカを削る工程がウェットエッチングである．ウェットエッチングは薬品を用いて材料を腐食・溶解するものである．主にマイクロセンサやマイクロマシンなどの分野でエッチングの深さが数 10 μm から数 100 μm に及ぶ場合や，3次元の構造を作製する際に用いられる．ウェットエッチングには等方性と異方性があり，加工断面形状に大きく影響を与える．一般的にマスク開口部からエッチングを進めると，腐食は表面の法線方向に進む (サイドエッジ) と同時にマスク下部にも進む (アンダーカット)．ここでエッチング溶液の供給と反応生成物の排出が円滑に行われるとエッチングは等方的に進むが，逆に被加工物としてシリコン単結晶や水晶といった結晶の構造自体が異方性を持っている材料を選択した場合は異方性のエッチングとなる．

BHF エッチング

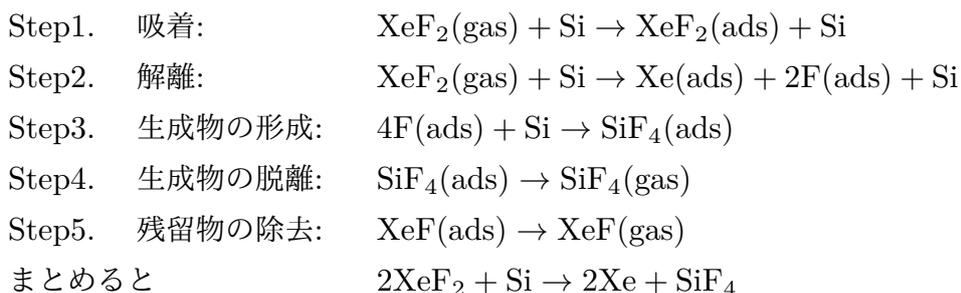
シリカトロイドの作製においてはエッチング溶液としてバッファードフッ酸 (BHF: buffered hydrofluoric acid) を使用した．BHF はフッ化水素酸 (HF) とフッ化アンモニウム溶液 (NH_4F) の混合水溶液であり，シリカのエッチングに用いられる他，ガラスの品質を確認するためにも使用される．エッチングの時間をエッチングレートから見積もるが，温度によって値は変動するため，温度から BHF と反応させる時間を計算した．フッ化水素酸が混合されているため，使用の際には専用のグローブを着用し十分に注意を払った．

レジスト剥離

見積もった時間だけ反応させた後 BHF から基板を取り出し、純水で 2 回洗浄を行い、N₂ グローブガンで水分を飛ばした。この状態ではパターンがシリカに形成されている上に、まだレジストが残っているためこれを除去した。チップをアセトンの中に入れ、それを超音波洗浄機によって 5 分間洗浄を行った。

ここまでの作業でシリコン基板上にシリカの円形のパターンが円柱状に分布した構造となった。

■3. ドライエッチング (XeF₂: xenon fluoride) ドライエッチングには XeF₂ ガスによるシリコンのエッチングに代表される化学反応による等方的なエッチングと、プラズマ化したガスを用いたエッチングがある。当研究では前者の XeF₂ ガスを用いた方法でシリコン部分のアンダーカットを行った。XeF₂ と Si との反応では、XeF₂ が Si 表面で Xe と F に分離し、F ラジカルが直接 Si に作用する形で腐食が進行する。反応過程は以下のようになる。



XeF₂ ガスによるエッチングは被エッチング対象に対して非常に大きな選択比を持つのが特徴で、シリコンとシリカでは Si : SiO₂ = 1000 : 1 である。このことからシリカは腐食されないものの、シリコンはエッチングされるという仕組みでアンダーカットが進行していく。ただし XeF₂ は H₂O と反応し HF を生じるため、基板上に水分が付着している場合、発生する HF によって SiO₂ がエッチングされてしまうことが懸念される。そのため十分に乾燥させることや真空引きして水分を飛ばすといった工夫が重要になる。実際のエッチングは XeF₂ ガスエッチング装置 (samco VPE-4F) を使用した。この装置は真空引きしたチャンバー内に XeF₂ ガスを供給し、一定時間放出した後、排気するというプロセスを繰り返す仕組みになっている。ここまでの工程でシリコンの柱の上にシリカのディスクが乗っている構造が形成された。この形状だけでもシリカディスク共振器として機能するが、ドライエッチングによって 100 nm オーダーの表面粗さが残るため、Q 値は比較的低いことが知られている。そのため次に述べる CO₂ レーザリフローが必要になる。

■4. CO₂ レーザリフロー レーザリフローはシリコンをアンダーカットしたシリカディスクに対して、上部から CO₂ レーザを照射することによって、シリカ外縁部を溶解させ滑らかな表面に仕上げる工程である。シリカは CO₂ レーザの波長帯域 (10.6 μm) において級数係数がシリコンよりも非常に大きいため、シリカの部分に熱が蓄積する。さらにシリカに比べシリコンは非常に熱伝導性が高いため、シリコンピラーに接しているシリカディスク中心付近はピラー部分から熱が逃げやすく、一方外縁部は熱が蓄積しやすい。したがってシリカディスクの外縁部分のみ融点に達し、ドーナツ状の形状のシリカトロイドが完成する。

3.2.2 作製結果

すべての工程が終了し、完成したシリカトロイド共振器を Fig. 3.10. に示す。マスクパターンが直径 100 μm の場合、CO₂ レーザリフロー後は 60 μm から 70 μm の直径となる。微小球共振器と同様にテーパファイバを用いて、本研究で作製したトロイド共振器の Q 値は 5.0×10^6 であった。

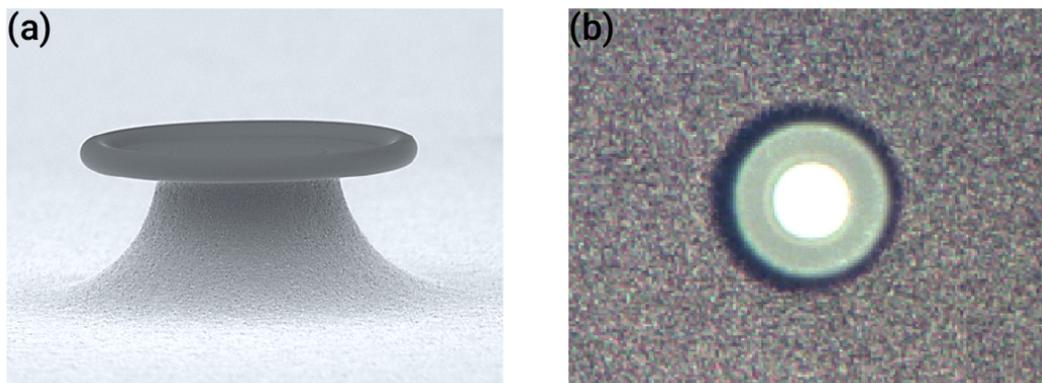


Fig. 3.10. (a) SEM image of a microtoroid resonator. (b) Microscope top image of silica microtoroid.

第 4 部

ゼルゲル法による共振器の作製

4.1 ゼルゲル法について

ゼルゲル (sol-gel) 法とは金属の有機または無機化合物を溶液とし、溶液中で化合物の加水分解・重縮合反応を進ませ、さらに加熱することで酸化物固体を作製する方法である^[61]。主にシリカアルミナ繊維や石英繊維、アルミナ繊維といった繊維や、反射コーティング膜や反射防止コーティング膜などのコーティング膜によく用いられており、半導体の分野では酸化インジウムスズ (ITO) 薄膜を電極として作製したり^[62]、燃料電池内の分離膜として用いられたり^[63]と幅広く使用されている化学的な手法の 1 つと言える。溶液をスタートとし、微粒子を含むゾル (sol) の状態を通り、固体分子の間に液体や気体を含むゲル (gel) を経由することでガラスまたはセラミックスを作製する。ゾルとはコロイドの 1 種で、ゼルゲル法において出発溶液のことや反応が進んだ液体の状態のことを指す。そしてゲルとは分散媒質自体の物性は液体であるものの、分散質のネットワークにより流動性を失い固体のように振る舞うゾルのことを言う。典型的なゼルゲル法によりシリカを作製する例を Fig. 4.1. に示す。

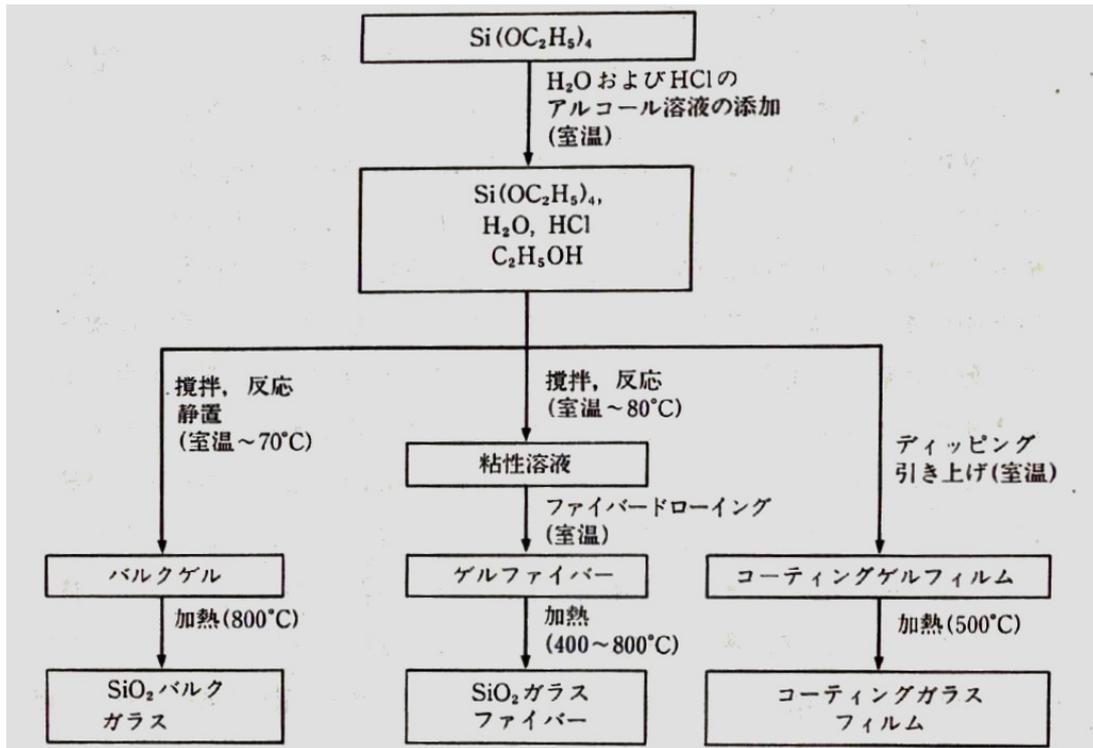
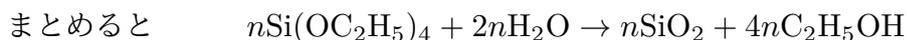
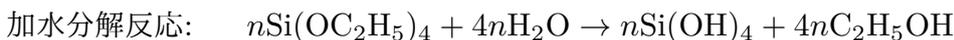


Fig. 4.1. Process flow of fabricating SiO₂ by sol-gel method. [作花済夫, ゾル - ゲル法の科学 - 機能性ガラスおよびセラミックスの低温合成 -, 1st ed. (アグネ承風社, 1998).]

Fig. 4.1. に示すように、はじめ、目的となる酸化物に対応する金属アルコキシドを選び、アルコールを添加し混合溶液を作製する。次にアルコキシドのアルコール溶液に加水分解に必要な水、触媒としての酸をアルコール溶液として添加することで出発溶液を調製する。ここで酸は触媒として反応を促進する働きの他に、沈殿物の生成を抑制し均一な溶液を与える働きも行う。目的に応じて塩酸や硫酸、硝酸、酢酸などの酸ではなく、アンモニアなどのアルカリを加え塩基性条件を用いることがあるが、これに関してはこの節の最後に述べる。

ゾルゲル法を用いたシリカの作製においては金属アルコキシドとしてオルトケイ酸テトラエチル (TEOS: Tetraethyl orthosilicate) を用いるのが一般的である。このプロセスにおける化学反応は以下の2つである。



これらの反応は理論的なもので、反応するべきものが全て反応した場合を表している。

つまり 1 mol の TEOS に対し, H_2O が 4 mol 存在していればよいことになる (Fig. 4.2.). しかし実際には加水分解反応や重縮合反応のしかたは反応条件によって大きく異なる. 例えば酸性条件下では加水分解反応の速度は上昇するし, 温度が高いとそれぞれの反応は進行しやすい.

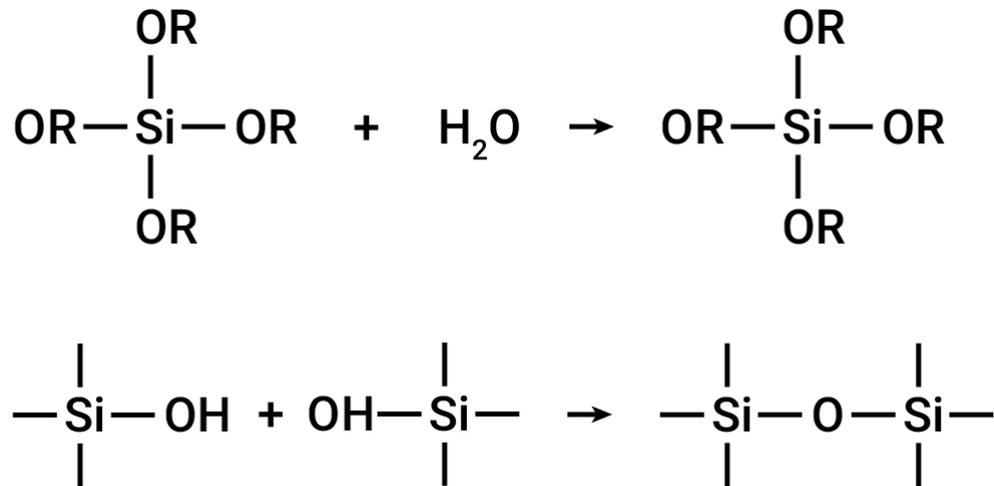


Fig. 4.2. Two reactions of fabricating SiO_2 from solution (TEOS, H_2O , cosolvent, and acid) by sol-gel method.

以上のような反応機構を持つゾルゲル法の利点は

1. 低温での合成が可能である.
2. 高度の均一性が実現される.
3. 自由な組成のガラスやセラミックスが合成できる.
4. 微細で均一な粒子からなる多結晶セラミックスが合成できる.
5. スパッタリングや化学気相蒸着 (CVD) 法に比べて生産効率が高い.

が挙げられる. これらの中で特筆すべき利点は低温合成が可能なる点である. ガラス製造に必要な温度は, 従来の製造方法である石英熔融法や CVD 法では約 2000°C である. 一方ゾルゲル法を用いるとシリカガラスのガラス転移温度以下の 1100°C 以下での作製が可能であり, 密度や屈折率, 熱膨張性などを測定した結果, 石英熔融法で作られたシリカガラスと非常に近い値をとることが M. Yamane *et al.* によって報告されている^[64]. 本研究においても同様のことが見られ, 表面のきれいなシリカ膜を作製した際のアニーリング温度は 1000°C であった.

前述の通り, シリカの生成においては出発溶液を酸性条件下にするか塩基性条件下にす

るかは、得られるシリカの組成に関わってくる。塩基性条件下ではシリカのネットワークは比較的短く、ゾルがコロイド状の粒子を形成し焼結後は多孔質な構造を取ることが知られている^[62]。一方酸性条件下ではシリカネットワークがポリマーのように形成されることから、昇温過程で密に結合し、薄膜が作製しやすい^[62]。本研究では均一なシリカ膜の作製が求められるため、酸性条件下でゾルの調製を行い、酸性条件とするために塩酸を用いた。

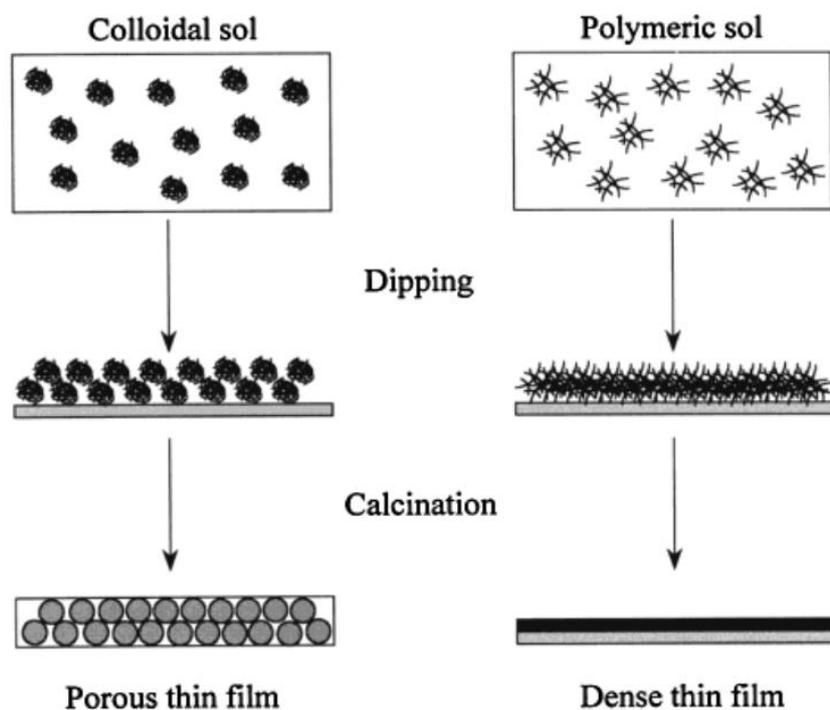


Fig.4.3. Influence of individual cluster structure in sols on the porosity of the coated layer. The left illustration is under basic condition and the right one is under acid condition. [Y. Djaoued, V. H. Phong, S. Badilescu, P. Ashrit, F. E. Girouard, and V. V. Truong, "Sol-gel-prepared ITO films for electrochromic systems," *Thin Solid Films* 293(1), 108 – 112 (1997). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609096090608>.]

