

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 既存の分光法に関する研究	2
1.2.1 回折格子を利用した分光器	2
1.2.2 プリズムを用いた分光法	3
1.3 フォトニック結晶とその応用	4
1.3.1 フォトニック結晶	4
1.3.2 フォトニック結晶を用いた分光法	6
1.3.3 スローライト効果	8
1.3.4 フォトニック結晶の製造誤差と影響	10
1.4 本研究の概要	13
第2章 理論	14
2.1 フォトニック結晶の伝搬原理	14
2.1.1 マクスウェル方程式	15
2.1.2 フォトニックバンド構造	16
2.2 フォトンアップコンバージョン	20
第3章 実験	22
3.1 フォトニック結晶チップ	22
3.2 エアブリッジ構造	25
3.3 コーティング	25
3.3.1 溶液作製/塗布	26
3.3.2 塗布	28

第4章 結果	30
4.1 チャープ導波路による局在光	30
4.1.1 Er	30
4.1.2 IRphosphor	32
4.2 1 セクション導波路の透過率および局在光	34
4.3 検証	37
第5章 結論	43
第6章 謝辞	44

第1章 序論

1.1 はじめに

「光」を利用した技術の発展は、近年著しく今後の技術革新を支える技術として非常に注目されている。特に光学素子の分野は熱心に研究されており、中でもその小型化の需要は日に日に高まっている。今年は特に COVID-19 の影響もありオンラインで様々なことが行われるようになった。これに伴い光通信領域ではデータ量が膨大になったことで、光通信を行うデバイスに含まれている光学素子にも注目が集まっている。デバイスの小型化に合わせて、内蔵している光学素子も小型でかつ高性能なものが要求されている。今回はその中で分光器に関する研究を行った。

一般的に分光器とは入力光を波長ごとに分光し、それぞれの波長の光強度を測定する装置のことを指す。現在の一般的な分光器は分散素子とミラー、及びセンサーで構成され、入力光が分散素子によって分光され、それをミラーで集光しセンサーで検出するという手順で測定される。代表的な分散素子としては回折格子やプリズム、結晶などがある。しかし、一般的にこのような商用分光器には2つ問題が存在している。1点目はデバイスの大きさと分解能が板挟みの関係になっていることで、これはそれぞれ高分解能を行うために分散された光をそれぞれ検出する際、空間的な広がりが必要なためデバイスが大きくなってしまいう傾向があるためである。2点目は一般的に通信に用いられる近赤外線領域での検出コストが高いことであり、要因としては近赤外光を識別可能なセンサーのほとんどが高価かつ大型のものが多いことである。

これらの2つの課題を克服した分光器に必要な不可欠な素材としてフォトニック結晶がある。フォトニック結晶は屈折率の異なるマテリアルのナノ構造のことで、その周期的な構造を変化させることで光のバンドギャップを制御している。このフォトニック結晶の物性により入射光を分光させる分散素子として機能させることができる。またナノ構造であるため、微小サイズの分光器として用いることが可能である。

よって産業界のニーズに沿った小型でかつ高分解能で低コストの分光器の実現は非常に意義がある。

1.2 既存の分光法に関する研究

分光を行う際、様々な分散素子が用いられてきた。今回はその中でも非常によく用いられている空間系の2つの分光器について触れる。

1.2.1 回折格子を利用した分光器

回折格子はガラス板の表面に1 cm 当たり数百本～数千本もの割合で溝を等間隔に刻んだものである。溝表面で反射された入射光は、反射光と回折光の干渉作用により入射光を波長ごとに分けている。Fig.1.1 はブレード回折格子の断面の図である。

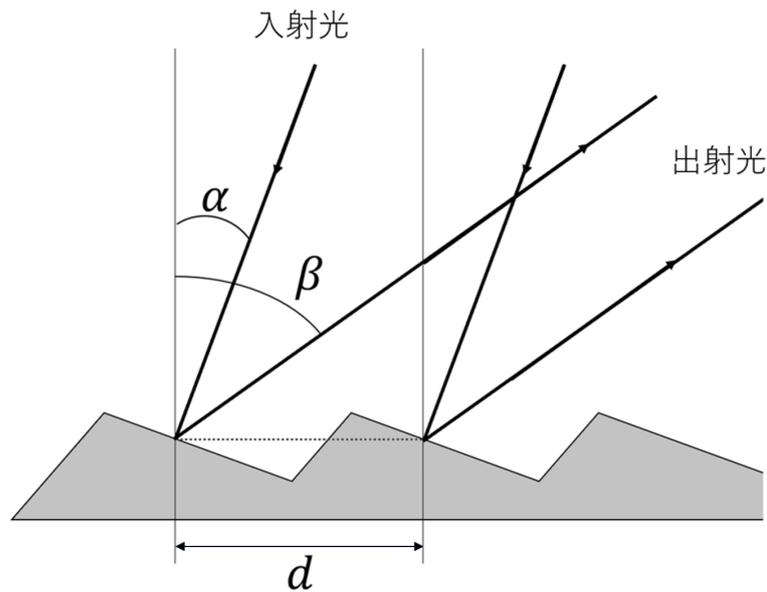


Fig. 1.1: Diffraction geometry of diffraction grating. α -angle of incident β -angle of reflect d -lattice constant

入射光が回折格子の溝に垂直である場合、隣合う溝による回折光の光路差が波長 λ の整数倍に等しいとき回折光は強め合い干渉縞ができることから Fig.1.1 を表す式は下のようになる。

$$m\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta) \quad (1.2.1)$$

このとき m は回折次数を表している。よって角度によって異なる光が回折格子から反射するため、分光法として用いられてきた。現代でも多種多様な用途に用いられている。

(1.2.1) 式のように角度が非常に重要なため、小さい誤差により結果に大きな誤差が生じる。そのため外的な振動に注意するなど慎重に扱う必要がある。

Fig.1.2 は回折格子を用いた分光器の例である。波長範囲は 340-750 nm であり、波長分解能は 14 nm である。デバイスサイズは $27.6 \times 13 \times 16.8$ mm と空間によって光が広がることで分光された光を検出器で検出しているため、小型化に不向きで高分解能と両立することが難しいという課題がある。

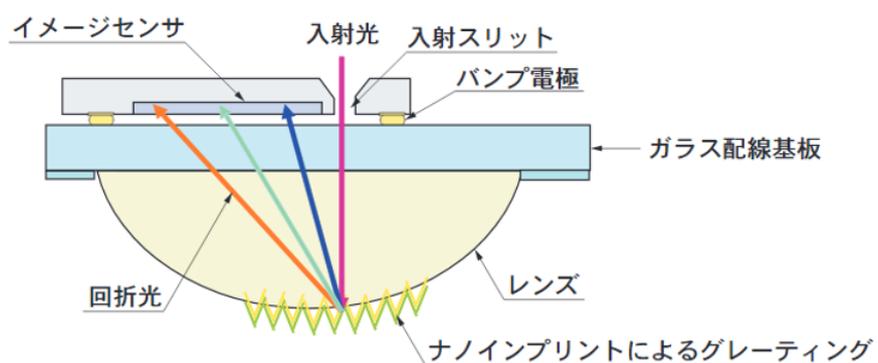


Fig. 1.2: Example of a mini-spectrometer using a diffraction grating.(From Hamamatsu Photonics, C10988MA-01 Data Sheet, Retrieved on February 3,2021)

1.2.2 プリズムを用いた分光法

分光に使用されるプリズム材料には、良好な透過率と十分な材料分散性という 2 つの特性が必要であるため [1], 光学ガラスなどの透明体がよく用いられている。可視光にはガラス、紫外線には水晶、赤外線には岩塩と様々な材料が使われており、最近では負の屈折率を持つ材料の研究も行われている [2]。一般的に三角柱状の材料が多く、光を屈曲、分散、全反射させることが可能であるため、その用途は多様である。分光器として用いる際にはプリズム内での波長によって屈折率が異なることから光路差が変化するため光の分散が起こる。

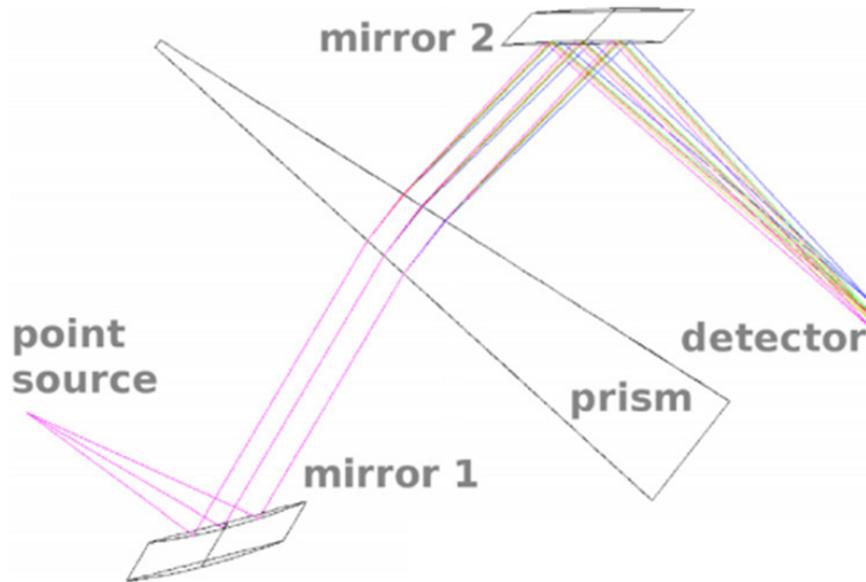


Fig. 1.3: Schematic diagram of spectroscopy by prism. The composition of the material can be determined from the emitted spectral lines. (From C. Behrens, *et al.*, "Design of a Single-Shot Prism Spectrometer in the Near- and Mid-Infrared Wavelength Range for Ultra-Short Bunch Length Diagnostics" DIPAC. (2011))

1.3 フォトニック結晶とその応用

1.3.1 フォトニック結晶

フォトニック結晶はその内部に光の波長と同程度の間隔で複数の誘電体などによって周期的な屈折率分布を設けた構造体であり、光を自由に制御可能な新しい材料として、近年目覚ましい進展を遂げている。「結晶」と命名されているが、原子が規則的に積み重なった一般的な結晶とは異なる [3]。自然界の蝶やオパールなどの宝石が見る方向によって光沢が変化し、色が異なって見える構造色は、自然界でのナノ周期的構造によるものでフォトニック結晶の光の侵入を反射させる特徴と同様である。1887年に B.Rayleigh の周期的な多層誘電体における 1次元のフォトニック・バンドギャップの発見によって基本原理が提唱され、1987年に E.Yablonovitch によって 3次元でのフルバンドギャップの概念及び実現可能性が検討されたことで注目を集め、世界各地で盛んに研究がなされるようになった [4]。Fig.1.4 のように誘電体が積まれた層の次元によって、それぞれ 1次元、2次元、3次元のフォトニック結晶に分けることができる [5]。

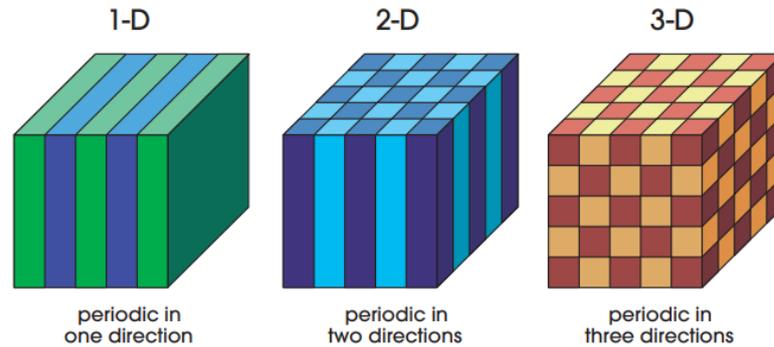


Fig. 1.4: Fig. 1. 3. Simple example of one-, two-, and three-dimensional photonic crystals. The different colors represent materials with different dielectric constants. The defining feature of a photonic crystal is the periodicity of dielectric material along one or more axes. (From JD. Joannopoulos, *et al.*, “Photonic Crystals: Molding the Flow of Light - Second Edition”, (2008))

1次元フォトニック結晶は誘電体多層膜ともよばれており、共振器 [6] や反射鏡 [7] などに応用され、層を蒸着したり、貼り合わせるなどして作ることができる。2次元及び3次元のフォトニック結晶は周期的な構造に欠陥的構造を入れることで光を局在させ導波路 [8] やファイバー [9] などに応用されている。2次元のフォトニック結晶は電子線描画にて作成されている。しかしこの方法は高精度であるが、将来的に大量生産や CMOS 素子との集積に不向きなことから既存のシリコン加工プロセスであるフォトリソグラフィでの作成も盛んに研究されており、シリコンフォトニクスとの融合が期待されている。また、3次元のフォトニック結晶は角度ごとに穴をあける方法 [10] や複数の2次元層を重ねる方法 [11]、といった作成方法があり、日々新しい作成方法に関する研究が行われている。このようにフォトニック結晶は微細加工技術の進歩とともに従来の素子とは異なる新しい光学素子が開発されている。また波長と同等のサイズという利点を生かし従来の光学素子よりもデバイスの小型化が期待されている。

フォトニック結晶の特徴の一つとしてフォトニック・バンドギャップという半導体の禁制帯と同様に光の伝搬が起きないバンドが存在する。このフォトニック・バンドギャップの影響により光が内部に閉じ込められ侵入できないといった現象を起こすことが可能である。例として2次元フォトニック結晶スラブを考える。2次元フォトニック結晶スラブは基板上に周期的な空孔と線状の構造的欠陥を導入することによって作成された導波路であり、導波路幅や空孔の直径や格子定数を変更することによりフォトニック・バンドギャップが変化するため、波長ごとの光の透過率を制御することが可能となる。Fig.1.5 はフォトニック結晶導波路の入力部にストリップ導波路を突き合わせ結合させたものである。

