

# 論文要旨

微小光共振器を用いたパルス光源の開発は、ファブリーペロ型共振器を用いるものと WGM 型共振器を用いるものの二種類に大別することができる。前者は利得媒質と可飽和吸収体を用いてモード同期を達成しているが、 $Q$  値と利得の関係から超小型のパルス光源の開発は難しい。後者の WGM 型共振器を用いる場合は、小型化が可能であるが非線形光学効果を利得とするため励起光がバックグラウンド光となってしまう問題がある。そこで本研究はそれらの利点を併せ持つ、高い  $Q$  値を持つ WGM 微小光共振器に Er を添加することで自励発振を可能にし、CNT の可飽和吸収特性を用いてパルス化することにより、高繰り返しモード同期レーザの開発を目的とする。

結果については Er 利得に関するものと可飽和吸収に関するものの二つに分けて記述する。利得については Er 添加共振器の作製手法とその光学特性、得られた発振効率から考えられる利得の推定手法について述べる。特に Er 添加共振器の作製手法に関しては、Er を添加したシリカ膜を作製し共振器を形成する手法と、共振器に Er をコーティングする手法についての比較および検討を行う。可飽和吸収については可飽和吸収体を共振器に付けるにあたり二種類のコーティング手法を試行し、デバイスの作製を行った。そしてコーティングした共振器の可飽和吸収特性を測定するための課題とその解決策について触れ、それをもとに変調深さを測定した結果について述べる。最後に本研究の結論と今後の展望について述べる。

第 1 章では、共振器の概要と利得を持つ共振器、可飽和吸収体について述べた後、本研究の目的を述べる。

第 2 章では、 $Q$  値と結合モード方程式の理論について述べる。

第 3 章では、本研究で作製した共振器とテーパファイバの作製手法について述べる。

第 4 章では、Er 添加共振器の作製手法と、濃度と利得の関係について触れ、作製結果について述べる。

第 5 章では、可飽和吸収体のコーティング手法について二種類の手法を述べた後、測定結果について述べる。

第 6 章では、本研究の結論と今後の展望について述べる

# Thesis Abstract

The development of pulsed light sources using microresonators can be divided into two categories: those using Fabry-Perot resonators and those using WGM resonators. The former achieves mode-locking by using a gain medium and a saturable absorber, but it is difficult to develop ultra-small pulsed light sources due to the relationship between the  $Q$  factor and the gain. The latter case, using a WGM-type resonator, is compact but has the problem that the excitation light becomes background light due to the nonlinear optical effect as the gain. In this study, we aim to develop a high repetition rate mode-locked laser by adding Er to a WGM microcavity with a high  $Q$  factor, which has both of these advantages, to enable self-excited oscillation and pulsing using the saturable absorption property of CNT.

The results are divided into two sections, one on Er gain and the other on saturable absorption. As for the gain, I describe the fabrication method of the Er-doped resonator, its optical characteristics, and the estimation method of the gain based on the obtained oscillation efficiency. In particular, the fabrication method of Er-doped resonators is compared and discussed between the method of fabricating Er-doped silica films to form resonators and the method of coating the resonators with Er ions. For the saturable absorption, two coating methods were tried for attaching the saturable absorber to the resonator, and devices were fabricated. Then, the problems and solutions for measuring the saturable absorption characteristics of the coated resonator are discussed, and the results of the modulation depth measurement based on these problems are described. Finally, I describe the conclusions and future prospects of this study.

Chapter 1 describes the overview of the microresonators and resonators with gain and saturable absorbers, the purpose of this study.

Chapter 2 describes the  $Q$  factor and coupled mode theory.

Chapter 3 describes the fabrication method of the resonator and tapered fiber.

Chapter 4 describes the fabrication method of Er-doped resonators, the relationship between the concentration and gain, and the fabrication results.

Chapter 5 describes two methods of coating saturable absorbers and the measurement results.

Chapter 6 describes the summary of this research and the future outlook.

## 目次

第1章 序論	6
1.1 はじめに	6
1.2 微小光共振器	7
1.2.1 微小光共振器の性能	7
1.2.2 ファブリーペロ共振器	8
1.2.3 ウィスパリングギャラリモード共振器	9
1.3 希土類添加微小光共振器	10
1.4 モード同期レーザ	11
1.5 可飽和吸収体	12
1.5.1 カーボンナノチューブ	13
1.6 微小光共振器を用いたモード同期レーザ	13
1.7 本研究の目的	15
1.8 本論文の構成	16
第2章 $Q$ 値と結合モード方程式の理論	17
2.1 $Q$ 値	17
2.2 結合モード方程式	18
第3章 テーパファイバおよびシリカトロイド共振器の作製	23
3.1 テーパファイバの作製	23
3.2 シリカトロイド共振器の作製	27
3.2.1 フォトリソグラフィ	27
3.2.2 ウェットエッチング	29

