

目次

第1部 序論.....	5
1.1. はじめに.....	5
1.2. 水素センサー.....	5
1.2.1. 電氣的センサー(熱伝導率).....	5
1.2.2. 電気化学(EC)センサー.....	6
1.2.3. 光學的センサー (マイクロミラー).....	7
1.3. 光共振器.....	8
1.3.1. ファブリペロー共振器.....	8
1.3.2. WGM 共振器.....	9
1.3.3. フォトニック結晶.....	10
1.4. 光共振器を使ったセンサー.....	11
1.4.1. 光ガスセンシング.....	11
1.4.2. 温度センシング.....	13
1.4.3. 熱伝導ガスセンシング.....	14

1.5. 本研究の目的	15
第2部 理論	16
2.1. 光共振器の理論.....	16
2.1.1. Q値.....	16
2.1.2. 共振波長シフト.....	17
2.1.3. シリカの光吸収による発熱.....	18
2.1.4. シリコンの二光子吸収による発熱.....	18
2.2. シミュレーションで用いたパラメータ	20
第3部 シミュレーション	21
3.1. COMSOL の設定	21
3.2. モデルの作成	21
3.3. 熱解析	22
第4部 結果	24
4.1. 温度変化測定結果.....	25
4.2. 温度変化による波長シフト	26
4.3. 共振線幅に対する波長シフト.....	27

4.4. シリコン 1DPhC 共振器のセンサー感度.....	28
第 5 部 結論.....	29
引用文献.....	30
謝辞.....	32

第1部 序論

1.1.はじめに

水素ガスは、燃焼効率が高く環境を汚染しないため、最も有望な洗浄エネルギー源の1つである。さらに、水素は広く航空宇宙産業、冶金工業、および他の分野においても使用されている。水素は無色、無臭で、濃度が大気中の4%を超えると爆発する危険性があるため、実用的な応用には危険性が高い。そのため、高感度水素センサーの実現が急務となっている。これまでのところ、特に低 H_2 濃度範囲で、高感度と再現性を備えた水素センサーは依然として課題である。

本研究では、後述する熱伝導式のセンサー作成に向け、複数の微小光共振器の水素中での熱解析をシミュレーションし、水素ガスセンサーとして最も適した構造を示した。

1.2.水素センサー

一般に、水素センサーは電気化学的、電氣的、光学的タイプに分類できる。現在までに使われてきた3タイプの代表例を紹介する。

1.2.1. 電氣的センサー(熱伝導率)

水素ガスは、我々が知るガスの中で最も高い熱伝導率を持っている。熱伝導率(TCD)センサー [1]はホイートストンブリッジのアーム2つを介して接続された同一のセル2つで構成されている。各セルは、加熱された金属要素で構成されており、その上にテストガスが流され(測定セル)、参照ガスが流される(参照セル)。テストガスの水素含有量の変化は、センサー温度の変化を引き起こし、それが要素の抵抗を変化させ、ホイートストンブリッジに測定可能な不均衡を引き起こす。最新の熱伝導率センサーは、参照セルの使用を避け、よりシンプルな設計になっている。測定は、水素がない周囲条件下で定義された基準点を設定した状態で、テストガスに失われた熱のみに基づいている。熱伝導率水素センサーは感度が低くなるが、最大100vol%の水素の測定範囲を提供し(酸素が無くても測定可能)、他のタイプの水素センサーのように中毒を起こしにくく、再現性、長期安定性に優れている。水素燃料電池など水素を用いたシステムのある程度限られた範囲の水素濃度の監視や制御に使用できる可能性がある。

本研究でも水素の熱伝導率の高さを利用したセンサー作成を前提としてシミュレーションを行っている。

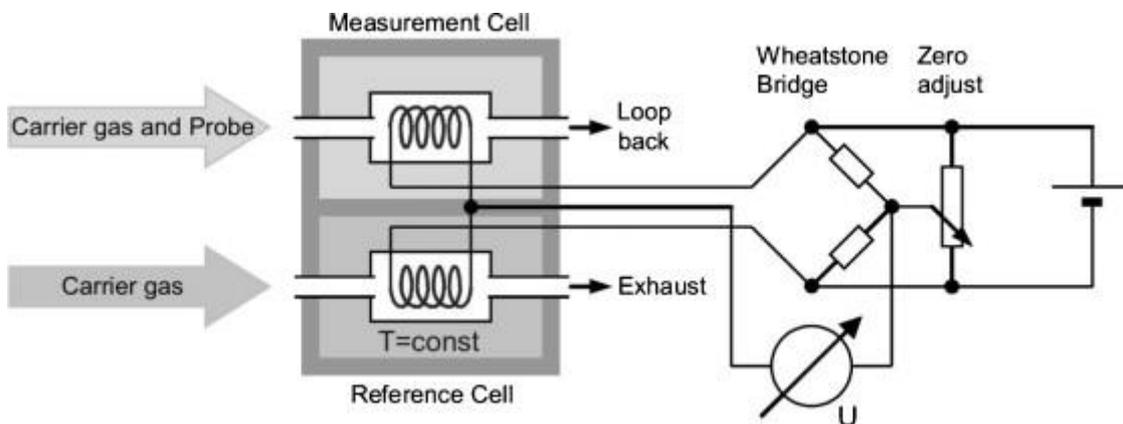


図 1. ホイートストンブリッジ回路に接続された熱伝導度センサーの測定および参照セル[L. B.-B. B. T. Hübert, "Hydrogen sensors – A review," Elsevier, 2011.]

1.2.2. 電気化学(EC)センサー

電気化学 (EC) センサー [2]では、白金などの触媒でコーティングされた検出電極の表面で水素が酸化される。この反応は、水素濃度との非線形関係によって相関させることのできる参照電極との電位差を生じさせる。カソードで発生する逆反応は通常、酸素の還元を伴う。したがって、このセンサータイプを正しく動作させるには酸素が存在している必要がある。電気化学センサーは水素に対する感度が高く、動作中の電力消費が非常に少ないため、自動車などの一部のアプリケーションで特に役立つ。電気化学センサーの感度は、主に電極触媒の劣化により、時間とともに低下する。

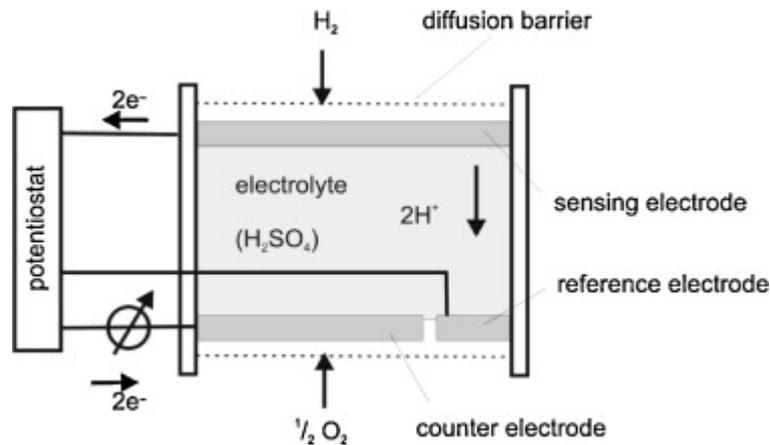


図 2. 3 電極電流測定センサーの概略図

[L. B.-B. B. T. Hübert, "Hydrogen sensors – A review," Elsevier, 2011.]

1.2.3. 光学的センサー（マイクロミラー）

特定の材料の光学特性は、水素と相互作用すると変化し、これを水素検出の手段として利用できる。光化学センサーは、従来の電気ベースのセンサーに比べて多くの利点があるため、大きな関心を集めている。光化学センサーの利点には、電磁ノイズに対する感度の低下、光ファイバーとの互換性、出力光信号の強度、波長、位相、偏光の違いにより複数のガスを検出できる可能性などがある。

マイクロミラーは、光ファイバーの劈開端にコーティングされた、通常はパラジウムであるセンシング材料の薄層で構成されている。水素への暴露によるパラジウム層の反射率の変化が検出され、水素濃度と相関する。光学センサーは、酸素がなくても動作する場合がある。



図 3. マイクロミラーセンサー

L. B.-B. B. T. Hübert, "Hydrogen sensors – A review," Elsevier, 2011.

1.3. 光共振器

光共振器は光を一か所に一定時間閉じ込めることができる素子のことである。その中でも光の波長程度以下の大きさであるものを微小光共振器と呼ぶ。光子同士は直接相互作用しないため、光信号処理を行うためには物質の電気双極子を介さなくてはならないが、光と物質の相互作用は大きくない。そこで微小光共振器を用いることで、非常に小さな空間内に長時間光を閉じ込めることができるため、光と物質が強い相互作用を起こし、小型なデバイスで高感度な光信号処理ができると期待されている。微小光共振器の性能を表す指標として、モード体積 (V) と Q 値 (Q: Quality Factor) という 2 つがあげられる。モード体積は「どれくらい小さい空間 (体積) に光を閉じ込めることができるか」を、Q 値は「どれくらい長い時間、どれくらい高い密度で光を閉じ込めることができるか」を表す指標である。また、シリコンチップ上に集積可能であることも微小光共振器に必要とされる。Q 値の定義式は次のように表される。

$$Q = \omega_0 \times \frac{\text{共振器に蓄えられているエネルギー[J]}}{\text{単位時間あたりに失われるエネルギー} \left[\frac{\text{J}}{\text{s}} \right]} = \omega_0 (\text{光子寿命[s]}) \quad (1)$$

微小光共振器は小さな空間に長時間光を閉じ込めることを目的に使われる素子であるので、モード体積は小さく、Q 値は大きいほど高感度な微小光共振器とされる。また、光共振器には光の閉じ込め方によって、ファブリペロー、WGM (Whispering Gallery Mode)、フォトニック結晶の大きく 3 つに分類される (図 4)。