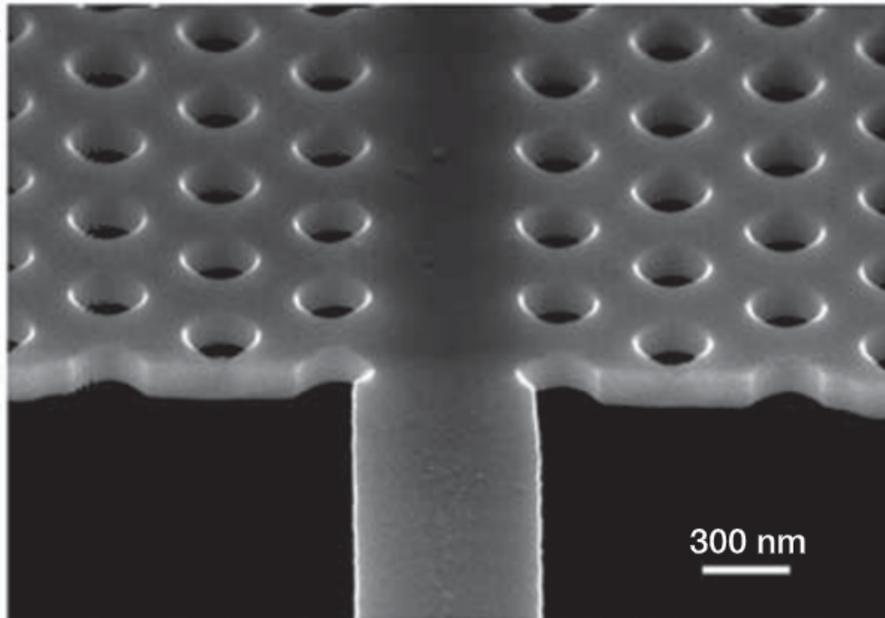


Fig.1.5: Fig.1.4. Input section of the photonic crystal waveguide showing the suspended silicon membrane etched with holes and butt-coupled to a strip waveguide. (From Y.A.Vlasov. *et al.*, "Active control of slow light on a chip with photonic crystal waveguides", *Nature* **438**, 65 - 69, (2005))

1.3.2 フォトニック結晶を用いた分光法

次にフォトニック結晶を用いた分光法について述べる。

- スーパー・プリズム

スーパー・プリズムとは、入射した光ビームが非常に大きな角度分散を持つフォトニック結晶のことである。フォトニック結晶の表面に斜めに光が入射することで、結晶中を伝搬する光の向きが光の波長や入射角に応じて極めて敏感に変化することによって分光している。この効果は従来のプリズムの効果と比べて少なくとも2桁以上強いものである [14]。サイズが数 10 μm から数 100 μm と従来のプリズムと比べ小さいという利点があるものの、入力導波路とフォトニック結晶との界面での反射による損失等さらなる改善が必要である。Fig.1.6 は入力導波路と出力導波路を持つフォトニック結晶の走査電子顕微鏡写真である。出力導波路は 60° から -60° まで 10° ずつ分割されている。Fig.1.6(b) は入力導波路とフォトニック結晶との間の入出力界面を強調した (a) の中央部の拡大図である。

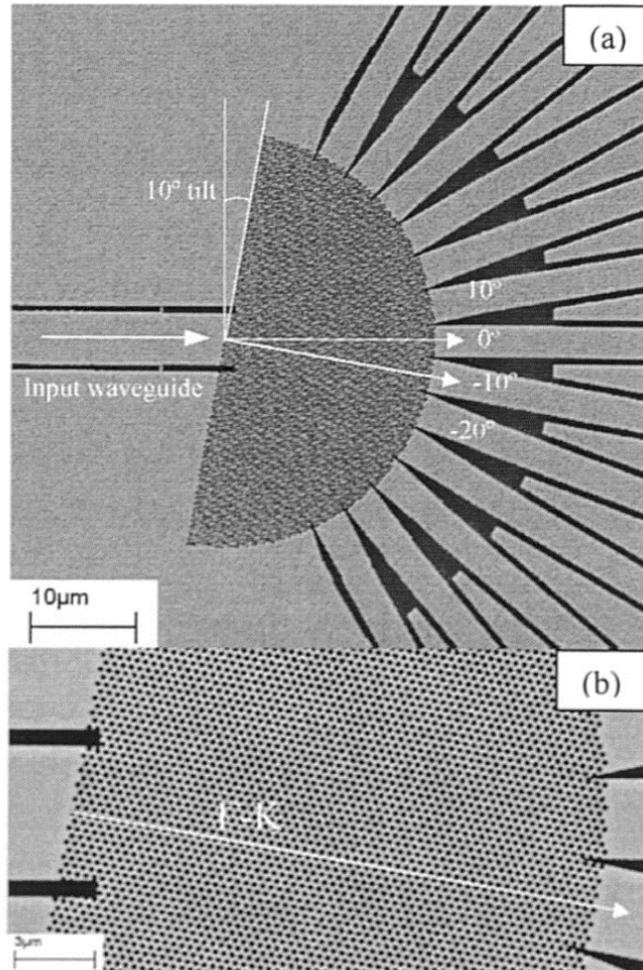


Fig. 1.6: (a) Scanning-electron micrograph (SEM) (top view) of photonic crystals with input and output waveguides. The input waveguide is tilted 10 from normal to the crystal edge (the incident edge is $-M$). The output waveguides are orientated at divisions of 10 from 60 to 60. (b) Enlarged central section of (a), highlighting the input and output interfaces between the access waveguides and photonic crystals. (From L.Wu *et al.*, "Beam Steering in Planar-Photonic Crystals: From Superprism to Supercollimator," *Journal of Lightwave Technology* **21**, 561-566, (2003))

- フォトニック結晶スラブ

フォトニック結晶スラブは別名フォトニック結晶線欠陥導波路と呼ばれており、周期的な空孔と線状の構造的欠陥を導入することで作成された導波路である。フォトニック結晶スラブの空孔の直径、それぞれの空孔の中心の距離を表す格子定数を適切な値にすることで、入射した光の透過率を制御することができる。本研究も同様にこの光の透過率を制御する方法を用いている。Fig.1.7はフォトニック結晶スラブのフィルタをCMOSセンサーに付けた小型の分光計である。Fig.1.7(a)は

36個の異なるパラメータをもつ PhC スラブのアレイによって 550~750 nm の波長範囲で約 1nm の分解能で動作する分光器の概略図である。これらのスラブは CMOS センサーアレイ上に集積される。Fig.1.7(b) は PhC スラブの光学像と赤、オレンジ、および緑でそれぞれ識別された PhC スラブの 3つの走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。Fig.1.7(c) は Fig.1.7(b) にて識別された PhC スラブの透過率を表している。

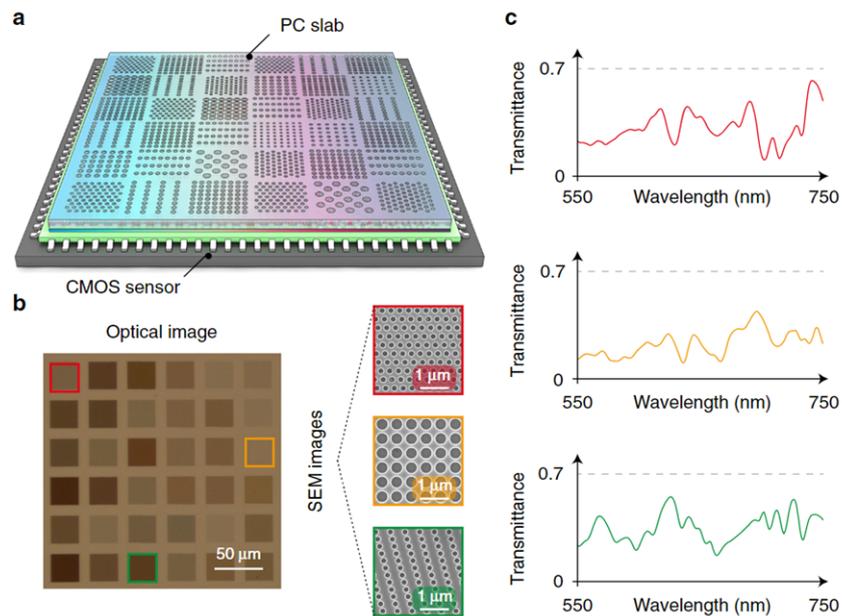


Fig. 1.7: Micro-spectrometer based on photonic-crystal (PhC) slabs. (a) Schematic of the spectrometer, which consists of an array of PC slabs with different parameters. These slabs are integrated on top of a CMOS sensor array. (b) Optical image of the fabricated 6×6 PhC structures. Three scanning electronmicroscopy (SEM) images of selected PC-slab structures marked by red, orange, and green frames, respectively, are shown on the side. (c) Measured transmission spectral $T(\lambda)$ of the three structures in (b). For each PhC slab, the corresponding $T(\lambda)$ is characterized using a monochromator (From Z.Wang, *et al.*, "Single-shot on-chip spectral sensors based on photonic crystal slabs," *Nature Communication* **10**, 1020, (2019))

1.3.3 スローライト効果

光は 3×10^8 m/s の速度をもち、1秒間に地球を 7.5 周するほど速いことは一般的に知られている。媒質中に限り、原理上光速よりも速くも遅くもなる。なぜなら媒質中の波の速度は媒質の屈折率 n に依存し、 c/n と表せる。けれども一般的な物質の屈折率は 10 未

満であり、光の位相速度は桁が変わるほど遅くなることはない。それに対して光の群速度は光パルス速度を表し分散関係によって変化するため、桁が変化するほど光が遅くなる。この媒質中の群速度の著しい低下によって起きる効果をスローライト効果といい、群速度を c/n_g と表せる。このとき n_g は群屈折率であり、次式のように与えられる。

$$n_g = c \frac{dk}{d\omega} = \frac{dn\omega}{d\omega} = n + \omega \frac{dn}{d\omega} \quad (1.3.1)$$

フォトニック結晶の優位な特徴として、従来の物質や光導波路とは異なる分散関係が挙げられる。この分散関係の結果として波長によっては群速度が非常に遅くなり、スローライトが観測される [12]。Fig.1.8(a) はフォトニック結晶導波路の走査型電子顕微鏡像である。Fig.1.8(b) フォトニック結晶の絶対周波数に対するバンド図と群屈折率であり、バンドエッジ付近にて群屈折率が非常に大きくなるのが分かる。Fig.1.8(c) はフォトニック結晶の正規化周波数に対する透過率と群屈折率と規格化された波数である。点は実験結果であり点線は効果指数近似による計算結果である。透過率が小さくなるバンドエッジ手前にてスローライト効果が発生していることが分かる。(1.3.1) 式の通り、傾きが大きくなるとスローライト効果が発生することが分かる。

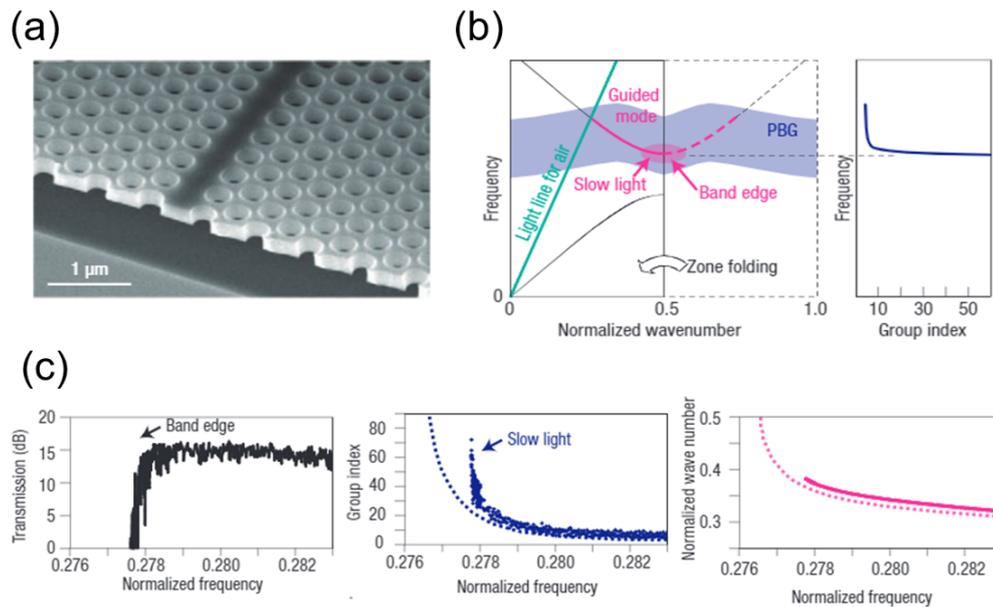


Fig. 1.8: (a) Scanning electron microscope image of a photonic crystal waveguide. (b) Band diagram and group index of the photonic crystal versus absolute frequency. (c) Transmittance, group index and normalized wavenumber of the photonic crystal for normalized frequency. The dots are the experimental results and the dotted line is the calculated result using the effect index approximation. (From T. Baba, "Slow light in photonic crystal", Nature Photonics **146**, 465-473, (2008))

スローライト効果によって光が伝搬するのに掛かる時間も長くなることから、物質との相互作用が増え非線形光学効果の劇的に向上する。スローライトの応用先としては光を著しく遅くするもしくは完全に停止させ、そのまま蓄積、保持する光メモリのみならず、光の到達時間をわずかに調整する機能を用いた応用先も多様に存在する。

スローライトは Fig.1.9 は近赤外領域のポンプ光を 2 次元シリコンフォトニック結晶導波路に入射させることで、第 3 高調波がスローライトによって増幅されたものである。目視にて可視光を確認できる。