4.2 ゴルゲル微小球共振器

本研究の目的である， ゴルゲル法を用いたエルビウム添加トロイド共振器の作製に向けて， 前部では通常の微小光共振器の作製方法を述べた． ゆえに当節では微小光共振器の中でも比較的作製が容易である微小球に対してエルビウムの添加を行う． このゾルゲル微小球の開発は L. Yang らによって 2003 年に報告された^[4]． この論文では 50 μm から 80 μm 程度の小さな微小球を作製するため， ファイバをテーパ状に引き伸ばし， その先端に CO_2 レーザによって微小球を形成した． そこにゾルゲル法を用いてエルビウムの添加されたコーティング膜を作製した． 結果， 980 nm の CW 光で励起させると 1.6 μm 付近で利得を持つことが確認された． エルビウムイオンが微小球表面に添加されていることは顕微鏡画像からも確認することが可能で， エルビウムイオンによる緑色のアップコンバージョン光を見ることができる． 当節ではこの先行研究の作製方法を参考にしてエルビウム添加微小球共振器の作製を行った．

4.2.1 作製方法

ゾルゲル微小球共振器の作製方法は以下の通りである．

■1. ゴルゲル溶液の準備 はじめに行うのはゾルゲル溶液の準備である． この工程は田邊研究室クリーンルームで行った． 容器としてガラス製スクリー管を用意し， そこにオルトケイ酸テトラエチル (TEOS)， 2-プロパノール， 純水， 塩酸， 硝酸エルビウム n 水和物を入れるが， 混合する順番には注意する必要がある． まず TEOS の溶媒である 2-プロパノールを入れ， そこに TEOS を滴下した． 次に溶液を酸性条件下にするための塩酸を混合し， 純水を入れた． 最後に硝酸エルビウム n 水和物を混ぜた． それぞれの混合比は $\text{TEOS} : 2\text{-プロパノール} : \text{H}_2\text{O} : \text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 10 \text{ g} : 10 \text{ g} : 3.5 \text{ g} : 0.03 \text{ g}$ であり， 触媒の塩酸は 1 mL 加えた． 混合後はすぐに攪拌子を入れ， 攪拌を始めた．

■2. 攪拌， エイジング 出発溶液の混合後はすぐに攪拌子による攪拌とホットプレートを用いた加熱を， スクリュー管の蓋を開けたまま大気中で行った． 攪拌子の回転速度は 200 rpm で， 溶液の加熱温度は 70 $^\circ\text{C}$ に設定した． 攪拌及び加熱時間は 10 時間で， この間に溶液内では加水分解反応と重縮合反応が起こり， 液体状のゾルから固体に近いゲルへと変化する． それと同時に溶媒は蒸発を始めるため， 体積は減少していく． 10 時間経過したらスクリー管の蓋を締め， 室温で 16 時間エイジング (aging) を行った． このエ

イジングはシリカネットワークを強固にする働きがあることが知られている [61]。

■3. ディップコーティング，乾燥 続いたの工程は電子工学科クリーンルームにて行った。あらかじめ作製し Q 値の測定を行った微小球をゲルの中に入れディップコーティングを行った。20 分間ディップコーティングをし，その後定温乾燥機を用いて $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，10 分乾燥させた。これは乾燥過程の間に微小球表面に付着したゲルから，溶媒を飛ばす役割を果たす。このコーティングと乾燥のサイクルを計 3 回行った。この段階で微小球の表面にエルビウムの添加されたシリカが付着していることになる。

■4. レーザリフロー ディップコーティングと乾燥の工程終了後は，エルビウムの添加されたシリカが微小球の表面に付着した状態であるが，その表面は滑らかではない。そのため微小球の作製と同様に CO_2 レーザを照射することで，ゼルゲル微小球表面付近を溶解し，滑らかな表面へと変形させた。これによってエルビウムの添加されたシリカ膜が微小球表面に形成された。しかしレーザリフローの時間が長い，つまり照射時間が長時間である場合，シリカの溶解によってゼルゲル膜が元の微小球と混合され，エルビウムイオンが表面付近に分布しなかったり，また 1 部分に偏ったりしてしまうことがあるため注意する必要があった。

以上がゼルゲル微小球の作製方法であり，それらをまとめた図が Fig. 4.4. である。

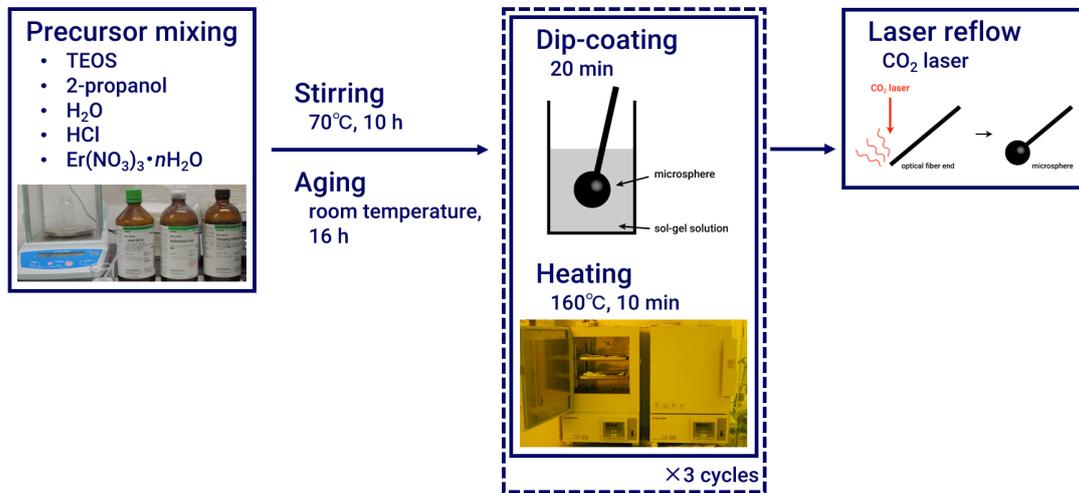


Fig. 4.4. Fabrication flow of Er-doped microsphere by sol-gel method.

4.2.2 作製結果

作製後のゼルゲル微小球の顕微鏡画像を Fig. 4.5. に示す. (a) から (b) を見るとディップコーティングによってゲルが微小球に付着し, 白く濁ったように見える. また (b) から (c) ではレーザーリフローによってゼルゲル膜が溶融され表面が再び滑らかに変化したことが確認できる. これによって微小球表面にエルビウム添加膜が形成される.

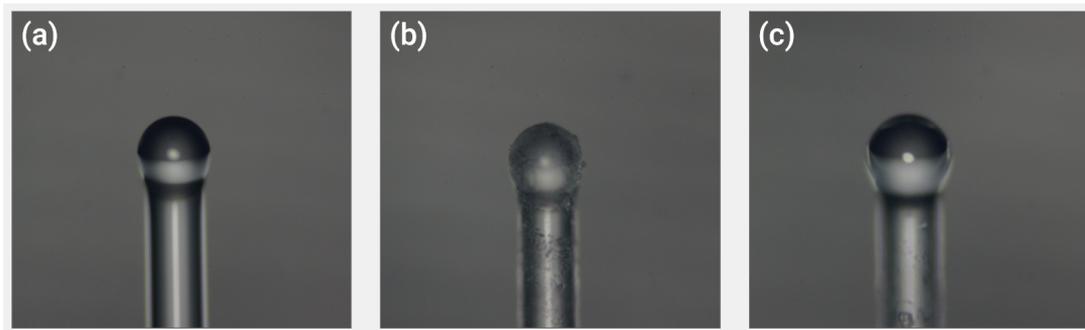


Fig. 4.5. Microscope images after each process. (a) Microsphere fabricated from optical fiber end. (b) Sol-gel solution is deposited on the surface of microsphere by dipping process. (c) Smooth surface is obtained by CO₂ laser reflow.

4.2.3 共振器の評価

ここでは作製したゼルゲル微小球共振器の光学特性について述べる. 測定方法は通常のシリカ微小光共振器と同様のテーパファイバによる測定を用いた. 具体的な方法としては, 1480 nm 帯での励起を行い, 1550 nm 付近で利得を持つかの測定を行った. 測定のセットアップは Fig. 4.6. の通りである. 1480 nm 帯で CW 光による励起を行い, 共振器を透過した光をスプリッタで分け, パワーメータと光スペクトルアナライザで検出した. パワーメータでは透過強度から Q 値の測定をおこなうため, 一方光スペクトルアナライザではレーザー発振を測定するためにそれぞれ用いた. 測定手順は以下である.

1. 共振器を電動ステージに乗せる.
2. 目視でステージを動かし, テーパファイバに近づける.
3. テーパファイバを切らないよう注意しながら, ステージコントローラを用いてファイバに近づける.
4. レーザの波長を掃引し, 共振波長を探す.

5. 共振器とファイバの距離を $1\ \mu\text{m}$ もしくは $100\ \text{nm}$ ずつ変化させ、カップリング条件 (under coupling) を探し、 Q 値の測定を行う。
6. カップリング条件を critical coupling になるよう調節する。
7. $1480\ \text{nm}$ 付近での共振波長にレーザの波長を固定し、スペクトルアナライザで $1550\ \text{nm}$ 帯のスペクトルを測定する。

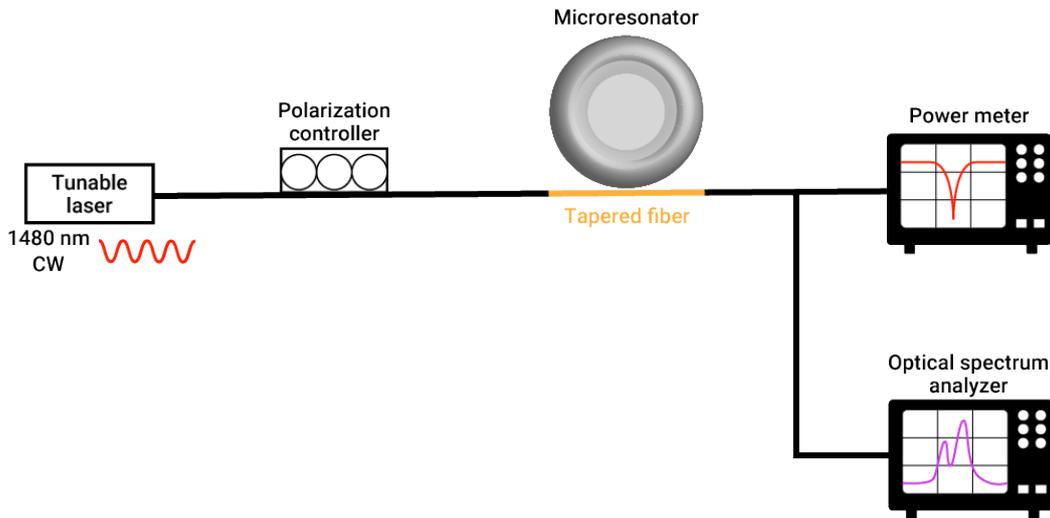


Fig. 4.6. Schematic illustration of experimental setup for lasing property.

上記の方法で共振器とファイバをカップリングさせ $1480\ \text{nm}$ 帯の波長をスキャンしながら、横カメラで共振器とファイバの様子を観察すると Fig. 4.7. のような緑色の発光が確認された。これは第 2 部で述べたアップコンバージョンであり、エルビウムイオンが作製した微小球の周りにコーティングされていることを示唆している。

Fig. 4.8. に測定結果を示す。Fig. 4.8.(a) はパワーメータを用いた、 $1480\ \text{nm}$ から $1485\ \text{nm}$ で励起したときの共振スペクトルである。 $1480.4\ \text{nm}$ において大きなディップが見られ、その波長における Q 値を測定すると 4.0×10^6 であった。ゾルゲル法によるコーティング前の Q 値が 4.9×10^7 であったことと比較すると、コーティングによって Q 値が約 1 桁減少したことになり、これもまたゾルゲル法によるコーティングが実際に行われたことを示している。次にレーザによる励起波長を $1480.4\ \text{nm}$ に固定し、そのときのスペクトルを測定した結果を Fig. 4.8.(b) に示す。 $1480\ \text{nm}$ の大きなスペクトルは励起光によるもので、さらに $1600\ \text{nm}$ 付近に複数のピークが見て取れる。これはエルビウムイオンによる発振であり、この場合縦モードがマルチモード発振していることがわかる。さらにスペクトルを見ると $1530\ \text{nm}$ 辺りにも緩やかなピークとして、エルビウムイ

オンによる自然放出光も観測されている。

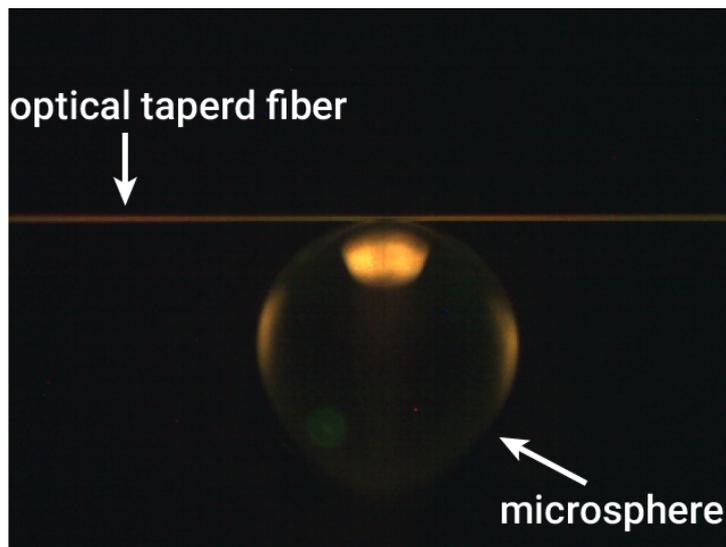


Fig. 4.7. Side view of up-conversion luminescence on the sol-gel silica microsphere.

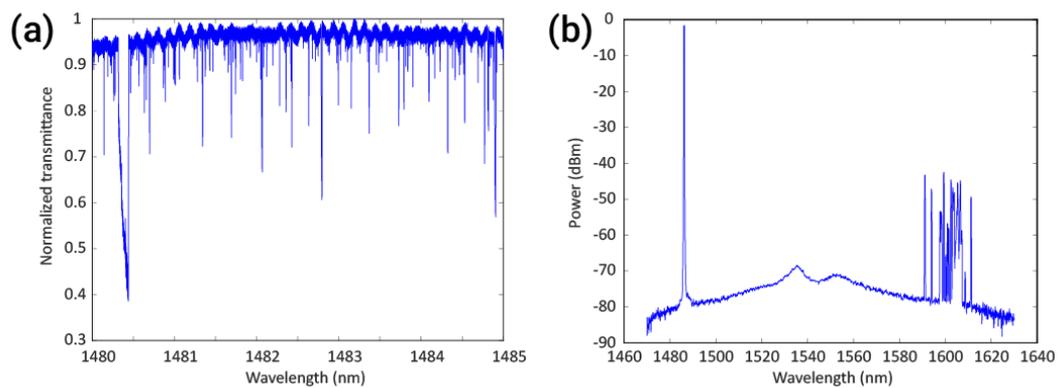


Fig. 4.8. (a) Measured transmission spectrum of sol-gel silica microsphere at 1480 nm. The diameter is $\sim 160 \mu\text{m}$ and Q -factor is 4.0×10^6 at 1480.4 nm. (b) Optical spectrum shows the emission spectrum of the microsphere laser at $\sim 1600 \text{ nm}$.

4.3 ゾルゲルトロイド共振器

この節ではまずゾルゲル法によるエルビウム添加シリカトロイド作製について2種類のプロセスフローについて述べる。次に作製過程で最も時間を要したゾルゲル膜の形成について記述し、その後トロイド共振器の作製結果と評価を行う。

4.3.1 作製方法

ゾルゲル法を用いたトロイド共振器の作製は K. J. Vahala の研究グループによって初めて報告^[34]された。その際の作製方法はあらかじめ作製したレーザーリフローを行う前のディスク共振器を、ゾルゲル溶液にディップコーティングし、乾燥過程を経てレーザーリフローを行い、トロイド状にするというものであった。そしてその2年後同研究グループにより、シリコン基板の上にゾルゲル法によりシリカ膜を形成し、通常のトロイドと同様にエッチングやレーザーリフローを行うという手法が考案された^[26]。その方法により1550 nm 帯での発振閾値が 34 μW から 660 nW へと閾値の大幅な減少が報告されている。そこで本研究では後者の研究を先行研究として、エルビウム添加トロイド共振器の作製を行った。Fig. 4.9. にプロセスフローを示す。通常のシリカトロイド共振器はシリコン基板の上に 2 μm のシリカ膜を熱酸化成長させた基板を用いるが、ここではシリコン基板上にゾルゲル法によってエルビウムが添加されたシリカ膜を形成する。シリカ膜を形成した後は BHF を用いたウェットエッチングと XeF_2 を用いたドライエッチング、 CO_2 レーザリフローによってトロイド共振器を作製する。

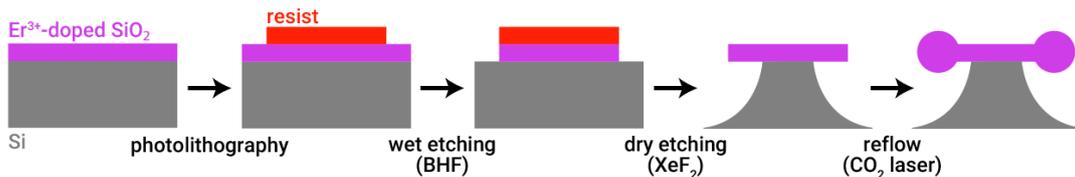


Fig. 4.9. Fabrication processes for sol-gel silica microtoroid.

また、さらなる作製手法としてコーティング技術を用いた Er 添加トロイドの作製方法についても述べる。この手法の目的としては Er 添加共振器の利得を向上させることであり、共振器長を拡大することで目的の達成を狙ったものである。上記のような、ゾルゲル膜作製の後に一般的なトロイド共振器の作製、というプロセスフローでは共振器直径を拡大する上で作製上の問題が生じてしまう。そのような問題を解決する手法として新たな添加方法を確立した。この項では以上の2種類の作製方法について述べる。

4.3.2 ゾルゲル膜の作製

本研究において最も作製に時間を要したのがシリコン基板上にシリカ膜を形成する工程であったので、この部分において詳しく述べることにする。まずシリコン基板へのゾルゲ

ル膜の形成方法というのは Fig. 4.10. の通りで、コーティング方法がスピコート法を用いる点がゾルゲル微小球との最も大きな違いである。出発溶液の混合比は TEOS : エタノール : H_2O : $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ = 10 g : 10 g : 4.0 g : 0.03 g で、触媒としての塩酸はあらかじめ pH \sim 2.0 となるように H_2O と混合したものを準備した。ゾルゲル溶液を準備した後、10 分間室温で反応させ、洗浄を行ったシリコン基板に対してスピコータを用いてスピコーティングを行う。次に 1000 $^\circ\text{C}$ のアニール炉に入れ、窒素雰囲気下でアニーリングを 10 分行う。必要な層数分だけスピコーティングとアニーリングを繰り返し、最後に 1000 $^\circ\text{C}$ で 1 時間の追加アニーリングを行い、膜の緻密化を図る^[65]。これによってエルビウム添加のゾルゲルシリカ膜が完成する。ここで Fig. 4.10. に示した方法はゾルゲル膜の作製に最適化された条件であり、この節ではこの条件に到達するに至った過程を述べる。

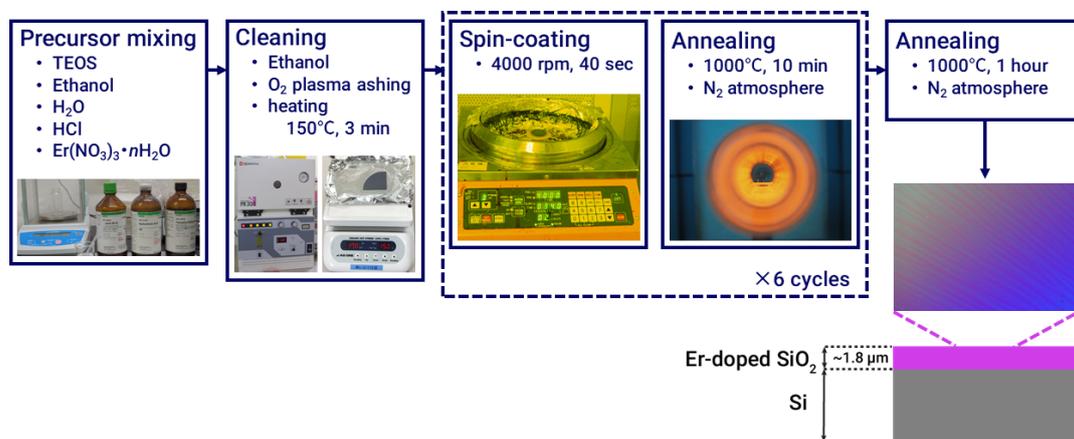


Fig. 4.10. Fabrication flow of Er-doped silica film on silicon wafer.