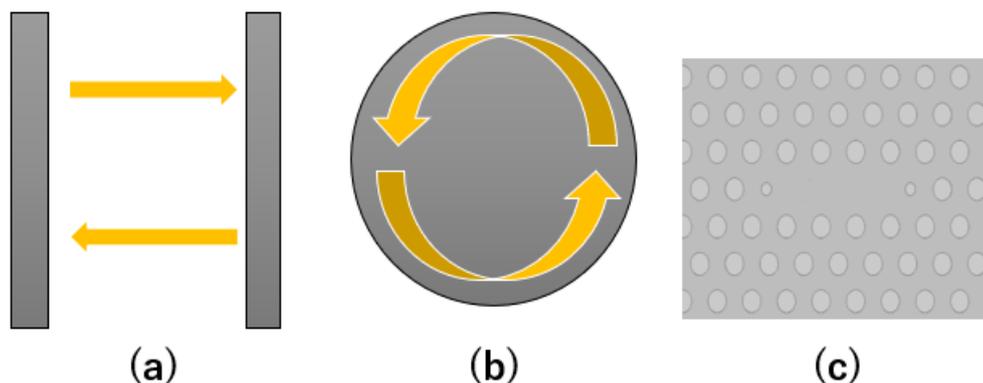


図 4. ファブリペロー共振器(a),WGM 共振器(b),フォトニック結晶共振器(c)

1.3.1. ファブリペロー共振器

ファブリペロー共振器は Fig. 1.1 (a) のように 2 枚の鏡を向かい合わせにして光を反射させることで光を閉じ込める共振器である。 $Q = 1.8 \times 10^{10}$ という高 Q 値のものも作製されているが、この共振器の大きさは 4 mm と大きく、用いられている鏡の反射率は 0.9999984 と高反射率が求められる [3]ため実用化には不向きである。小型なものでは $V = 1690 \mu\text{m}^3$, $Q = 4.8 \times 10^5$ というものが作製されている [4] が、応用に用

いるには Q 値が低いという課題がある。

1.3.2. WGM 共振器

WGM 共振器とは図 5(b) のように誘電体表面で光が全反射し，誘電体に沿って周回することで光を閉じ込める共振器である。“Whispering Gallery”という呼び名は，セントポール大聖堂の円筒の回廊の壁に沿って音響波(acoustic wave) が伝わる現象にちなむ。単純な WGM 共振器の形状として，球状，円盤状，リング状が挙げられ，長年にわたって文献で注目されてきた。これらの共振器は，比較的成熟したプラットフォーム技術であるにもかかわらず，更なる応用，改良された製作，理論的考察に向けて多くの研究がなされている。

光共振器内での WGM の存在は，外部界面での全反射に依存している（図 5）。したがって，共振器と外部との屈折率の差が大きいほど，放射損失が最小化され，Q 値が改善する。また，表面を滑らかにすることで散乱光による損失を減らし，Q 値を改善することができる。

微小球やシリカトロイド，シリカボトルは CO₂ レーザを照射することで材料を溶かし，構造を表面張力によって丸めることで表面を滑らかにしている。一方で CaF₂ などの結晶材料は結晶面の影響により CO₂ レーザを用いて表面を滑らかにすることができない。そのため研磨や切削といった機械加工により表面を滑らかにすることで高 Q 値を得ている。

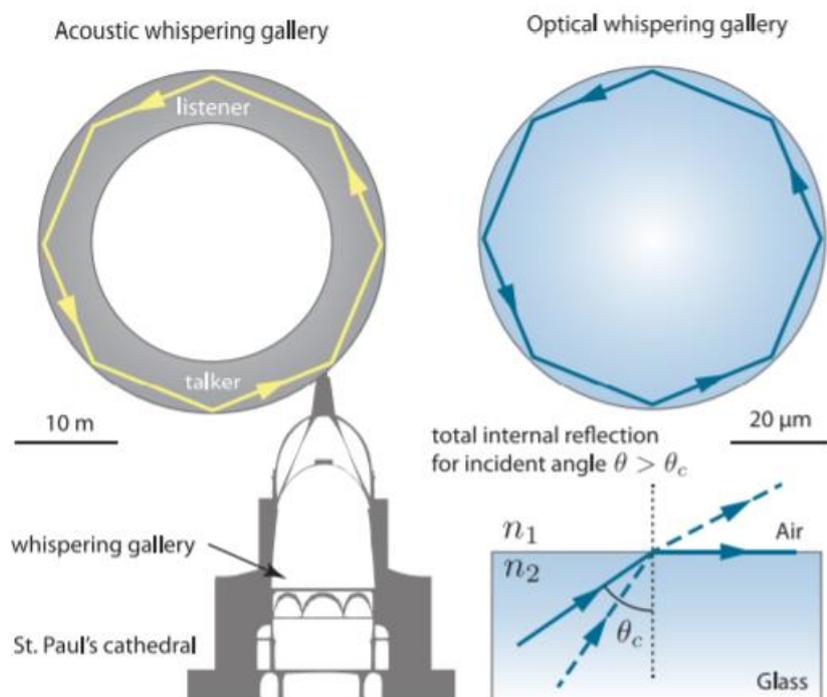


図 5. WGM 共振器[Matthew R. Foreman, Jon D. Swaim, and Frank Vollmer, Whispering gallery mode sensors, Advances in Optics and Photonics Vol. 7, Issue 2, pp. 168-240 (2015)]

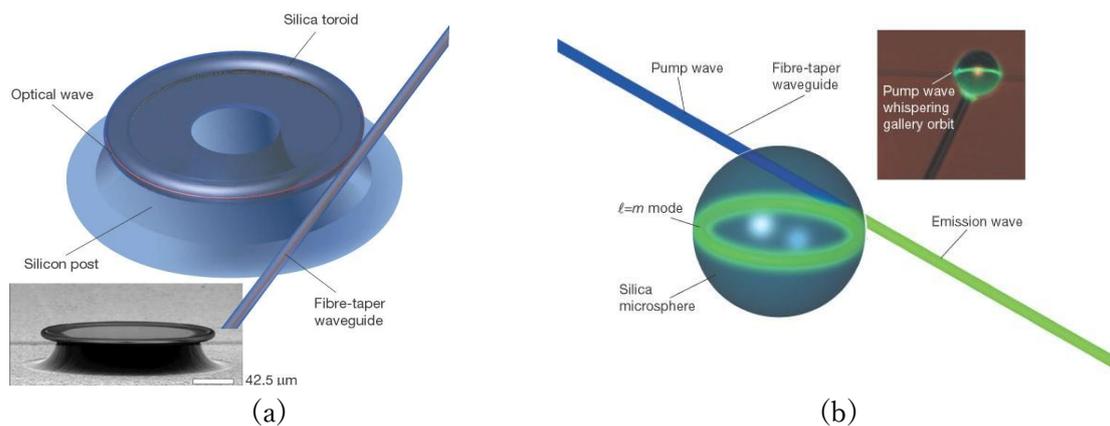


図 6. $Q = 1.00 \times 10^8$ のトロイド共振器(a) シリカ微小球共振器(b) K. J. Vahala, “Optical microcavities,” *Nature* 424, 839-846, 2003.

1.3.3. フォトニック結晶

図 4 (c) のようにシリコンなどの材料に光の波長程度のオーダーで周期的に空孔を空けることでブラッグ反射が発生し、特定の光を閉じ込めることができる。このようにブラッグ反射により特定の光を通さない帯をフォトニックバンドギャップと呼び、フォトニック結晶はフォトニックバンドギャップにより光を閉じ込める共振器である。フォトニック結晶は非常に小さい体積中に光を閉じ込めることができるうえ、空孔を適切に設計することで任意の光の波長を閉じ込めることができる。また、原理上は非常に高 Q 値が得られる構造も示されているが、現状では $Q = 3.9 \times 10^6$ に留まっている [5]。

これは空孔の位置を正確に空けるための高精度なプロセスが求められるためである。しかし、シリコンチップ上に作製できるうえ、小型化も見込めるため、光回路への応用が期待されている。

フォトニック結晶共振器を用いたセンサーには、圧力センサー [6] やガスセンサー [7] が研究されている。

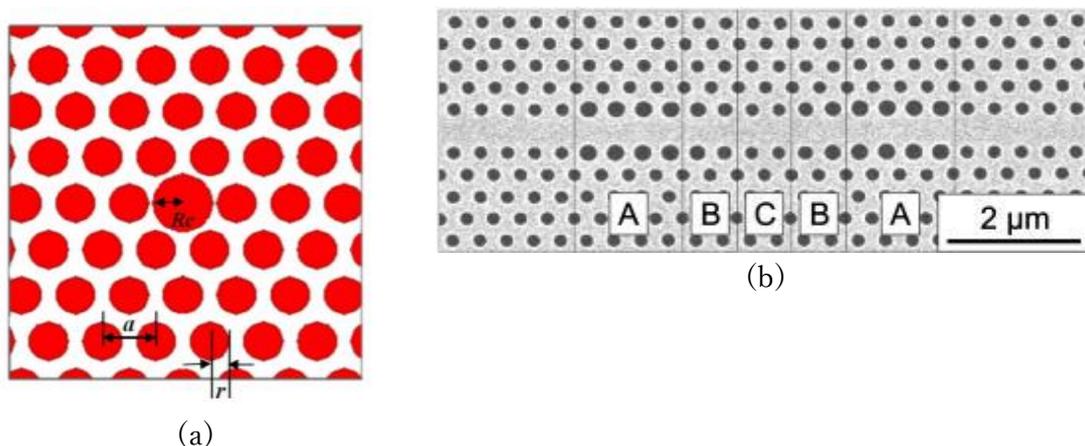


図 7. 圧力センサー(a)とガスセンサー(b)に用いられる PhC 共振器[S. O. a. A. A. Dehghani, “Nano-Pressure Sensor using High Quality Photonic Crystal Cavity Resonator,” 8th International Symposium on Communication Systems, Networks & Digital Signal Processing (CSNDSP), Poznan, Poland, 2012, pp. 1-4, doi: 10.1109/CSNDSP.2012.6292729., 2012.], [T. S. S.-H. K. T. W. S. S. H. M. K. a. A. F. T. Süner, “Photonic crystal cavity based gas sensor,” Appl. Phys. Lett. 92, 261112 , 2008.]