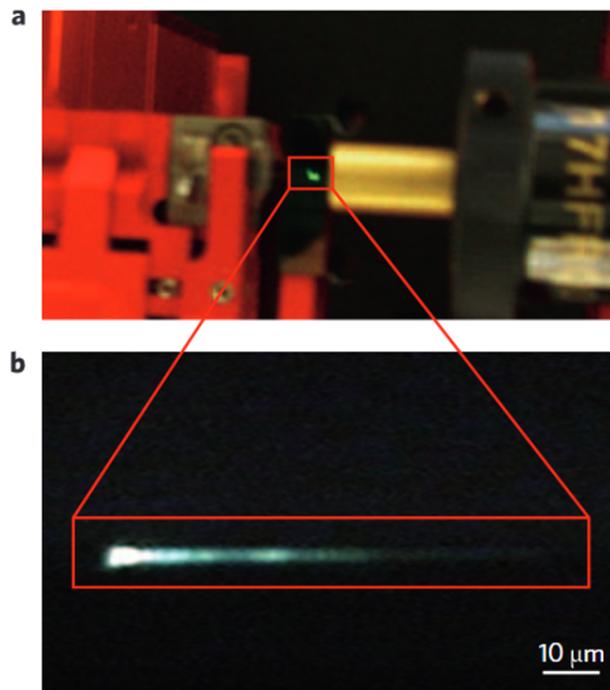


Fig. 1.9: Observation of green light. (a) Visible green emission from the surface of the chip as seen by eye. (b) Emission captured by a 0.25NA microscope objective and imaged onto the CCD camera, with the enclosed box indicating the relative position of the photonic-crystal waveguide; the pump is injected from the left-hand side. (From B. Corcoran, C. Monat, *et al.*, "Green light emission in silicon through slow-light enhanced third-harmonic generation in photonic-crystal waveguides" *Nature Photonics* **3**, 206-210, (2009))

1.3.4 フォトニック結晶の製造誤差と影響

フォトニック結晶はナノ構造体であるため、製造誤差が発生しやすくなっている。そのため実際のフォトニック結晶導波路の透過特性は設計通りのものとは異なるものとなっている。前述したようにフォトニック結晶の製造方法は、フォトリソグラフィと電子線描画

の2種類あり、電子線描画法はリソグラフィに比べて比較的正確に作成することが可能であるが、製造誤差を完璧になくすことはできていない。

3次元のフォトニック結晶導波路の製造誤差として Fig.1.10 の例が挙げられる。円孔の直径と中心の位置が変化している。フォトニック結晶導波路の場合透過特性に変化が生じると同時に、局所的な光の閉じ込め効果が起こる場合もある。この効果により導波路の上部から光が漏れ出す光局在といった現象が起きる。本研究ではこの光局在が波長ごとに異なるパターンを観測できることを用いて分光器として用いている。

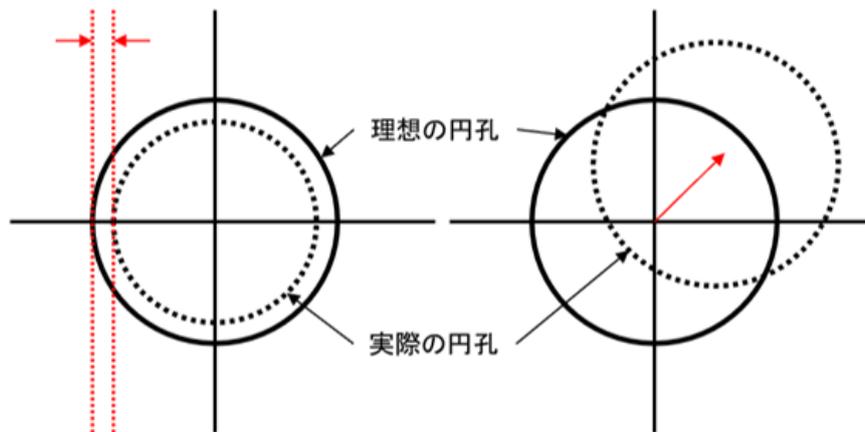


Fig. 1.10: Manufacturing errors in photonic crystals. Variation in the diameter of the hole and the position of the center.

光局在にはいくつか先行研究が存在し、Fig.1.11 はその一例である。Fig.1.11.(a) はフォトニック結晶導波路に沿って、 $\sigma = 0.03a$ のランダム性で励起・集光対物レンズを走査して得られた高出力フォトルミネッセンススペクトルである。バンドギャップ付近の波長にも関わらず、ランダムな場所に光が存在しピークとなっている。Fig.1.11.(b) $7\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m}$ の2次元フォトニック結晶と Fig.1.11.(c) 長さ $100\ \mu\text{m}$ の1次元のフォトニック結晶導波路を用いて、ランダム性を変化させた場合のスペクトルから記録した正規化された強度分布である。ランダム性がない場合はレイリー分布に基づく破線に近い強度となっているが、ランダム性がある場合異なった挙動をすることが分かる。無次元のコンダクタンス g は無秩序によって起きる導体絶縁体の相転移を記述するために用いられており、ランダムな媒体中での光伝搬の挙動を可視化するために用いられている。Fig.1.11.(d) フォトニック結晶と Fig.1.11.(e) フォトニック結晶導波路は、それぞれフォトニック結晶とフォトニック結晶導波路におけるランダム性 σ と無次元のコンダクタンス g との関係を示しており、ランダム性に対する感度が分かる。フォトニック結晶の光伝搬は、フォトニック結晶導波路に比べて乱れに対する感受性が低いことが分かる。

ランダム性が弱い場合、散乱が強くなるため無次元のコンダクタンス g は減少するが、

スローライト効果によって、乱れの効果が増強される可能性があるため、結果的に透過率が高くなることがある。それに対してランダム性が強くなるとスローライト効果が弱まり、多重散乱効果が減少するため、透過率は小さくなる。このため最適なランダム性が存在する。この最適な乱れの量は、フォトニック結晶の $\sigma \sim 0.06$ に相当し、フォトニック結晶導波路の本質的な製造上の欠陥よりも少ない。

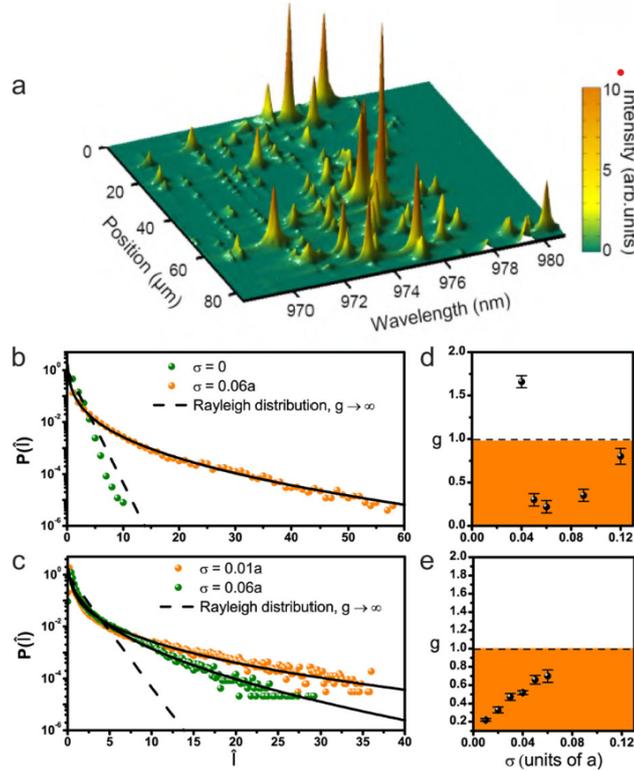


Fig. 1.11: (a) High-power photoluminescence spectra collected while scanning an excitation/collection objective along a photonic crystal waveguide with an amount of disorder of $\sigma = 0.03a$. Normalized intensity distribution recorded from the spectra for the case of a $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ 2D photonic crystal (b) and a $100 \mu\text{m}$ -long photonic crystal waveguide (c) and varying amounts of disorder. A pronounced deviation from Rayleigh statistics (dashed line) is observed for disordered samples. The solid lines represent the Rayleigh distribution. (d) and (e) show the recorded g versus amount of disorder in a photonic crystal and a photonic crystal waveguide, respectively. (From P. D. Garcia, *et al.* "Physics of Quantum Light Emitters in Disordered Photonic crystal Nanostructures", *Annalen der Physik* **529**,1600351,(2017))

1.4 本研究の概要

従来の分光器ではデバイスサイズと分解能のトレードオフの関係になっていることが問題点であった。これを解決する材料としてフォトニック結晶が用いられた。フォトニック結晶によるデバイスの小型化により、一つのチップに光集積回路として分光器を乗せることは可能となった。しかし依然として課題は残っている。それはナノフォトニクスは精密性が必要なことから、製造誤差によって起きてしまう分解能の問題である。同研究室ではこの問題をチャープ構造のフォトニック結晶導波路という単純な構造に加え、Deep learning による再構成によって製造誤差に対して強くすることで解決し、高分解能を実現した。しかし一般的に用いられている通信波長帯における光を検出する IR カメラの高コストといった問題が依然残っている。IR カメラは一つ当たり 30 万円を越える物が多く、サイズも大きいいため産業化におけるネックとなっている。この問題に対して同研究室ではフォトニック結晶を保護しているシリカクラッド層の上からアップコンバージョン素子を塗ることで、測定を行った [15]。しかしアップコンバージョンされた可視光は光量が小さいという欠点があった。そのため保護しているシリカクラッド層を剥がしてエアブリッジ構造にした後に、アップコンバージョン素子を塗るという方法で測定することで波長変換の効率をスローライト効果と局在化による光と物質の相互作用と直接塗布によって良くすることができ光量が大きくなると考えた。なお、フォトニック結晶をエアブリッジ構造にすることは同研究室の他メンバーが行った。

本論文ではフォトニック結晶導波路を用いて、アップコンバージョンという手法で通信波長帯の光を可視光に変換することで低コストな CMOS カメラでの検出を目標とした。

第2章 理論

2.1 フォトニック結晶の伝搬原理

フォトニック結晶は光の波長にあう周期構造となっているため、従来の材料の光の分散とは異なる分散関係を持つ。Fig.2.1(b) と Fig.2.1(c) は従来の材料と (a) のような 2D フォトニック結晶の光の分散関係を表している。Fig.2.1(b) は図中の赤線で描かれたライトラインと呼ばれる直線の分散関係になっている。それに対して Fig.2.1(c) のフォトニック結晶内では分散が波数や正規化周波数によって変化しており、ある波長領域の光の伝搬が禁じられるフォトニックバンドギャップが存在する。フォトニック結晶内部の光の挙動を考える際に、フォトニックバンドギャップの導出は非常に重要である。

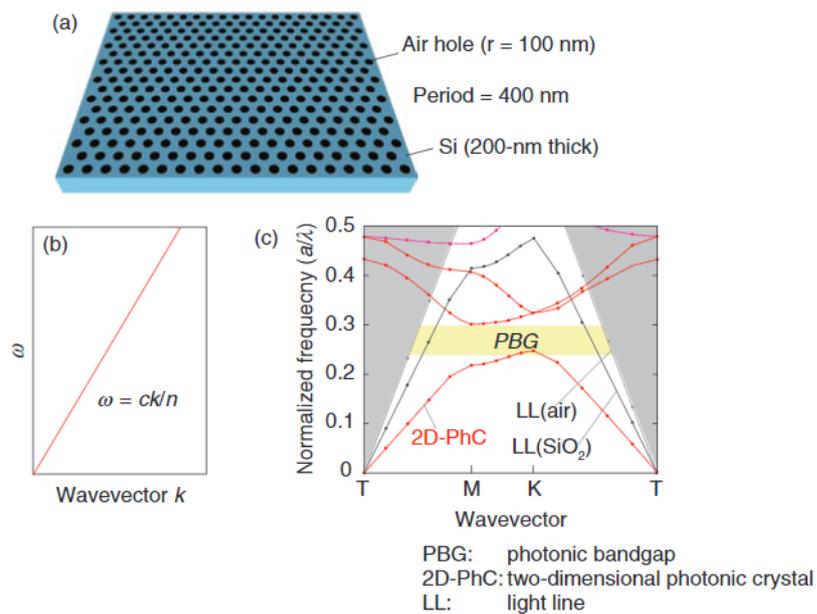


Fig. 2.1: Photonic crystal. (a) Schematic of 2D silicon hexagonal air-hole photonic crystal slab fabricated from a silicon-on-insulator wafer. (b) Dispersion of light in conventional materials. (c) Dispersion of light in the photonic crystal shown in (a). (From M. Notomi, *et al.*, "Manipulating Light by Photonic Crystals", NTT Technical Review **7**, No.9, (2008))

2.1.1 マクスウェル方程式

この節ではフォトニック結晶における光の伝搬に関する理論について説明を行う。フォトニック結晶内部の光の挙動は全て電磁波の伝搬を記述するマクスウェル方程式に従っている。微分形によるマクスウェル方程式は下の4つの方程式にて構成されており、 \mathbf{E} は電場の強度、 \mathbf{H} は磁場の強度、 \mathbf{D} は電束密度、 \mathbf{B} は磁束密度である。これら4つの式は真空中に電荷密度 ρ 、電流密度 j があるときの電磁波に対して成り立つ。

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \quad (2.1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (2.1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = j(\mathbf{r}, t) \quad (2.1.4)$$

(2.1.1) 式は磁束密度に関するガウスの法則である。磁束密度の発散もしくは湧き出しが起きる単磁極が存在しないことを表している。(2.1.2) 式はガウスの法則であり、電場は電荷がある場所では発散、消滅が発生し電荷がない場所では一定であることを意味している。(2.1.3) 式はファラデーの法則である。磁場が変化したとき起電力が生じることを示しており、ファラデーの電磁誘導の法則を式で表現している。(2.1.4) 式はマクスウェル・アンペールの法則である。電位と変位電流により磁場が発生していることを表しており、アンペールの法則に変位電流を加え拡張したものである。また真空中では電場と電束密度、及び磁場と磁束密度の間には真空の誘電率 ϵ_0 と透磁率 μ_0 をを用いた下の2式のような比例関係がある。

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (2.1.5)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \quad (2.1.6)$$

フォトニック結晶は屈折率が周期的に変化するナノ構造体である。屈折率は誘電率と透磁率を用いて、下式のように表せる。

$$n = \sqrt{\epsilon\mu} \quad (2.1.7)$$

屈折率が周期的に変化した場合、誘電率と透磁率も同様に变化する。よってフォトニック結晶中の光の電場と電束密度、磁場と磁束密度の関係は媒質の比誘電率 ε と比透磁率 μ を用いて下式のようになる。

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (2.1.8)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \mu(\mathbf{r}) \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \quad (2.1.9)$$

一般的にフォトニック結晶は異なる誘電率の誘電体で構成されており、比透磁率は1である。よって $\mu(\mathbf{r})$ は1とする。また伝搬する媒質中に電荷がないと仮定するとフォトニック結晶内部を伝搬する光を表すマクスウェル方程式は下式のように書き換えることができる。

$$\nabla \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.1.10)$$

$$\nabla \cdot \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.1.11)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (2.1.12)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) - \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{r}) \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (2.1.13)$$

2.1.2 フォトニックバンド構造

フォトニック結晶内の光の伝搬を考えるために必要なフォトニックバンド構造の導出する。内部の光を電磁場が単一の周波数成分のみの平面波と仮定すると、角周波数を ω として下式のように電場と磁場を定義できる。

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \quad (2.1.14)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \quad (2.1.15)$$

この2式をフォトニック結晶内部を伝搬する光を表すマクスウェル方程式に代入する。

$$\nabla \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.1.16)$$

$$\nabla \cdot \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.1.17)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - i\omega\mu_0\mathbf{H}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.1.18)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) + i\omega\varepsilon_0\varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.1.19)$$

(2.1.16),(2.1.17) 式は初期条件を表していることから, 電場と磁場の相互作用を示している (2.1.18),(2.1.19) 式を用いて, 固有値方程式を導出できる.