当初、前述した先行研究^[26]と同様の出発溶液や条件での作製を試みたものの、ゾルゲル膜がうまく形成できずに傷がついていたり、クラックが生じてしまうという問題に直面した。これは作製環境の違いによるものだと推測される。室温や湿度だけでなく、作製に使用する攪拌機やアニール炉といった様々な機材の違いにより、各条件において調整を行う必要があったと言える。このことを表している例として、次の table 4.1. を示す。これらはすべて、均一なゾルゲル膜を作製している研究であるにもかかわらず、攪拌時間や溶媒、アニーリング条件、など作製上の条件の違いが多様性に富んでいることを表している。ゾルゲル法は広く様々な用途に用いられているが、自らの環境において最適な作製条件を探し出すことが必要であることが明らかになった。

Table. 4.1. Each condition for fabricating the sol-gel film [26, 66, 65, 67, 68, 69].

	L. Yang, <i>et al.</i> , 2005	L. Yang, <i>et al.</i> , 2005	F. A. Sigoli, <i>et al.</i> , 2006	H. Hsu, <i>et al.</i> , 2009	A. J. Maker, <i>et al.</i> , 2012	H. Choi, <i>et al.</i> , 2018
water/TEOS(MTES) molar ratio	1 - 2	–	–	2	–	–
stirring time	3 hours 10 hours(aging)	1 hour	24 hours	2 hours	–	2 hours 24 hours (aging)
cosolvent	2-propanol	ethanol	ethanol, PVA	ethanol	ethanol	ethanol
annealing temperature	1000°C	500°C - 800°C	600°C, 1200°C	1000°C	1000°C	1000°C
annealing time	3 hours	30 min	600°C: 5 min 1200°C: 60 sec	3 hours	1 hour	1 hour
film thickness	1 μm	–	600°C: 13.50 μm 1200°C: 4.30 μm	1.2 μm	0.35 μm	–
description		60°C drying process for 5 min before annealing	600°C annealings after each coatings and 1200°C annealing after all coatings			75°C drying process for 5 min before annealing

ゾルゲル膜の作製における問題は Fig. 4.11. に示すように, (a) 亀裂 (Cracking pattern), (b) デウエッチング (De-wetting pattern), (c) 剥離 (Peeling pattern) の大きく 3 つに分類することができる. それぞれの膜に発生した問題点と改善点について述べるが, その前にゾルゲル法を用いて数 μm の薄膜を作製する際における, 膜の表面状態がどの段階で問題が起きるか, またその原因について記述する.

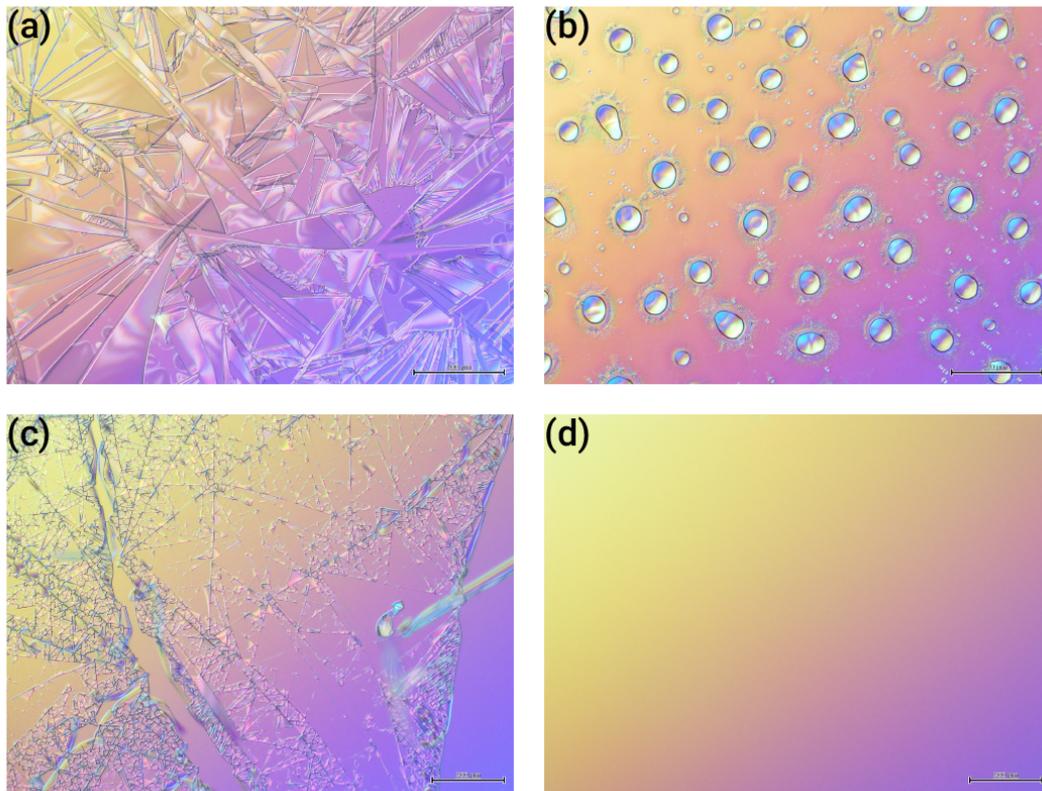


Fig. 4.11. Microscope images showing issues of fabricated sol-gel films. (a) Cracking pattern. (b) De-wetting pattern. (c) Peeling pattern.

4.3.2.a 膜の問題はどの段階で発生するか、またその原因について

そもそも無機材料を用いた膜形成にとって数 μm の厚さをもたせることは非常に困難である。そのため無機材料を用いたゾルゲル膜形成時の応力に関する報告が多くされている [70][71]。その一方で有機材料では膜を構成する分子が高分子であることから、1つ1つの直鎖が比較的長いため厚い膜を作製することが容易である [72]。また無機材料を用いて膜厚の大きいゾルゲル膜を作製する場合には、約 500 nm のコロイド状シリカビーズをゾルゲル溶液に混合しコーティングする手法が考案されている [73]。

ゾルゲル膜にクラックなどの問題が発生した際に調整するパラメータを列挙する。まず出発溶液の調製では、各溶液: エタノール, TEOS, 水, 触媒である塩酸の配合比率が挙げられ、それら混合溶液の攪拌時間もコーティング時の粘度に影響を与える。次に塗布対象のシリコン基板の表面処理方法やウェハ膜厚がある。次にスピンドーターでのコーティング時の回転数, 回転時間, 温度, 雰囲気などで膜厚を変化させることが可能である。またア

ニーリングにおける、ポストベーク、アニーリング温度、アニーリング時間、雰囲気も成膜に影響がある。以上の各条件を適切に決定することで、欠陥のないゼルゲル膜を作製することができる。

上記したような成膜の問題が主に発生するのは昇温過程である。ゼルゲル溶液がスピコーティングされてすぐアニーリングを行うが、このとき基板上の膜からは溶媒が蒸発することによるシリカネットワークの緻密化が起こっている。つまり膜の体積が減少するといった現象が発生している。ここでアニーリング温度が低い場合、体積減少によって構造を保てないため亀裂や剥離が生じてしまう。一方アニーリング温度が 1000 °C 程度と高温の条件下では構造緩和が行われやすく、均一な膜が形成されやすい。そのためアニーリングを行う際には徐々に昇温させるのではなく、あらかじめ高温に保ったアニール炉に、基板コーティング後すぐに挿入する方が良いと言える。さらにゼルゲル膜のガラス転移温度は約 600 °C であるため^[74]、アニーリング温度はそれ以上が望ましい。

では、このような構造緩和による問題が起こる原因はどこにあるのだろうか。1つの大きな要因はコーティング後の膜厚である^[75]。つまりアニーリング時に収縮が発生し、同時に構造緩和が行われるが、膜厚が大きく絶対的な体積の減少量が大きいと構造緩和が十分行われず、結果として亀裂となってしまうのだ。そのコーティング後の膜厚というものを決定するのは、出発溶液の混合比とスピコータの設定パラメータである。両者は密接に関係しており、混合比が加水分解反応と重縮合反応を促進させるような比率であったとすると、同様の反応時間でもシリカのネットワークがより密に構成されるため、通常の溶液と比べてコーティングするときの溶液の粘度が大きくなる。粘度が大きい溶液というのはもちろん厚い膜の形成を意味する。またスピコータは回転速度、回転時間をどの程度行うか設定ができる装置であり、回転の速度と時間を増加させると薄い膜を作ることができる。これらのことをまとめると、構造緩和によって昇温過程での体積収縮を補えるようにするためにもコーティングする 1 層 1 層は薄い膜でなければならない。実際に作製したゼルゲル膜の 1 層ごとの厚さは約 300 nm であった。昇温過程における体積の収縮は約 20% に及ぶため、この過程には十分気を配らなければならない^[76]。

4.3.2.b 亀裂 (Cracking pattern)

均一な膜にならなかったもののうち、最も多く見られたのがここで扱う亀裂のパターンであった。観察された代表的なクラックの顕微鏡写真を Fig. 4.12. に示す。これらのパターンはスピコーティング後の膜厚が厚すぎることで生じたと考えられる。それぞれの亀裂について出発溶液の混合比と昇温過程について最適化したパラメータと比較して議論を行う。まず Fig. 4.12.(a) について、出発溶液の混合比は最適値であるものの、反応時

間が3時間と長時間であったため、膜厚が大きくなりすぎたのが原因^[77]である。

次に Fig. 4.12.(b), (c), (d) では“ジクソープズル”のような模様^[75]が確認された。これらの差異は水分量の違いである。出発溶液の TEOS に対する H₂O のモル分率を比較すると (b) が 1.2 mol, (c) が 2.4 mol, (d) が 3 mol であった。反応式上、すべての TEOS 分子同士が反応するのに必要な水分量は 4 mol であり、さらに反応効率は 100% ではないため最適値の水分量は 4.7 mol と過剰に加えた値であった。つまりこれら (b), (c), (d) にクラックが生じた理由は水分量が不足している結果である。水分量の不足により、シリカのネットワークが完全に構成されるだけのシロキサン結合 (Si と O の結合) が不足したため島状の亀裂が入ったものと考えられる。それぞれのクラックの島の大きさを比較すると水分量の多い膜の方が島のサイズが大きいことも、これを裏付けている。

Fig. 4.12.(e) および (f) は出発溶液のエタノールの量が影響を与えている。エタノールの働きは TEOS を H₂O と反応させるための溶媒であり、エタノールを加えない場合は白く濁りゲル化してしまう。(e) は最適値の半分、(f) は最適値と同量である。最適値では TEOS とエタノールは 1:1 の割合で加えたので、エタノールが不足している場合、未反応の TEOS が揮発することなく残ってしまったためクラックが生じたと考えられる。さらに (f) ではクラックが発生しているもののきれいな膜に近く、(e) においてエタノールの量が原因であったことは明確である。ここで (f) で小さな亀裂が生じているのは、はじめの溶液調製からコーティングまでの反応時間が3時間と長時間であったことによる。

また Fig. 4.12.(a) と Fig. 4.12.(b)-(f) を比較すると亀裂の入り方が異なることが見て取れる。すべての場合においてコーティング終了時にはクラックは見られず、アニーリング中にクラックが発生したことから、(a) は膜がある程度形成され、ゲルからガラスに変化した後亀裂が入ったとみられ、一方 (b)-(f) では均一な膜にならずに部分部分で微小な膜が形成された結果であるとみることができる。特に (a) に関しては構造緩和が働かず、収縮による膜表面の引張応力^[78, 71]が大きく働いた結果、図のような模様のできたのである。これらの結果からもクラックフリーな膜の形成には膜厚の限界があり、それ以上の厚さになってしまうとびひ割れたようになってしまう。

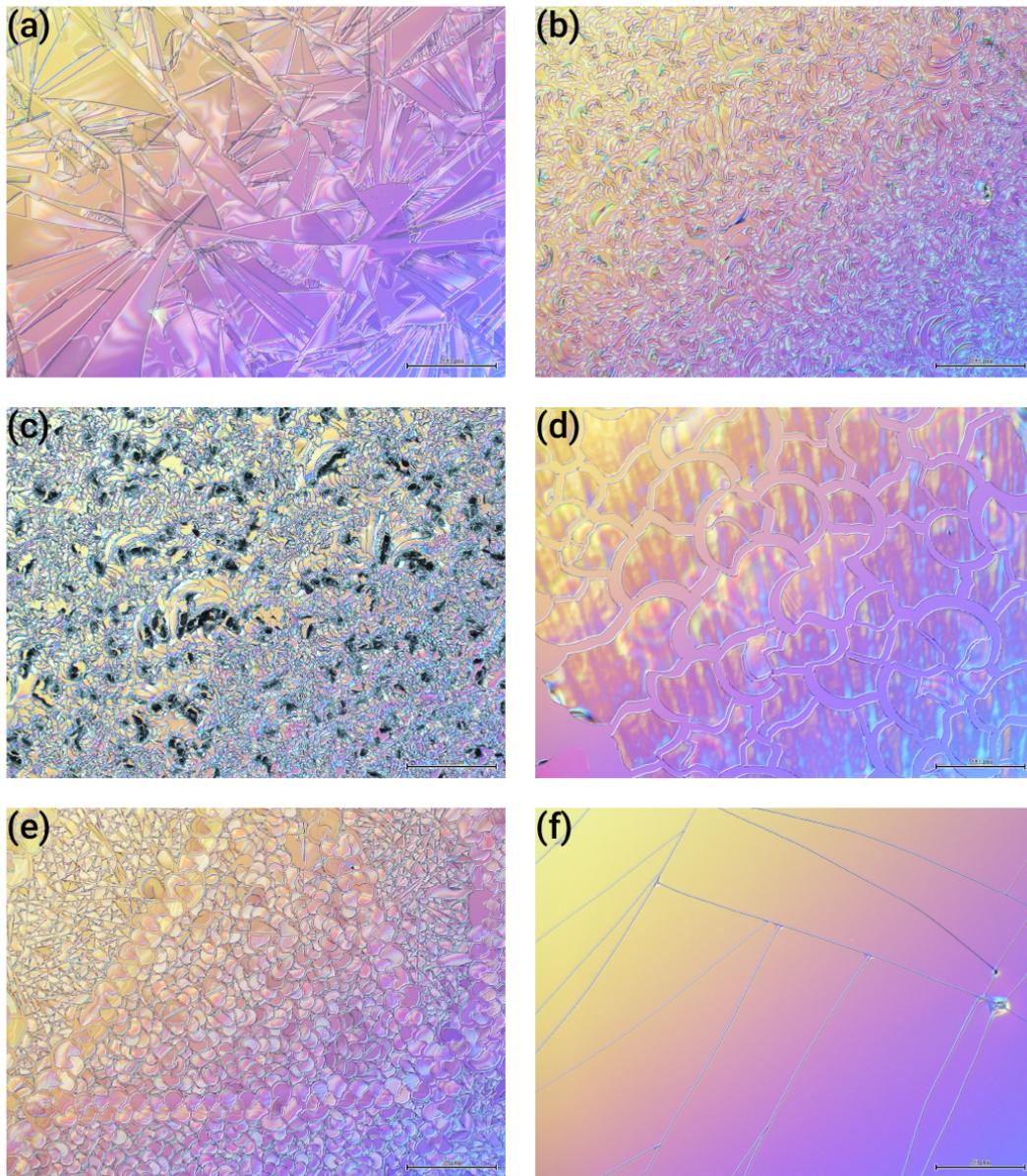


Fig. 4.12. Microscope images showing cracking pattern of sol-gel films.

4.3.2.c デウェッチング (De-wetting pattern)

ここではアニーリング後に基板上に水玉のような模様が確認されたため、この現象について述べる。Fig. 4.11.(b) のような局所的に盛り上がった水滴のような状態をデウェッチング状態^[79]という。これは基板の濡れ性が低く、つまり疎水性であることと、溶液の表面張力の大きさのため発生する模様である。模様の1つを拡大したものがFig. 4.13.(a)

であり、半球状であることがこの顕微鏡写真からわかる。これらはコーティング後、基板上で重縮合反応が進み切らなかったことによるもので、シリカのネットワークが構成されなかったことにより生じる。重縮合反応が進まない原因としては2つ考えられ、1つ目は出発溶液において水分量が少ないという点と、2つ目は反応時間が短いという点である。このときの水分量はTEOSに対するモル比で約1.9 molで不足している条件であった。さらに Fig. 4.13.(b)-(d) において反応時間を (b) 15 分, (c) 60 分, (d) 120 分と変化させたときの結果は、水滴の大きさが徐々に小さくなり、最終的には水滴同士が重なっている様子が観察できた。このことからわかることは、水分量と反応時間の管理に加え、基板表面の処理も濡れ性の考慮という点が必要であるということだ。

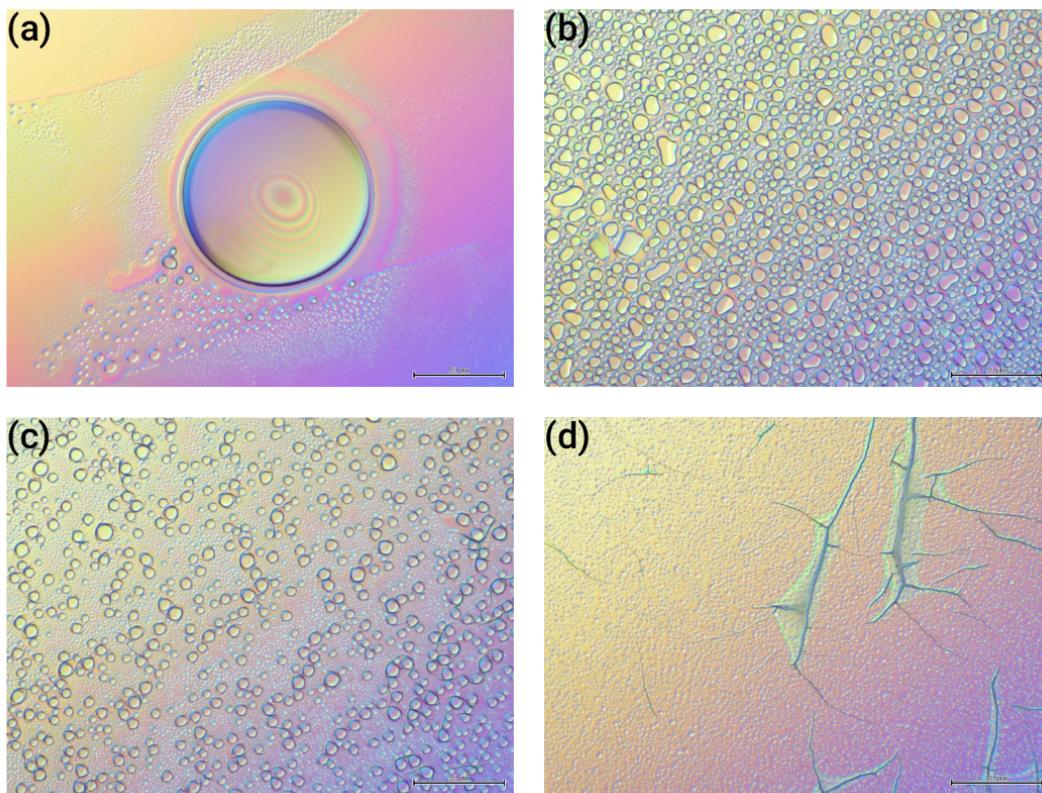


Fig. 4.13. Microscope images showing de-wetting pattern of sol-gel films. (a) Enlarged view of de-wetting pattern. (b)-(d) Each film images when changed reaction times. (b) 15 min. (c) 60 min. (d) 120 min.