1.4. 光共振器を使ったセンサー

微小光共振器は Q 値が高くモード体積が小さいため、閉じ込められる光の密度が非常に高くなる。その結果、低パワーでも非線形光学効果を起こすことができるため非線形光学効果の研究に用いられている。その他にも、量子電磁力学 (QED) や低しきい値レーザー、狭線幅レーザー、バイオセンシングといった研究に広く用いられている [8]。本節では微小光共振器を用いたセンシングに焦点をあてて紹介する。

1.4.1. 光ガスセンシング

小型化のために開発されたガスセンサーは、電気化学検出、触媒検出、光検出など様々な検出原理を用いている [9], [10]。広く使われているセンサーコンセプトは、ガス吸着による金属酸化物半導体 (MOS) の抵抗値の変化を利用した電気化学的センシングである [11]。しかし、MOS センサーは高感度化のために高温での動作が必要な場合が多い。そのため、このようなセンサーでは消費電力の高さが課題となっていた [4]。さらに、電気接点に関連したスパークの危険性があるため、これらのセンサーは爆発性のある環境での動作には安全ではない。光ガスセンサーは、これらの問題を解決する可能性を秘めている。室温で動作させることができ、多くの場合、電氣的接続を必要としない。これまでのところ、光センシングは主に光ファイバーを用いて実現されてきた [12]。

しかし、これは小型化や集積化には向いていないアプローチである。

シリコン・オン・インシュレーター(SOI)は、最近、広範囲の集積化された光応用のための実行可能な技術であることが証明された [13]。フォトニック SOI 構造はサブミクロンスケールの特徴を持つことが実証されており、導波路と周囲のクラッドの間の高い屈折率コントラストにより、チップ上の非常に小さな面積で実現することができる。また、CMOS 製造装置との互換性があり、安価な大量製造が可能であることも大きな魅力である。

ここでは、SOI マイクロリング共振器 (MRR) を用いた光ガス検知について説明する。半径 $5\mu\text{m}$ の SOIMMR を用いて製造された室温で動作するエタノール蒸気センサー [14] は、表面に ZnO ナノ粒子フィルムをコーティングしてある。コーティングには多孔性があり、ガス吸着のための大きな表面積を有する。ZnO フィルムが蒸気を吸着すると、屈折率が変化し、エバネッセント場と相互作用が起きるため、マイクロリングの共振波長がシフトする。共振波長シフト量を観測することによって、エタノールガス濃度を測定する。これは室温で空気中の 100 ppm エタノールの検出を示し、25ppm 未満の検出限界を予測した。この結果は、SOI 技術に基づく適度に感度が高く、コンパクトで安価な光学ガスセンサーの可能性を示した。

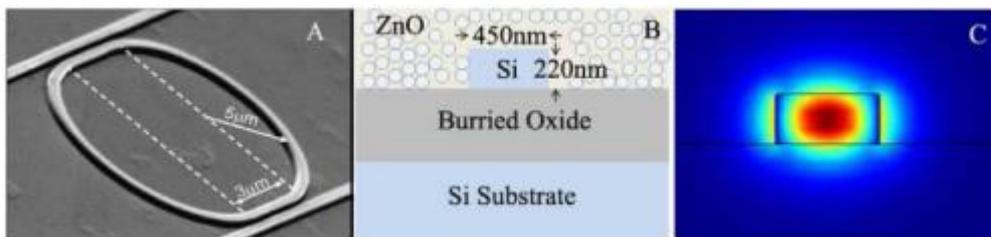


図 8. (a) 半径 $5\mu\text{m}$ の SOI MRR の走査型電子顕微鏡(SEM)像(b) SOI エタノールセンサー構造の断面図(c) COMSOL Multiphysics を用いてシミュレーションした、幅 450nm、高さ 220nm の ZnO クラッド付き SOI 導波路の TE モード電界プロファイル [Nebiyu A. Yebo, Petra Lommens, Zeger Hens, and Roel Baets, An integrated optic ethanol vapor sensor based on a silicon-on-insulator microring resonator coated with a porous ZnO film, Optics Express Vol. 18, Issue 11, pp. 11859-11866 (2010)]

1.4.2. 温度センシング

共振器を使った温度センシングの研究もおこなわれている [15]. パッケージングされた UV 硬化型低屈折率ポリマーを使用して製造されたテーパファイバー導波路とマイクロロイド共振器を用いてセンサーは作られた. このようにパッケージングされた WGM センサーは, 高品質で長期的に安定性がある. DBR レーザからの光は, パッケージングされた WGM センサーに送信され, 光検出器によって受信される. 一定の中心電流の周りのレーザダイオードに振幅 40mA のノコギリ波を印加することで, レーザ光の周波数を直線的に走査し, WGM センサーの透過スペクトルを得ることができる. 温度変化によって共振器の共振波長がシフトするため, その大きさによって温度を計測している.

このシステムを無人ドローンで運び, セントルイスの都市公園内上空の温度分布を測定することができた. この構造は比較的簡単であるため, 実用化に至っている.

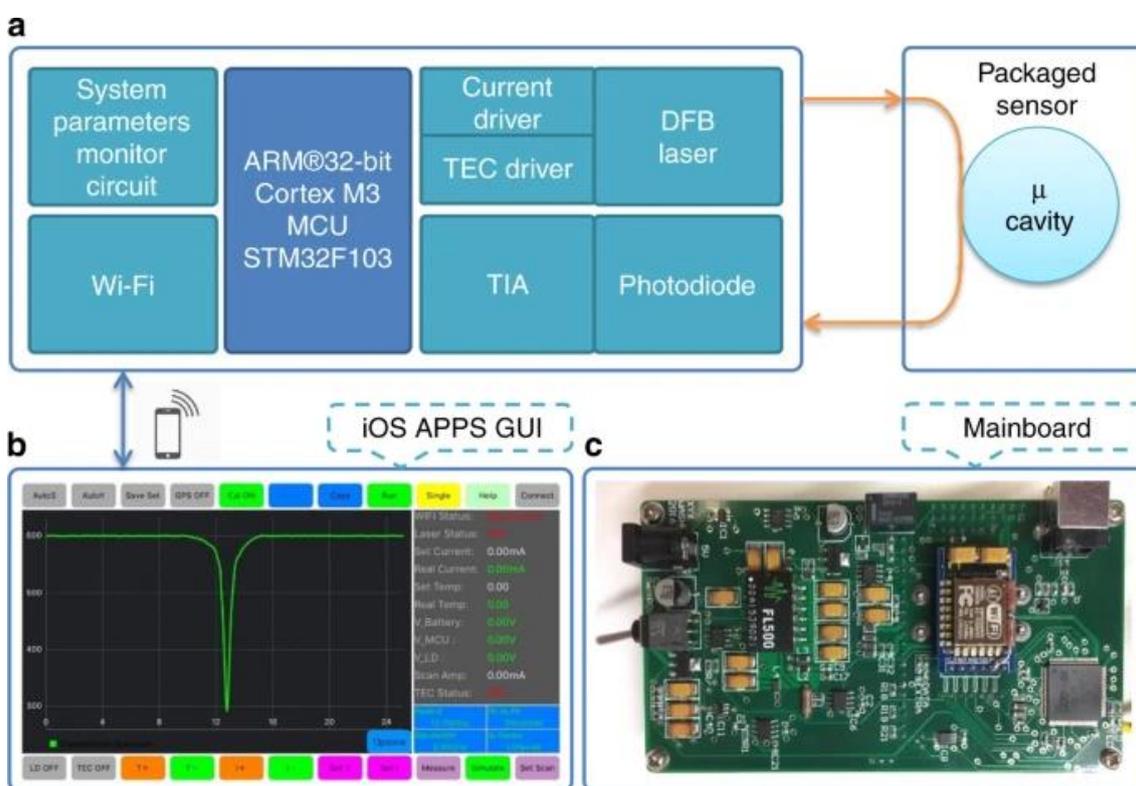


図 9. センサーの構造 : Xiangyi Xu, Weijian Chen, Guangming Zhao, Yihang Li, Chenyang Lu & Lan Yang, Wireless whispering-gallery-mode sensor for thermal sensing and aerial mapping, Light: Science & Applications volume 7, Article number: 62 (2018)

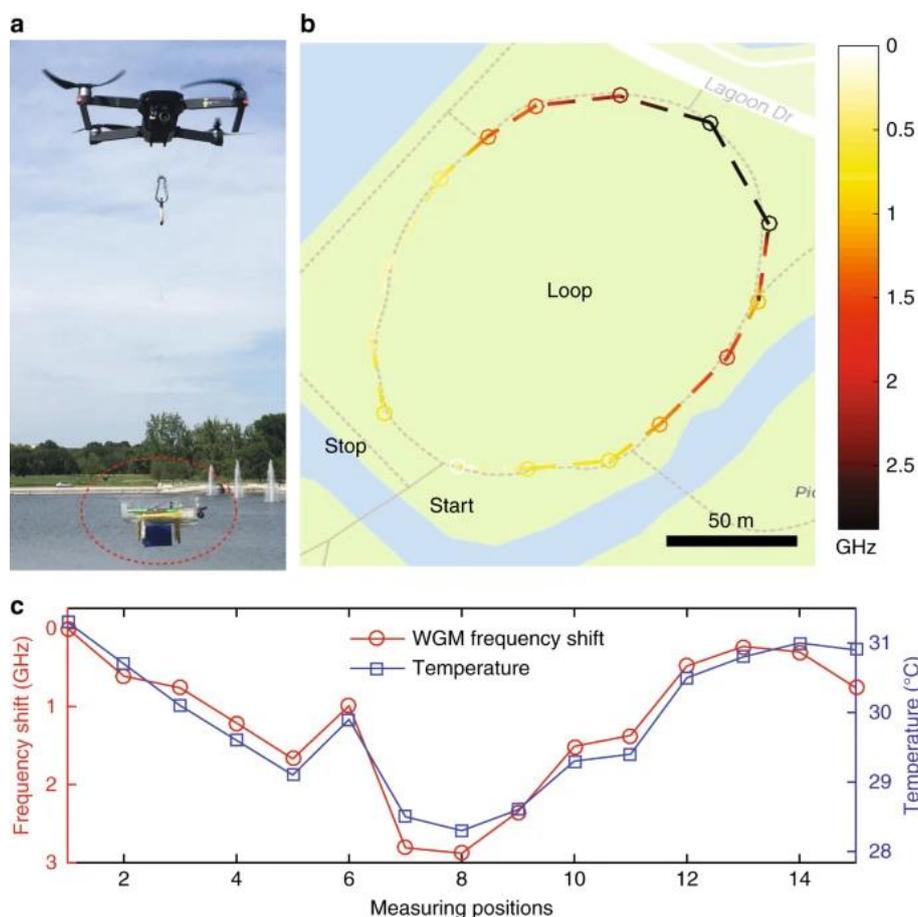


図 10. ドローンを用いた温度マッピング Xiangyi Xu, Weijian Chen, Guangming Zhao, Yihang Li, Chenyang Lu & Lan Yang, Wireless whispering-gallery-mode sensor for thermal sensing and aerial mapping, Light: Science & Applications volume 7, Article number: 62 (2018)

1.4.3. 熱伝導ガスセンシング

光ファイバーのテーパーに取り付けられたポリスチレン製の微小球共振器からなるガスセンサーシステムが報告された [16]. この研究では、熱伝導率を測定することで周囲のガスを感知している.