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right) + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.1.20)$$

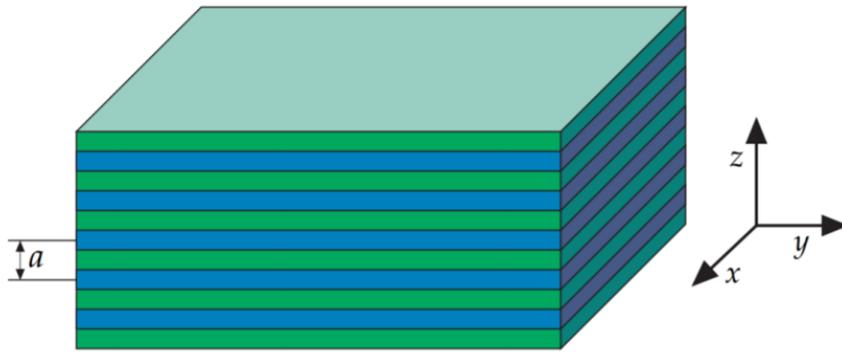


Fig. 2.2: 1D photonic crystal. Blue and green dielectrics with different relative permittivity are stacked alternately with lattice constant a . Each layer has a width $0.5a$. Light is incident from z direction. (From JD. Joannopoulos, SG. Johnson, *et al.*, "Photonic Crystals: Molding the Flow of Light," Princeton university press, (2008))

Fig.2.2 のような 1 次元フォトニック結晶を例として考える. 電場は x 成分, 磁場は y 成分のみをもち, 光は z 方向に伝搬すると仮定する. このとき (2.1.20) 式は \mathbf{H}_y を満たす固有値方程式に書き換えられる.

$$-\frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\varepsilon(z)} \frac{d\mathbf{H}_y}{dz} \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{H}_y \quad (2.1.21)$$

1 次元フォトニック結晶のような周期的になっている構造物内の電磁波の固有関数が満たす性質を表したものにブロッホの定理がある. Fig.2.2 のような 1 次元フォトニック結晶の比誘電率 $\varepsilon(z)$ はそれぞれの誘電体の厚みを足し合わせた格子定数 a を用いて下式のように表せる.

$$\varepsilon(z + a) = \varepsilon(z) \quad (2.1.22)$$

上式のような関係にある場合, 固有モードは

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \quad (2.1.23)$$

である波数 k と, k に依存する周期関数 u_{kn} を用いて

$$u_{kn}(z+a) = u_{kn}(z) \quad (2.1.24)$$

となる. よって

$$\mathbf{H}_{kn}(z) = \exp(ikz)u_{kn}(z) \quad (2.1.25)$$

と表すことができる. すなわち波数が $2\pi/a$ の整数倍離れた場合互いの固有関数は関連せず, 離散的に考えることができる. つまり周期的な変化を持つフォトニック結晶内の光の固有モードを求めるとき, (2.1.23) の範囲の波数のみを考慮すればよい. このような波数の領域を第 1 ブルリアンゾーンと呼ぶ.

(2.1.21) 式と (2.1.25) 式を計算することで, フォトニックバンドギャップの導出を行える. $G_m = m \cdot 2\pi/a$, 並びにフーリエ級数 κ_m , φ_m を用いて $1/\varepsilon(z)$ と $u_{kn}(z)$ のフーリエ級数展開を行う.

$$\frac{1}{\varepsilon(z)} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \kappa_m \exp(iG_m z) \quad (2.1.26)$$

$$u_{kn}(z) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \varphi_m \exp(iG_m z) \quad (2.1.27)$$

よって

$$H_{kn}(z) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \varphi_m \exp\{i(k + G_m)z\} \quad (2.1.28)$$

と表わせる. (2.1.26) 式と (2.1.28) 式を (2.1.29) 式に代入することで,

$$\begin{aligned} & \sum_{m''=-\infty}^{\infty} \sum_{m'=-\infty}^{\infty} \kappa_m (k + G_{m''} + G_{m'}) (k + G_{m'}) \\ & \quad \times \varphi_m \exp\{i(k + G_{m''} + G_{m'})z\} \\ & = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \sum_{m=-\infty}^{\infty} \varphi_m \exp\{i(k + G_m)z\} \end{aligned} \quad (2.1.29)$$

を得る. 左辺で $G_m = G_{m'} + G_{m''}$ とおいて m'' の和を m の和にすると,

$$\begin{aligned} & \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{m'=-\infty}^{\infty} \kappa_{m-m'} (k + G_m) (k + G_{m'}) \varphi_{m'} \exp\{i(k + G_m)z\} \\ & = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \sum_{m=-\infty}^{\infty} \varphi_m \exp\{i(k + G_m)z\} \end{aligned} \quad (2.1.30)$$

これがすべての z について成り立つため、 m の和が各項で等しくなる必要がある。よって

$$\sum_{m'=-\infty}^{\infty} \kappa_{m-m'}(k+G_m)(k+G_{m'})\varphi_{m'} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varphi_m \quad (2.1.31)$$

ここで

$$f_{mm'} = \kappa_{m-m'}(k+G_m)(k+G_{m'}) \quad (2.1.32)$$

とする。無限個の成分をもつベクトル φ と正方行列 M を下式のように定義する。

$$\varphi = \begin{pmatrix} \vdots \\ \varphi_{-1} \\ \varphi_0 \\ \varphi_1 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.1.33)$$

$$M = \begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \dots & f_{-1,-1} & f_{-1,0} & f_{-1,1} & \dots \\ \dots & f_{0,-1} & f_{0,0} & f_{0,1} & \dots \\ \dots & f_{1,-1} & f_{1,0} & f_{1,1} & \dots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.1.34)$$

(2.1.32),(2.1.33),(2.1.34) 式を用いて、固有方程式 (2.1.32) は

$$M\varphi = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varphi \quad (2.1.35)$$

と表すことができる。一般的に N 行 N 列行列は N 個の固有値 M と固有ベクトル φ を持つ。つまり一つの k に対して解が無限に存在するが、実際の計算では 50 程度の十分大きな m' にて打ち切り、固有値と固有ベクトルを求めている。固有ベクトル φ が分かれば、(2.1.28) 式より磁場 $H_{kn}(x)$ が定まるため、マクスウェル方程式を用いて電場が求まる。このようにして Fig.2.3 のようなフォトニックバンドギャップを含めた分散関係が分かる。

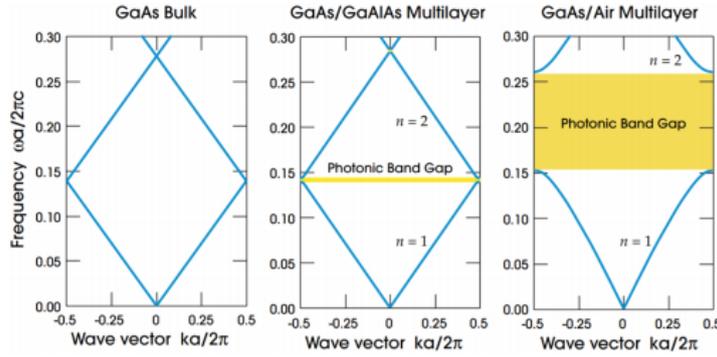


Fig. 2.3: The photonic band structure for on-axis propagation. GaAs Bulk: Every layer has same dielectric constant $\epsilon = 13$. GaAs/GaAlAs Multilayer: Layers alternate between ϵ of 13 and 12. GaAs/Air Multilayer: Layers alternate between ϵ of 13 and 1. (From Joannopoulos, *et al.*, "Photonic Crystals: Molding the Flow of Light" Princeton university press, (2008))

2.2 フォトンアップコンバージョン

フォトンアップコンバージョンはエネルギー準位の低い長波長の光を用いて多光子・多段階で励起することで、エネルギー準位の高い短波長の光に変換する技術であり、太陽光発電の効率化や生体イメージングの分野で利用されている。高調波発生もフォトンアップコンバージョンと似たような結果をもたらすが、メカニズムは異なるため分けて考える必要がある。母体となるものに対して、エネルギーを効率よく吸収する光増感剤とエネルギーを受け取り発光する発光体の2つを添加することで効率よいアップコンバージョンが起きる。光増感剤と発光体はエネルギーを渡し受け取ることからドナーとアクセプターと呼ぶこともある。光増感剤の例としてはYbが挙げられる。Yb³⁺は4f軌道でのエネルギー準位が2つしかなく、980nm付近の光のみを吸収するためである[16]。発光体の例としては本研究にて用いられ緑と赤に発光するErや近赤外光、青、赤に光るTmなどもある。Fig.2.4はYb-Erによる近赤外光が励起され可視光に変換されるプロセスを示している。

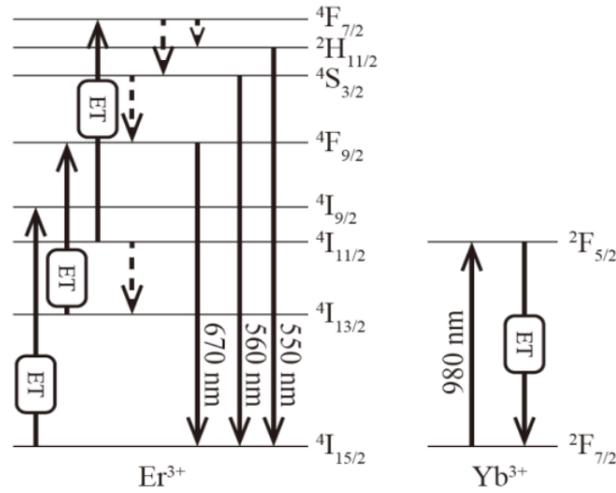


Fig. 2.4: Energy diagram of Er and Yb co-doping in double perovskite oxides. After excitation at a photon energy of 1.26 eV ($\lambda=980\text{nm}$), up-conversion emission occurs at photon energies of 1.85 eV ($\lambda=670\text{nm}$), 2.21 eV ($\lambda=560\text{nm}$), and 2.25 eV ($\lambda=550\text{nm}$). ET and dashed arrows correspond to energy transfer and non-radiative transitions, respectively. (From M. ISHI, *et al.*, "Synthesis and up-conversion emission properties of Er-Yb co-doped double perovskite oxides," *Journal of Advanced Science* **31**, (2019))

第3章 実験

3.1 フォトニック結晶チップ

フォトニック結晶導波路を用いて分光を行うため、チップの仕様及びチップ上の導波路構造に触れておく。

一般的にフォトニック結晶作製手法として、電子線描画 (EB リソグラフィ) とフォトリソグラフィが挙げられる。それぞれ一長一短であり、電子線描画は非常に微細な加工が可能であることがメリットとして挙げられ、反対に高価で時間がかかることがデメリットである。フォトリソグラフィは電子線描画よりは正確性は秀でてはいない。しかし CMOS と互換性があるため、安価で大量生産が可能である。本研究で用いたフォトニック結晶は産業技術総合研究所 (AIST) で作製されたチップである。

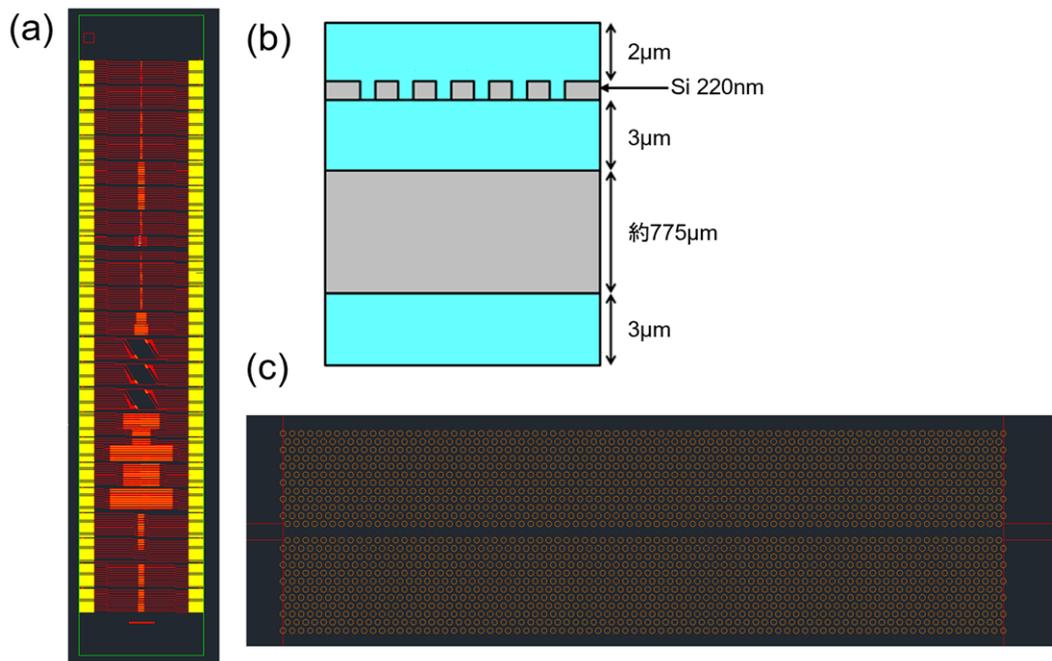


Fig. 3.1: CAD data of the photonic crystal chips used in this study. (a) Overview of the chip (b) Cross-sectional view. (c) Photonic crystal waveguide consisting of one section.