目次	5
3.2.3 気相エッチング . . . . .	30
3.2.4 CO <sub>2</sub> レーザリフロー . . . . .	31
<b>第4章 Er 添加共振器</b>	<b>33</b>
4.1 Er 添加共振器の作製手法	33
4.2 Er 添加共振器の利得推定について	35
4.3 Er 添加共振器の発振効率について	38
4.4 4章のまとめ	41
<b>第5章 可飽和吸収</b>	<b>42</b>
5.1 サンプル準備	42
5.1.1 酸化グラフェンのコーティング . . . . .	42
5.1.2 CNT のコーティング . . . . .	45
5.2 Q 値測定	48
5.2.1 酸化グラフェン . . . . .	48
5.2.2 CNT . . . . .	50
5.3 可飽和吸収の測定	50
5.3.1 ポンプ強度の安定化 . . . . .	52
5.3.2 カップリングの安定化 . . . . .	53
5.3.3 光学測定 . . . . .	54
5.4 5章のまとめ	57
<b>第6章 結論と展望</b>	<b>58</b>
6.1 結論	58
6.2 展望	59

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

現代社会では，スマートフォンやパソコン，タブレット端末などインターネットを介したデバイスは私たちの身の回りに当たり前のように存在し，それらを使って我々は生活している．最近では人だけでなく，モノもインターネットにつながるIoTの普及も進んでいる．こういった背景により，全世界のデータ使用量は年々増加しており，2022年には全世界の月間トラフィックが77EBにも上ることが予想されている<sup>[1]</sup>．また，単にデータトラフィックが増すだけにとどまらず，その通信速度も年々向上している．現在も第6世代移動通信システムなどの研究が盛んにおこなわれていることから，今後もインターネットの大容量化，高速化が進むことは間違いないだろう．

このようなインターネットの大容量化，高速化によって引き起こされる問題の一つが電力消費である．このままのペースで増加してゆけば，2030年には年間42PWhという途方もない量になるという予測もある<sup>[2]</sup>．このような問題を解決する手段は複数あるが，ここでは現行の集積回路で使われている電気の代替として，光を用いて再現を試みる光集積回路に注目したい．従来の電気集積回路は回路中を流れる電流によって生じるエネルギーロスが大きく，集積量の増加に伴い電力消費の増加が懸念されるが，これと比較して光集積回路では非常に低い電力で動作が可能となり，今後の社会における電力消費問題の解決策の一つになるだろう．

本研究は，光集積回路に集積可能なモード同期レーザ光源の開発という位置づけである．この研究が光集積回路の実現の一步となることを期待する．

## 1.2 微小光共振器

微小光共振器とは、微小領域内に光を閉じ込めることのできる素子である。光共振器の例としては、ファブリーペロ共振器やウィスパーリングギャラリーモード (WGM: Whispering Galley Mode) 共振器、フォトニック結晶共振器などが挙げられる。ここでは共振器の性能について述べた後、これらの共振器の特徴について説明する。

### 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  $V$  の二つの指標により表される。

これは直感的には光をどの程度閉じ込められているかという指標であり、角周波数  $\omega_0$  を用いて次のように定義される。

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

ここで微小光共振器の  $Q$  値はいくつかの要因によって決定され、次のように分類することができる。

$$Q_{load}^{-1} = Q_{material}^{-1} + Q_{scattering}^{-1} + Q_{radiation}^{-1} + Q_{coupling}^{-1} \quad (1.2.2)$$

$Q_{material}^{-1}$ ,  $Q_{scattering}^{-1}$ ,  $Q_{radiation}^{-1}$  は共振器に固有の損失であり、それぞれ材料による吸収、散乱、WGM による放射である。これらをまとめた共振器に固有の  $Q$  値を  $Q_{int}$  と呼ぶ。 $Q_{coupling}^{-1}$  は共振器と導波路との結合損失を表す。実際に実験で求められる値は、これらを全て含んだ  $Q$  値である  $Q_{load}$  が得られる。 $Q$  値については 2 章でより詳しく述べる。

次にモード体積  $V$  については、光をどの程度小さな領域に閉じ込められるかを表す指標である。これら二つを考慮すると、微小光共振器は小さな領域に光を閉じ込めることを目的とするために、モード体積  $V$  が小さく、 $Q$  値が大きいほど共振器としての性能が高いと言える。