共振器に光を入射することによって光吸収から共振器の温度が上昇する. 屈折率の温度依存性と微小球の熱膨張によって、共振周波数のシフトが起きる. この時、周囲のガスの熱伝導率が大きければ、共振器から熱が逃げ、共振周波数シフトが小さくなる. このようにして、ガスの熱伝導率の大きさと共振周波数シフトの関係性を用いてセンシングを行うことができる.

この論文では、直径 $1.2\mu\text{m}$ で $Q = 6 \times 10^5$ の共振器を用いて、ヘリウムとアルゴンのセンシングを行った.

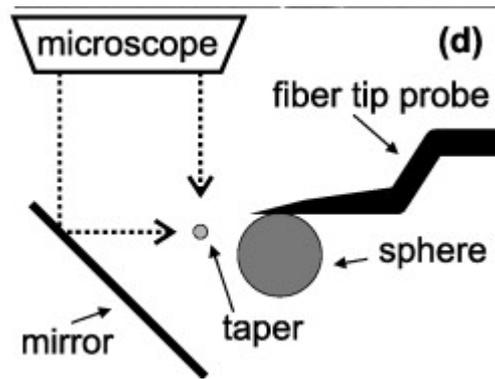


図 11. センサーの構造: C. P. R. H. A. W. A. P. a. O. B. Markus Gregor, “An alignment-free fiber-coupled microsphere resonator for gas sensing applications,” Appl. Phys. Lett. 96, 231102, 2010.

1.5. 本研究の目的

本研究では微小共振器を用いた水素ガスセンサーの実現のため、5種類の微小光共振器の水素ガスセンサー適性をシミュレーションすることによって比較し、最適な共振器を示すことを目的とする。上記に挙げた従来の水素ガスセンサーは電気回路が水素ガス中に露出しており、発火の危険性があるが、光共振器を用いることにより、安全な水素ガスセンサーを実現することができる。光共振器には、シリカトロイド共振器、シリコン 1DPhC 共振器、シリコン 2DPhC 共振器、シリカ 1DPhC 共振器、ポリスチレン微小球共振器の 5つのモデルを作成し、水素ガスセンサーの適性を比較する。

本研究は水素ガスの熱伝導率の高さを利用したガスセンサーを前提としており、共振器の光吸収による発熱から起こる温度変化を測定し、屈折率変化と共振周波数のシフト量を計算によって求め、波長シフトの大きさをセンサー感度の比較を行う。

第2部 理論

本章では、本研究で用いる光共振器の基本パラメータや理論について記述する。

2.1. 光共振器の理論

2.1.1. Q 値

共振器の光を閉じ込める性質の普遍的な尺度を Q 値 (quality factor) という。Q は次の関係で定義できる。 [17]

$$Q = \omega \times \frac{\text{共振器に蓄えられた電磁界のエネルギー}}{\text{共振器から散逸するパワー}} \quad (2)$$

ここで、 ω は、光波の角周波数である。

例として、2枚の反射鏡を間隔 L で向かい合わせたファブリペロー共振器内を平面波が往復する場合を考える。

内部の電界は、

$$E(z, t) = E_0 \sin \omega t \sin kz \quad (3)$$

ここで、 E_0 は定数で、z 軸は反射平面に対して垂直である。 ω は角周波数、 k は波数を表している。

共振器内の電界に蓄えられる平均のエネルギーは、

$$U_{electric} = \frac{A\varepsilon}{2T} \int_0^L \int_0^T E^2(z, t) dz dt \quad (4)$$

ただし、 A は断面積、 ε は誘電率、 $T=2\pi/\omega$ は周期を表している。式(3)を用いると

$$U_{electric} = \frac{1}{8} \varepsilon E_0^2 V \quad (5)$$

ただし、 $V = AL$ は共振器の体積である。共振器の次回に蓄えられる平均のエネルギーは電界に蓄えられるエネルギーに等しいから、全蓄電エネルギーは、

$$U = \frac{1}{4} \varepsilon E_0^2 V \quad (6)$$

定常状態では入射パワーと散逸パワーは釣り合っているから、共振器へ外部から入射するパワーを P とするとき、式(2)から次式が得られる。

$$Q = \frac{\omega \varepsilon E_0^2 V}{4P} \quad (7)$$

電界のピーク値は、

$$E_0 = \sqrt{\frac{4QP}{\omega \varepsilon V}} \quad (8)$$

で与えられる。電界振幅は Q 値の平方根に比例する。入射パワーが与えられると、高い Q 値の共振器は高い電界振幅、すなわち、高い強度を生じることができる。

適切な条件下では、光は共振器内で定常波を作り、閉じ込められる。これが起きるのは、共振器長 L が半波長の整数倍の場合である。これは、式(3)における波数 k が次の条件を満たすときにおこる。

$$kL = m\pi, \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

$$k = \frac{2\pi\nu}{c}n = \frac{2\pi}{\lambda}n \quad (9)$$

ただし、 n は屈折率、 λ は真空状態での光の波長、 ν は周波数である。共振条件は、次の式である。

$$L = m \frac{\lambda}{2n} \quad (10)$$

ただし、 m は整数($m = 1, 2, 3, \dots$)であり、光の周波数(ν)に関しては、共振条件はつぎのように記述できる。

$$\nu = m \frac{c}{2nL} \quad (11)$$

の共振周波数の間隔は

$$\frac{c}{2nL} \quad (12)$$

と表され、これはFSR(free spectral range)と呼ばれる。

Q値は $\frac{\text{共振周波数}}{\text{線幅}}$ で表されるので、共振周波数を ν_0 とすると、線幅 $\delta\nu$ (/s)を

$$\delta\nu = \frac{\nu_0}{Q} \quad (13)$$

で求めることができる。

また、 $\nu = f\lambda$ の関係を用いて、波長の線幅をQ値で表すと

$$\delta\lambda = \frac{\lambda_0}{Q} \quad (14)$$

となる。

2.1.2. 共振波長シフト

共振周波数は式(11)によって決まるため、有効屈折率や共振器長が変化すると、共振周波数がシフトする。この屈折率と共振器長が変化する要因として、熱光学効果や熱膨張、光カー効果などがある。熱光学効果と熱膨張を考慮すると、シフト後の共振波長 λ_r は以下になる [18]。

$$\lambda_r = \lambda_0 \left[1 + \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \Delta T_1(t) + \frac{dL}{dT} \Delta T_2(t) \right] \quad (15)$$

$n, \frac{dn}{dT}, \frac{dL}{dT}$ はそれぞれ、屈折率、TO係数、およびTE係数である。また、 ΔT_1 と ΔT_2 はそれぞれモード部分と構造全体の温度変化を表す。

熱膨張の影響は熱光学効果に比べてわずかなため、今回は熱光学効果のみの波長シフトを計算した。その際の波長シフト量は

$$\Delta\lambda = \lambda_0 \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \Delta T(t) \quad (16)$$

となる.

今回はセンシングを行うため、共振波長の線幅に対してどの程度波長シフトが起こったかが重要である.

そのため,

$$\Delta\lambda' = \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda} \quad (17)$$

を用いて性能の比較をする.

2.1.3. シリカの光吸収による発熱

共振器に流入する熱 q_{in} は,

$$q_{in} = I\eta \frac{Q}{Q_{abs}} \frac{1}{\left(\frac{\lambda_p - \lambda_r}{\frac{\Delta\lambda}{2}}\right)^2 + 1} = I\eta \frac{1}{\left(\frac{\lambda_p - \lambda_0(1 + \alpha\Delta T)}{\frac{\Delta\lambda}{2}}\right)^2 + 1} \quad (18)$$

である [19]. ここで, λ_p は入力光の波長, λ_0 は共振波長である.

$$\lambda_p = \lambda_r$$

と仮定するとこの式は

$$q_{in} = I\eta \frac{Q}{Q_{abs}} \quad (19)$$

となる. ここで, η は結合効率, α_{abs} は吸収係数[5]

$$Q_{abs} = \frac{2\pi n}{\alpha_{abs}\lambda_0} \quad (20)$$

これらを代入すると, 共振器に流入する熱は

$$q_{in} = I\eta \frac{Q}{Q_{abs}} = \frac{\alpha_{abs}\lambda_0}{2\pi n} I\eta Q \quad (21)$$

と表せる.

2.1.4. シリコンの二光子吸収による発熱

シリコンでは線形吸収は小さく, 二光子吸収による発熱が最も大きい. 以下で入力光パワーと二光子吸収による発熱量の関係を導く.

単位長さあたりに吸収係数 α (/m)は以下の式で表される.

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (22)$$

$\beta \left(\frac{\text{m}}{\text{W}} \right)$ は二光子吸収係数, $I (\text{W}/\text{m}^2)$ は光パワー密度

シリコンにおいて線形吸収は無視できるほど小さいので, $\alpha_o = 0$.