Fig. 3.1(a) は本研究で使用したフォトニック結晶チップの全体図である。縦 2.5 mm 横 14 mm の大きさに作られている。黄色の部分にはスポットサイズコンバータとなっており、チップ端面から入射してくる光を導波路に集光することで測定しやすくしている。

Fig.3.1(b) は (a) のチップの断面図である。灰色がシリコン、水色がシリカである。フォトニック結晶はシリコンで作られており、厚さは 220 nm となっている。上からシリカクラッド層 2 μm によって保護している。Fig.3.1(c) は (a) 上にある 1 セクションのフォトニック結晶導波路の一例である。格子定数 a を 420 nm とした三角格子状に円孔が配置されており、周期構造が 80 回続いている。そのため導波路の全長は 33.6 μm である。導波路は 1 列円孔を横方向に空けないよう製作しているため、導波路幅 W は円孔の中心の縦方向距離 727 nm を 1.00 とし基準にしている。

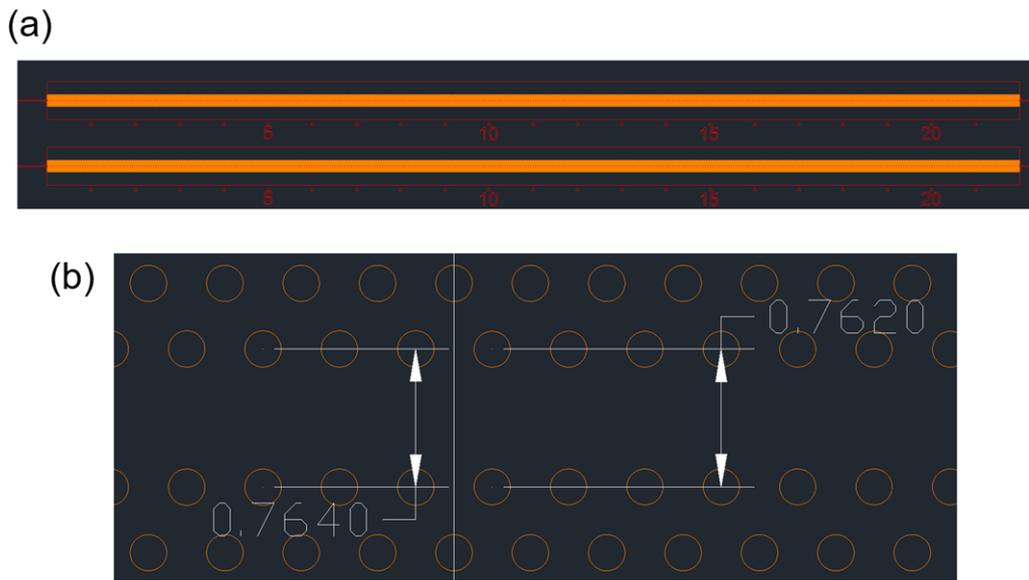


Fig. 3.2: (a) Overview of chirped waveguides. It is divided into 22 sections. (b) Boundaries of the sections.

チャープ導波路はセクションごとに導波路幅が徐々に小さくなる導波路である。導波路幅を小さくなっていくことにより、フォトニックバンドギャップが短波長側にシフトする。これによりセクションごとに光が透過できなくなるため、局在した光が上部から漏れ出てくる。この漏れ出た光を上から撮影することで分光を可能にしている。Fig.3.2(a) は今回測定したチャープ導波路の CAD データである。22 のセクションで構成されており、1 セクションは 80 周期である。導波路幅は 764 nm から 722 nm まで、セクションの境界にて上下から 1 nm、つまり全体として 2 nm ずつ小さくなる。Fig.3.2(b) はセクションの境界の一例である。764 nm から 762 nm に導波路幅が小さくなっていることが分かる。

Fig.3.3 は今回用いた実験装置である。台の上にチップを置き測定を行う。左側から集

光モジュールを通して、1500-1630 nm の波長可変レーザーを台上のチップの側面に入射させ、右側のモジュールをパワーメータに繋げることで導波路から出射した光の透過率を測定できる。レーザーの出力を C バンドアンプや L バンドアンプで増幅させた際には、パワーメーターにて値が飽和するのを防ぐためアッテネーターを接続して減衰させ測定した。他にも上から IR カメラ及び CMOS カメラを用いて局在光を観測することが可能である。本研究ではアップコンバージョンを塗った後のチャープ導波路から漏れ出した局在光を IR カメラ及び CMOS カメラを用いて観察を行った。また、フォトニック結晶を保護しているシリカクラッド層を剥き、上からアップコンバージョン素子をコーティングする関係上、チップが傷つきやすくフォトニック結晶導波路がきちんと動作しているか調べる必要がある、そのためシリカクラッド層を剥く前と後、及びアップコンバージョン素子をコーティング後の 3 つの状態のチャープしていないフォトニック結晶導波路の透過率も測定した。

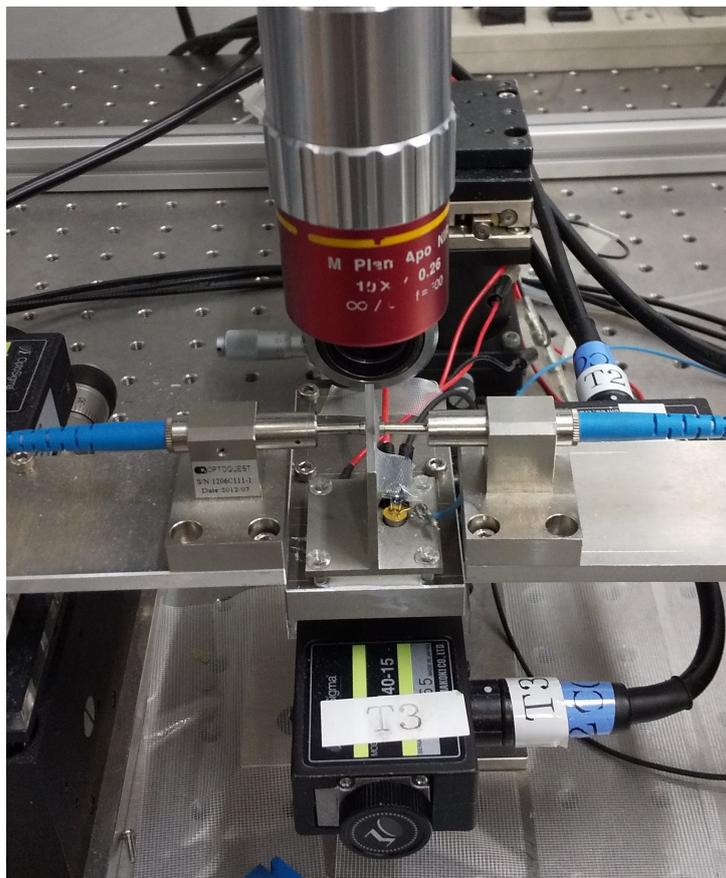


Fig. 3.3: Measuring device. The chip is placed on the table and measured from above with an IR camera and a CMOS camera.

3.2 エアブリッジ構造

フォトニック結晶を保護しているシリカクラッド層を剥がし、エアブリッジ構造にした後アップコンバージョンを直接塗ることで、スローライト効果と局在化による光と物質の相互作用によってアップコンバージョンの効率を上げる。エアブリッジ構造にする際、BHF 溶液にチップ全体を浸すと、チップの側面に存在するスポットサイズコンバータやフォトニック結晶自体、導波路部分が溶けてしまいエッチングする必要のない部分も溶けてしまい測定することができなくなる。そのためチップ上部及び側面部にフォトレジストをコーティングしフォトニック結晶構造の形状に合わせたマスクを被せて露光することで必要な部分をレジストで保護する。その後 BHF 溶液を用いてエッチングすることでエアブリッジ構造を制作し、アセトンによる超音波洗浄を行った。

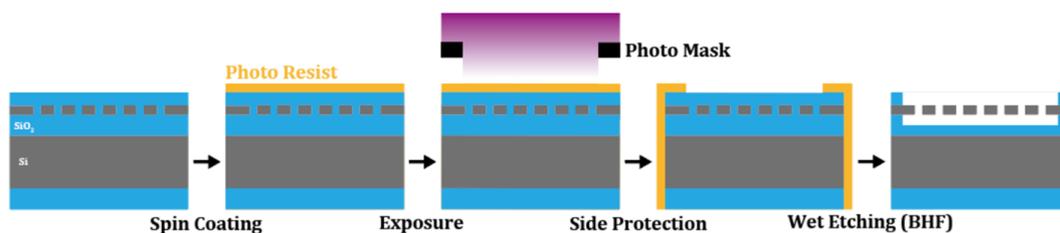


Fig. 3.4: Fabrication Process of Photonic Crystal Waveguide with Air-Bridge Structure.

3.3 コーティング

フォトニック結晶分光器にて、散乱した通信波長帯の光を可視光に変換する方法として、第2章で触れたアップコンバージョンを用いる。その際先行研究ではフォトニック結晶のシリカクラッド層の上からディップコーティングを行っていた。この手法では漏れ出した通信波長帯の光が可視光にほとんど変換されず、光量として不十分と考えられる。そのため本研究では、フォトニック結晶導波路から漏れ出した散乱光との反応しやすくするために、エアブリッジ構造にアップコンバージョン素子をコーティングした。

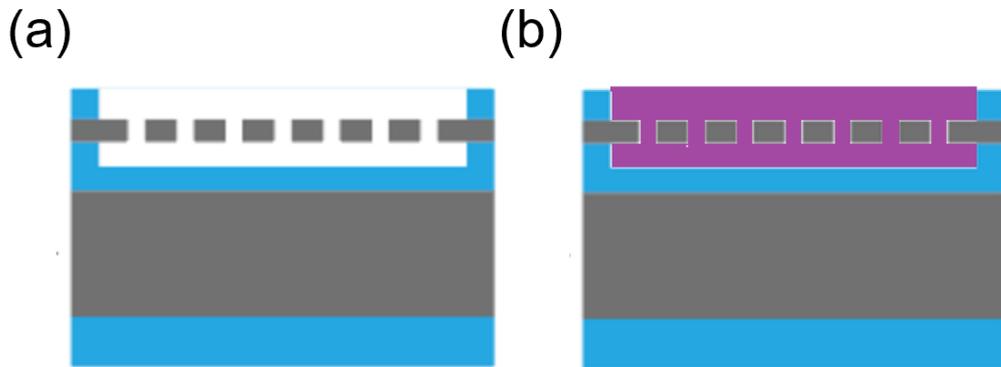


Fig. 3.5: (a)Cross-sectional view of the air bridge structure.(b)Cross-sectional view after applying the up-conversion element.

3.3.1 溶液作製/塗布

波長変換を行うアップコンバージョン素子は、ZnS 材料を用いたフォスファーや Er や Tm を用いたランタノイド、量子ドット、レーザー色素など複数候補がある。それぞれエネルギー準位を上げる方法も複数存在し、多段階励起や多光子吸収などがある。多光子吸収は多段階励起に比べて、同時に光子を吸収するため確率が小さく効率が悪い。

そのため、本研究ではアップコンバージョン素子は多段階励起でアップコンバージョンを行う Er とフォスファーとした。フォスファーは、LDP-LLC 社のアップコンバージョンフォスファー (IRSPG-5G) を用いた。励起波長吸収感度は 700-1500 nm であり、励起光は 490 nm の緑色である。Fig.3.6 は 1550 nm の波長光をフォスファーに当てた図である。励起吸収感度からはずれているが、しっかりとした緑色の可視光が確認できる。



Fig. 3.6: The image of a phosphor illuminated with light of a communication wavelength.

アップコンバージョン素子をいれた膜を作るにあたり、ゾルゲル法と PDMS を用いる方法の 2 通りで行った。

- ゾルゲル法 (Er)

ゾルゲル法について簡単に説明する。出発原料に溶媒と水を入れることで加水分解反応させ、重縮合反応した結果として、ゾルが出来あがる。その後一定時間放置することで反応を進ませ、ゲルを作り溶媒を乾燥させ取り除くというプロセスでコーティングを行う手法である。今回はアップコンバージョン素子として Er を用いた。Table.3.1 は作成したゾルゲル溶液の分量である。

Table. 3.1: Amount of sol-gel solution prepared

物質	分量
エタノール	5.006g
オルトケイ酸テトラメチル	2.505g
MTES	2.507g
塩酸 + 水	2.004g
Er	0.050g

Er の場合一般的にトロイド共振器では 0.2% ほどでアップコンバージョンが発生

する。本研究では漏れ出た光でアップコンバージョンを行うため、トロイド共振器ほどの光が出るとは考えにくい。また、ランタノイドを用いたアップコンバージョンの短所として濃度を濃くしすぎた場合発光効率が減少する濃度消光が発生する。そのためオルトケイ酸テトラメチル以外は溶媒もしくは触媒であることから、Erの比率が最終的に1%となるように溶液を作成した。その後ホットプレートにて、70℃で15分程攪拌しながら温めた。

- PDMS(フォスファー)

PDMSはポリジメチルシロキサンであり、透明でかつ毒性がないため、多くの用途に用いられている。硬化剤sylgard184を入れることで、ゴム弾性体となる。フォスファーはミクロンサイズと導波路に比べて大きいいため、ゾルゲル法を用いた場合表面が割れてしまった。そのためアップコンバージョン素子にはフォスファーを用いた。PDMSに対してフォスファーが3%となるように溶液を作り、ホットプレートを用いて90℃で20時間攪拌した。Fig.3.7は20時間攪拌前のPDMS溶液中であった。解けずにフォスファー粒子として残っている。攪拌後も同様の状態であった。スピコートを行う直前に硬化剤を溶液と10:1の比率になるように入れた。



Fig. 3.7: PDMS solution: The phosphor remains in the solution.