### 1.2.2 ファブリーペロ共振器

1896年、フランスの物理学者 Charles Fabry(1867-1945) と Alfred Perot(1863-1925) により発表されたファブリーペロ干渉計がファブリーペロ共振器の名前の由来である。この共振器は二枚の平行平面鏡と内部の空間から成り、光を共振器内部に入れると共振条件を満たす光のみがミラー間を往復し、内部のエネルギー密度が増加してゆく。ここで共振条件は、二枚のミラー間の距離を  $L$ 、共振器内部の屈折率を  $n$  とし、共振器内部に存在する光の波長を  $\lambda$  とすると、

$$m\lambda = 2nL \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.2.3)$$

となる。

式 (1.2.3) より、共振条件を満たす波長は1つではないことが分かる。共振条件を満たす波長と、次の共振条件を満たす周波数差を FSR (Free Spectral Range) と呼び、光速  $c$  を用いると式 (1.2.4) となる。

$$FSR = \frac{c}{2L} \quad (1.2.4)$$

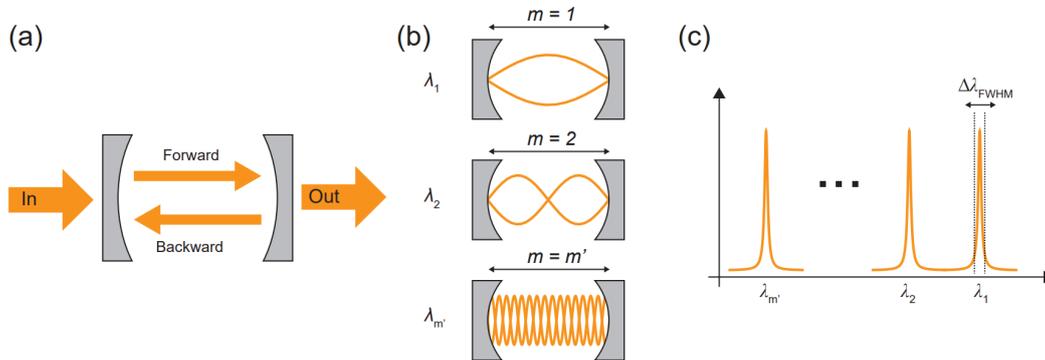


Fig. 1.1 (a) Schematic illustration of Fabry-Perot cavity. (b) Modes excited in a Fabry-Perot cavity.  $m$  indicates an integer mode number. (c) Schematic illustration of a resonant spectrum of a Fabry-Perot cavity.

W. Yoshiki, "Dynamic control of ultra-high Q silica toroid optical microcavities," Ph.D. thesis (Keio University) (2017-03).

### 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共振器の名前は、ロンドンにあるセントポール寺院のような、特定の音響効果が起こる場所をウィスパリングギャラリーと呼ぶことに由来する。この現象は円形のドーム内にいる一方の人の話し声が、壁面を伝いもう一方にも聞こえる現象であり、日本では神戸国際会館でこのような現象を確認できる。このような波の伝わり方をウィスパリングギャラリーモードと呼び、これを利用した共振器のことをウィスパリングギャラリーモード (WGM) 共振器と呼ぶ<sup>[3]</sup>。共振器の半径を  $R$ 、共振波長を  $\lambda$  とすると、WGM 共振器の共振条件は次のように表される。

$$l\lambda = 2\pi R \quad (l = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.2.5)$$

#### シリカトロイド共振器

本研究において使用した共振器は、WGM 共振器の一種であるシリカトロイド共振器である。シリカトロイド共振器は、Si 基板上に共振器本体である  $\text{SiO}_2$  が作られる。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であり、 $Q$  値が高く  $10^8$  程度である。また、共振器サイズが小さく、シリコン基板上に作製することができるため集積化が可能であるという利点がある。<sup>[4]</sup>

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光ファイバを伸長したものを使用している。テーパファイバを共振器外周部に接近させ、テーパファイバおよび共振器外周部から漏れ出すエバネッセント光を介して光を入出力する。

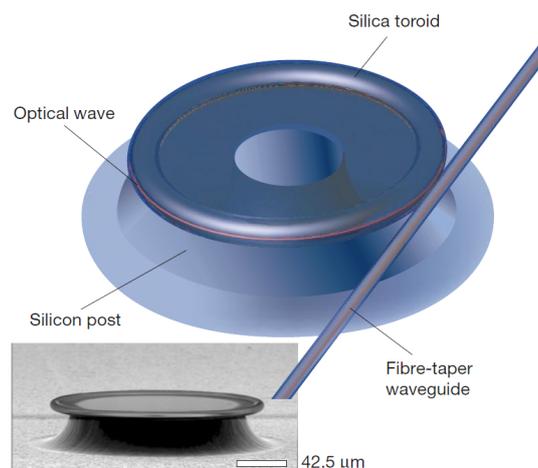


Fig. 1.2 Schematical illustration and SEM image of silica toroidal microcavity.  
K. J. Vahala, "Optical microcavities," Nature 424, 839 - 846 (2003).

#### 結晶共振器

フッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) やフッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) などの結晶材料を用いて作製した共振器を、結晶共振器と呼ぶ。これらの共振器は一般に結晶材料を切削，研磨することで作製される。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結合させる場合と，プリズムなどを用いて結合させる場合がある。先ほど述べたシリカトロイド共振器と比較して  $Q$  値が高い ( $10^9$  程度) という利点があるが，共振器のサイズが大きいことやシリコン基板への集積の難しさなどの欠点がある<sup>[5]</sup>。



Fig. 1.3 Photo image of  $\text{CaF}_2$  crystalline microcavity.