4.3.2.d 剥離 (Peeling pattern)

本研究では膜厚を約 $2\ \mu\text{m}$ とするために、約 $300\ \text{nm}$ のゼルゲル膜を 6 層積層し作製を行った。その際に問題となったのが Fig. 4.11.(c) の薄く網目がかかったように見える剥離であった。このとき 1 層目にクラックのない膜を形成した後の 2 層目でこのような剥離が見られた。表面の顕微鏡画像とその基板の断面図の SEM 画像を Fig. 4.14. に示す。この現象は各層同士がうまく結合できていない場合に発生することが知られている^[61, 76]。層と層で結合されていない原因としてはアニーリングによる溶媒や水分の蒸発が挙げられる。蒸発したものは基板の外へと除去されるが、除去し切れなかった有機物は基板表面に残っている^[80]。この残留物が垂直方向のシリカネットワークの形成を阻害し、剥離が生じるのだ。解決方法としては各層ごとのアニーリングと次層のコーティング間に基板表面処理として O_2 プラズマアッシングを行うものがある。プラズマアッシングによって有機物は除去されるため、この方法を用いると 2 層、3 層と重ねて行っても剥離は見られなかった。

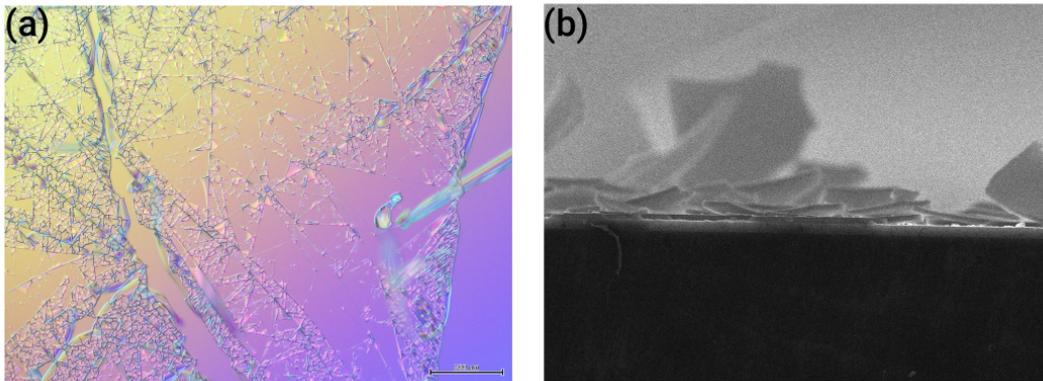


Fig. 4.14. (a) Microscope images of peeling pattern. (b) Cross section image of peeling film.

4.3.2.e スピンコート条件

ゼルゲル膜にクラックが発生する原因として、塗布時の膜厚に関連してスピンコート時の条件もまた大きく関わっている。Fig. 4.15. に示すようなパターンはスピンコート時にコーティング表面内での膜厚が不均一、もしくは膜厚の差が大きい場合に発生する。これはコーティングにおいて基板中心と端部分では遠心力の違いからゼルゲル溶液中の溶媒の蒸発量が異なり、膜厚が変化する。この場合、中心部と端部分では膜厚の差が約 $150\ \text{nm}$ 存在した (Fig. 4.16.). したがって湿度には注意が必要となり、コーティング時の湿度が

低い場合この現象が顕著であることが経験的に知られている。シリコン基板へゾルゲル溶液を滴下した瞬間から溶媒の蒸発が始まり、基板回転時にはより大きな影響を受けるためである。

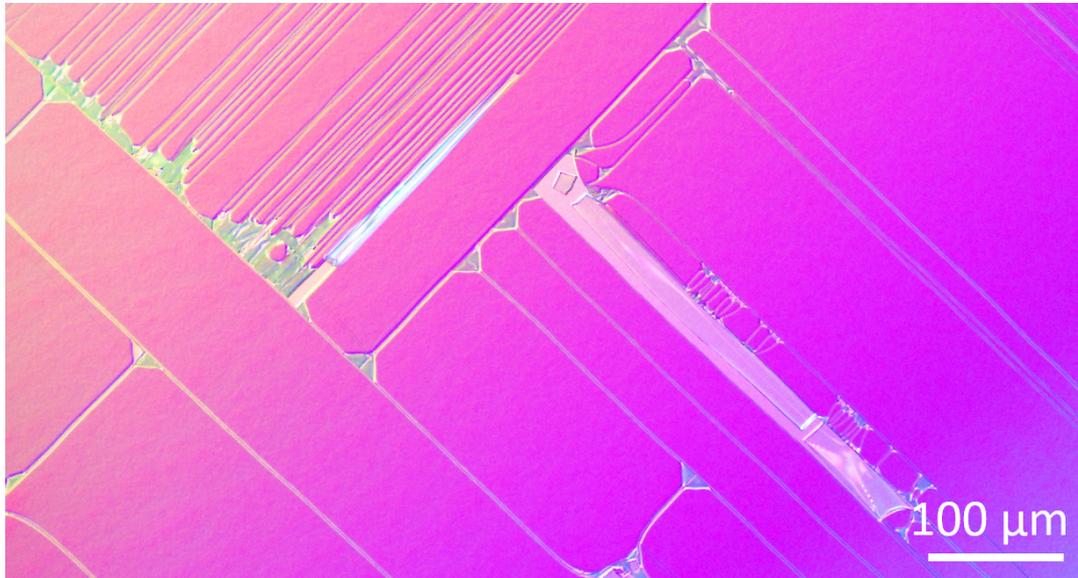


Fig. 4.15. Microscope images of vertically broken cracking. This pattern occurs when the coating conditions are inappropriate.

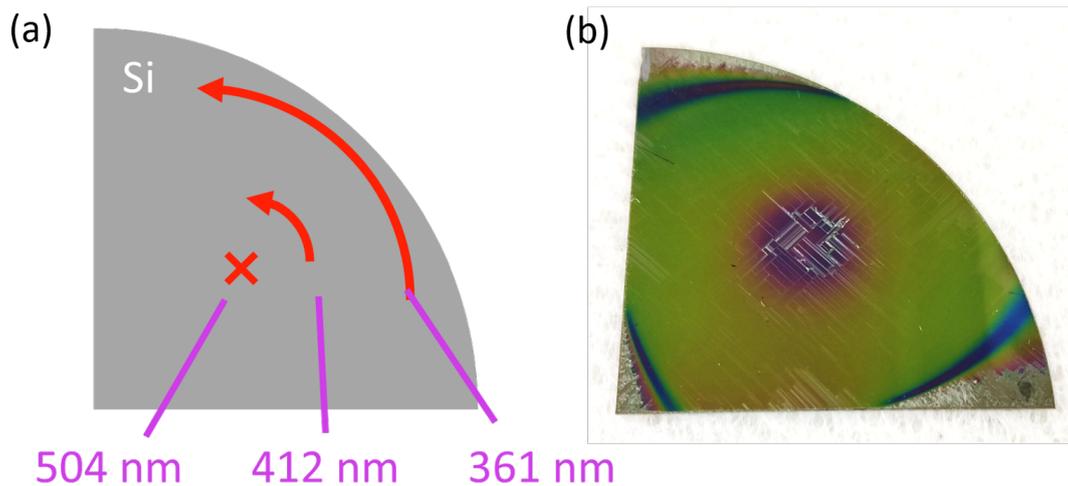


Fig. 4.16. (a) A schematic image of inappropriate coating conditions. In the coating process, the amount of solvent evaporated from the sol-gel solution differs between the center and the edge of the substrate due to the difference in centrifugal force, and the film thickness changes. In this case, the difference in film thickness between the center and edge portions was approximately 150 nm. (b) A photograph of the entire substrate under inappropriate coating conditions. The difference in film thickness can be confirmed by the difference in color.

この問題を解決するには湿度の影響，つまり溶媒の蒸発量が均一になるようにすれば良いことになる．そこで使用している溶媒であるエタノール雰囲気下でコーティングを行うことにより，溶媒の蒸発を抑え，基板平面内の膜厚の差を減少させることができる^{[81][82]}．以下にエタノール雰囲気下でコーティングを行った結果を示す．

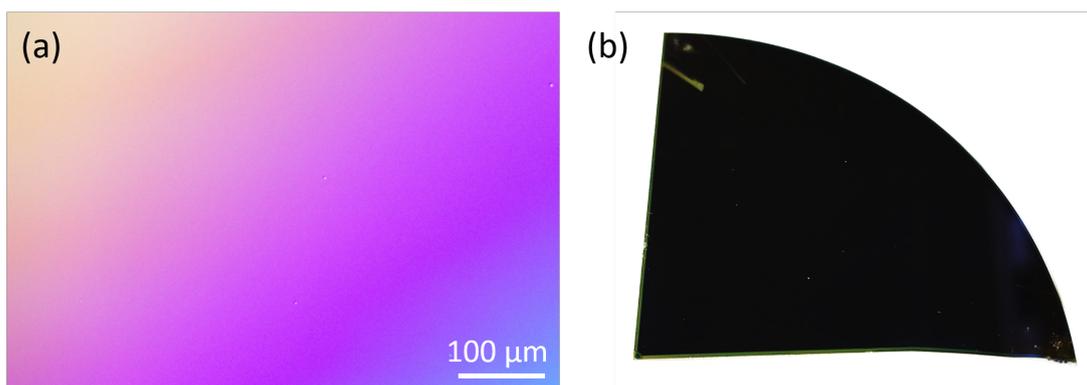


Fig. 4.17. (a) A microscopic image of sol-gel film when coating was done under ethanol atmosphere. (b) A photograph of the entire substrate under ethanol atmosphere.

4.3.2.f 最適条件と評価

ここまで Fig. 4.11.(a)-(c) のような表面状態の問題を 1 つ 1 つ記述した。ここではそれらの失敗から Fig. 4.11.(d) に示す滑らかなゾルゲル膜を作製するための条件をまとめる。結局、均一なゾルゲル膜の成膜において注意する点は、十分にネットワークを形成し得る程反応させた溶液を、薄い膜として基板上にコーティングすることである。確かにスピンドーティング工程においても回転数は同じ 4000 rpm であっても回転時間を 30 秒から 40 秒へ 10 秒増加させただけでもクラックの有無に影響が現れたことも確認された (Fig. 4.18.)。亀裂やデウェッチング状態などで示されたように、水分量は TEOS に対して約 1 mol 過剰に加えることに加え、速度の速い反応であることを考慮し反応時間を 10 分程度に留めることの 2 点が最も重要な点である。これらを満たさない場合はアニーリングを行ったときに発生する膜の収縮量に対して、膜の構造緩和が十分行われずクラックなどの問題が発生する。特に引張応力の方向によっては Fig. 4.19.(a) のような渦を巻いたようなクラックが見られ、またコーティング時の膜厚が不安定な場合は Fig. 4.19.(b) のようなクラックと膜が混在する様子も確認された。反対に、達成できれば目的の均一な膜が成膜される (Fig. 4.20.)。

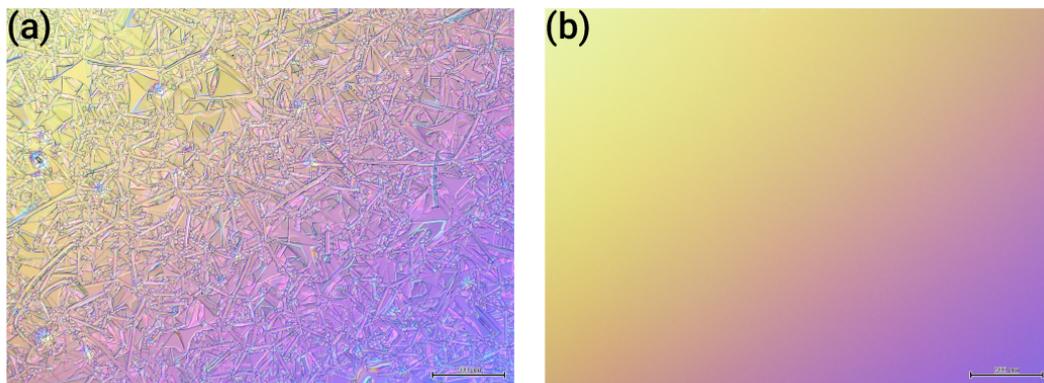


Fig.4.18. Microscope images of sol-gel film when changed spin-coating time. (a) 4000 rpm, 30 sec. (b) 4000 rpm, 40 sec.

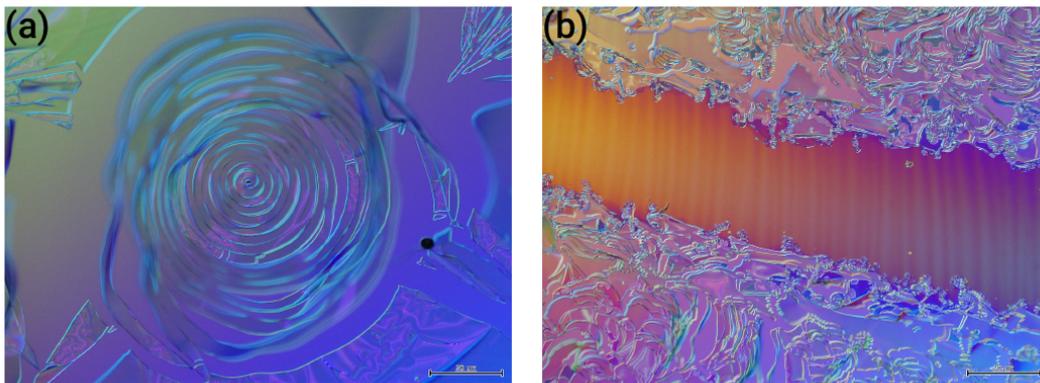


Fig. 4.19. Microscope images of (a) another cracking pattern and (b) partially formed sol-gel film.

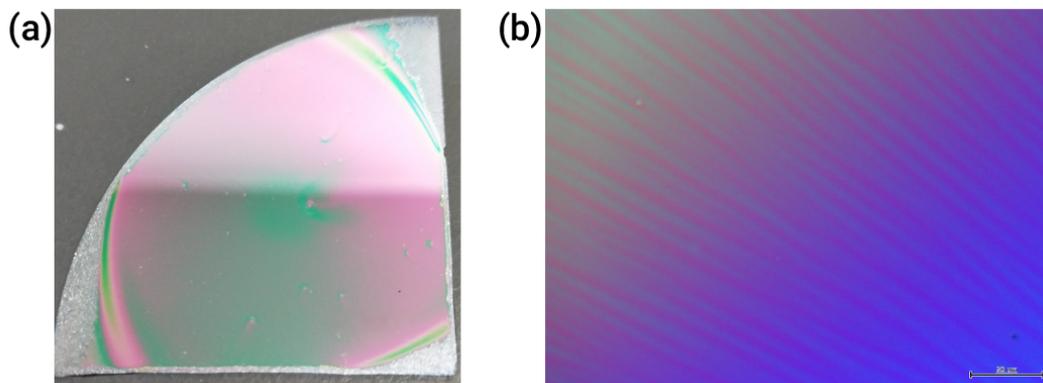


Fig. 4.20. (a) Photograph and (b) microscope image of a smooth and homogenous sol-gel film (6 layers). The thickness of this film is $\sim 1.8 \mu\text{m}$.

このように欠陥のないゾルゲル膜がシリカ膜を形成しているか調査するために、フーリエ変換赤外分光 (FTIR) 法によって分子構造を測定した。Fig. 4.21. に測定結果を示す。熱酸化法で作製したシリカ膜のものと比較すると、波数 1100 cm^{-3} , 800 cm^{-3} , 450 cm^{-3} 付近の、Si と O との結合のピークが一致していることがわかる [66]。

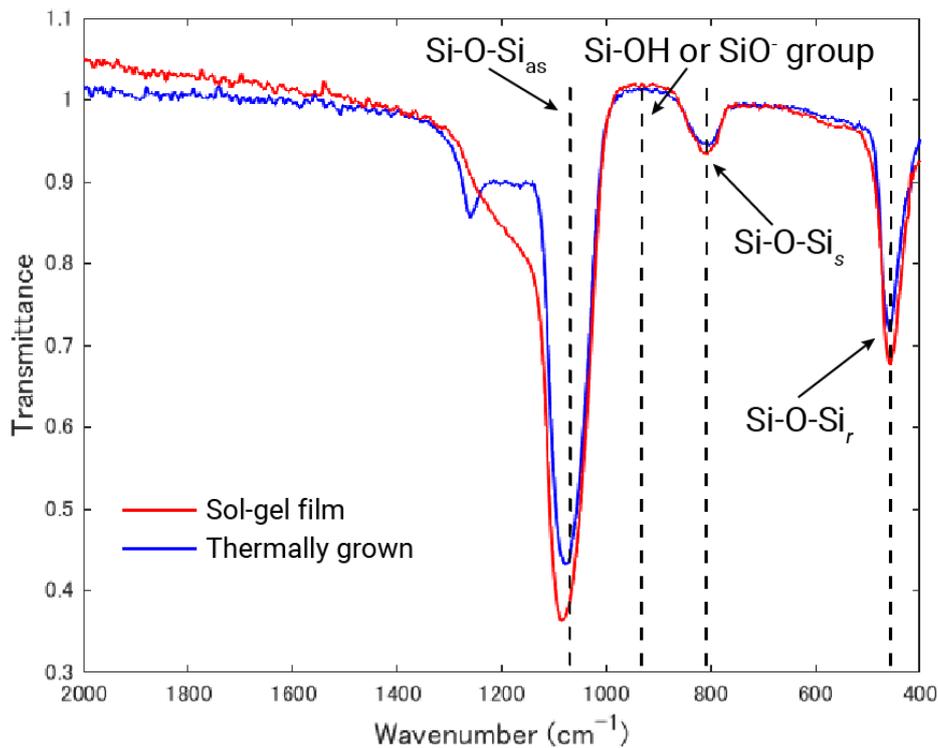


Fig. 4.21. FTIR spectra of thermally grown silica film and sol-gel silica film spin-coated on Si substrate after annealing process.

4.3.3 作製結果

ここまでゾルゲル法による成膜方法について述べてきた。この項では、ゾルゲル法を用いた Er 添加トロイドのうち、従来から用いられてきた、ゾルゲル膜を作製した後に共振器を形成する手法 (Fig. 4.22.) に加え、コーティング法を用いた共振器作製について述べる。

4.3.3.a 従来手法の Er 添加トロイド

適した条件の下、ゾルゲル膜を作製すると、Fig. 4.20. のような滑らかな膜が成膜される。このような膜を用いて、シリカトロイドと同様の方法でトロイド共振器の作製を行った。各プロセスにおける顕微鏡画像を下の Fig. 4.22. に示す。このときに留意すべき点として、ゾルゲルシリカ層の厚みがトロイド共振器の Q 値に影響を与えるという点がある。通常のシリカトロイドやゾルゲルトロイドにおいて、もしシリカ層の膜厚が 1 μm 程度で

あるとすると、フッ化キセノン (XeF_2) ドライエッチング後のシリカディスクが歪んでしまうという現象が発生してしまう (Fig. 4.23.). そこで当研究室および本研究ではシリカ層の厚みは約 $2\ \mu\text{m}$ を目安に作製を行った. 確かにゾルゲル膜は1回のコーティングで厚みが約 $300\ \text{nm}$ であったため, 4層のものでは歪みが見られた. そのため6–8層積層することで厚みを $2\ \mu\text{m}$ 程度にした場合, ディスクにおける歪みの見られない, 共振器の作製に成功した.