単位時間当たりの吸収係数 α' (/s) は光速 c (m/s) をかけることによって得られる.

$$\alpha' = \alpha c = \beta I c \quad (23)$$

光パワー密度は, 光の持つ時間平均のエネルギー密度 $\frac{u}{V_{eff}} (\text{J}/\text{m}^3)$ と光の速さの積で表される.

$$I = \frac{uv}{V_{eff}} = \frac{uc}{V_{eff}n} \quad (24)$$

$(v = \frac{c}{n}$ は共振器中の光速 (m/s)) 単位時間ごとの光吸収エネルギー (J/s) は

$$\alpha' \cdot U = \frac{\beta c^2}{nV_{eff}} u^2 \quad (25)$$

光エネルギーを $h\nu$ (単一光子のエネルギー) で割れば全光指数が得られるので, 単位時間あたりに吸収される光子の数 (個/s) は

$$\frac{1}{h\nu} \frac{\beta c^2}{nV_{eff}} u^2 \quad (26)$$

二光子吸収は 2 光子で 1 キャリア生成されるので, 単位時間あたりに生成されるキャリアの数は,

$$\frac{1}{2h\nu} \frac{\beta c^2}{nV_{eff}} u^2 \quad (27)$$

キャリア密度はキャリア数を体積で割ればよいので, 単位時間あたりに増加するキャリア密度 ($1/\text{m}^3 \cdot \text{s}$) は

$$\frac{1}{2h\nu} \frac{\beta c^2}{nV_{eff}V} u^2 \quad (28)$$

ここで, 光エネルギー (J), キャリア密度 ($1/\text{m}^3$), 熱エネルギー密度 (J/m^3) に関するレート方程式は,

$$\frac{du}{dt} = -\frac{1}{\tau_Q} u - \frac{\beta c^2}{nV_{eff}} u^2 + P_{in} \quad (29)$$

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{\tau_c} N + \frac{1}{2h\nu} \frac{\beta c^2}{nV_{eff}V} u^2 \quad (30)$$

$$\frac{dU_T}{dt} = -\frac{1}{\tau_T} U_T + E_g \frac{N}{\tau_c} \quad (31)$$

ここで, $\tau_Q = \frac{\lambda Q}{2\pi c}$ は光子寿命 (s), τ_c はキャリア寿命 (s), τ_T は熱放散時間 (s). 定常状態を考慮するので $\frac{dU_T}{dt} = \frac{dN}{dt} = \frac{du}{dt} = 0$.

二光子吸収による吸収は, 3つの連立方程式を解くことによって得られ,

$$E_g \frac{N}{\tau_c} = \left(-\frac{\pi}{Q\lambda} \sqrt{\frac{nV_{eff}}{\beta}} + \sqrt{\frac{\pi^2 nV_{eff}}{Q^2 \lambda^2 \beta} + P_{in}} \right)^2 \quad (32)$$

と表される.

2.2. シミュレーションで用いたパラメータ

今回, シミュレーションで用いたパラメータを以下の表に示す.

表 1. 今回シミュレーションで用いたパラメータ

パラメータ	記号	値(Si)	値(SiO ₂)	値(PS)	単位	参考文献
共振波長	λ_0	1550			nm	-
屈折率	n_0	3.48	1.45	1.578	-	[18], [16]
TO 係数	dn/dT	1.86×10^{-4}	1.178×10^{-5}	-1.2×10^{-4}	K ⁻¹	[20], [21]
密度	ρ	2.33×10^{-15}	2.203×10^{-15}	1.04×10^{-15}	kg/ μ m ³	[18], [22]
比熱	C	713.9	703	1340	W · s/(kg · K)	[18]
比誘電率	ϵ	12	3.8	-		[18]
熱伝導率	μ	140	1.38	0.1	W/(m·K)	[18]
入力パワー	P_{in}	2.00	0.0016	-	mW	-
光速	c	2.998×10^8			m/s	[18]
結合効率	η	-	80	-	%	[23]
二光子吸収係数	β	8×10^{-9}	-	-	mm/mW	[20]
吸収係数	α_{abs}	-	0.0368	-	/km	[24]

表 2. 材料の熱伝導率

	空気	PS	水素	シリカ	シリコン
熱伝導率 [W/(m · K)]	0.026	0.1	0.182	1.38	130

共振器ごとのパラメータを以下に示す.

表 3. 共振器ごとのパラメータ

	SiO ₂ トロイド	SiO ₂ PhC	Si 1D	Si 2D	PS sphere
Q 値	1.0×10^7	1.0×10^5	1.0×10^6	1.0×10^6	6.0×10^5
共振器体積(μ m ³)	4244	0.0643	0.0633	459	15599

第3部 シミュレーション

3.1.COMSOL の設定

光共振器の熱解析のシミュレーションを，COMSOL Multiphysics を用いて行った．空間次元を3D，フィジックスを伝熱（固体），スタディタイプを時間依存とした．

3.2.モデルの作成

本研究では4つのモデルに対し熱解析を行った．すべてのモデルは図1212のように，気体が入った十分な大きさの立方体の中心に設置され，立方体の面は全て温度を300Kで一定とした．また，共振器の導波路に面している部分も300Kで一定とした．また，初期温度は一様に300Kとした．

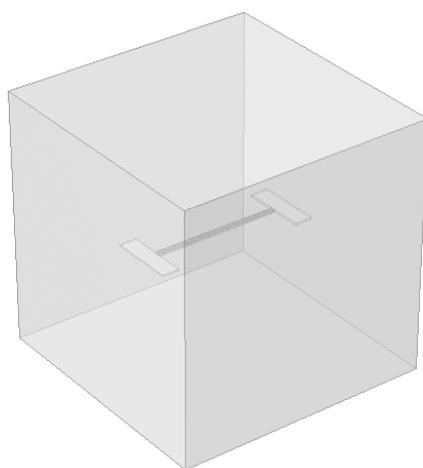


図 12. 気体中のモデル

5つの光共振器のモデルの設計図を以下図13. 1DSi PhC 共振器モデル(a), 2D Si PhC 共振器モデル(b), SiO₂ トロイド共振器モデル(c), SiO₂1DPhC 共振器モデル(d), ポリスチレン微小球共振器モデル(e)

に示す.

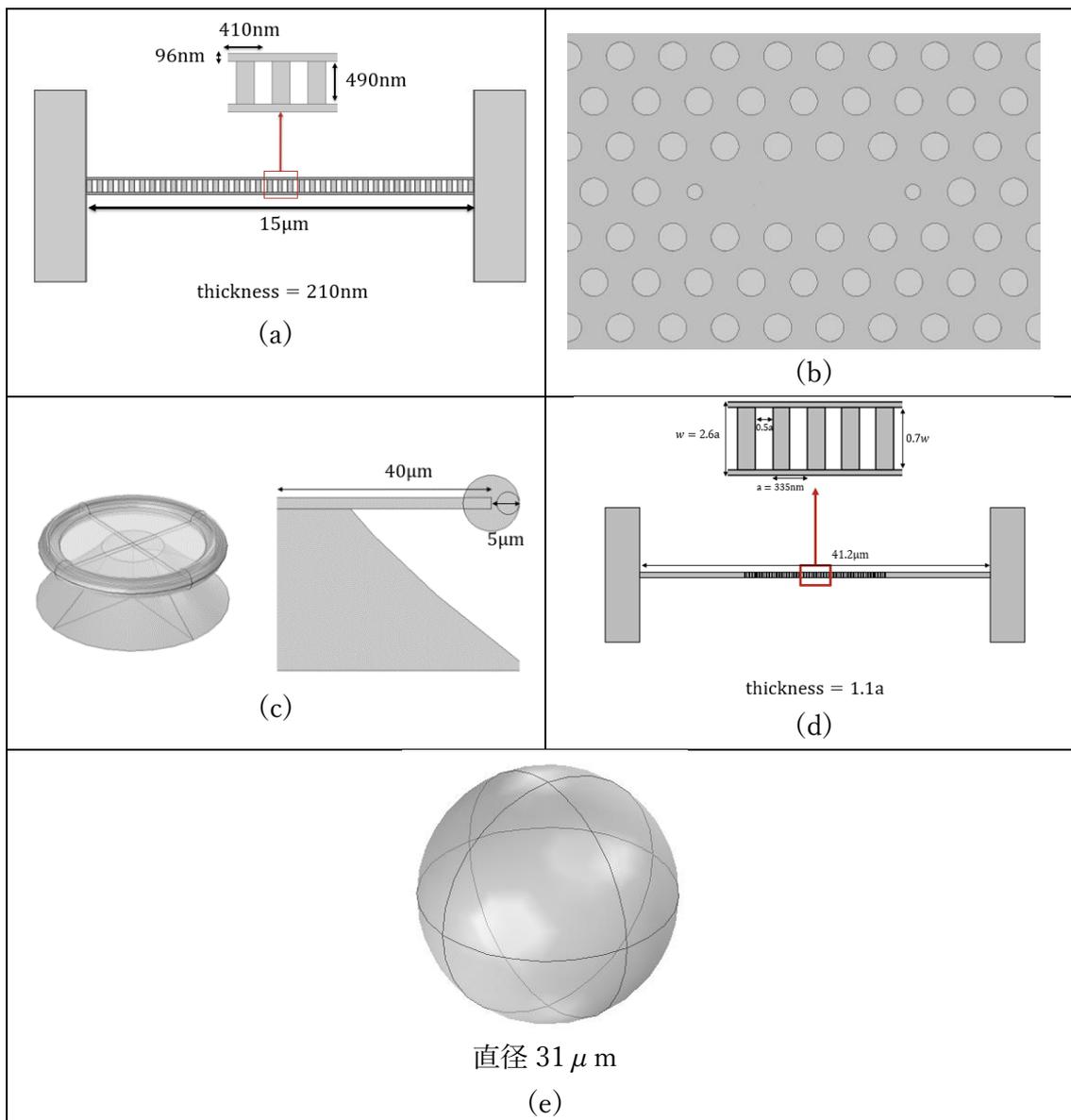


図 13. 1DSi PhC 共振器モデル(a), 2D Si PhC 共振器モデル(b), SiO₂ トロイド共振器モデル(c), SiO₂ 1D PhC 共振器モデル(d), ポリスチレン微小球共振器モデル(e)

(b)のモデル [25]のパラメータは、空孔間隔 420nm, 気孔半径 115.5 nm, スラブ厚さ 210nm, 共振器の両側にある空気穴は元の位置から外側に 32 nm シフト, 半径は 63nm に縮小, となっている. (c)のモデルの土台の材料はシリコン, 上部はシリカである.