I. S. Grudinin, V. S. Ilchenko, and L. Maleki, “Ultra-high optical  $Q$  factors of crystalline resonators in the linear regime,” *Physical Review A* 74, 063806 (2006).

### 1.3 希土類添加微小光共振器

エルビウム (Er) やイットルビウム (Yb) などの希土類元素は，利得媒質として光デバイスにおいて重要な役割を果たす。特に本研究でも用いているエルビウムは，希土類添加光デバイス的一种であるエルビウム添加光ファイバ増幅器 (EDFA : Erbium Doped optical Fiber Amplifier) にも用いられている。これはエルビウムが 3 準位系であり，980 nm 及び 1480 nm 付近の光を吸収し，通信波長帯の C バンドに値する 1550 nm の光を放出するからである。多くの EDFA は通常，励起光源，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。

EDFA の利得を増加させる手段の一つとして，Er の濃度を上げる方法がある。しかし Er の濃度には限界があり，限界を超えるとイオン同士の距離が近くなり，Fig.1.4 のように  $^4\text{I}_{13/2}$  に励起されたイオンが同じく  $^4\text{I}_{13/2}$  に励起されたイオンにエネルギーの受け渡しを行い，基底準位  $^4\text{I}_{15/2}$  に移動する。この時，エネルギーを受け取ったイオンはさらに高い準位である  $^4\text{I}_{9/2}$  へと励起される。これを Energy Transfer Up-conversion と呼び， $^4\text{I}_{9/2}$  から放出された光はおおよそ 550 nm 付近で緑色に発光する。そのため目的とする 1550 nm の光を得ることができなくなってしまう。このように，Er の利得を増加させるため

に濃度を高くすると、逆に利得が減少してしまう現象を濃度消光と呼ぶ。

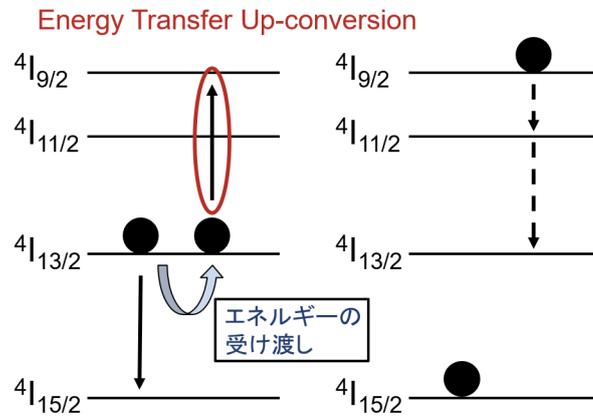


Fig. 1.4 Schematic illustration of Energy Transfer Up-conversion.

このような特徴を持つ Er イオンをコーティングによって共振器に添加した報告がある<sup>[6]</sup>。この先行研究では、シリカ微小球の周りをゾルゲル溶液でコーティングすることによって利得媒質を持たせることに成功している。シリカ微小球の小さなモード体積と高い  $Q$  値によって低閾値でのレーザー発振が可能となっており、実際に数十  $\mu\text{W}$  での発振が報告されている。

## 1.4 モード同期レーザー

モード同期レーザーは 1964 年に He-Ne レーザを用いて初めて達成された<sup>[7]</sup>。この動作原理は共振器の外部に音響光学効果を用いた変調器を使用し、変調によって損失が最小になるときにパルスが共振器を通過することにより縦モードが揃う。このように、外部に音響光学素子、あるいは電気光学素子などの変調器を用いてモード同期を達成するレーザーをアクティブモード同期レーザーと呼ぶ。しかし、一般的に変調器は大型であることから超短パルス発生における時間応答は制限される<sup>[8]</sup>。

それに対して、共振器外部に変調器を必要としないモード同期レーザーをパッシブモード同期レーザーと呼び、代表的なものではカーレンズモード同期レーザーなどがある。カーレンズモード同期は 1991 年に初めて Ti:sapphire レーザを用いて達成された<sup>[9]</sup>。この動作原理はレーザーの強度が高い部分はカー効果によって集光されるが、強度が低い部分は集光されない。それに対してアパーチャーを通すことによって、低強度の部分が減衰することでパルスが短くなり、モード同期が達成される。