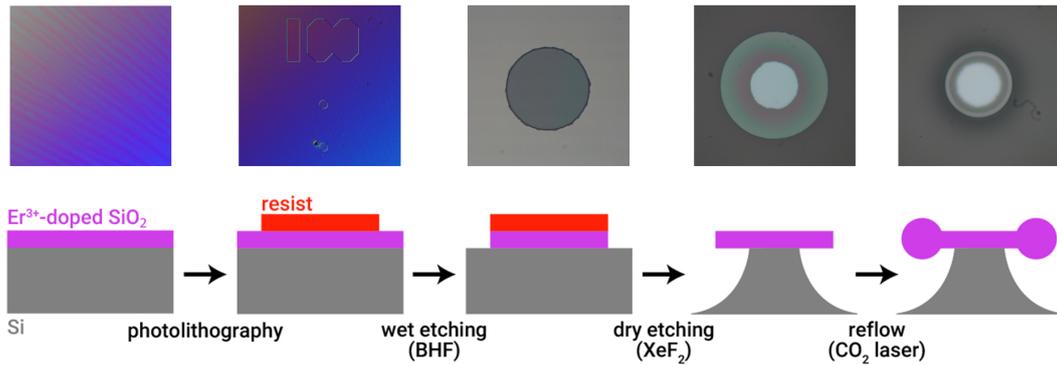


Fig. 4.22. Microscope top view of fabricated sol-gel silica microtoroid cavity and process flow.

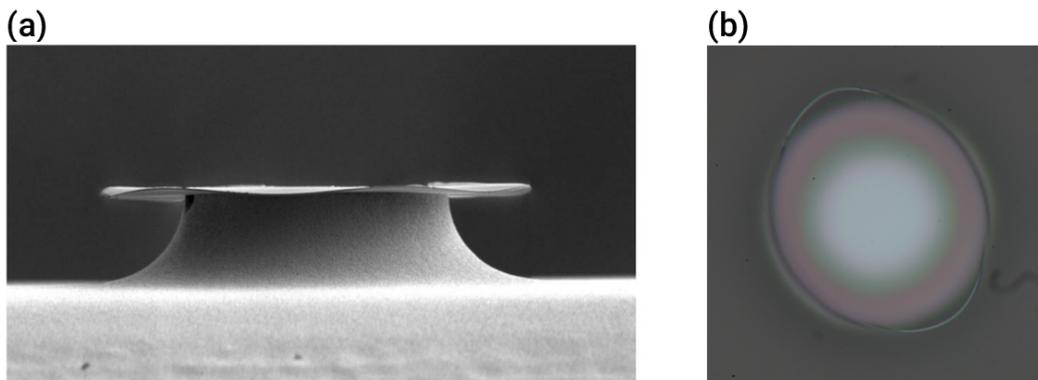


Fig. 4.23. (a) Deformation of a silica disk by thermal stress. (b) Deformation of sol-gel silica disk. [(a) R. Suzuki, “光カーコム の時間・周波数特性の解明,” master thesis (Keio University, 2015)]

また作製したゾルゲル膜において, バッファードフッ酸 (BHF) によるウェットエッチングのエッチングレートを見積もった. その結果, $24\ ^\circ\text{C}$ でのエッチングで約 $300\ \text{nm}/\text{m}$ という速度で腐食が進んでいることがわかった. この数値は通常熱酸化によって作られるシリカの3倍程度のスピードである. この原因は作製した膜の質によるところが大きい

く、表面上は滑らかで均一に見えても熱酸化による成長ほど緻密な膜ではないことが十分考えられるためである。

4.3.3.b コーティング手法を用いた Er 添加トロイド

ここでは Er イオンを添加したトロイド共振器の中でも直径の大きい共振器の作製について述べる。共振器に付与した Er イオンによる利得を向上させるためには、添加濃度を増加させる・共振器の Q 値を向上させる・共振器長を拡大するといった方法がある。Er イオンのみを添加する場合、クラスタリングによる濃度消光が発生してしまうため、添加量を増加させることは困難である。さらに Er イオンの吸収があることから、 Q 値の減少を招いてしまう。また Q 値の向上についても同様に困難であるため、共振器長の拡大による高利得化を行う。従来の Er 添加トロイド共振器の大きさは 100 μm 以下のものが一般的である。この理由としては作製上の問題が最も大きい。当研究室によるものや先行研究^[26]によるものの作製方法は、はじめにシリコン基板上へ Er 添加ゴルゲルシリカ膜を成膜した後、一般的なシリカトロイドと同様の作製方法で共振器を作製する (Fig. 4.22.)。しかし、共振器直径が大きくなるとディスク状にした際に、シリカ部分とシリコン部分の熱膨張係数の違いからシリカディスク部分が歪んでしまう現象 (buckling) が発生してしまう (Fig. 4.24.(a))。歪んでいるディスク共振器をリフローしても Q 値の低いトロイド共振器となってしまう。またこの歪みはフッ化キセノンエッチングの深さによって歪み方が変化し、エッチングが深いほど歪みが減少することが知られている (Fig. 4.24.(b))。

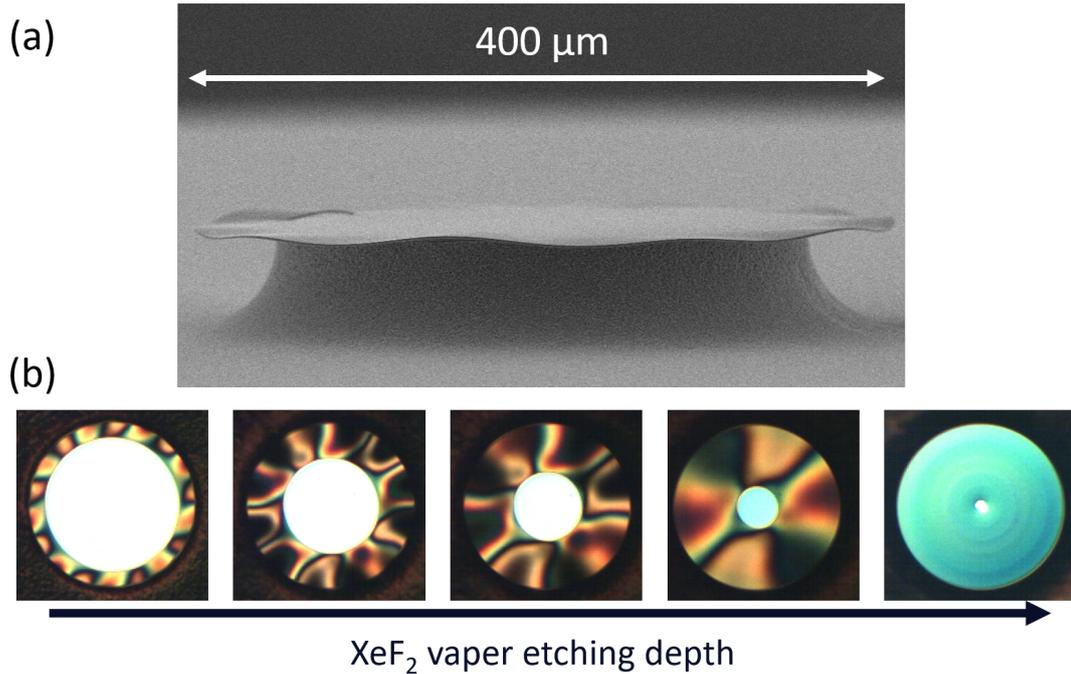


Fig. 4.24. (a) SEM image of sample with the buckling effect in the silica disk area. (b) Microscope images show the relationship between the depth of vapor etching and the buckling effect.

これは熱酸化膜の厚みが重要となっており、目標としている直径が 500 μm ~1 mm の共振器を作製するには、シリカ膜の厚みが 8 μm 程度が必要になる。ゾルゲル法によってシリコン基板上に成膜できる膜厚は 1 層当たり約 300 nm であるので、コーティングを数 10 回行わなければならない。しかしながらゾルゲル法で積層できる限界膜厚は 10 回程度のコーティングによる 2 ~3 μm であるため、積層していく方法は適していない。そこで、ゾルゲル法を用いる場面を変更することにした。共振器直径が大きくても歪まない膜厚 (8 μm) を持った熱酸化シリカ膜からディスク共振器を作製し、そこにコーティングを施すことで歪みのない Er 添加トロイドを作製する手法を考案した。ディスク共振器へゾルゲル溶液をスピコーティングしリフローを行うという手法は今まで行われていない新たな手法である。この作製方法を用いることで、直径 600 μm のディスク共振器に対して、Er 添加膜厚 300 nm のコーティングを施し (Fig. 4.25.(b)), リフロー後には直径 450 μm の Er 添加トロイド共振器の作製を行った (Fig. 4.25.(c))。またスピコーティング時において、スピコーター内の雰囲気エタノール雰囲気にするのでクラックのないコーティングを行うことができた。コーティング前後のディスク共振器の Q 値を比較すると、コーティング前が 1.2×10^6 でありコーティング後が 1.2×10^6 となることから、ゾルゲ

ル法によるコーティングは共振器の Q 値に影響を与えないことが判明した。作製した共振器の構造を変化させずにアクティブ化できるという点で、このコーティングを用いる手法は様々な展望があると考えられる。

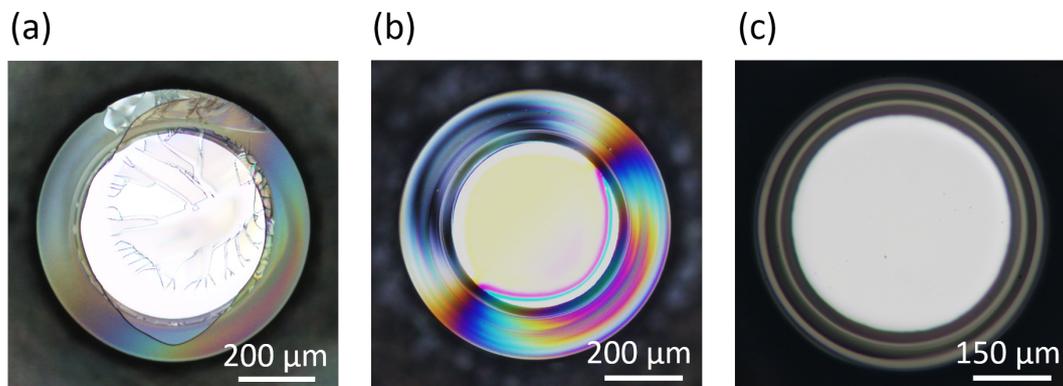


Fig. 4.25. (a) A microscopic image of cracks in the silica disk area caused by coating under inappropriate conditions (diameter: 600 μm). (b) A microscopic image of disk resonator with defect-free sol-gel coating. The Q factor was 1.2×10^6 before and after the coating process (diameter: 600 μm). (c) A microscopic image of Er-doped toroidal resonator with diameter of 450 μm fabricated by laser reflow of coated disk resonator.

次に今後の展望として、直径をさらに大きくするための作製方法を述べる。作製するトロイド共振器の直径が約 800 μm 以上の場合、 CO_2 レーザをディスク共振器の上部から照射するだけではレーザーのスポット径が不足してしまう。その結果、Fig. 4.26.(b) に示すようにディスク外縁部の溶融が発生せず共振器中心部に穴が空いた構造になってしまう。このような問題を解決するために、チップを乗せているステージを回転させ、レーザーをディスク外縁部分に照射させるという作製手法がある (Fig. 4.26.(a))^[83]。ステージを回転させる手法を用いても Q 値が 10 の 8 乗を超える、通常のトロイド共振器と同様の作製方法と比較しても遜色ない共振器の作製が可能である。本研究でもステージを回転させることでリフローを行い、熱酸化膜の厚みが 8 μm 、直径 1100 μm のディスク共振器から直径約 1000 μm のトロイド共振器を作製した (Fig. 4.26.(c))。ステージを回転させる際の注意点は、レーザーのスポットがシリコンピラー部分にかかるように照射・回転させることで、これはシリカトロイドの作製と同様にシリコンピラー部分から排熱を十分行わせる意図がある。 Q 値は 2.1×10^6 となり、当研究室のトロイド共振器と同程度の Q 値を持つことがわかった。したがって今後 Er イオンを添加した直径の大きなトロイド共振器を作製する際は、この手法を用いることで高 Q 値でありながら Er イオンの利得を持つ共振器を作製することができる。

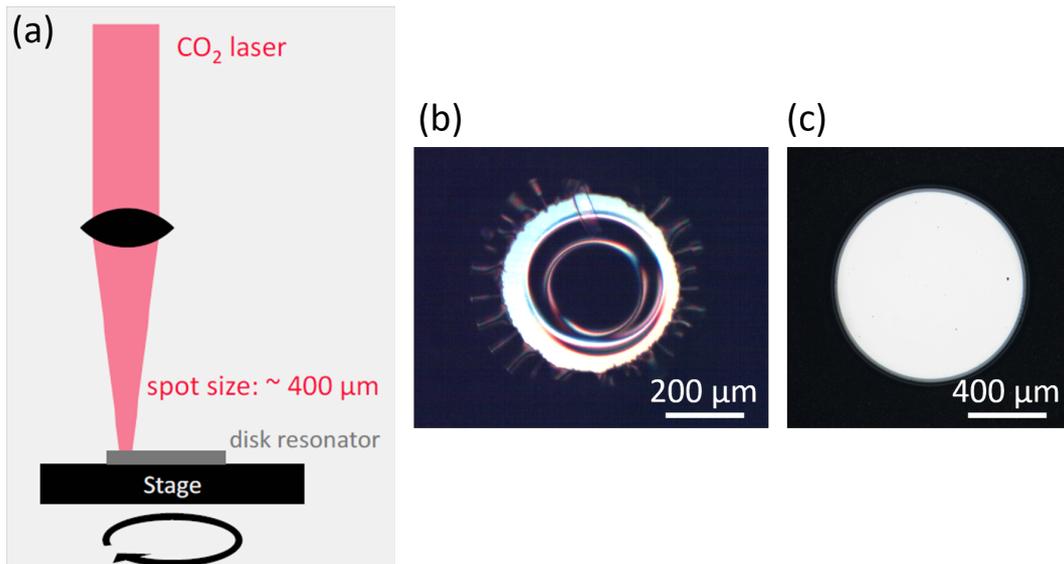


Fig. 4.26. (a) A microscopic image of cracks in the silica disk area caused by coating under inappropriate conditions (diameter: 600 μm). (b) A microscopic image of disk resonator with defect-free sol-gel coating. The Q factor was 1.2×10^6 before and after the coating process (diameter: 600 μm). (c) A microscopic image of Er-doped toroidal resonator with diameter of 450 μm fabricated by laser reflow of coated disk resonator.

以上より、ゾルゲル法を用いた Er 添加トロイド共振器の作製について述べた。従来の方法と、新たな方法の 2 種類で Er 添加トロイド共振器の作製手法を確立したといえる。

第 5 部

光学測定

作製を行った Er 添加シリカトロイド共振器について光学特性を測定した。まずはじめに 2 種類の方法で作製した共振器についての発振特性について述べる。続いて、より高利得を目指して作製を行った、共振器直径が 450 μm の、一般的な Er 添加トロイド共振器より大きい共振器について、分散測定結果と利得測定結果について述べる。

5.1 Er 添加マイクロトロイド

ここでは先行研究ですでに報告されている方法で作製した Er 添加シリカトロイドの発振特性について述べる。プロセスフローは、はじめにシリコン基板上に Er 添加シリカ膜を成膜し、その後一般的なトロイド共振器の作製方法を用いて共振器を形成する手法である。1 層ごとの膜厚が約 300 nm のゾルゲルシリカ膜を成膜することが可能なため、本研究では 8 層積層することで約 2.4 μm のゾルゲルシリカ膜を作製した。この手法によって直径 60 μm の Er 添加トロイド共振器を作製し、エルビウム添加濃度は $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。測定のセットアップは Fig. 4.6. と同様のものである。1480 nm 帯で CW 光による励起を行い、共振器を透過した光をスプリッターで分け、パワーメータと光スペクトルアナライザで検出した。共振器の Q 値は 1480 nm 帯で 2.0×10^6 であった。また 1480 nm 付近の共振波長で励起を行うと、Fig. 5.1.(b) のように 1586 nm でシングルモード発振を確認し、このときの発振しきい値は 1.2 μW であり、発振効率は 1.5% であった (Fig. 5.1.(a))。次に添加濃度を変化させた場合の LL カーブは Fig. 5.2.(b) のようになった。濃度を $0.85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ へ変化させると、発振効率も約 0.6% から約 1.0% へと上昇する結果が得られた。また、また 1550 nm ~ 1580 nm でマルチモードでのレーザ発振を確認し (Fig. 5.2.(a))、マルチモード発振時の発振波長の間隔は FSR と等しい 10 nm 間隔であった。

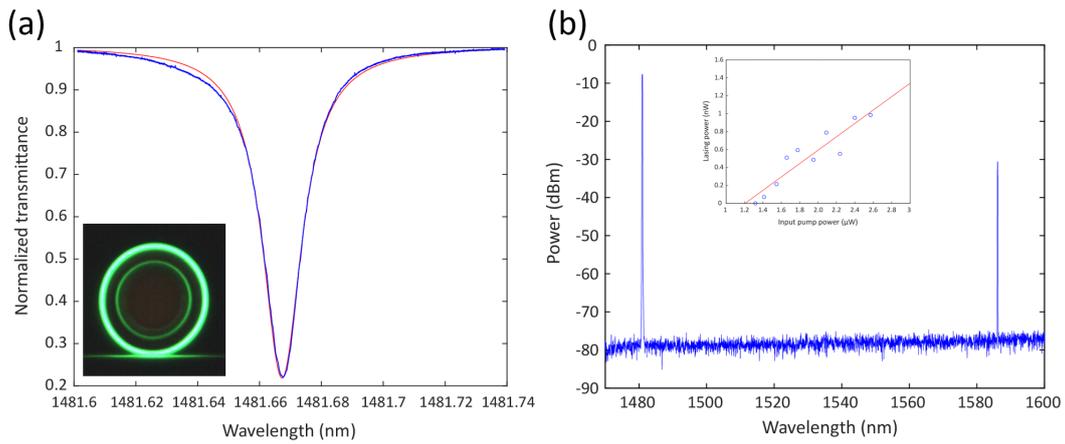


Fig. 5.1. (a) Transmission spectrum of an Er-doped toroidal resonator around 1480 nm. The inset image shows up-conversion luminescence of Er-doped microtoroid, which can visually confirm that Er ions have been doped into the resonator. (b) Single mode lasing spectrum of an Er-doped sol-gel microlaser at 1580 nm. The inset image shows the LL curve at lasing.

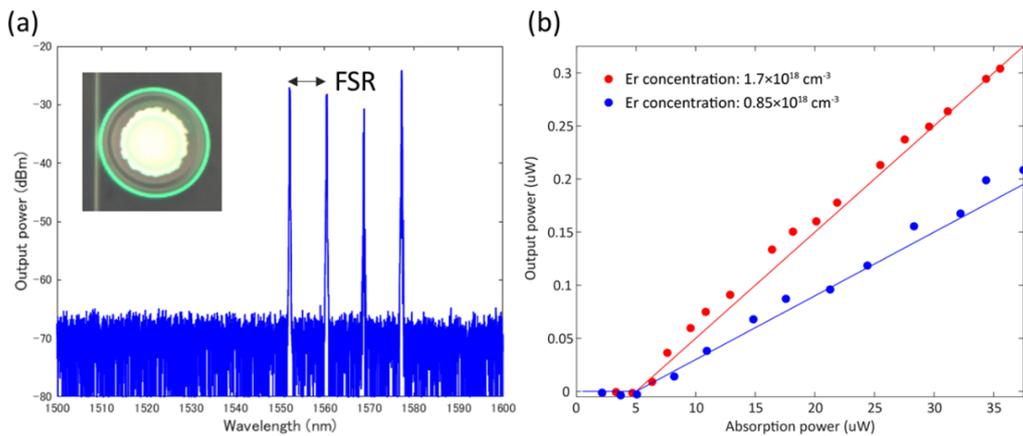


Fig. 5.2. (a) Lasing spectrum of an Er-doped sol-gel toroidal microlaser. This cavity lased around 1550 nm with longitudinal mode spacing of 10 nm when it was pumped at 1480 nm. The inset image shows up-conversion luminescence of an Er-doped microtoroid. (b) LL curves of Er-doped microlasers with different concentrations. The red (blue) points and line indicate Er concentration of $1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($0.85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). This image was kindly provided by K. Nagashima.