3.3.2 塗布

- 基板洗浄

エアブリッジ構造になっている結果、フォトニック結晶が外界と接している。塵や埃が直接付着してしているため丹念に除去する必要がある。まずアセトン垂らした後、N₂グローブガンを用いて除去した。この工程をエタノールでも同様に行うことで、目に見える大きさのごみを除去した。その後有機物を取り除くためプラズマアッシングを2分間実行した。これら3つのアッシングをチップ毎に行った。

- スピンコート

チップ上に薄膜を形成するため、スピンコートを行った。スピンコートは回転させるものを固定した後、高速回転させることにより遠心力で薄膜を形成する技術である。回転速度が速いほど、形成される薄膜は薄くなる。遅くした場合、チップの側面に溶液が垂れてしまうため、チップ側面にあるスポットサイズコンバータに付着し、導波路に光が入らなくなるといった問題が起きる。

今回は上から漏れ出た光を観測する都合上、膜厚はあまり関係がない。よって Er 用のコーティング溶液をエタノール雰囲気下で 6000 rpm で 60 秒間回転させた。エタノールを雰囲気下でスピンコートすることにより膜厚を均等にすることができる [16]。それに対して PDMS はフッ素が光るため、速く回転させた場合 Fig.3.8 のように粒子がチップ中心部の測定したい導波路から離れてしまい、アップコンバージョンが見られないことが予想できた。従って 1500 rpm で 50 秒間回転させた。

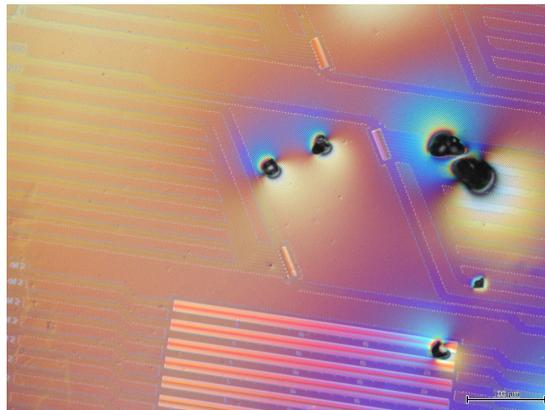


Fig. 3.8: Spin-coated at 4000 rpm.

- 乾燥

ゾルゲル溶液は溶媒を除去する必要があるため、拡散炉に 500 °C で 30 分間乾燥させた。また、PDMS は反応を促進させるために定温乾燥機に 125 °C で 20 分間乾燥させた。

第4章 結果

4.1 チャープ導波路による局在光

4.1.1 E_r

本研究はエアブリッジ構造になったフォトニック結晶導波路にゾルゲル法にて E_r を含んだ薄膜を作成し、チップ上のチャープフォトニック結晶導波路からの局在光をアップコンバージョンにて近赤外光から可視光に変換して分光を行うものである。

Fig.4.1 よりゾルゲル法にて作成した薄膜はひび割れなく形成されていることが分かる。導波路構造の左右にある段差はエアブリッジ構造を作成する際にスポットサイズコンバータを保護するために使用したフォトレジストがうまく洗浄できなかったため残ってしまった痕である。しかし、いくつかのチャープ導波路は Fig.4.2 のように一番導波路幅が小さい22 セクション目にて導波路構造が壊れている。

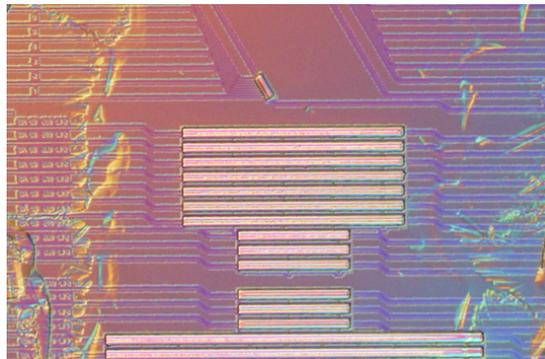


Fig. 4.1: Photonic crystal waveguide after coating by sol-gel method. There are no cracks on the surface.

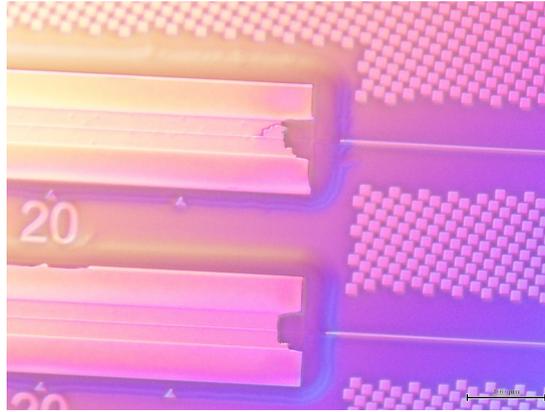


Fig. 4.2: Defects in photonic crystal waveguides.

ひび割れない薄膜ができたため、壊れていないチャープ導波路に通信波長 1500-1630 nm の光を入射させ局在光を観測した. Fig.4.3(a) は波長 1591.1 nm の光をパワー 0 dBm でチャープ導波路に入れた際の局在光を IR カメラにて撮影したものである. 導波路から局在光が漏れ出ていることが見て取れる. 局在光の光量が小さいため, L バンドアンプを用いて増幅したものが Fig.4.3(b) である. 同様に IR カメラを用いて撮影した. L バンドアンプは 15 dBm と 10 dBm の 2 段階に分けて増幅を行っている. (b) の L バンドアンプで増幅した状態を保ちつつ同じ構図を CMOS カメラにて撮影した写真が Fig.4.4 である. アップコンバージョンが起きた場合に観察できる緑色光は見られなかった. 暗室にしてカメラの露光時間とゲインを変更し, 測定を行ったが可視光は観測できなかった.

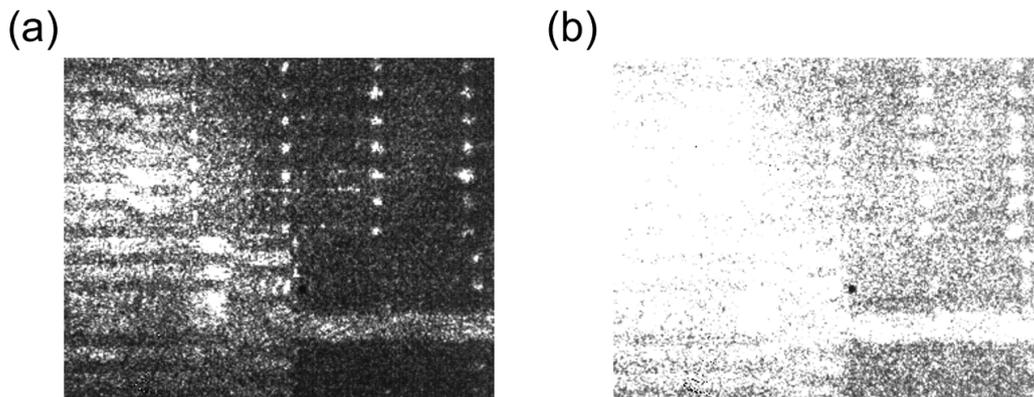


Fig. 4.3: Waveguide using sol-gel method taken by IR camera.(a) Localized light when light of 0 dBm is input.(b) Localized light after amplification by L-amplifier

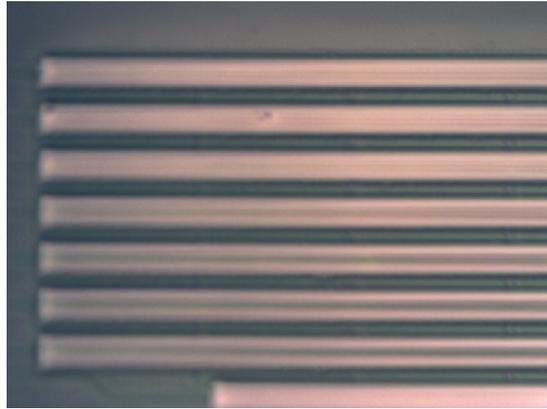


Fig. 4.4: Waveguide using sol-gel method taken by CMOS camera.

4.1.2 IRphosphor

PDMS に赤外光を可視光に変換するフォスファーを入れる手法で観測を試みた。コーティングしたチップは側面に PDMS が垂れて固まっていた。PDMS は粘度が高いため、スピンコートを行う際の速度が遅かったことが要因だと推測できる。

フォスファー粒子の場合、ゾルゲル溶液の E_r と異なり溶液に溶けずフォスファー粒子が光るため、薄膜のひび割れだけでなく導波路上にあるフォスファー粒子の量も可視光の観測には重要である。Fig.4.5 は PDMS を用いてコーティング後のフォトニック結晶導波路である。図中の黒い物体がフォスファー粒子であり、表面にひび割れはない。PDMS は固まることでゴム弾性体になるためだと考えられる。



Fig. 4.5: This is a photonic crystal waveguide after coating using PDMS. There are no cracks on the surface. The black objects are phosphor particles.

Fig.4.6 は PDMS を用いて固めたフォトニック結晶導波路に波長 1550 nm の光をパワー 0 dBm を入射させた図である。かすかに局在光が漏れ出している。またフォスファー粒子に近赤外光が入射することで散乱している。C バンドアンプで 30 dBm 増幅し同様の構図で CMOS カメラを用いて撮影した写真が Fig.4.6 である。フォスファーの

アップコンバージョンによって励起される緑色光は見られなかった。ゾルゲル法の際と同様に、暗室にしてカメラの露光時間とゲインを変更し、測定を行ったが可視光は観測できなかった。

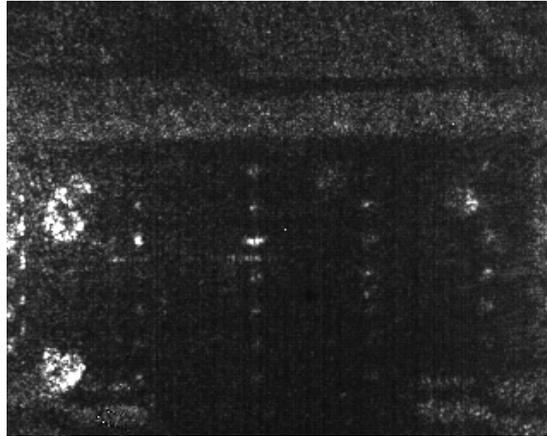


Fig. 4.6: Localized light leaking from a photonic crystal waveguide structure using PDMS captured by an IR camera.

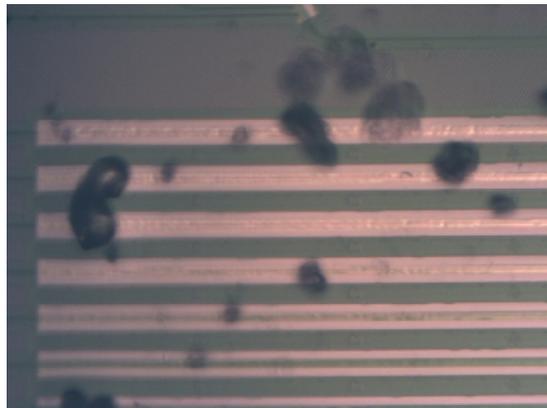


Fig. 4.7: Waveguide using PDMS taken by CMOS camera.

PDMS を側面に垂らさないためスピンコート回転数は増やすことが理想である。しかしフォスファー粒子が PDMS に溶けない状態で集めなければアップコンバージョンを観測できないことから、スピンコートする際は回転数を減らしチップ中央の導波路部分の上部に集める必要がある。このためスピンコート回転数には非常に注意する必要がある。

4.2 1 セクション導波路の透過率および局在光

フォトニック結晶導波路を保護しているシリカクラッド層を抜く前，シリカクラッド層を抜いた後，Er を入れたゾルゲル溶液のコーティング後の際の 1 セクション導波路の透過率を測定した．今回測定した導波路のパワメータは 1 セクション 80 周期，導波路幅 $W=1.00$ の長さ 727 nm，円孔の直径 d が 240 nm の導波路を用いた．膜の処理ごとに異なるチップにて測定を行った．

Fig.4.8 は導波路に波長可変レーザーを用いて 1500-1630 nm の波長の光を出力-20 dBm にて入射させたときの透過率である．青色はシリカクラッド層を抜く前のチップで測定したものであり，バンドギャップは 1610 nm 付近となっている．緑色はシリカクラッド層を抜いた後のエアブリッジ構造の透過率であり，シリカクラッド層を抜く前と比べてバンドギャップが 40 nm ほど短波長側にシフトしている．これはシリカクラッド層が抜かれたことによってコアとクラッドの屈折率の差が大きくなり，光がより閉じ込められるようになったことに起因している．赤色はゾルゲル法を用いて作製したコーティングを行った後の導波路の透過率である．バンドギャップの位置が剥がす前と剥がした後の中間の位置になっていることから，Er コーティング膜が形成出来ているといえる．

コーティングの結果として，結合効率の低下とバンドギャップの透過率の下がり幅が小さくなっている．これはコーティングによってスポットサイズコンバータに溶液が垂れることで，光がきちんと変換されなかったことや，本来の設計値と異なるパラメータのクラッドとなっていることで起きた損失だと推察できる．また出力のパワーが導波モードの際上下に振れている．導波路内に光が入っていない場合導波モードの際にパワーが振れないことから，光がきちんと導波路内を導波していることが推察できる．

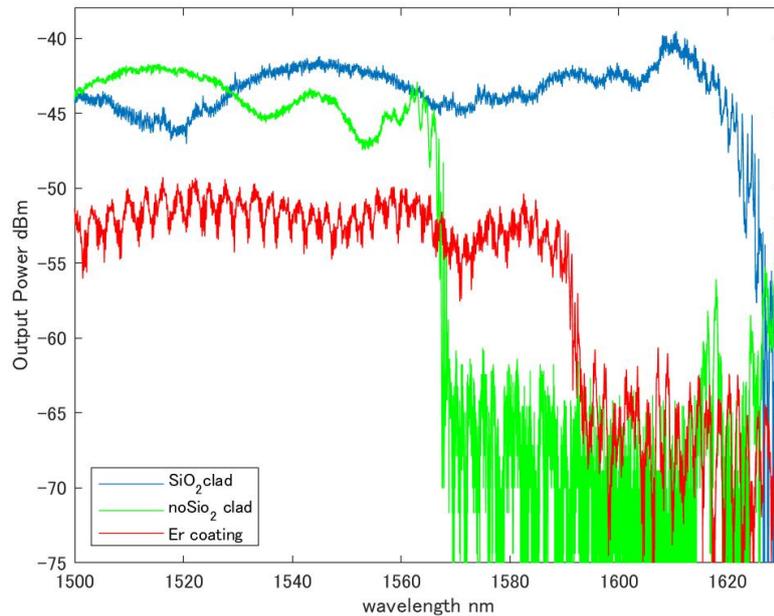


Fig. 4.8: Transmittance of photonic crystal waveguides. Blue line is with silica cladding layer. Green line is without silica cladding layer. Red line is after coating.