## 1.5 可飽和吸収体

受動的動作をもたらす可飽和吸収体は、小型かつ簡易に使用できる点において、能動的なモード同期素子と比較して大きな利点がある<sup>[10]</sup>。可飽和吸収体とは、Fig.1.5のように強い光は透過し、弱い光を吸収する素子である。ここで、受動的なモード同期動作をもたらすものはさらに、ファイバレーザなどで使用される非線形光学効果を用いた可飽和吸収機構と材料に固有の可飽和吸収体がある。具体的に非線形光学効果を用いた可飽和吸収機構の例として、非線形偏波回転 (NPR:Nonlinear Polarization Rotation) や非線形増幅ループミラー (NALM:Nonlinear Amplifying Loop-Mirror), 非線形光ループミラー (NOLM:Nonlinear Optical Loop-Mirror) などがある。これらの可飽和吸収機構は温度や振動などの環境条件に弱い点に加え、複屈折や偏光の影響などもあり設計が難しいという課題もある。それに対して材料固有の可飽和吸収体は、環境条件などの問題が非線形光学効果を用いた可飽和吸収機構と比較して生じにくい<sup>[11]</sup>。例として、2004年にカーボンナノチューブ (CNT:Carbon nanotube) が可飽和吸収体として実証され<sup>[12]</sup>、2009年にグラフェンを用いたもの<sup>[13]</sup>、2014年に遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD:Transition Metal Dichalcogenide)<sup>[14]</sup>などが可飽和吸収体として研究され始めている。ここでは代表的なものとしてカーボンナノチューブに触れる。ここで予め可飽和吸収体の性能指標の一つである Modulation depth について述べる。

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_{sat}} + \alpha_{ns} \quad (1.5.6)$$

それぞれ  $\alpha_0$  は変調深さ (Modulation depth),  $\alpha_{ns}$  は線形損失,  $I_{sat}$  は飽和強度を表す。

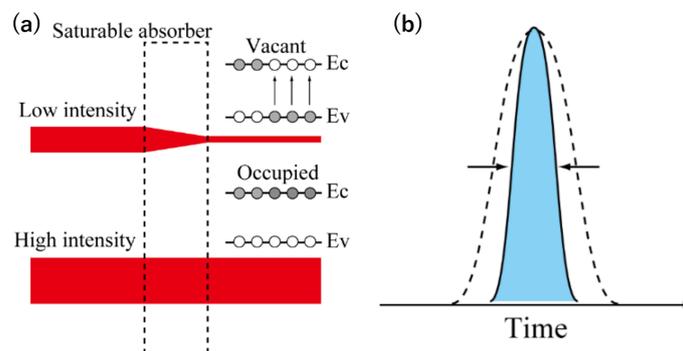


Fig. 1.5 (a)Schematic illustration of saturable absorber. (b)Schematic illustration of saturable absorber in time domein.

### 1.5.1 カーボンナノチューブ

2004年に単層カーボンナノチューブ (SWCNT:Single-walled carbon nanotube) を用いたエルビウムドープファイバレーザーが報告されてから多くのモード同期レーザーに使われる材料の一つがカーボンナノチューブである<sup>[12]</sup>。SWCNTはFig.1.6に示すようにグラフェンシートを管状に巻くことでナノシリンダー構造を実現している<sup>[15]</sup>。SWCNTの利点は、高い非線形感受性と低い飽和強度、サブピコ秒の緩和時間、広い波長帯域幅と多数存在する。特に、直径を変化させることで動作波長を変化させることができ、1.0から1.3 nmではEDFLの波長帯の1550 nm付近の吸収のピークであることが知られている<sup>[16]</sup>。また、1550 nm付近以外では2000 nm付近のトリウム添加モード同期レーザーの可飽和吸収体として使われ<sup>[17]</sup>、この時の直径は1.3から1.6 nm程度である<sup>[18]</sup>。

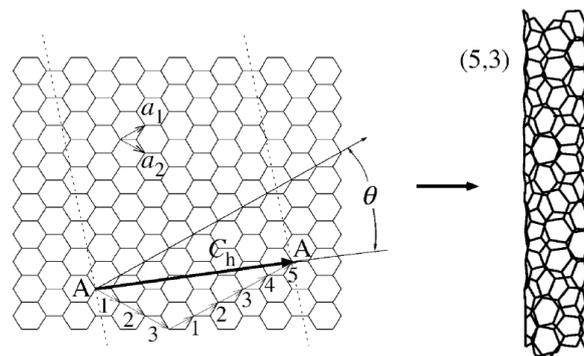


Fig. 1.6 Rolling up the rollies. A possible wrapping of the 2D graphene sheet into a tubular form. A (5, 3) nanotube is under construction and the resulting tube is illustrated on the right.