ここで先行研究^[26]との比較を行う。先行研究も同様の手法でEr添加トロイド共振器を作製し、発振しきい値と発振効率を測定している。まず発振しきい値については、先行研究が400～600 nWで本研究では数 μW であった。また発振効率は先行研究が約10%

で本研究が約 1% であった。この差は共振器の Q 値, Er 添加濃度, カップリング効率に起因するものである。後述するがしきい値は Q 値の 2 乗に反比例するため, 先行研究の $Q = 5 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ (励起モード) と比較すると, 本研究は 2 分の 1 ~ 4 分の 1 程度であることから, ここに Er 添加濃度やカップリング効率を考慮するとおおよそ整合性のとれる値に位置している。一方発振効率については Er 添加濃度とカップリング効率が大きき要因である。カップリング効率については論文中に明記されていないため比較が困難であるが, 本研究の濃度が先行研究の約 10 分の 1 であることを考慮すると妥当な値であることがわかる。

つまり直径が 100 μm 以下の従来の Er 添加トロイド共振器については, 先行研究の再現を行い, 当研究室としてプロセスフローを確立したといえる。

5.2 コーティング法を使用した Er 添加トロイド共振器

5.2.1 Q 値, 発振特性

コーティング法を使用し共振器長を拡大した場合の Er 添加トロイド共振器の光学特性について述べる。顕微鏡および FSR 間隔から求めた共振器直径は 450 μm で, これまで報告されてきた Er 添加トロイド共振器の中で最も大きく, 通常の直径 60 μm の 7.5 倍となる。1480 nm 帯の励起モードにおける Q 値は 3.5×10^6 で, 直径の拡大の影響は受けていない結果となった。同様に励起を行うと 1550 nm 帯でシングル/マルチモードでの発振を確認した (Fig. 5.3.(a))。発振しきい値は約 350 ~ 400 μW で, 発振効率は 1.5% であった。ここで, コーティング法を用いた作製手法における問題点は, Er 添加濃度の見積もりが困難であるという点である。従来の手法では共振器を構成するシリカすべてをゾルゲル法で作製・Er 添加を行う。それに対しコーティング法では Fig. 5.3.(b) のように, 熱酸化シリカと Er 添加ゾルゲルシリカが, CO_2 レーザリフロー時に混合するため正確な添加濃度の見積もりが困難になってしまう。したがって後項で述べる, 発振しきい値から添加濃度を求める必要があり, その結果添加濃度は $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ だと求められた。

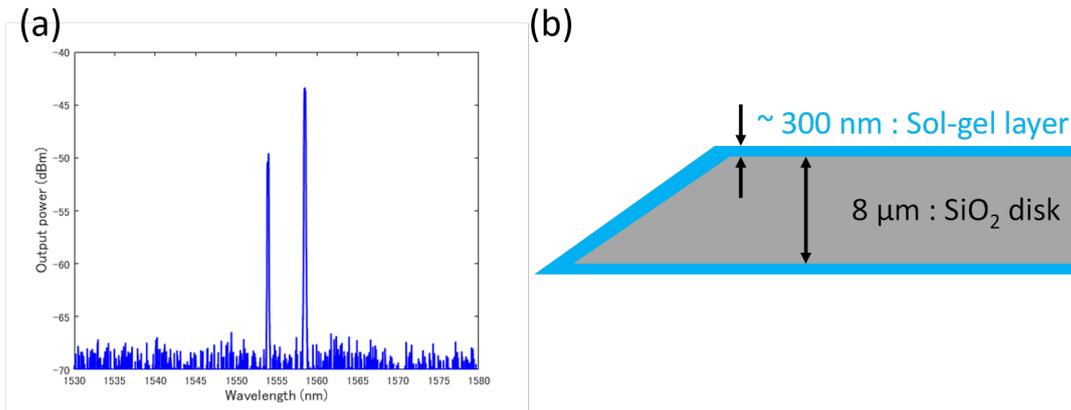


Fig. 5.3. (a) Er-doped toroidal cavity with diameter of 450 μm lased around 1550 nm when pumped at 1480 nm. (b) A schematic illustration of sol-gel coated disk before laser reflow. The thicknesses of thermally grown silica as a support material was 8 μm and sol-gel coated film was about 300 nm, respectively.

5.2.2 分散測定

この項では作製した Er 添加共振器における分散測定の結果について述べる。分散測定の原理的には、広い波長範囲における多数の共振モード間の FSR を測定することで分散を測定することができる。つまり光源の波長を掃引して、共振器の波長に対する透過率を得る。そこから分散によって生じる FSR の増減を、理論式から D2 のモード番号に対する変化を求め、2 次曲線でフィッティングして値を算出する。これにより共振器の持つ分散が正常分散と異常分散のどちらなのか、およびモード結合による局所的な分散変動がどの程度存在しているかを明らかにすることができる。ここでは MZI (マッハ・ツェンダ干渉計) を用いた手法で共振器の分散測定を行った。この手法は MZI から得られる正弦波状の干渉波形と、共振器の透過スペクトルとを同時に比較することで、干渉縞のピークの個数から FSR を決定する。MZI から得られる干渉縞のピーク間隔は精度が高いため、参照周波数として FSR を正確に測定することができる。この MZI を用いた分散測定手法によって、作製した直径 450 μm の Er 添加トロイド共振器の基本モードについて分散を測定した。

Fig. 5.4.(a) に 1545 nm ~ 1565 nm における透過率測定結果を示す。この図の赤色の円が基本モードであり、このモードに対して分散計算を行った。計算結果は Fig. 5.4.(b) のようになった。青色のドットが測定値で、赤色の実線は 3 次分散まで考慮した基本 TE モードの分散曲線である。そして赤色の破線は、Er 添加されておらず、かつメジャー直

径とマイナー直径の等しいシリカトロイドの共振器分散の理論値である。測定の結果、Er 添加を行うと異常分散側へシフトすることが判明した。理論曲線 (赤色の破線) では同様の構造を仮定して計算しているため、構造分散は等しい。したがって Er 添加によって材料分散が異常分散側へ変化したとわかる。しかしながら一般的な Er 添加ファイバにおいて、励起強度によって材料分散のピークが変化することが知られている^[84]。これはクラマース・クロニツヒの関係から導き出され、励起によって発生する Er イオンの吸収で屈折率も変化するためである。共振器においても同様の現象が発生することは十分想定されるため、Er 添加共振器の分散設計を行う際は実際に使用する励起強度での分散を考慮しなければならない。

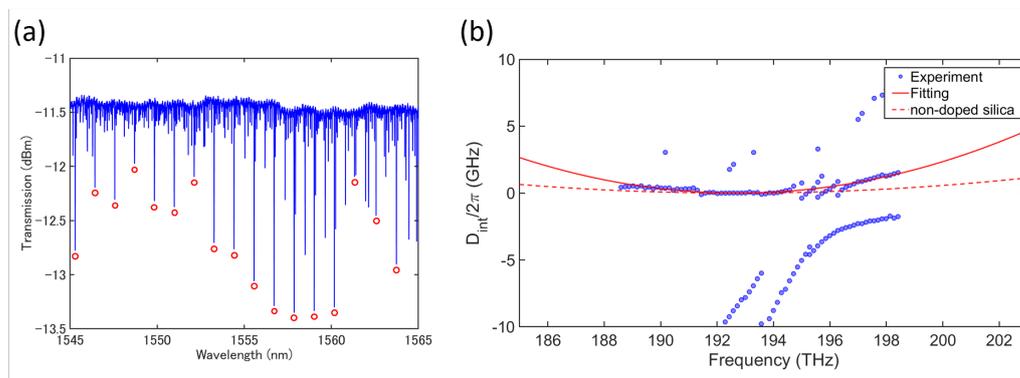


Fig. 5.4. (a) Transmission spectrum of an Er-doped toroidal resonator around 1550 nm. Red circles indicate the fundamental TE mode, for which dispersion measurements were calculated. (b) Blue dots represent measured dispersion of fundamental TE mode (red circles in (a)). The red line is the fitting curve for the measured dispersion. The red dashed line is the theoretical dispersion of the bare silica toroidal cavity that has equal major and minor diameters.

5.2.3 利得測定

作製を行った、従来の直径 60 μm とコーティング法による直径 450 μm の共振器について利得の計算を行った。

5.2.3.a 理論式

Er 添加共振器の発振しきい値と発振効率から、共振器の持つ利得を計算する。ここで、発振しきい値および発振効率を、共振器のパラメータから明らかにする点については、すでに先行研究^[85]で明らかになっているため、ここでは核となる式についてのみ触れるこ

とにする．はじめにテーパファイバと ER 添加トロイドの系を，結合モード理論を用いて次のように記述する．

$$\frac{da_s}{dt} = -\frac{1}{2\tau_s}a_s + g_s a_s \quad (5.2.1)$$

$$\frac{da_p}{dt} = -\frac{1}{2\tau_p}a_p + l_p a_p + i\kappa_p s_p \quad (5.2.2)$$

ここで添字の p および s は励起光とシグナル光について表しており， a はそれぞれのモード振幅， τ は光子寿命， g_p, l_p は各波長における利得と損失の係数であり， κ_p は励起光における共振器とテーパファイバの結合係数， s_p は励起光のテーパファイバ内でのモード振幅を表す．留意すべき点として光子寿命 τ は共振器の損失とカップリングによる損失は含まれているものの，ER イオンによる損失は含まれていない．次に利得と損失の項は，それぞれ上準位の ER イオンの原子密度に依存するため，上準位の状態密度 N_2 と共振器内のすべての ER イオン総原子密度 N_T を用いて次のように表すことができる．

$$g_s = \frac{c}{n_s} \left[\frac{N_2}{N_T} (\alpha_s + g_s^*) - \alpha_s \right] \quad (5.2.3)$$

$$l_p = \frac{c}{2n_p} \left[\frac{N_2}{N_T} (\alpha_p + g_p^*) + \alpha_s \right] \quad (5.2.4)$$

ただし $\alpha_{s,p}$ を吸収係数と考えると， $g_{s,p}^*$ は α に対して放出係数と考えることができるため，以下の2式で記述できる．

$$\alpha_{s,p} \equiv \Gamma_{s,p} N_T \sigma_{s,p}^a \quad (5.2.5)$$

$$g_{s,p}^* \equiv \Gamma_{s,p} N_T \sigma_{s,p}^e \quad (5.2.6)$$

ここで Γ は励起光とシグナル光の ER イオン添加膜に対するモード断面のオーバーラップ率を表し， σ はそれぞれの誘導吸収断面積と誘導放出断面積を表す．また添字 a が吸収断面積で， e は放出断面積である．さらに励起状態の原子数密度はレート方程式を解くことで求められるため，全体の原子数に対して上準位の原子数密度は次のようになる．

$$\frac{N_2}{N_T} = \frac{\frac{\alpha_s |\alpha_s|^2}{\nu_s n_s V_m^s} + \frac{\alpha_p |\alpha_p|^2}{\nu_p n_p V_m^p}}{\frac{\alpha_s + g_s^* |\alpha_s|^2}{\nu_s n_s V_m^s} + \frac{\alpha_p + g_p^* |\alpha_p|^2}{\nu_p n_p V_m^p} + \frac{\hbar N_T}{c \tau_{Er, NT}}} \quad (5.2.7)$$

ただし, ν , n , V_m はそれぞれ励起光とシグナル光に対する光の周波数, 屈折率, モードの実効モード体積を表す. また τ_{Er} は Er イオンの寿命を表す. 以上の式をまとめると, 発振しきい値 $|s|_{th}^2$ はシグナル光のモード振幅 a_s が 0 であるとき, つまり $|a_s|^2 = 0$ のときであるので, 次のようになる.

$$\begin{aligned} |s|_{th}^2 &= N_T h \nu_s V_m^s \left(\frac{\nu_s n_s V_m^s}{\nu_p n_p V_m^p} \right) \left(\frac{c^2}{4n_p^2 \kappa_p^2} \right) \\ &\times \frac{[(\alpha_p + \alpha_p^{passive})(\alpha_s + g_s^*) - (\alpha_p + g_p^*)(\alpha_s + \alpha_s^{passive})]^2}{(\alpha_s + g_s^*)^2} \\ &\times \frac{\alpha_{Er}(\alpha_s + \alpha_s^{passive})}{\alpha_p(\alpha_s + g_s^*) - (\alpha_p + g_p^*)(\alpha_s + \alpha_s^{passive})} \end{aligned} \quad (5.2.8)$$

また発振効率 η は出力/入力で表されることから,

$$\begin{aligned} \eta &= \kappa_s^2 \left(\frac{\nu_s n_s V_m^s}{\nu_p n_p V_m^p} \right) \frac{\alpha_p(\alpha_s + g_s^*) - (\alpha_p + g_p^*)(\alpha_s + \alpha_s^{passive})}{\alpha_s^{passive}(\alpha_s + g_s^*)} \\ &\times \frac{4n_p^2 \kappa_p^2 (\alpha_s + g_s^*)^2}{c^2 [(\alpha_p + \alpha_p^{passive})(\alpha_s + g_s^*) - (\alpha_p + g_p^*)(\alpha_s + \alpha_s^{passive})]^2} \end{aligned} \quad (5.2.9)$$

と記述できる. 以上が B. Min らによる先行研究^[85]で報告された発振しきい値と発振効率に関する数式である.

続いてこれらの式から共振器の持つ利得を計算する. 式 5.2.9 右辺の第 3, 4 項は, 式 5.2.5 と式 5.2.6 から吸収係数 α および放出係数 g は Er イオン総原子数 N_T に由来するため, 実験的に求めた効率 η から N_T を計算することができる. ここで結合係数 κ について $\kappa_s = \kappa_p$ とみなすと, Fig. 5.5.(a) に示すような κ に対する N_T と η の関係を導くことができる. 各曲線のピークの位置はクリティカルカップリングの時である. ここで, N_T の増加によって η のピークが右上がりにシフトしていることに注意する. これは添加濃度と光子寿命 (Q 値) の関係から起こるもので,

$$\frac{1}{\tau_{load}} = \frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_{ext}} \quad (5.2.10)$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{\tau_{ext}}} \quad (5.2.11)$$

であることから, 添加濃度が増加すると Er イオンの吸収により τ_{int} (Q_{int}) が減少する. クリティカルカップリングの場合, $\tau_{int} = \tau_{ext}$ ($Q_{int} = Q_{ext}$) であるため, τ_{ext}

(Q_{ext}) も減少する。すると式 5.2.11 より κ は増加する。また Er イオン濃度が高いほど効率も上昇するため、ピークが右上がりにシフトする。しかし一般的に添加濃度が 10^{20} cm^{-3} 以上になると、Er イオン同士のクラスタリングにより濃度消光が起こってしまうため、効率は上昇する一方ではないことに留意しなければならない。

そしてレート方程式を定常解解析することにより Fig. 5.5.(b) のように N_T と共振器 1 周当たりの利得 g_{Tr} との関係を図示できる。以上のことをまとめると、実験的に求めた発振効率 η から Er イオン総原子数 N_T を求め、Er イオン総原子数 N_T から共振器 1 周当たりの利得 g_{Tr} を算出することが可能となる。

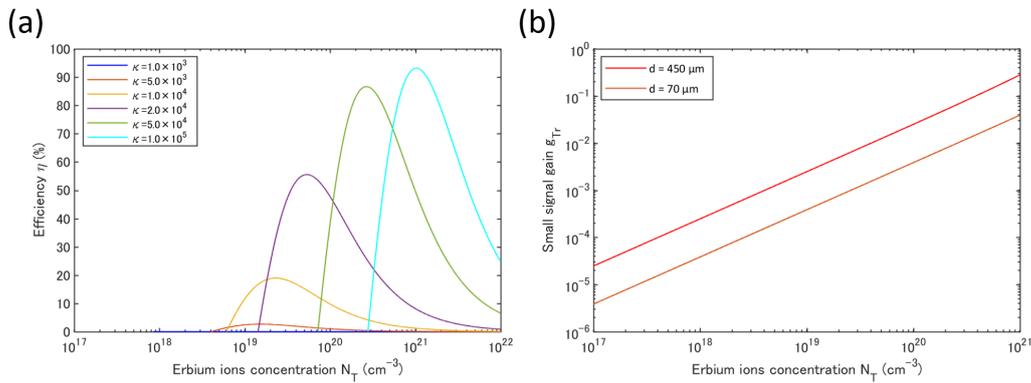


Fig. 5.5. (a) The relationship between erbium ion concentration N_T and lasing efficiency η at different coupling coefficients κ . (b) The relationship between erbium ion concentration N_T and small signal gain per roundtrip g_{Tr} at different diameters.

5.2.3.b 測定結果

作製を行った 2 種類の Er 添加トロイド共振器について、前述した方法で利得を求める。すると次の表のようになる。

Table 5.1. Parameters which measured and calculated to calculate the gain of fabricated resonators

Diameter	Fabrication	η	κ	N_T	g_{Tr}
60 μm	Conventional	1.0%	3.0×10^4	$2.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$	7.0×10^{-4}
450 μm	Coating	1.6%	2.0×10^4	$1.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$	3.0×10^{-3}

したがって共振器サイズを大きくすることで、1 周当たりの利得が大きいことを実験的に明らかにした。ただし、この計算によってもとめた利得は飽和領域における利得を見積

もった値である。つまり，表に示した1周当たりの利得を実験的に得るためには，飽和領域に到達するほど強い励起を行う必要があることは注意する必要がある。

5.3 結論

この章では2種類の手法で作製を行ったEr添加トロイド共振器について光学特性の測定を行った。基本的な共振器のパラメータやErイオンによる発振特性に加えて，Er添加トロイド共振器でははじめてとなる分散の測定や利得の測定を行った。これらの値をシミュレーションへフィードバックすることで，本研究の最終目標であるモード同期に必要な共振器の設計が可能になる。

第 6 部

結論と展望

本研究は Er 添加高 Q 値微小光共振器とカーボンナノチューブ (CNT) を組み合わせることで新たなマイクロコム光源の開発を目指している。マイクロコムは小型でオンチップ集積性を持ちながらも非常に高い性能を示すことから、近年では原理実証だけでなく応用に向けた研究が多く報告されている [21, 22]。一方でマイクロコム光源は励起光の精密な波長コントロールが必須の技術であり、また発生したコムスペクトルに励起光が背景光として残留してしまうという問題点を持つ。このような問題点に注目したのが本研究であり、Er イオンの自励発振を用いることでこれらの課題を解決する。

この修士論文は要素技術の 1 つである Er 添加共振器についての研究である。

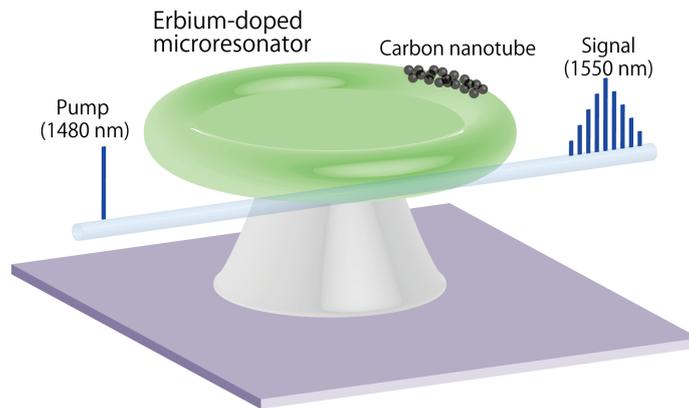


Fig. 6.1. Schematic illustration of on-chip mode-locked laser with CNT and Er-doped microtoroid.