1 セクション導波路はチャープ導波路と異なりバンドギャップが1つしかないため上から局在光を見る方法では、分光器として使用することはできない。しかし導波路構造自体が短いため、漏れ出る光の箇所が少なく局在光の光量が大きいことが予想される。よってアップコンバージョン光を観測するためチャープ導波路と同様に IR カメラ及び CMOS カメラを用いた局在光の測定も行った。観測には1 セクション 80 周期、導波路幅 $W=1.00$ の長さ 727 nm、円孔の直径 d が 230 nm の導波路を用いた。

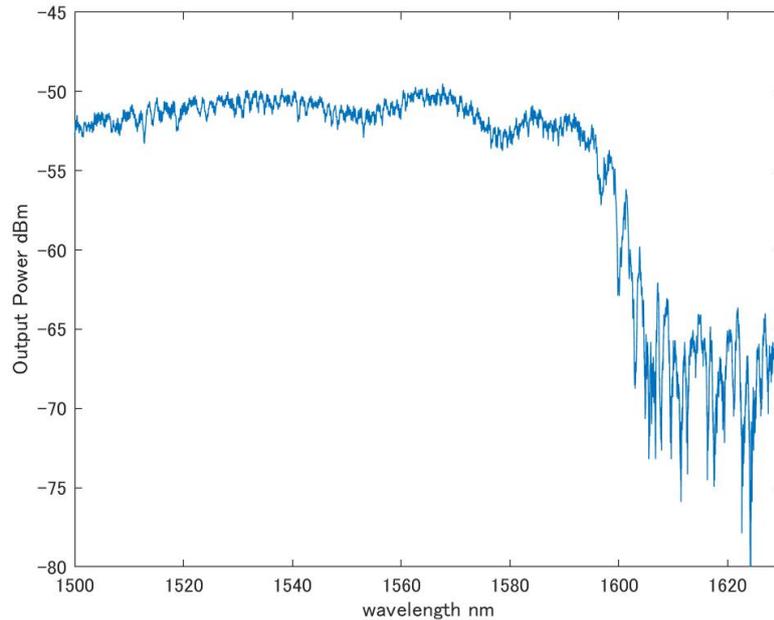


Fig. 4.9: Transmittance of a photonic crystal waveguide for observation of localized light.

Fig.4.9 は局在光の観察を行うためのフォトニック結晶導波路の透過率を表している。これによりモードギャップの位置が把握できた。モードギャップ付近の光を導波路に入れ、Lバンドアンプで増幅を行い、局在光の観測を行った。

Fig.4.10 はフォトニック結晶導波路構造から漏れでた局在光を IR カメラと CMOS カメラを用いて撮影したものである。(a),(b),(c),(d) はすべて同じ構図である。モードギャップに近く、(a) の環境にて非常に明瞭に局在光を観測できたため、入射光の波長は 1591.1 nm とした。(a) は波長可変レーザーの出力パワーを -20 dBm にした際の局在光を IR カメラ撮影したものである。背景光有・照明有の状態での撮影した。(b) はレーザーの出力パワーを 0 dBm にして、同様に IR カメラで捉えたものである。背景光無し・照明無しで、局在光を観測できている。(c) はレーザーの出力パワーを 5 dBm を L バンドアンプで 30 dBm に増幅させ、CMOS カメラで撮影したものである。(a),(b) の構図と変化していないが、背景光無し、照明ありの状態では可視光の観測は出来なかった。カメラの設定はゲインを 63、露光時間を 1 秒とした。(d) は (c) の状態で照明を消し、カメラの設定はゲインを 4、露光時間を 4 秒とした。なぜなら露光時間を 4 秒とる場合ゲインを最低値の 4 にしない限りノイズが乗ってしまうためである。可視光の観測は出来なかった。

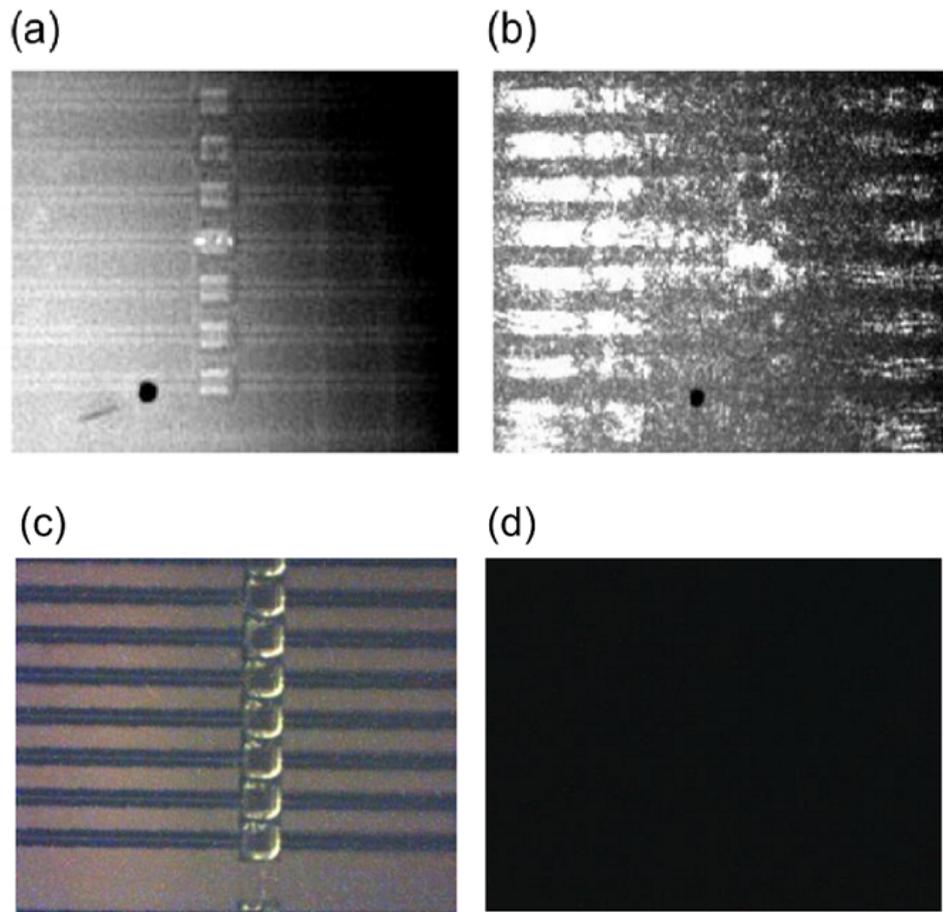


Fig. 4.10: Localized light leaking from a photonic crystal waveguide structure captured by IR and CMOS camera. (a)IR camera (with background light and illumination, input power is -20 dBm) (b)IR camera (without background light and illumination, input power is 0dBm)(c)CMOS camera (no background light, with illumination Input power of 5dBm amplified to 45dBm by L-band amplifier) (d)CMOS camera (no background light, no illumination. Input power 5dBm amplified to 45dBm by L-band amplifier)

4.3 検証

アップコンバージョン光の観測は出来なかったため、チップと観測機器の検証を行った。チップの検証は Fig.4.8 よりコーティングによってモードギャップの位置が移動していることから、モードギャップの位置のずれによりコーティングできた膜厚をシミュレーションを用いて確認する。観測機器に関しては CMOS カメラの性能を確認する。

Fig.4.8 よりコーティングによって長波長側に 20 nm ほど移動していることが確認できる。このギャップ位置の変位量を Rsoft 社のバンドギャップ計算ツール BandSOLVE を用いてモデルを作成しバンドギャップを求めることで、透過できなくなる波長を導出した。

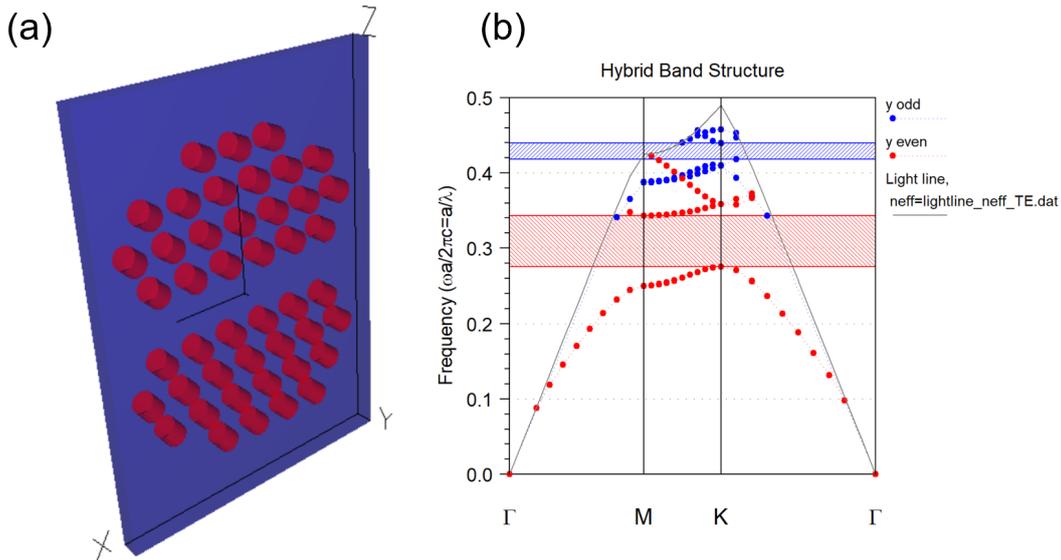


Fig. 4.11: (a) Model of the fabricated air-bridge structure. The blue areas are silicon and the red areas are vacancies. (b) Photonic band diagram of the model.

まず Fig.4.11.(a) のようにエアブリッジ構造となっているフォトニック結晶導波路のモデルを作成した。このとき青色の部分はシリコンで屈折率は 3.475, 赤色の部分は空気で屈折率は 1 である。シリコン層の厚さは設計値と同様に 220 nm, Fig.4.8 の結果と比較するため空孔の直径は 240 nm, 導波路幅は 727 nm とした。ランダム性は持たせなかった。Fig.4.11.(b) より透過できなくなる波長は 1526.9 nm となった。これは測定された値より 40 nm ほど短波長側にモードギャップがあることを意味している。この結果はランダム性の有無及びエアブリッジ構造にした際にきちんとクラッドを抜けていなかったことが要因だと考えられる。そのため、導波路構造を同様にして上層のシリカクラッド層及び円孔内部からシリカが抜けた場合のモデルを作成し同様にバンドギャップ図を作成した。

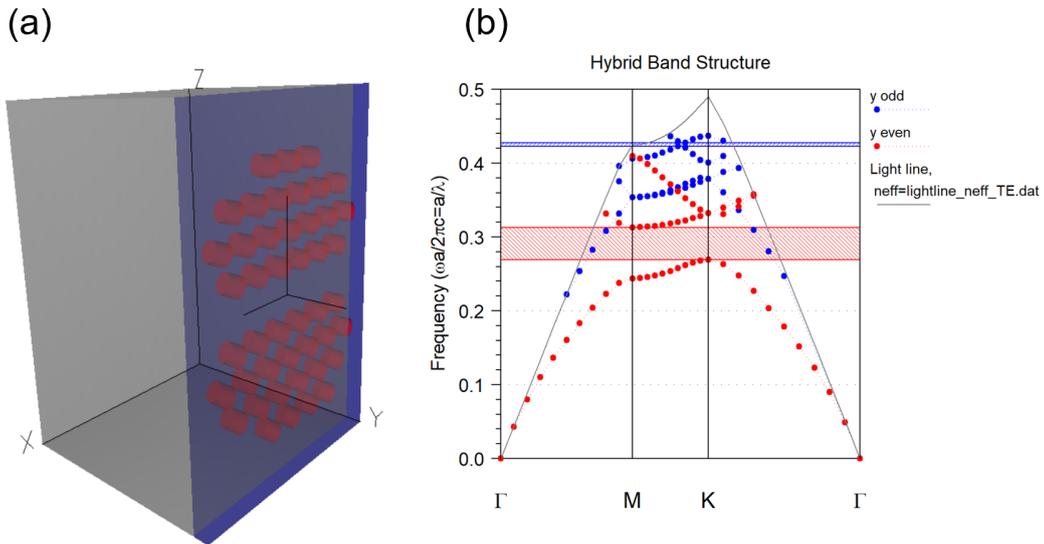


Fig.4.12: (a) Model of the newly fabricated air-bridge structure. Blue areas are silicon and red areas are vacancies. A silica cladding layer has been added at the bottom. (b) Photonic band diagram of the model.