M. Calvaresi, M. Quintana, P. Rudolf, F. Zerbetto, Rolling up a Graphene Sheet, ChemPhysChem 14 (2013) 3447 - 3453.

## 1.6 微小光共振器を用いたモード同期レーザー

ここでは微小光共振器を用いた高繰り返しなモード同期レーザーの先行研究としてファブリーペロ型共振器を用いたものを二つ紹介する。一つ目は高い利得を持つ Er-Yb 添加ファイバを用いたファブリーペロ共振器と CNT によってパルス光源の作製に成功したものである<sup>[19]</sup>。この系では繰り返し周波数が 19.45 GHz と高い繰り返し周波数を実現している。二つ目は Yb 添加ファイバと SESAM(Semiconductor Saturable Absorber Mirror) を用いたものである<sup>[20]</sup>。この系では繰り返し周波数が 12.5 GHz と一つ目の例と比較するとやや小さいが、これは共振器サイズの違いに起因する。

これらの強みは、ファイバレーザーでは達成が難しい 10 GHz を超えるような高い繰り返し

返し周波数を持つ点であるが、これらのプラットフォームはオンチップでの動作が難しい点とファブリーペロ共振器では高い  $Q$  値を維持したまま小型化することが難しいという課題がある。そのため、これら二つの課題を解決するための新たなプラットフォームとして、私たちの考えるトロイド共振器を用いたモード同期レーザの開発の目的につながる。

## 1.7 本研究の目的

本研究の目的は、シリカトロイド共振器を用いた高繰り返しな受動モード同期レーザーの開発である。Fig.1.7のように、シリカトロイド共振器に Er を添加し自励発振するようにし、カーボンナノチューブの可飽和吸収特性によって超短パルスレーザー光源として機能することが目的である。そのため、本論文はモード同期レーザーの開発に向けた利得と可飽和吸収に関する研究を目的とする。具体的にはそれぞれ、Er 利得に関しては高  $Q$  値で高利得を持つ共振器の作製が目的となる。また、可飽和吸収体に関しては高  $Q$  値な共振器の作製と可飽和吸収の測定手法を確立することを目的とする。

本研究の強みとしてシリカトロイド共振器を用いるため繰り返し周波数が非常に高く、数 100 GHz の繰り返し周波数が可能であると予測される。本目的を達成し、微小光共振器を用いたモード同期レーザーの開発を達成すると、通信への応用や高速反応の検出など、様々な分野への応用が期待される。

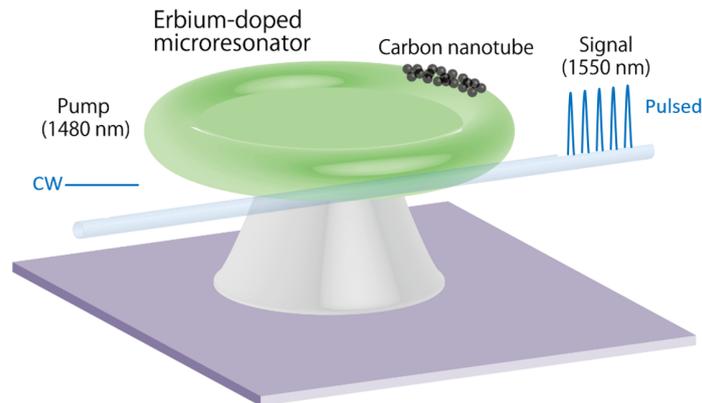


Fig. 1.7 Schematic illustration of on-chip mode-locked laser with CNT and Er-doped microtoroid.

## 1.8 本論文の構成

本論文について、第2章では共振器の $Q$ 値と結合モード方程式についての理論を述べる。第3章では本研究で使用したシリカトロイド共振器の作製プロセスについて、またシリカトロイド共振器との結合に用いるテーパファイバの作製方法について述べる。第4章では、Er添加共振器の作製手法とその光学特性、得られた発振効率から考えられる利得の推定手法について述べる。特にEr添加共振器の作製手法に関しては、Erを添加したシリカ膜を作製しそこから共振器を形成する手法と、共振器にErをコーティングする手法についての比較および考察を行う。第5章では、可飽和吸収体を共振器に付けるにあたり二種類のコーティング手法を試したため、それぞれの結果について述べる。次にコーティングした共振器の可飽和吸収特性を測定するための課題とその解決策について触れ、それをもとに可飽和吸収特性を測定した結果について述べる。最後に第6章で結論と今後の展望を述べる。

## 第2章

## Q 値と結合モード方程式の理論

## 2.1 Q 値

ここでは1章にて述べた Q 値について、光子寿命  $\tau$  との関係性を明示して説明を行う。

[21][22]

$$\begin{aligned} \frac{1}{Q_{load}} &= \frac{1}{Q_{material}} + \frac{1}{Q_{radiation}} + \frac{1}{Q_{scatter}} + \frac{1}{Q_e} \\ &= \frac{1}{Q_{int}} + \frac{1}{Q_e} \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

ここで  $Q_{int}$  は共振器に固有の Q 値を表し、 $Q_e$  はテーパファイバと共振器の結合による損失を表す。上式を光子寿命  $\tau$  によって書き換えると次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{load}} &= \frac{1}{\tau_{material}} + \frac{1}{\tau_{radiation}} + \frac{1}{\tau_{scatter}} + \frac{1}{\tau_e} \\ &= \frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_e} \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