6.1 結論

この節では結論として達成した項目について述べる。

まずはじめにゾルゲル法による Er 添加共振器の作製手法の確立に取り組んだ。これは先行研究と同様のプロセスフローではあるものの、作製環境に大きな影響を受けるため出発溶液の調製からはじまり、ゾルゲル膜の成膜・共振器の形成まで最適化を行う必要があった。特に問題が多く発生したのはゾルゲル膜の成膜時であったが、欠陥の種類とその原因に 1 つ 1 つ注目し解決することで安定したゾルゲル膜作製を行った。それによって

先行研究と同様の性能を持つ Er 添加トロイド共振器の作製に成功し、1480 nm 付近での励起により 1550 nm 帯においてシングル/マルチモードで発振する、低しきい値なマイクロレーザの開発を行った。

次にモード同期を達成するためには利得の高い共振器を作る必要があるため、従来とは異なるコーティング法を用いた Er 添加方法を考案した。共振器直径を拡大することによって生じるシリカ部分の歪みを解決するため、歪みの発生しない膜厚のシリカディスクをサポート材とし、そこにゾルゲル法によるコーティングを施した。これによって、直径約 100 μm 以下に制限されてきた Er 添加トロイド共振器の直径を、450 μm まで拡張することができた。より大きいサイズの共振器の作製にも着手しており、現段階では約 1000 μm の直径を持つ Er 添加トロイド共振器が作製可能である。

そして作製した共振器の評価として光学測定を行った。基本的な光学測定に加え、これまで行われてこなかった Er 添加トロイド共振器の分散測定と利得測定の手法を明らかにした。分散測定では 1550 nm 帯での基本 TE モードの共振器分散を測定し、何も添加していないシリカトロイドと比較することで、異常分散に傾いていることがわかった。利得測定では発振効率から 1 周当たりの利得を計算し、共振器直径による差異を実験的に確かめた。

6.2 展望

目標であるモード同期達成に向け、当研究室で行っている数値解析結果を参照しながら今後の展望や方針について記す。

■利得 モード同期条件を満たすか否かの、最大の懸念点は利得が到達するかどうかである。これまで導波路レーザ^[27, 28] やファイバ FP レーザ^[29, 86] と同様に、利得の確保がパルス化の鍵となる。Fig. 6.2.(a), (b) にモード同期条件を解析したシミュレーション結果を示す。赤色の線は今回測定した共振器の利得を示しており、下が直径 70 μm で上が直径 450 μm の場合である。直径が小さい場合ではモード同期領域に達していないが、直径を大きくすることでモード同期領域にかかっていることがわかる。Fig. 6.2.(a) は共振器の Q 値を 10^7 で仮定しているが、Fig. 6.2.(b) は 10^8 で仮定している。したがって Q 値の向上によって、より安定したモード同期領域にアクセスすることができる。

そこで利得の向上方法を整理すると方法は 2 つある。1 つ目は本修士論文で行ったように共振器直径を拡大することで、2 つ目は共振器の Q 値を向上させることである。現状、直径 1000 μm のトロイド共振器は作製可能で、同等の Q 値を持つことは確認できている

ため直径拡大の余地はあるといえる。また Q 値の向上に関しては、 CO_2 レーザリフローが問題になっていると考えており、プロファイルの汚さによって溶融が不均一になっている。そこで本研究室では新たな CO_2 レーザを購入したため、このレーザを用いることでより良い Q 値を持つ共振器を作製できる見込みがある。

また前章で述べたように、求めた 1 周当たりの利得は飽和領域での利得であるため、十分な励起強度が必要になる。これまで使用してきた光源では強度が不足していたが、新たに S バンド増幅器を購入する予定のため、モード同期条件へのアクセスは増幅器が到着後行うことができる。

■分散 Fig. 6.2.(c) に群速度分散 GVD と利得の関係を示す。これによると異常分散 ($\text{GVD} < 0$) である方がモード同期には望ましいことがわかる。測定結果より E_r 添加によって共振器分散は異常分散側へシフトするため、この傾向はモード同期には有利に働くとみなすことができる。さらに E_r 添加量を調整することで、異常分散へのシフト量を調整できるため分散制御に関しては良い傾向である。しかし、すでに述べたように励起を行った場合に分散が変化することが知られているため、1480 nm での励起強度を変化させた場合の、発振波長帯 (1550 nm) における分散は評価しておく必要がある。

■CNT との結合 Fig. 6.2.(d) はシリカトロイドへ CNT を PDMS に分散させてコーティングを施した場合の、可飽和吸収特性を測定した結果である。このように可飽和吸収特性は測定可能なことがわかっており、さらに CNT 量によって可飽和吸収量を制御できるため、十分な利得をもつ共振器が作製できた現在、CNT との結合に取り組む準備ができたといえる。加えて可飽和吸収特性の測定に関しては再現性が低いという課題が残っており、それは使用しているレーザの強度揺らぎが可飽和吸収と比較して大きいことが原因である。その課題を解決するため Appendix に示すように、PDH ロック法を用いてレーザの強度安定化を図る。実際に強度安定化までは達成できているので、可飽和吸収特性の測定も同時に行うことができる。

以上が本修士論文の結論および展望である。

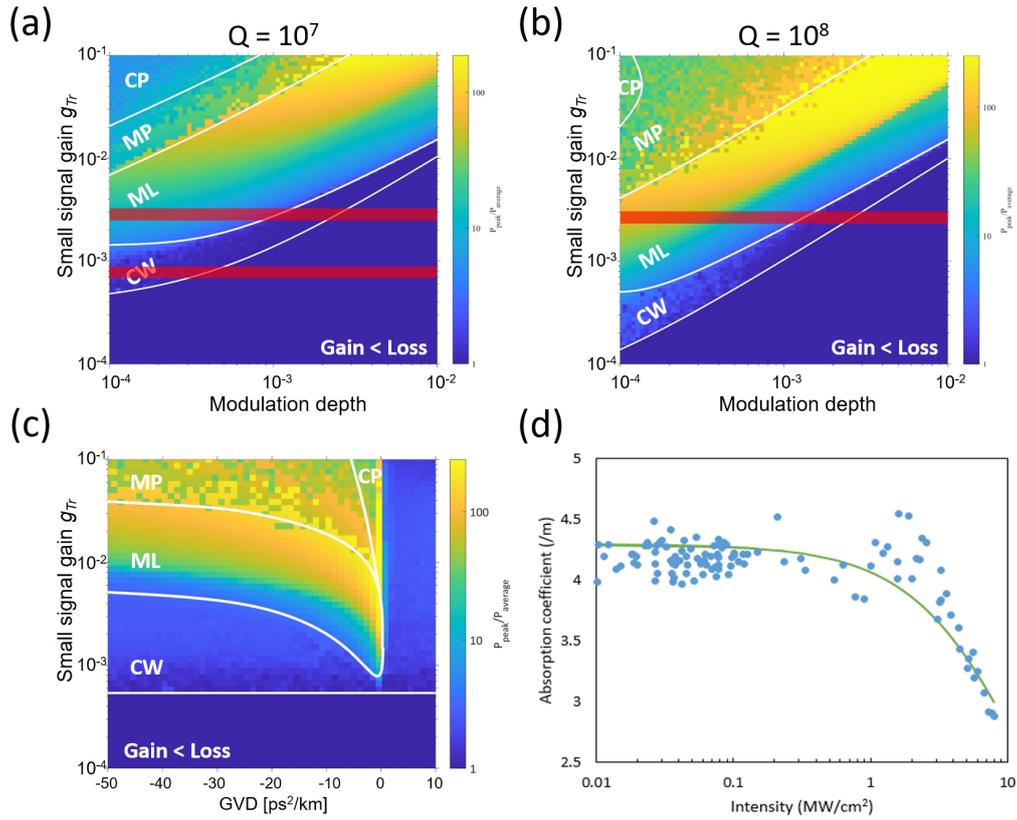


Fig. 6.2. (a) Small signal gain per roundtrip g_{Tr} vs modulation depth for WGM microresonator with Q factor of 10^7 . Red lines indicate measured small signal gain per roundtrip. (b) Small signal gain per roundtrip g_{Tr} vs modulation depth for WGM microresonator with Q factor of 10^8 . A red line indicates measured small signal gain per roundtrip with diameter of $450 \mu\text{m}$. (c) Small signal gain per roundtrip g_{Tr} vs group velocity dispersion GVD. Q factor is 10^8 and modulation depth is 5×10^{-4} . Weak anomalous dispersion (GVD < 0) allows modelocking at limited gain. These images were kindly provided by T. S. L. P. Suzuki. (d) Absorption coefficient as a function of power density I of the coupled light in a microtoroid. The blue dots are the measured data and a green line is the fitted curve. This image was kindly provided by R. Ishida.

第 7 部

Appendix

CNT の可飽和吸収測定に向けた PDH ロック法の検討

当研究室では以前から，CVD 法や PDMS コーティング法を用いて微小光共振器に CNT を付着させ，その光学特性の 1 つである可飽和吸収特性を測定しようとしてきた^[25]．しかしながら共振器に付与された CNT による吸収量の値は非常に小さいため，測定が困難であることが経験的に示されている．これまでの測定方法はポンプ・プローブ法を用いて，励起光で CNT を励起し，そこに励起光と比較して波長の異なる，強度が弱い光をプローブ光として利用していた．そのプローブ光における Q 値の変化を測定することで可飽和吸収量を測定するというのが原理になっている．次の式を考慮している．

$$\begin{aligned} Q_{\text{total}}^{-1} &= Q_{\text{int}}^{-1} + Q_{\text{ext}}^{-1} \\ &= (Q_{\text{abs}}^{-1} + Q_{\text{rad}}^{-1} + Q_{\text{sur}}^{-1} + Q_{\text{w}}^{-1}) + Q_{\text{ext}}^{-1} \end{aligned} \quad (7.0.1)$$

ここで Q_{abs} は共振器材料による損失， Q_{rad} は理想的な WGM 共振器における放射損失， Q_{sur} は共振器表面における散乱損失， Q_{w} は水の吸収損失である．共振器の Q 値は上のように分割して記述できる．さらに材料の吸収に関する項に注目すると

$$Q_{\text{abs}} = \frac{2\pi n}{\alpha \lambda_0} \quad (7.0.2)$$

と表すことができる． n は屈折率， α はシリカと CNT の吸収係数， λ_0 は共振波長を示している．この α は CNT の線形損失に加え，励起光強度 I に依存する非線形損失の影響を受けるため次式で表現される．

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_{\text{SA}}}{1 + I/I_{\text{sat}}} + \alpha_{\text{NS}} \quad (7.0.3)$$

この式における， α_{SA} は可飽和吸収係数， α_{NS} は線形吸収係数， I_{sat} は飽和強度をそれぞれ表している．CNT による可飽和吸収量，つまり変調深さは $\alpha_{\text{SA}}/(\alpha_{\text{SA}} + \alpha_{\text{NS}})$ で定義される．以上より，励起強度を変化させた場合における Q 値の変化量を測定することで変調深さを求めることができる．

しかしながら変調深さの小ささから， Q 値の変動も小さい値となってしまう，励起光源の強度揺らぎが実験の再現性を低下させている（強度揺らぎで Q 値も揺らいでしまう

ため). そこで, レーザ安定化の手法としてよく用いられている, PDH ロック法によって励起光源の強度安定化を図った^[87, 88]. 実験セットアップは Fig. 7.1. の通りである. レーザから出射された光はまず電気光学変調器 (EOM: Electro-optic modulator) を通過し, 変調される. 次に共振器を通過し, 投下した光はフォトディテクタ (PD) によって検出される. フォトディテクタの信号と局部発振器 (LO: Local oscillator) の信号を混合することで, 透過係数の導関数を測定する信号の一部を分離することができる. その信号をエラー信号とし, サーボコントローラへ入力することでレーザの周波数を共振器の共振波長にロックすることができる.

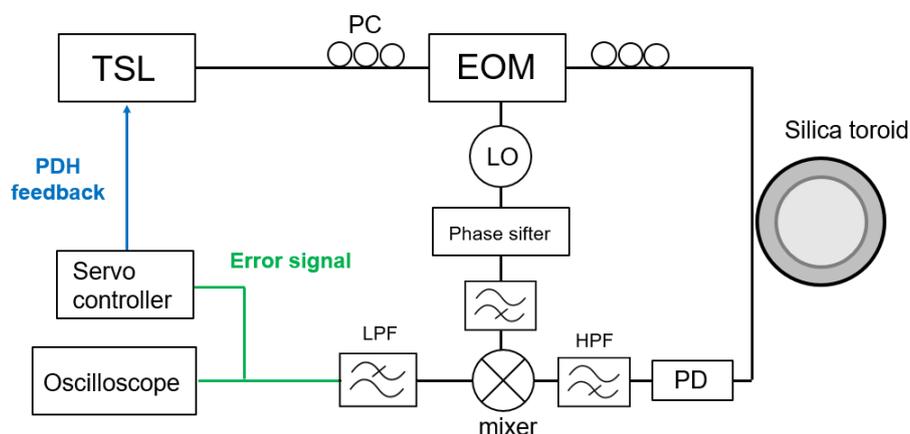


Fig. 7.1. Experimental setup of PDH locking. TSL: Tunable laser source. PC: Polarization controller. EOM: Electro-optic modulator. LO: Local oscillator. PD: Photodetector. HPF (LPF): High (Low) pass filter. This image was kindly provided by Y. Honda.

当研究室内ですでにこの PDH ロック法を用いて, レーザ光源である TSL-710 (santec) に対して周波数ロックを行った経験はあった. しかしその際はサーボコントローラからのフィードバック信号をレーザへ返してレーザの波長を変化させるようにフィードバックループを形成していた. この方法では変調帯域 (~ 100 Hz) が小さく, 使用しているサーボコントローラ (LB1005, Newport) の変調帯域 10 MHz にレーザの波長コントロールが追いつけないという欠点があった. そこで同じレーザを使用するものの, フィードバックを内部 LD の励起電流にかけることで, < 400 kHz という比較的速い応答速度で変調できるよう改善した.

実際にロックを行った結果を Fig. 7.2. に示す. ロック前が Fig. 7.2.(a) でロック後が Fig. 7.2.(b) である. 青色の線がレーザの出力, 赤色がエラー信号, マゼンタ色がサーボ信号を表している. ロックをかける前から見ると, ここではレーザ内部の LD を変調して

いるため、強度と波長がランプ信号に従いながら変化しており、その波長範囲における共振が見えている。ロックを行うとレーザーの出力とエラー信号が共振の中心にロックされていることがわかる。ロック後、実験定盤を叩くという外乱を与えると、時間 0 s 付近でサーボ信号に 3 つのスパイク状のピークが見られたが、サーボコントローラの変調によってレーザーの出力は揺らいでいないことが見てとれる。このような安定化は 10 分程度維持できるため、可飽和吸収測定には十分な時間、レーザーの強度および周波数安定化が達成できたといえる。

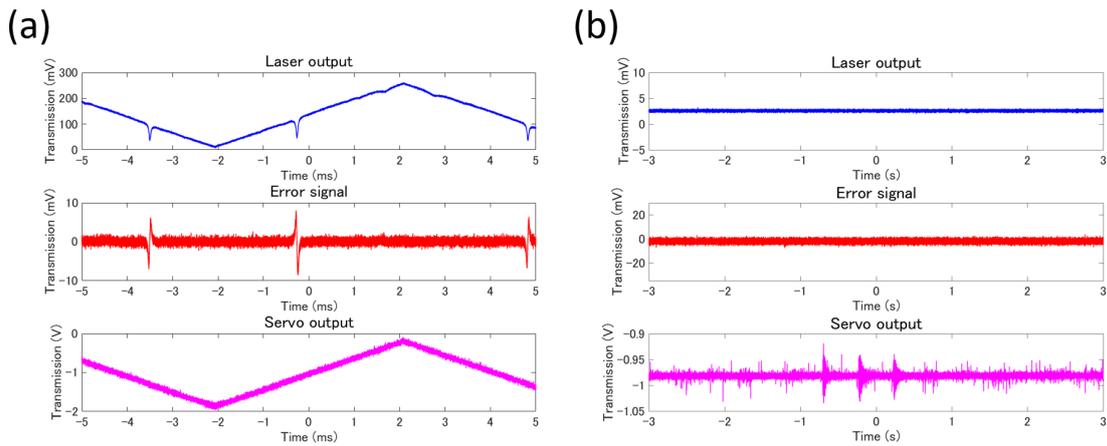


Fig. 7.2. Transmittance of laser output (blue), error signal (red), and servo output (magenta) (a) before locking and (b) after locking. In the servo output signal in (b), the three spike-like signals near the time of 0 s are the effect of external vibration, but the laser intensity and frequency are locked.

参考文献

- [1] M. of Internal Affairs and Communications, “平成 29 年度版情報通信白書,” <http://www.soumu.go.jp/johotsusintokei/whitepaper/ja/h29/html/nc121210.html>.
- [2] K. J. Vahala, “Optical microcavities,” *Nature* **424**, 839 EP – (2003). URL <https://doi.org/10.1038/nature01939>.
- [3] L. R. O. F.R.S., “CXII. The problem of the whispering gallery,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **20**(120), 1001–1004 (1910). <https://doi.org/10.1080/14786441008636993>, URL <https://doi.org/10.1080/14786441008636993>.
- [4] L. Yang and K. J. Vahala, “Gain functionalization of silica microresonators,” *Opt. Lett.* **28**(8), 592–594 (2003). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-28-8-592>.
- [5] M. Sumetsky, “Whispering-gallery-bottle microcavities:the three-dimensional etalon,” *Opt. Lett.* **29**(1), 8–10 (2004). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-29-1-8>.
- [6] S. L. McCall, A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S. J. Pearton, and R. A. Logan, “Whispering - gallery mode microdisk lasers,” *Applied Physics Letters* **60**(3), 289–291 (1992). <https://doi.org/10.1063/1.106688>, URL <https://doi.org/10.1063/1.106688>.
- [7] D. K. Armani, T. J. Kippenberg, S. M. Spillane, and K. J. Vahala, “Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip,” *Nature* **421**, 925 EP – (2003). URL <https://doi.org/10.1038/nature01371>.
- [8] 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 EP – (2012). URL <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.109>.
- [9] A. A. Savchenkov, V. S. Ilchenko, A. B. Matsko, and L. Maleki, “Kilohertz optical resonances in dielectric crystal cavities,” *Phys. Rev. A* **70**, 051,804 (2004). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.70.051804>.
- [10] W. Liang, A. A. Savchenkov, A. B. Matsko, V. S. Ilchenko, D. Seidel, and L. Maleki, “Generation of near-infrared frequency combs from a MgF₂ whis-

- pering gallery mode resonator,” *Opt. Lett.* **36**(12), 2290–2292 (2011). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-36-12-2290>.
- [11] M.-G. Suh and K. Vahala, “Gigahertz-repetition-rate soliton microcombs,” *Optica* **5**(1), 65–66 (2018). URL <http://www.osapublishing.org/optica/abstract.cfm?URI=optica-5-1-65>.
- [12] V. M. N. Passaro, F. Dell’ Olio, and F. De Leonardis, “Ammonia Optical Sensing by Microring Resonators,” *Sensors* **7**(11), 2741–2749 (2007). URL <http://www.mdpi.com/1424-8220/7/11/2741>.
- [13] F. Pang, X. Han, F. Chu, J. Geng, H. Cai, R. Qu, and Z. Fang, “Sensitivity to alcohols of a planar waveguide ring resonator fabricated by a sol-gel method,” *Sensors and Actuators B: Chemical* **120**(2), 610 – 614 (2007). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400506002073>.
- [14] J. T. Gohring, P. S. Dale, and X. Fan, “Detection of HER2 breast cancer biomarker using the opto-fluidic ring resonator biosensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical* **146**(1), 226 – 230 (2010). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400510000985>.
- [15] F. Vollmer and S. Arnold, “Whispering-gallery-mode biosensing: label-free detection down to single molecules,” *Nature Methods* **5**, 591 EP – (2008). Perspective, URL <https://doi.org/10.1038/nmeth.1221>.
- [16] B.-B. Li, Q.-Y. Wang, Y.-F. Xiao, X.-F. Jiang, Y. Li, L. Xiao, and Q. Gong, “On chip, high-sensitivity thermal sensor based on high-Q polydimethylsiloxane-coated microresonator,” *Applied Physics Letters* **96**(25), 251,109 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3457444>, URL <https://doi.org/10.1063/1.3457444>.
- [17] X. Xu, W. Chen, G. Zhao, Y. Li, C. Lu, and L. Yang, “Wireless whispering-gallery-mode sensor for thermal sensing and aerial mapping,” *Light: Science & Applications* **7**(1), 62 (2018). URL <https://doi.org/10.1038/s41377-018-0063-4>.
- [18] P. Del’Haye, A. Schliesser, O. Arcizet, T. Wilken, R. Holzwarth, and T. J. Kippenberg, “Optical frequency comb generation from a monolithic microresonator,” *Nature* **450**, 1214 EP – (2007). URL <https://doi.org/10.1038/nature06401>.
- [19] D. Boivin, T. Föhn, E. Burov, A. Pastouret, C. Gonnet, O. Cavani, C. Collet, and S. Lempereur, “Quenching investigation on new erbium doped fibers using MCVD nanoparticle doping process,” *Proc.SPIE* **7580**, 7580 – 7580 – 9 (2010).