3.3. 熱解析

立方体内の気体を空気に設定し, 光が閉じ込められている範囲 (図 14 の青く示した部分) を, シリカ材料の共振器には 2mW, シリコン材料の共振器には 1.6μW の光を

それぞれの共振器に入射した時の発熱で 1 秒間加熱した際の共振器の温度を計測した。材料がシリカの共振器は式(21)で、シリコンの共振器は式(32)によって、発熱量を計算した。計算で得られた発熱量を以下の表 4 に示す。なお、ポリスチレン微小球共振器の発熱量は求めることができなかったため、トロイド共振器と同じ発熱量とした。

表 4. 共振器内の発熱量

	トロイド(SiO ₂)	1D PhC(SiO ₂)	1D PhC(Si)	2D PhC(Si)	PS
発熱量(μ W)	0.1	0.001	0.946	0.423	0.1

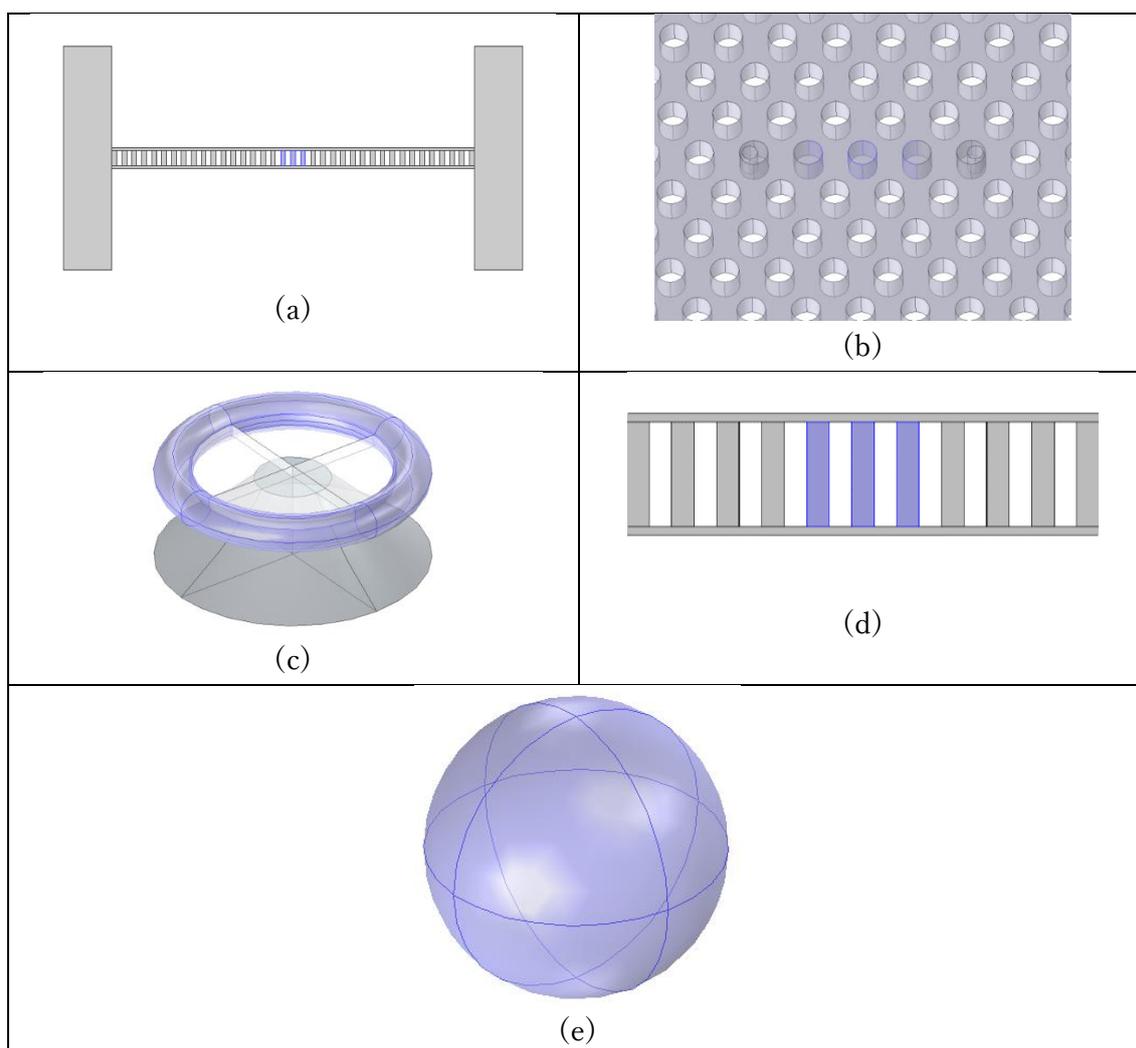


図 15. 各モデルの熱源

その後、立方体内の気体を水素と空気の混合気体に設定し、0~100%までの濃度で熱解析を行った。

計測した温度について、式(16)を用いて波長シフト量を求めた。さらに、(17)式を用いて導いた線幅で波長シフト量を割り、線幅に対する共振波長シフト量を算出した。

第4部 結果

4.1. 温度分布

シミュレーションによって得られた各モデルの温度分布（断面図）を示す。

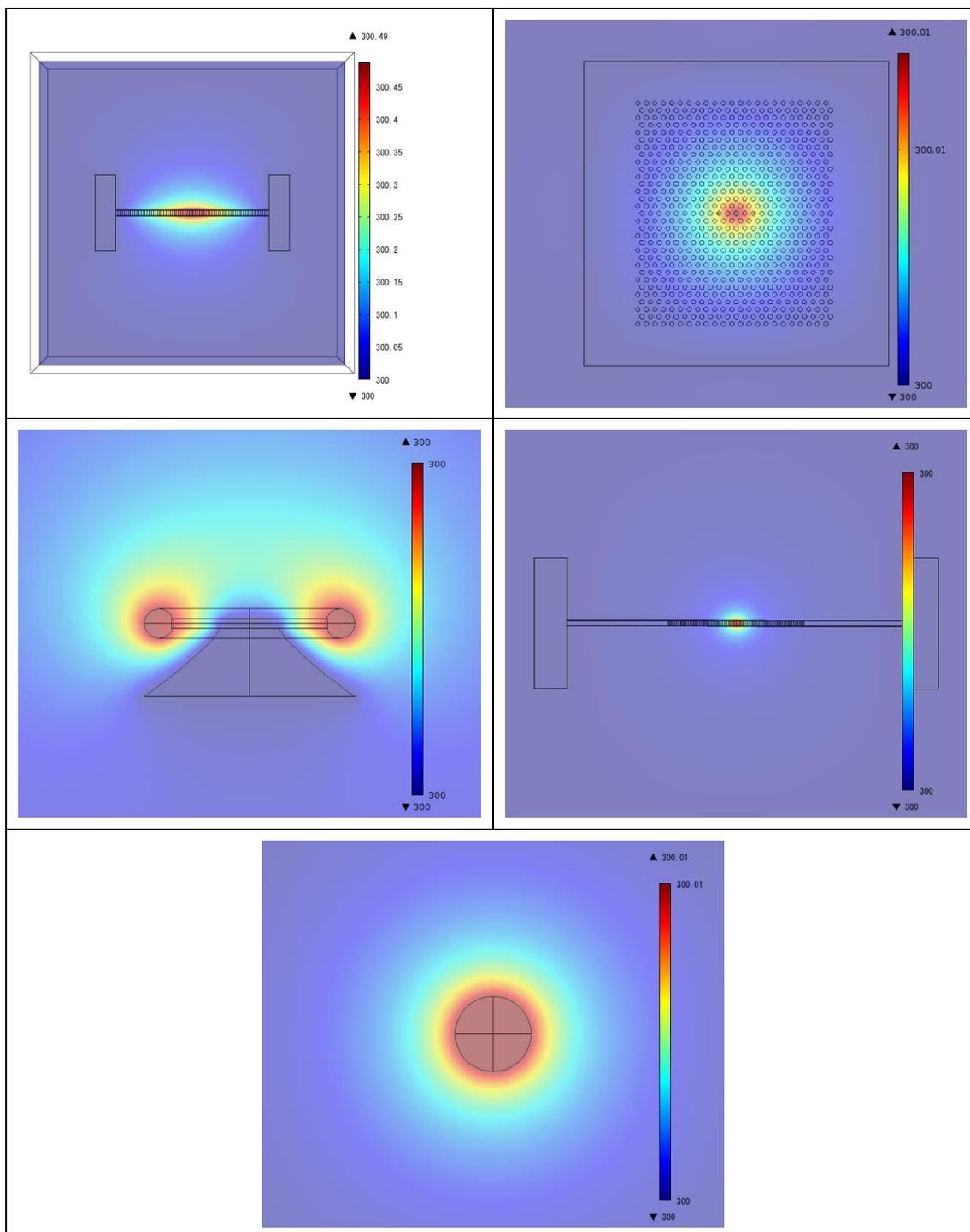


図 16. 各モデルの空気中での温度分布

熱伝導率が高い物質中で熱が伝わり、空気中にも染み出していることが観察できた。気体中への染み出しは水素濃度が高くなるにつれ大きくなり、中心温度は下がっていった。

4.2. 温度変化測定結果

シミュレーションによって得られた水素濃度と共振器温度の関係を示す(図 17)。

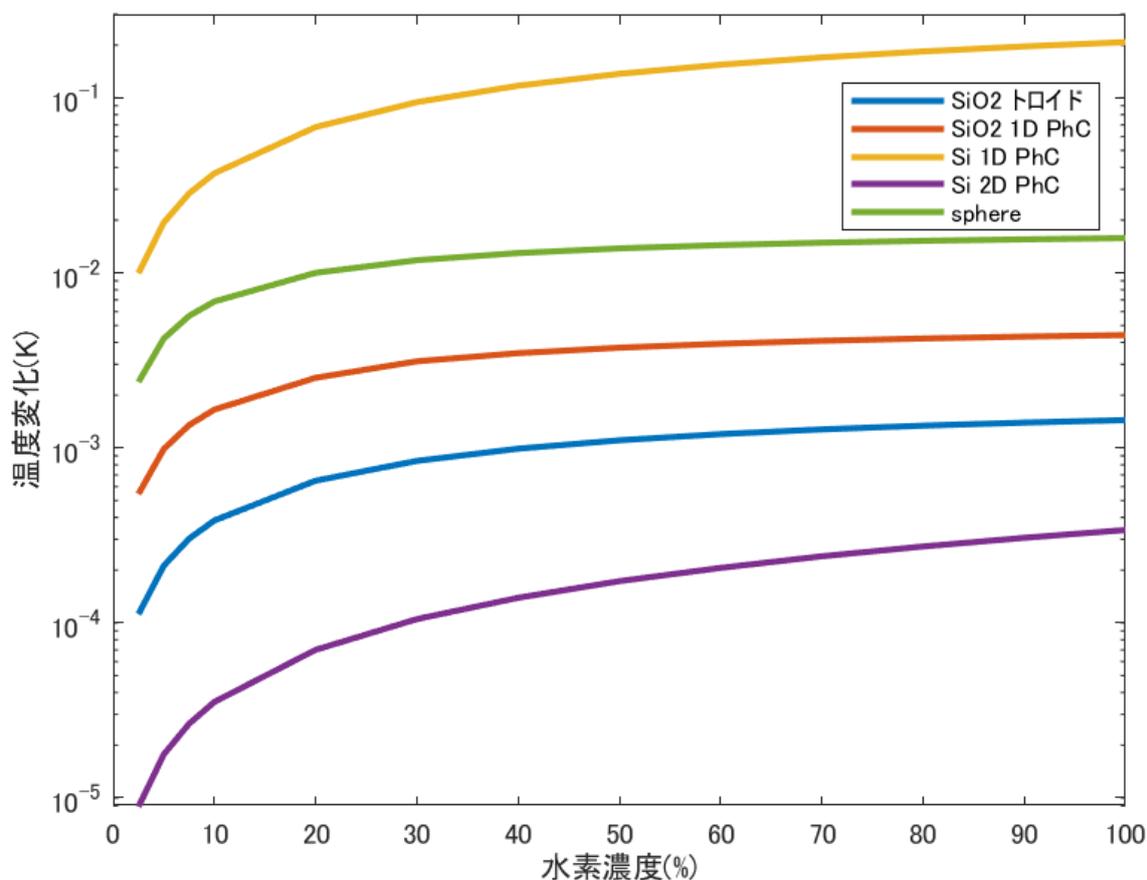