次にこれらの損失について、物理的にどのような意味を持つのか説明を行う。

材料吸収による損失  $Q_{material}$ 

材料の吸収は Q 値をリミットする要因の一つであり、材料によって固有の値である。一般に、材料による吸収は吸収係数  $\alpha$  [1/m] を用いて議論されることが多い。ここで Q 値と吸収係数  $\alpha$  は以下のような関係式で表される。

$$Q_{material} = \frac{2\pi n}{\alpha\lambda} \quad (2.1.3)$$

また、シリカの場合は材料吸収に加え、大気中の水分すなわち OH 基と化学的に反応し、構造の表面に薄い吸収層ができてしまうことから Q 値はより低い値にリミットされる。

放射損失  $Q_{radiation}$ 

放射損失とは、共振器の表面の形状が球であることから全反射によって完全に光を閉じ込めることができず、共振器の外側に光が放射されてしまう損失である。この損失は共振器のサイズを大きくすることで指数関数的に減少させることが可能であり、共振器直径を  $D$ 、波長を  $\lambda$  とすると  $D/\lambda > 15$  の時に  $Q_{radiation} > 10^{11}$  となることが先行研究より分かっている。つまり、波長 1550 nm の光に対して、直径 23.25  $\mu\text{m}$  以上に設計すること

で放射損失を十分に小さくすることができる。

#### 表面での散乱損失 $Q_{scatter}$

この損失は表面の小さな傷や、粒子によって光の散乱による損失である。ここで表面の散乱に対してレイリー散乱を考慮すると、次のように表すことができる。

$$Q_{scatter} = \frac{\lambda^2 D}{2\pi^2 \sigma^2 B} \quad (2.1.4)$$

ここで、 $\sigma$  は表面粗さを、 $B$  は相関距離を表し、これらは表面の粗さを表す指標である。例えば、 $\sigma = 0.33 \text{ nm}$ ,  $B = 2 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 1 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $a = 50 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $n = 1.43$  のとき、 $Q = 4 \times 10^{12}$  となる。

## 2.2 結合モード方程式

ここでは共振器と導波路の結合を考え、その伝搬モードの強度についての定常解を考える。そのための方程式を結合モード方程式と呼び<sup>[23]</sup>、この方程式は導波路と共振器の結合以外にも、回路の解析などに使われる。ここでは結合モード方程式から共振器内部パワーの導出を行い、透過率と関連付けてどのように変化するかを述べる。

はじめに共振器内部の電界  $E_{cav}$  が周波数  $\omega$  で振動していると仮定する。この電界は共振器による損失と導波路との結合による損失によって時間とともに減衰し、位置には依存しない。

この時、共振器自体から減衰する光の寿命を  $\tau_{int}$ 、結合部分による減衰の寿命を  $\tau_e$  とすると共振器の内部の電界  $E_{cav}$  の時間変化は次のように書くことができる。

$$E_{cav} = E_0 \exp(j\omega t) \exp\left(-\frac{1}{2\tau_{int}}\right) \exp\left(\frac{1}{2\tau_e}\right) \quad (2.2.5)$$

この式の時間微分を考えると次のようになる。

$$\frac{dE_{cav}}{dt} = \left(j\omega - \frac{1}{2\tau_{int}} - \frac{1}{2\tau_e}\right) E_{cav} \quad (2.2.6)$$

ここで共振器外部からの導波路を通じて  $s_{in}$  の光が結合レート  $\kappa$  で結合されていると考える。すると式 (2.2.6) は次式に書き換えられる。

$$\frac{dE_{cav}}{dt} = \left(j\omega - \frac{1}{2\tau_{int}} - \frac{1}{2\tau_e}\right) E_{cav} + \kappa s_{in} \quad (2.2.7)$$

さらに式 (2.2.7) を式変形することで次の式を得る.

$$\frac{d}{dt}|E_{cav}|^2 = \left(\frac{1}{\tau_{int} + \frac{1}{\tau_e}}\right)|E_{cav}|^2 + \kappa(s_{in}^* E_{cav} + s_{in} E_{cav}^*) \quad (2.2.8)$$

加えて共振器内部の電界が  $E_{cav} \propto \exp(j\omega_0 t)$  であることを考えると式 (2.2.7) はフェーザ法の形を用いて以下のように書き換えられる.

$$j\omega_0 E_{cav} = \left(j\omega - \frac{1}{2\tau_{int}} - \frac{1}{2\tau_e}\right)E_{cav} + \kappa s_{in} \quad (2.2.9)$$

この式を  $E_{cav}$  について解くと次のようになる.

$$E_{cav} = \frac{\kappa s_{in}}{j(\omega_0 - \omega) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_e}\right)} \quad (2.2.10)$$

以上の式より, 共振器内部パワーを得ることができる. 続いて, 内部パワーと透過率の関係を明らかにするために, 透過率に関する式を導出する. サイドカップルを仮定すると, 透過してくる光のパワー  $s_{out}$  と共振器内部の電界  $E_{cav}$  は未知数  $A, B$  を用いて次のように表せる.