- URL <https://doi.org/10.1117/12.841369>.
- [20] G. Sobon, P. Kaczmarek, and K. M. Abramski, “Erbium–ytterbium co-doped fiber amplifier operating at 1550nm with stimulated lasing at 1064nm,” *Optics Communications* **285**(7), 1929–1933 (2012). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401811014647>.
- [21] P. Marin-Palomo, J. N. Kemal, M. Karpov, A. Kordts, J. Pfeifle, M. H. P. Pfeiffer, P. Trocha, S. Wolf, V. Brasch, M. H. Anderson, R. Rosenberger, K. Vijayan, W. Freude, T. J. Kippenberg, and C. Koos, “Microresonator-based solitons for massively parallel coherent optical communications,” *Nature* **546**(7657), 274–279 (2017).
- [22] P. Trocha, M. Karpov, D. Ganin, M. H. P. Pfeiffer, A. Kordts, S. Wolf, J. Krockenberger, P. Marin-Palomo, C. Weimann, S. Randel, W. Freude, T. J. Kippenberg, and C. Koos, “Ultrafast optical ranging using microresonator soliton frequency combs,” *Science* **359**(6378), 887–891 (2018).
- [23] S. Y. Set, H. Yaguchi, Y. Tanaka, and M. Jablonski, “Laser Mode Locking Using a Saturable Absorber Incorporating Carbon Nanotubes,” *J. Lightwave Technol.* **22**(1), 51 (2004). URL <http://jlt.osa.org/abstract.cfm?URI=jlt-22-1-51>.
- [24] F. Wang, A. G. Rozhin, V. Scardaci, Z. Sun, F. Henrich, I. H. White, W. I. Milne, and A. C. Ferrari, “Wideband-tuneable, nanotube mode-locked, fibre laser,” *Nature Nanotechnology* **3**, 738 EP – (2008). URL <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.312>.
- [25] 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**(23), 233,104 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5025885>, URL <https://doi.org/10.1063/1.5025885>.
- [26] 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**(9), 091,114 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1873043>, URL <https://doi.org/10.1063/1.1873043>.
- [27] D. Pudo, H. Byun, J. Chen, J. Sickler, F. X. Kärtner, and E. P. Ippen, “Scaling of passively mode-locked soliton erbium waveguide lasers based on slow saturable absorbers,” *Opt. Express* **16**(23), 19,221–19,231 (2008).
- [28] H. Byun, D. Pudo, S. Frolov, A. Hanjani, J. Shmulovich, E. P. Ippen, and F. X.

- Kärtner, “Integrated 2 GHz femtosecond laser based on a planar Er-doped light-wave circuit,” in *CLEO/QELS: 2010 Laser Science to Photonic Applications*, pp. 1–2 (2010).
- [29] A. Martinez and S. Yamashita, “Multi-gigahertz repetition rate passively modulated fiber lasers using carbon nanotubes,” *Opt. Express* **19**(7), 6155–6163 (2011).
- [30] K. Totsuka and M. Tomita, “Optical microsphere amplification system,” *Opt. Lett.* **32**(21), 3197–3199 (2007).
- [31] X. Wang, Y. Yu, S. Wang, J. M. Ward, S. N. Chormaic, and P. Wang, “Single mode green lasing and multicolor luminescent emission from an Er³⁺-Yb³⁺ co-doped compound fluorosilicate glass microsphere resonator,” *OSA Continuum, OSAC* **1**(1), 261–273 (2018).
- [32] T. Tan, H.-J. Chen, Z. Yuan, Y. Yu, Q.-T. Cao, N. An, Q. Gong, C. W. Wong, Y. Rao, Y.-F. Xiao, and B. Yao, “Gain-assisted chiral soliton microcombs,” (2020). 2008.12510.
- [33] W. Wang, L. Wang, and W. Zhang, “Advances in soliton microcomb generation,” *Advanced Photonics* (2020).
- [34] L. Yang, D. K. Armani, and K. J. Vahala, “Fiber-coupled erbium microlasers on a chip,” *Applied Physics Letters* **83**(5), 825–826 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1598623>, URL <https://doi.org/10.1063/1.1598623>.
- [35] X.-F. Liu, F. Lei, T.-J. Wang, G.-L. Long, and C. Wang, “Gain lifetime characterization through time-resolved stimulated emission in a whispering-gallery mode microresonator,” *Nanophotonics* **8**(1), 127–134.
- [36] Y. Hu, Y. Bai, Y. Liu, S. Ding, S. Hua, X. Jiang, and M. Xiao, “Absorption and gain saturable nonlinearities in erbium-doped optical microcavities,” *Phys. Rev. A* **100**(3), 033,831 (2019).
- [37] B. Peng, Ş. K. Özdemir, M. Liertzer, W. Chen, J. Kramer, H. Yilmaz, J. Wiersig, S. Rotter, and L. Yang, “Chiral modes and directional lasing at exceptional points,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113**(25), 6845–6850 (2016).
- [38] U. Fano, “Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts,” *Phys. Rev.* **124**(6), 1866–1878 (1961).
- [39] F. Lei, B. Peng, Ş. K. Özdemir, G. L. Long, and L. Yang, “Dynamic Fano-like resonances in erbium-doped whispering-gallery-mode microresonators,” *Appl. Phys.*

- Lett. **105**(10), 101,112 (2014).
- [40] X.-F. Liu, T.-J. Wang, and C. Wang, “Optothermal control of gains in erbium-doped whispering-gallery microresonators,” *Opt. Lett.* **43**(2), 326–329 (2018).
- [41] U. Keller, G. W. ’tHooft, W. H. Knox, and J. E. Cunningham, “Femtosecond pulses from a continuously self-starting passively mode-locked Ti:sapphire laser,” *Opt. Lett.* **16**(13), 1022–1024 (1991). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-16-13-1022>.
- [42] T. R. Schibli, I. Hartl, D. C. Yost, M. J. Martin, A. Marcinkevicius, M. E. Fermann, and J. Ye, “Optical frequency comb with submillihertz linewidth and more than 10⁷W average power,” *Nature Photonics* **2**, 355 EP – (2008). URL <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.79>.
- [43] K. Iwakuni, H. Inaba, Y. Nakajima, T. Kobayashi, K. Hosaka, A. Onae, and F.-L. Hong, “Narrow linewidth comb realized with a mode-locked fiber laser using an intra-cavity waveguide electro-optic modulator for high-speed control,” *Opt. Express* **20**(13), 13,769–13,776 (2012). URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-20-13-13769>.
- [44] N. Kuse, J. Jiang, C.-C. Lee, T. R. Schibli, and M. Fermann, “All polarization-maintaining Er fiber-based optical frequency combs with nonlinear amplifying loop mirror,” *Opt. Express* **24**(3), 3095–3102 (2016). URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-24-3-3095>.
- [45] S. Kimura, S. Tani, and Y. Kobayashi, “Kerr-lens mode locking above a 20 GHz repetition rate,” *Optica* **6**(5), 532 (2019).
- [46] C. G. E. Alfieri, D. Waldburger, J. Nürnberg, M. Golling, and U. Keller, “Sub-150-fs pulses from an optically pumped broadband modelocked integrated external-cavity surface emitting laser,” *Opt. Lett.* **44**(1), 25–28 (2019).
- [47] C. Manolatu, M. Khan, S. Fan, P. R. Villeneuve, H. Haus, and J. Joannopoulos, “Coupling of modes analysis of resonant channel add-drop filters,” *IEEE journal of quantum electronics* **35**(9), 1322–1331 (1999).
- [48] W. Yoshiki, A. Chen-Jinnai, T. Tetsumoto, and T. Tanabe, “Observation of energy oscillation between strongly-coupled counter-propagating ultra-high Q whispering gallery modes,” *Opt. Express* **23**(24), 30,851–30,860 (2015). URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-23-24-30851>.
- [49] A. Serpengüzel, S. Arnold, and G. Griffel, “Excitation of resonances of mi-

- crosspheres on an optical fiber,” *Opt. Lett.* **20**(7), 654–656 (1995). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-20-7-654>.
- [50] J. C. Knight, G. Cheung, F. Jacques, and T. A. Birks, “Phase-matched excitation of whispering-gallery-mode resonances by a fiber taper,” *Opt. Lett.* **22**(15), 1129–1131 (1997). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-22-15-1129>.
- [51] V. S. Ilchenko, X. S. Yao, and L. Maleki, “Pigtailing the high-Q microsphere cavity: a simple fiber coupler for optical whispering-gallery modes,” *Opt. Lett.* **24**(11), 723–725 (1999). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-24-11-723>.
- [52] N. Dubreuil, J. C. Knight, D. K. Leventhal, V. Sandoghdar, J. Hare, and V. Lefèvre, “Eroded monomode optical fiber for whispering-gallery mode excitation in fused-silica microspheres,” *Opt. Lett.* **20**(8), 813–815 (1995). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-20-8-813>.
- [53] T. Aoki, “Fabrication of ultralow-loss tapered optical fibers and microtoroidal resonators,” *Japanese Journal of Applied Physics* **49**(11R), 118,001 (2010).
- [54] S. M. Spillane, T. J. Kippenberg, O. J. Painter, and K. J. Vahala, “Ideality in a Fiber-Taper-Coupled Microresonator System for Application to Cavity Quantum Electrodynamics,” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 043,902 (2003). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.043902>.
- [55] M. Oxborrow, “Traceable 2-D Finite-Element Simulation of the Whispering-Gallery Modes of Axisymmetric Electromagnetic Resonators,” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **55**(6), 1209–1218 (2007).
- [56] M. J. Humphrey, E. Dale, A. Rosenberger, and D. Bandy, “Calculation of optimal fiber radius and whispering-gallery mode spectra for a fiber-coupled microsphere,” *Optics Communications* **271**(1), 124 – 131 (2007). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401806010807>.
- [57] G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics: Formerly Quantum Electronics* (Academic press, 2013).
- [58] W. Sellmeier, “Ueber die durch die aetherschwingungen erregten mitschwingungen der körpertheilchen und deren rückwirkung auf die ersteren, besonders zur erklärang der dispersion und ihrer anomalien,” *Annalen der Physik* **223**(12), 525–554 (1872).
- [59] K. Luke, Y. Okawachi, M. R. E. Lamont, A. L. Gaeta, and M. Lipson, “Broad-

- band mid-infrared frequency comb generation in a Si₃N₄ microresonator,” *Opt. Lett.* **40**(21), 4823–4826 (2015).
- [60] R. D. Richtmyer, “Dielectric Resonators,” *Journal of Applied Physics* **10**(6), 391–398 (1939). <https://doi.org/10.1063/1.1707320>, URL <https://doi.org/10.1063/1.1707320>.
- [61] 作花濟夫, *ゾル-ゲル法の科学-機能性ガラスおよびセラミックスの低温合成-*, 1st ed. (アグネ承風社, 1998).
- [62] Y. Djaoued, V. H. Phong, S. Badilescu, P. Ashrit, F. E. Girouard, and V.-V. Truong, “Sol-gel-prepared ITO films for electrochromic systems,” *Thin Solid Films* **293**(1), 108 – 112 (1997). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609096090608>.
- [63] D.-W. Lee, Y.-G. Lee, S.-E. Nam, B. Sea, and K.-H. Lee, “Preparation and characterization of SiO₂ composite membrane for purification of hydrogen from methanol steam reforming as an energy carrier system for PEMFC,” *Separation and Purification Technology* **32**(1), 45 – 50 (2003). Seventh International Conference on Inorganic Membranes, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586603000418>.
- [64] M. Yamane, S. Aso, S. Okano, and T. Sakaino, “Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel,” *Journal of Materials Science* **14**(3), 607–611 (1979). URL <https://doi.org/10.1007/BF00772720>.
- [65] F. A. Sigoli, R. R. Gonçalves, Y. Messaddeq, and S. J. Ribeiro, “Erbium- and ytterbium-doped sol-gel SiO₂-HfO₂ crack-free thick films onto silica on silicon substrate,” *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**(32), 3463 – 3468 (2006). *Glasses and Related Materials* 7, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002230930600771X>.
- [66] L.-L. Yang, Y.-S. Lai, J. Chen, P. Tsai, C. Chen, and C. J. Chang, “Compositional Tailored Sol-Gel SiO₂-TiO₂ Thin Films: Crystallization, Chemical Bonding Configuration, and Optical Properties,” *Journal of Materials Research* **20**(11), 3141–3149 (2005).
- [67] H.-S. Hsu, C. Cai, and A. M. Armani, “Ultra-low-threshold Er:Yb sol-gel microlaser on silicon,” *Opt. Express* **17**(25), 23,265–23,271 (2009). URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-17-25-23265>.
- [68] A. J. Maker, B. A. Rose, and A. M. Armani, “Tailoring the behavior of optical mi-

- crovavities with high refractive index sol-gel coatings,” *Opt. Lett.* **37**(14), 2844–2846 (2012). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-37-14-2844>.
- [69] H. Choi and A. M. Armani, “Raman–Kerr frequency combs in Zr-doped silica hybrid microresonators,” *Opt. Lett.* **43**(12), 2949–2952 (2018). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-43-12-2949>.
- [70] H. Kozuka and M. Komeda, “Effect of the Amount of Water for Hydrolysis on Cracking and Stress Evolution in Alkoxide-Derived Sol-Gel Silica Coating Films,” *Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement* **112**, S223–S227 (2004).
- [71] R. Yahata and H. Kozuka, “Stress evolution of sol–gel-derived silica coatings during heating: The effects of the chain length of alcohols as solvents,” *Thin Solid Films* **517**(6), 1983 – 1988 (2009). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609008009796>.
- [72] M. J. Currie, J. K. Mapel, T. D. Heidel, S. Goffri, and M. A. Baldo, “High-Efficiency Organic Solar Concentrators for Photovoltaics,” *Science* **321**(5886), 226–228 (2008). <http://science.sciencemag.org/content/321/5886/226.full.pdf>, URL <http://science.sciencemag.org/content/321/5886/226>.
- [73] H. K. S. Martin Mennig, Gerhard Jonschker, “Sol-gel-derived thick coatings and their thermomechanical and optical properties,” (1992). URL <https://doi.org/10.1117/12.132007>.
- [74] P. Innocenzi, M. O. Abdirashid, and M. Guglielmi, “Structure and properties of sol-gel coatings from methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **3**(1), 47–55 (1994).
- [75] L. Slooff, M. de Dood, A. van Blaaderen, and A. Polman, “Effects of heat treatment and concentration on the luminescence properties of erbium-doped silica sol–gel films,” *Journal of Non-Crystalline Solids* **296**(3), 158 – 164 (2001). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309301009036>.
- [76] 作花 濟夫, ゾル-ゲル法のナノテクノロジーへの応用, 1st ed. (東京, シーエムシー出版, 2005). URL <https://www.amazon.com/Sol-Application-nanotechnology-material-4882315378/dp/4882315378?SubscriptionId=AKIAIOBINVZYXZQZ2U3A&tag=chimbori05-20&linkCode=sm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=4882315378>.
- [77] A. S. Holmes, R. R. A. Syms, M. Li, and M. GreenS, “Fabrication of buried channel waveguides on silicon substrates using spin-on glass,” *Appl.*

- Opt. **32**(25), 4916–4921 (1993). URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-32-25-4916>.
- [78] L. Klein, “Sol-gel processing of silicates,” *Annual Review of Materials Science* **15**(1), 227–248 (1985).
- [79] R. Mukherjee and A. Sharma, “Instability, self-organization and pattern formation in thin soft films,” *Soft Matter* **11**, 8717–8740 (2015). URL <http://dx.doi.org/10.1039/C5SM01724F>.
- [80] A. S. Idris, H. Jiang, and K. Hamamoto, “Multi-layer stacking scheme of sol-gel based SiO₂ towards thicker (>0.8 μm) cladding layers for optical waveguides,” *IEICE Electronics Express* **15**(19), 20180,783–20180,783 (2018).
- [81] R. R. A. Syms and A. S. Holmes, “Deposition of thick silica-titania sol-gel films on Si substrates,” (1994).
- [82] X. Min, X. Orignac, and R. M. Almeida, “Striation-Free, Spin-Coated Sol-Gel Optical Films,” (1995).
- [83] J. Ma, X. Jiang, and M. Xiao, “Kerr frequency combs in large-size, ultra-high-Q toroid microcavities with low repetition rates [Invited],” *Photon. Res., PRJ* **5**(6), B54–B58 (2017).
- [84] E. Desurvire, *Erbium-doped fiber amplifiers: in Principle and applications* (John Wiley & Sons, 1992).
- [85] B. Min, T. J. Kippenberg, L. Yang, K. J. Vahala, J. Kalkman, and A. Polman, “Erbium-implanted high-Q silica toroidal microcavity laser on a silicon chip,” *Phys. Rev. A* **70**, 033,803 (2004). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.70.033803>.
- [86] W. Wang, W. Lin, H. Cheng, Y. Zhou, T. Qiao, Y. Liu, P. Ma, S. Zhou, and Z. Yang, “Gain-guided soliton: Scaling repetition rate of passively modelocked Yb-doped fiber lasers to 12.5 GHz,” *Opt. Express* **27**(8), 10,438–10,448 (2019).
- [87] E. D. Black, “An introduction to Pound–Drever–Hall laser frequency stabilization,” *Am. J. Phys.* **69**(1), 79–87 (2001).
- [88] J. Alnis, A. Matveev, N. Kolachevsky, T. Udem, and T. W. Hänsch, “Sub-hertz linewidth diode lasers by stabilization to vibrationally and thermally compensated ultralow-expansion glass Fabry–Pérot cavities,” *Phys. Rev. A* **77**(5), 053,809 (2008).