図 17. 共振器の温度変化の比較

水素濃度が上がるにつれ共振器の温度変化量が増加していることが分かる。水素は空気に比べて熱伝導率が高いため、水素濃度が上がることで共振器の熱が気体中に移り、共振器の温度が低くなっていると考えられる。

グラフより、Si1DPhC 共振器が最も変化量が多いことが分かる。これは、シリコンの二光子吸収により発熱が大きいこと、そしてQ値に対して体積がとても小さいことに起因していると考えられる。

4.3. 温度変化による波長シフト

式(16)を用いて、共振器の温度変化から波長シフトを算出した。グラフを以下に示す(図 18)。

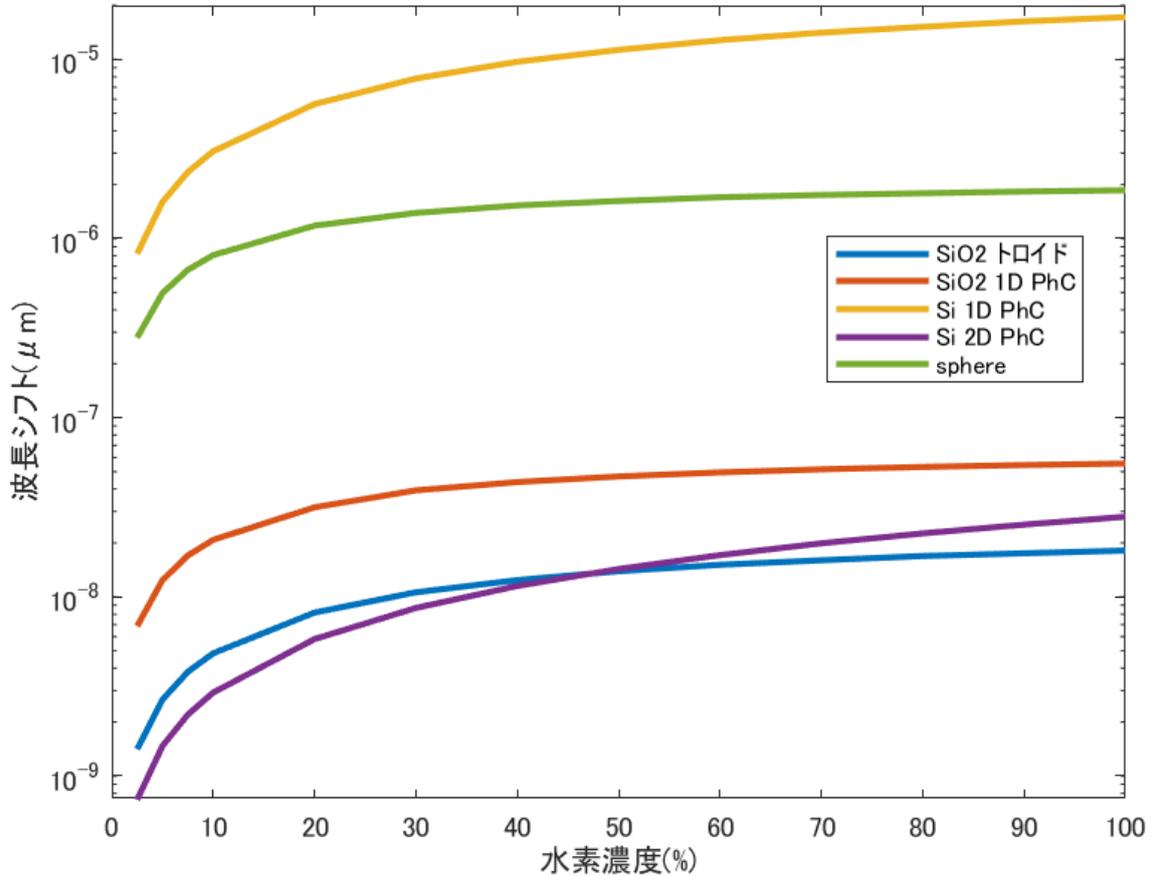


図 18. 波長シフト量の比較

グラフより、こちらも Si1DPhC 共振器が最も変化量大きいことが分かる。先ほどの結果とあまり変わらないが、シリコンの温度変化による屈折率変化が大きいため、シリカに対してシリコンのシフト量のほうが温度変化の時に比べて大きくなっている。

4.4. 共振線幅に対する波長シフト

式(17)を用いて、波長シフトを線幅によって規格化した(図 19).

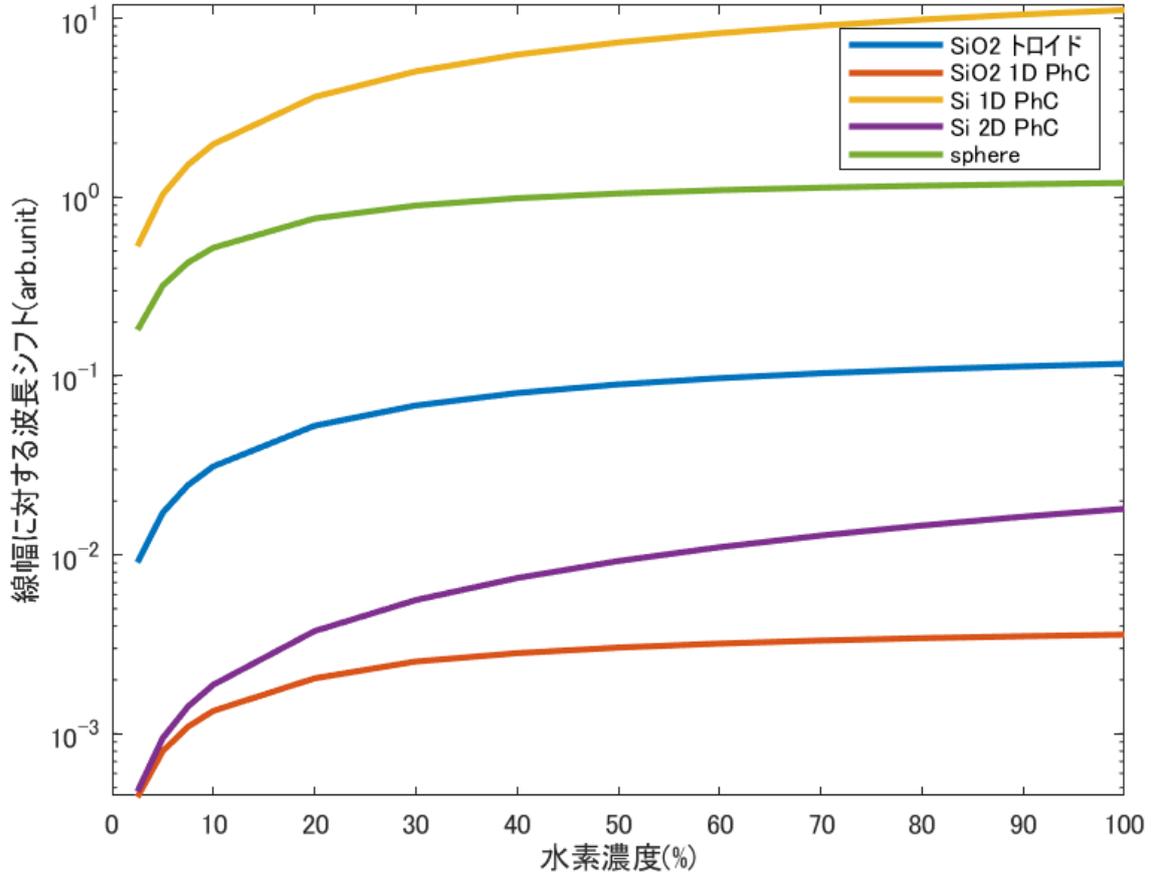


図 19. 線幅で規格化後の波長シフト

こちらも Si1DPhC 共振器が最も変化量大きいことが分かる。線幅は Q 値に反比例する為、Q 値の大きいものほど線幅に対するシフト量大きい。これによって SiO2 トロイド共振器のシフト量が大きくなっているが、単純な波長シフト量が小さいため、Si1DPhC 共振器には及んでいない。

4.5. シリコン 1DPhC 共振器のセンサー感度

4.3 の結果から、シリコン 1DPhC 共振器の感度が最も高いことが分かったため、感度を概算する。シリコン 1DPhC 共振器の水素濃度と線幅に対する共振波長シフト量のグラフを下図 20 に示す。