Fig.4.12.(a) はフォトニック結晶導波路のあるシリコン層を下からシリカクラッド層で保護しているモデルを作成した。このとき赤色の円孔の材質はシリカがフッ酸によって溶けていると考えられるため空気とした。灰色の部分はシリカであり屈折率は 1.444 とし、膜厚は設計と同様と考えて $3\ \mu\text{m}$ とした。このときのバンドギャップ図から求められる透過しなくなる波長は $1559.8\ \text{nm}$ となった。Fig.4.8 の結果と比較するとモードギャップの位置が $10\ \text{nm}$ ほどのずれになったことから、実際のエアブリッジ構造は下層にシリカクラッド層が残った構造に即していたといえる。

比較のため Er をゾルゲル法を用いてコーティングしたモデルを作成した。Fig.4.13.(a) はフォトニック結晶導波路のあるシリコン層を上下から Er を含むシリカクラッド層で保護しているモデルである。このとき灰色の部分はシリカであり屈折率は 1.444 とした。また円孔である赤色の部分はシリカが入っていることが考えられたため、屈折率を同様に 1.444 とした。Fig.4.13.(a) の中で左側を下層とし、設計と同様に厚さは $3\ \mu\text{m}$ 、右側である上層のシリカクラッドの厚みを $100\ \text{nm}$ としたとき Fig.4.13.(b) より透過しなくなる波長は $1578.8\ \text{nm}$ となった。実際の結果よりも短波長側にモードギャップが $10\ \text{nm}$ ほどのずれとなっている。この結果はコーティングする前後でモードギャップの位置のずれの要因が変化しないと仮定した場合、実際のコーティング後の結果と一致すると考えられる。コーティングしてできた膜厚が $100\ \text{nm}$ -であることが分かったため、上層のシリカクラッド層の膜厚を変更したモデルを作成し、バンドギャップ図を作成することで透過しなくなる波長を調べた。上層のシリカクラッド層の厚さと透過しなくなる波長の関係をまとめた

ものが Fig.4.14 である。膜厚が 100 nm までは変化量が大きい,100 nm より多い場合はほとんど変化していない。

これらの結果から実際にコーティングすることでできた膜厚は 100-200 nm だと推察できる。これは同研究室にて 6000 rpm にてスピコーティングした際に得られる膜厚の経験的な値とおおむね一致する。

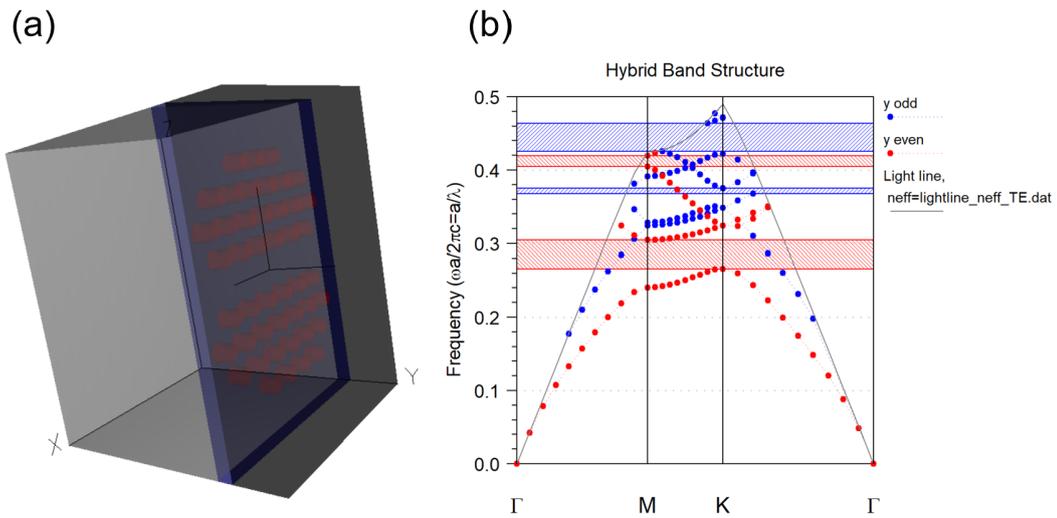


Fig. 4.13: (a) Model of the fabricated coated waveguide structure. The blue area is silicon and the red area is vacancies. Silica cladding layers are added at the top and bottom. (b) Photonic band diagram of the model.

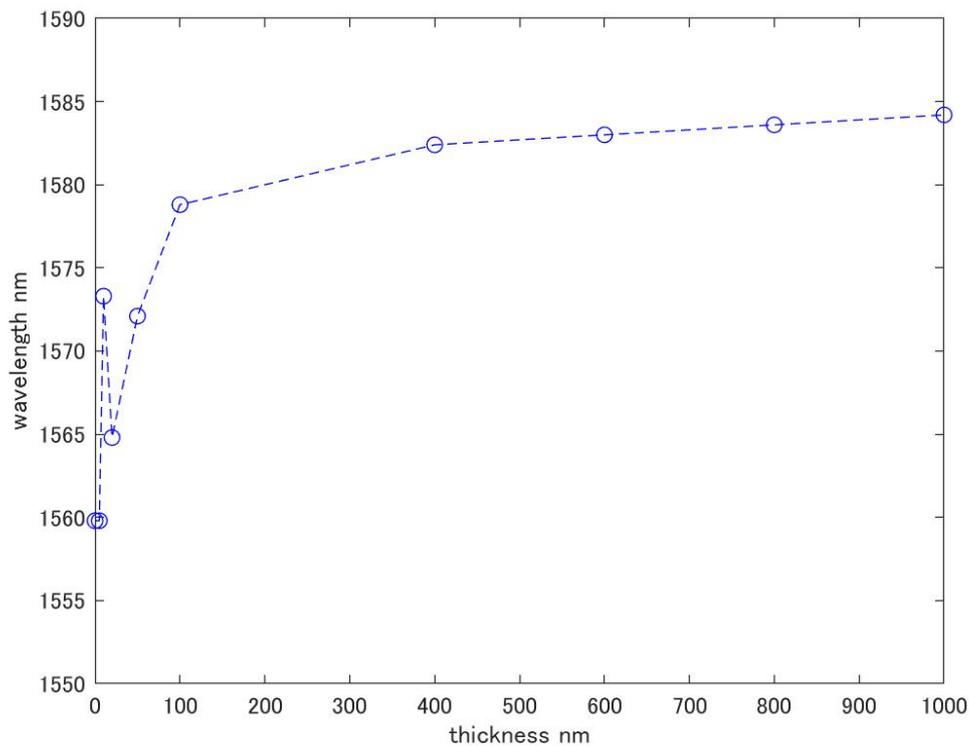


Fig. 4.14: Relationship between the thickness of the upper silica cladding film and the wavelength at which transmission ceases.

膜厚の厚さより十分な量の Er がフォトニック結晶導波路の上層に存在し、漏れ出した局在光を吸収することが可能だったことが分かる。

次に CMOS カメラについて検証する。Fig.4.15 は今回使用した CMOS カメラ DFK 72AUC02 の感度を表した図である。Er の発光波長は 520 nm, 550 nm, 650 nm の 3 種であることから、カメラ自体のスペクトル感度は満たしているといえる。次に画像として取得した際の明るさのパラメータである露光時間とゲインについて検証する。それぞれにメリットとデメリットがあり、露光時間はノイズがのりにくいというメリットがあるのに対してフレームレートが遅くなるというデメリットが存在する。ゲインはフレームレートが遅くならない代わりにノイズがのる。そのため今回局在光を撮影する際は出来るだけノイズがのらないように露光時間を長くし、ゲインが小さくなるようにして撮影を行った。今回使用した CMOS カメラのゲインは 4-63, 露光時間は 1/10000-30 秒の間を調整できる。アップコンバージョン光を観測できる露光時間である 0 秒以上の時間で画像を取得する場合ゲインを最低値 4 にしない限りノイズがのってしまい観測が非常厳しくなった。

また今回使用したカメラにはビニングモードといわれる高感度・高フレームレートのモードが搭載されている。これは複数のピクセルを疑似的に結合させることで 1 ピクセ

ルに含まれている素子数を増やす手法であり、受光面積が大きくなることから微小な発光の検出に用いられている。今回はカメラの中で一番高感度である Binnig 4X を用いたが、検出できなかったことから CMOS カメラ側の問題とは考えづらい。

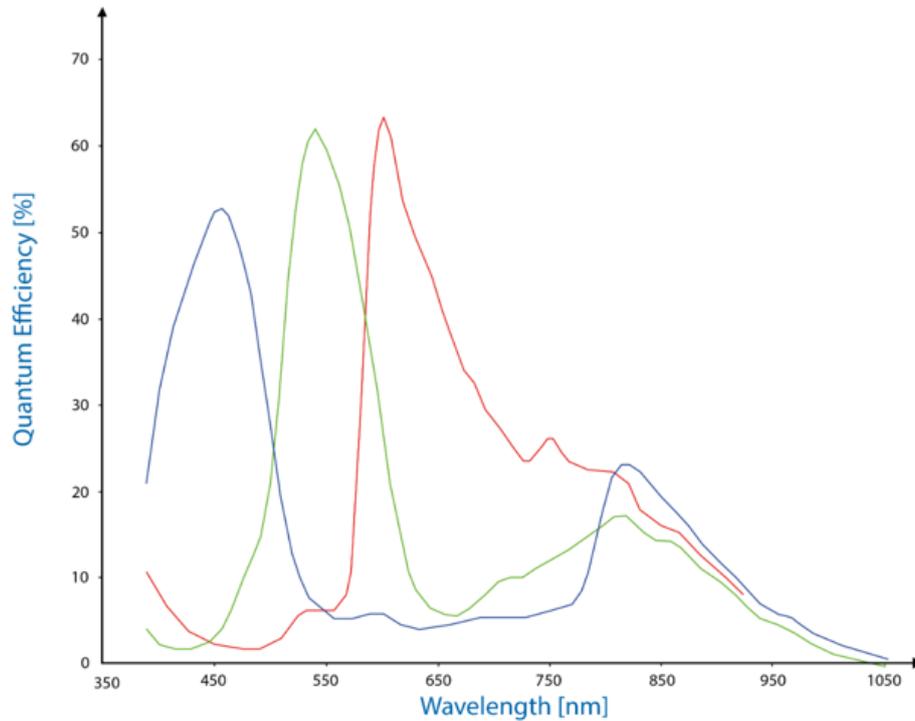


Fig.4.15: Spectral sensitivity of CMOS cameras.(From The Imaging Source DFK72AUC02 Technical Reference Manual,Retrieved on February 3,2021)

..

第5章

結論

本研究の目的は、微小で高分解能なフォトニック結晶導波路を用いた分光器から漏れ出した近赤外光をアップコンバージョンすることで可視光に変換し、低コストな CMOS カメラで観測することである。アップコンバージョンの効率化を図るため、エアブリッジ構造のチップに、波長変換素子である Er と IR フォスファ어의コーティングを行った。フォトニック結晶の上にシリカクラッド層、空気、コーティング膜の3つの場合の出力パワーを測定し、シミュレーション結果と比較することで、きちんとコーティングが行われていたことを確かめた。コーティング後のチップにて、通信波長帯での局在光の観測は行えたが、可視光ではできなかった。

このため、アップコンバージョンを行う方法を再度検討する必要がある。コーティングに用いる方法として、ゾルゲル法と PDMS の2通りの方法で行ったが、共に塗布する溶液の構成比率を改善することにより粘度を変化させることが可能である。

またアップコンバージョン素子にも改善点が挙げられる。今回 Er を用いた手法の改善点として、アップコンバージョンを促進する光増感剤の欠如と Er の濃度が挙げられる。通信波長帯の光を吸収する光増感剤の研究はまだ少なく、今後検証していく必要がある。Er の濃度において濃度が薄かったことは確実である。今回塗布するコーティング剤の Er の濃度を定める際、共振器を基準とした。しかし共振器はその高い Q 値によって、アップコンバージョン現象が見えることを加味すると、導波路での漏れ出てきた光をアップコンバージョンするには濃度が薄かったと考えられる。そのためコーティングする Er の濃度は飽和溶液に近い非常に濃度の濃いものを作成するべきであった。また IR フォスファ어의問題点として、粒子が大きいことが挙げられる。導波路の局在光をアップコンバージョンする場合導波路の上に粒子が多数必要であるため、Q-dot といった異なるアップコンバージョン素子の考査を要する。

コーティング後の導波路の局在光は確認できたため、新しい波長変換方法を考えることが今後の課題といえる。

今回の研究を通じて、溶液の作製方法やチップに塗布する方法、コーティングの膜厚の確認といった基本的事項の方法の確立を行えた。このことは今後研究を継続するにあたり非常に有用である。

参考文献

- [1] C. Behrens, *et al.*, "Design of a Single-Shot Prism Spectrometer in the Near- and Mid-Infrared Wavelength Range for Ultra-Short Bunch Length Diagnostics", DIPAC,(2011)
- [2] Q. Wu, E. Schonbrun, *et al.*,"Image inversion and magnification by negative index prisms",Journal of the Optical Society of America A **24**,A47-A53,(2007)
- [3] 迫田和彰 (2004), フォトニック結晶入門, 森北出版
- [4] E. Yablonovitch,"Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics",Physical Review Letters **58**,2059-2062,(1987)
- [5] JD. Joannopoulos, SG. Johnson,*et al.*(2008), "Photonic Crystals:Molding the Flow of Light, Second Edition" ,USA:Princeton University Press
- [6] KM, Chen, AW, Sparks, *et al.*,"SiO₂/TiO₂ omnidirectional reflector and microcavity resonator via the sol-gel method", Applied Physics Letters **75**,3805-3807,(1999)
- [7] HY, Lee, H, Makino, *et al.*,"Si-based omnidirectional reflector and transmission filter optimized at a wavelength of 1.55 μ m",Applied Physics Letters, **81**,4502-4504,(2002)
- [8] B. Temelkuran, E. Ozbay,"Experimental demonstration of photonic crystal based waveguides", Applied Physics Letters **74**,486-488,(1999)
- [9] P. Russell, "Photonic Crystal Fibers", Applied Physics Letters, **299**, 358-362, (2003)
- [10] CC. Cheng, A. Scherer,"Fabrication of photonic band-gap crystals", Journal of Vacuum Science & Technology B **13**, 2696-2700, (1995)
- [11] N, Yamamoto, S, Noda, *et al.*, "New Realization Method for Three-Dimensional Photonic Crystal in Optical Wavelength Region: Experimental Consideration",The Japan Society of Applied Physics **36**, 1907-1911, (1997)
- [12] M. Notomi, K. Ymada, *et al.*, "Extremely Large Group-Velocity Dispersion of Line-Defect Waveguides in Photonic Crystal Slabs",Physical Review Letters **87**, 253902, (2001)
- [13] S. Nojima,"Enhancement of Optical Gain in Two-Dimensional Photonic Crystal with Active Lattice Points ", The Japan Society of Applied Physics **37**, 565-567, (1998)

-
- [14] H. Kosaka, T. Kawashima, *et al.*, "Superprism phenomena in photonic crystals", *Physical review B* **58**, 96-99, (1998)
- [15] S.Kin, "CMOS 互換フォトニック結晶分光器の開発", master thesis (Keio University), (2019)
- [16] M. Ishi, M. Nakazato, *et al.*, "Synthesis and up-conversion emission properties of Er-Yb co-doped double perovskite oxides", *Journal of Advanced Science* **31**, 31102, (2019)