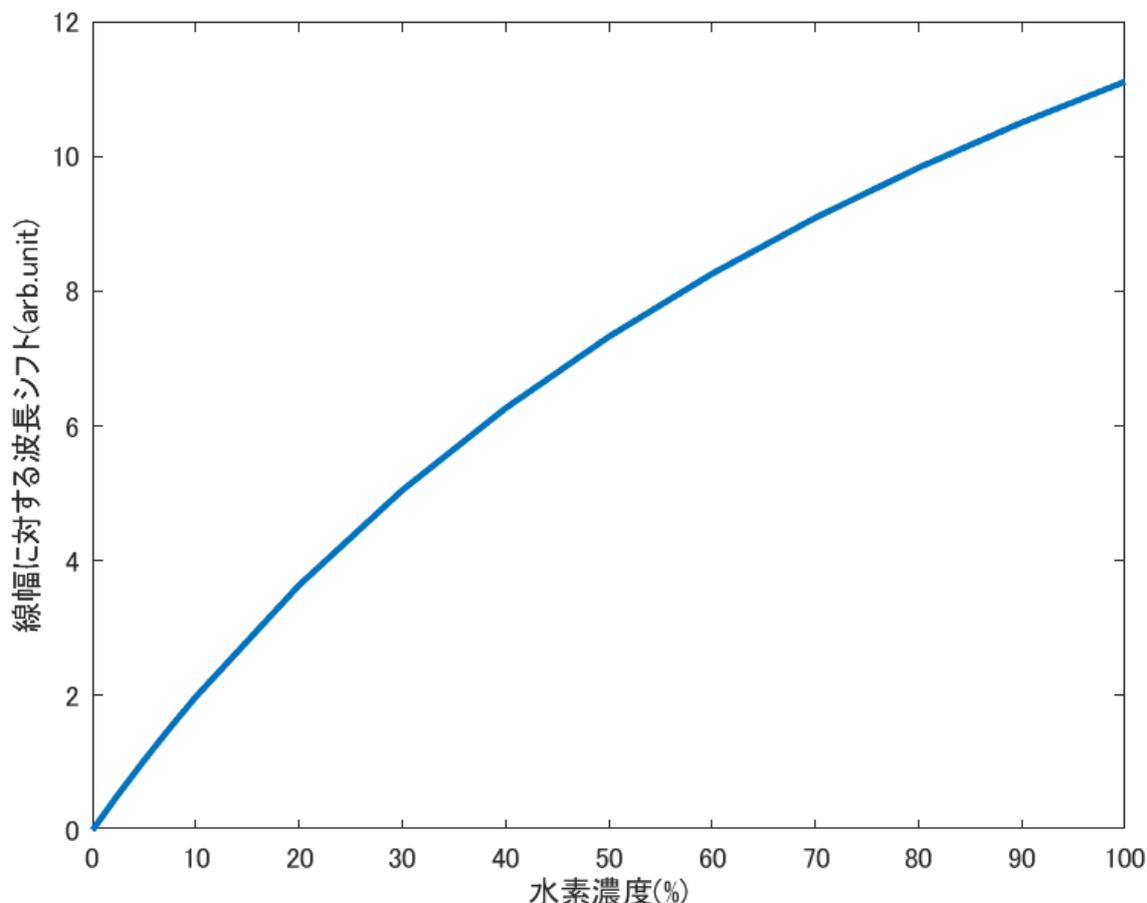


図 20. Si1DPhC 共振器の水素濃度と線幅に対する波長シフトの関係

グラフを見ると、低濃度の時が最も傾きが大きく（感度が高く）、高濃度になるにつれ傾きが小さく（感度が低く）なっていることが分かる。半値半幅（半値全幅の 1/2）の波長シフトを検出可能と仮定 [14]すると、100%付近で 8.23%の感度を示し、低濃度では 0%付近で 2.36%の感度を示す。低濃度での水素の爆発限界(空気中で 4%)を考慮すると低濃度下で使用するのは困難であると考えられる。高濃度でも一定の検出が可能であるため、水素燃料電池など水素を用いたシステムのある程度限られた範囲の水素濃度の監視や制御に使用することが考えられる。

センサー感度は共振器の Q 値や波長シフトの検出精度の向上によってよりよくなるため、光共振器制作技術が向上すれば感度がさらに上がることが考えられる。

第5部 結論

微小光共振器を用いた熱伝導率水素センサーの開発のために、シリカトロイド共振器、シリカ 1DPhC 共振器、シリコン 1DPhC 共振器、シリコン 2DPhC 共振器、ポリスチレン微小球共振器の5つのモデルの熱解析を行い、性能を比較した。

計算によって、シリコン 1DPhC 共振器が最も感度が高く、高濃度で最低 8.23%、低濃度では最高 2.36%の濃度変化を検出できることが分かった。

シリコン 1DPhC 共振器は爆発危険性が無く、酸素が無くても作動することができ、検出範囲が広いという長所を持ち、感度が最高 2.36%とあまり高くないことから、爆発濃度(~4%)での使用ではなく、水素燃料電池などの水素濃度が高い水素システム内の使用に適していると考えられる。

また、実用化に向けて、微小光共振器はその感度の高さ故様々なノイズの影響を受けやすいという課題があるが、それらを解決することができれば、小型、安価、省エネルギーな水素センサーを作ることができると考える。

引用文献

- [1] M. A. I. Simon, "Thermal and gas-sensing properties of a micromachined thermal conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications," *Sensors and Actuators A*, 2002.
- [2] S. D. H. J. S. G. Korotcenkov, "Review of electrochemical hydrogen sensors," *Chemical Reviews*, 2009.
- [3] R. J. T. H. J. K. a. R. L. G. Rempe, "Measurement of ultralow losses in an optical interferometer," *Optics Letters* 17, 363-365, 1992.
- [4] K. J. Vahala, "Optical microcavities," *Nature* 424, 839-846, 2003.
- [5] Y. T. Y. S. T. A. a. S. N. Y. Taguchi, "Statistical studies of photonic heterostructure nanocavities with an average Q factor of three million," *Optics Express* 19, 11916-11921, 2011.
- [6] S. O. a. A. A. Dehghani, "Nano-Pressure Sensor using High Quality Photonic Crystal Cavity Resonator," 8th International Symposium on Communication Systems, Networks & Digital Signal Processing (CSNDSP), Poznan, Poland, 2012, pp. 1-4, doi: 10.1109/CSNDSP.2012.6292729., 2012.
- [7] T. S. S.-H. K. T. W. S. S. H. M. K. a. A. F. T. Süner, "Photonic crystal cavity based gas sensor," *Appl. Phys. Lett.* 92, 261112, 2008.
- [8] T. J. Kippenberg, "Nonlinear Optics in Ultra-high-Q Whispering-Gallery Optical Microcavities," Phd. Thesis, 2004.
- [9] D. D. B. B. a. F. P.-E. A. Airoudj, "Design and sensing properties of an integrated optical gas sensor based on a multilayer structure," *Anal. Chem.* 80(23), 9188-9194, 2008.
- [10] W. O. a. A. B. B. Timmer, "Ammonia sensors and their applications- a review," *Sens. Actuators B Chem.* 107(2), 666-677, 2005.
- [11] A. H. T. B. G. M. I. E. S. Z. M. P. a. S. M. M. I. Syhan, "Discontinuously operated metal oxide gas sensors for flexible tag microlab applications," *IEEE Sens. J.* 8(2), 176-181, 2008.
- [12] L. B. a. J. Y. M. El-Sherif, "Fiber optic sensors for detection of toxic and biological threats,," *Sensors* 7(12), 3100-3118, 2007.
- [13] W. B. A. T. J.-M. F. a. R. B. P. Dumon, "Silicon nanophotonics," *Future Fab. International* 25, 29-36, 2008.

- [14] P. L. Z. H. a. R. B. Nebiyu A. Yebo, "An integrated optic ethanol vapor sensor based on a silicon-on-insulator microring resonator coated with a porous ZnO film," *Optics Express* Vol. 18, Issue 11, pp. 11859-11866, 2010.
- [15] W. C. G. Z. Y. L. C. L. & L. Y. Xiangyi Xu, "Wireless whispering-gallery-mode sensor for thermal sensing and aerial mapping," *Light: Science & Applications* volume 7, Article number: 62, 2018.
- [16] C. P. R. H. A. W. A. P. a. O. B. Markus Gregor, "An alignment-free fiber-coupled microsphere resonator for gas sensing applications," *Appl. Phys. Lett.* 96, 231102, 2010.
- [17] ヤリーヴ-イェー, "光エレクトロニクス 基礎編," 丸善出版株式会社, 東京都千代田区神田神保町二丁目 17 番, 2010.
- [18] Y. N. Y. M. H. K. Y. K. a. T. T. Hiroki Itobe1, "Bi-material crystalline whispering gallery mode microcavity structure for thermo-opto-mechanical stabilization," *AIP Advances* 6, 055116, 2016.
- [19] L. Y. a. K. J. V. Tal Carmon, "Dynamical thermal behavior and thermal self-stability of microcavities," *Optics Express*, 2004.
- [20] M. H. K. H. S. a. M. Q. Shijun Xiao, "Two-Photon Absorption Induced Thermal-Optic Effect," *IEEE*, 2007.
- [21] Q. Q. J. S. S.-j. S. Ning Yang, "Research on the temperature characteristics of optical fiber refractive index," *Optik*, Volume 125, Issue 19, Pages 5813-5815, ISSN 0030-4026, 2014.
- [22] 八光電機, "各種物質の性質：非金属固体の性質," 八光電機, [オンライン]. Available: <https://www.hakko.co.jp/qa/qakit/html/h01010.htm>. [アクセス日: 01 03 2021].
- [23] M. L. Gorodetsky and V. S. Ilchenko, "Optical microsphere resonators: optimal coupling to high-Q whispering-gallery modes," *J. Opt. Soc. Am. B* 16, 147-154, 1999.
- [24] L. P. M. J. Rei Kitamura, "Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet," *Appl. Opt.* 46, 8118-8133, 2007.
- [25] H. T. E. K. M. N. a. T. T. Akihiro Fushimi, "Fast calculation of the quality factor for two-dimensional photonic crystal slab nanocavities," *Optics Express* Vol. 22, Issue 19, pp. 23349-23359, 2014.
- [26] D. K. T. S. S. e. a. Armani, "Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip," *Nature* 421, 925-928, 2003.