$$s_{out} = A s_{in} + B E_{cav} \quad (2.2.11)$$

ここで, 共振器の内部パワーの変化は入力と出力のエネルギーの差に値すると考えられるので次のような式が成り立つ.

$$|s_{in}|^2 - |s_{out}|^2 = \frac{d}{dt}|E_{cav}|^2 + \frac{1}{\tau_{int}}|E_{cav}|^2 \quad (2.2.12)$$

ここで, 式 (2.2.12) の左辺を式 (2.2.11) を用いて書き換えると次のようになる.

$$\begin{aligned} (\text{左辺}) &= |s_{in}|^2 - |A s_{in} + B E_{cav}|^2 \\ &= (1 - A^2)|s_{in}|^2 - B^2|E_{cav}|^2 - AB(s_{in}^* E_{cav} + s_{in} E_{cav}^*) \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

さらに, 式 (2.2.12) の右辺は式 (2.2.8) を用いて次のように変形できる.

$$\begin{aligned} (\text{右辺}) &= -\left(\frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_e}\right)|E_{cav}|^2 + \kappa(s_{in}^* E_{cav} + s_{in} E_{cav}^*) + \frac{1}{\tau_{int}}|E_{cav}|^2 \\ &= -\frac{1}{\tau_e}|E_{cav}|^2 + \kappa(s_{in}^* E_{cav} + s_{in} E_{cav}^*) \end{aligned} \quad (2.2.14)$$

これらの式 (2.2.13) と式 (2.2.14) は式 (2.2.12) において恒等式であるので係数比較を行うと次のようになる。

$$\begin{cases} 1 - A^2 = 0 \\ B^2 = \frac{1}{\tau_e} AB = -\kappa \end{cases} \quad (2.2.15)$$

以上より、式 (2.2.11) に置いた未知数 A, B は次のようになる。

$$\begin{cases} A = -1 \\ B = \kappa = \frac{1}{\sqrt{\tau_e}} E \end{cases} \quad (2.2.16)$$

これらより入力強度  $s_{in}$  と透過強度  $s_{out}$  には次のような関係があることがわかる。

$$s_{out} = -s_{in} + \frac{1}{\sqrt{\tau_e}} \quad (2.2.17)$$

これらの式を用いて、共振器内部パワーについて式 (2.2.10) を用いて変形すると次のようになる。

$$|E_{cav}|^2 = \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{1}{\tau_{load}}\right)^2} \cdot \frac{P_{in}}{\tau_e} \quad (2.2.18)$$

ここで共振器内部パワーを導出するために次の等式変形を行う。

$$\begin{aligned} P_{cav} &= |E_{cav}|^2 \cdot \nu_{FSR} \\ &= \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{1}{\tau_{load}}\right)^2} \cdot \frac{P_{in}}{\tau_e} \cdot \nu_{FSR} \\ &= \frac{4\tau_{load}^2}{4\tau_{load}^2(\omega_0 - \omega)^2 + 1} \cdot \frac{P_{in}}{\tau_e} \nu_{FSR} \\ &= \frac{1}{4\frac{\nu_{in}-\nu}{\Delta\nu} + 1} \cdot \frac{4\tau_{load}^2 P_{in}}{\tau_e} \cdot \nu_{FSR} \end{aligned} \quad (2.2.19)$$

さらにこの式を光子寿命  $\tau$  ではなく  $Q$  値の形で書き換えると次のようになる。

$$P_{cav} = \frac{1}{4\frac{\nu_{in}-\nu}{\Delta\nu} + 1} \cdot \frac{Q_{int}}{Q_{int} + Q_e} \cdot \frac{4Q_{load}P_{in}}{\omega} \cdot \nu_{FSR} \quad (2.2.20)$$

ここで、共振器内部パワーが  $Q$  値に依存することが分かったが、 $Q_{int}$  と  $Q_e$  はそれぞれ実験的に得られる透過率  $T = |t^2| = \left(\frac{s_{out}}{s_{in}}\right)^2$  で関係づけられることから透過率の式で書き換

えることができるため、この点について説明する。初めに  $t$  について考える。式 (2.2.17) 並びに式 (2.2.10) を用いることで  $t$  は次のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned}
 t &= -1 + \frac{1}{\sqrt{\tau_e} \cdot \frac{E}{s_{in}}} & (2.2.21) \\
 &= -1 + \frac{1}{\sqrt{\tau_e}} \frac{\kappa}{j(\omega_0 - \omega) + \frac{1}{2}(\frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_e})} \\
 &= \frac{-j(\omega_0 - \omega) + \frac{1}{2}(-\frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_e})}{j(\omega_0 - \omega) + \frac{1}{2}(\frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_e})}
 \end{aligned}$$

ここで、入射光の周波数  $\omega_0$  が共振器の共振周波数  $\omega$  と等しい場合には  $t$  は次のように書ける。

$$\begin{aligned}
 t &= \frac{\frac{1}{2}(-\frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_e})}{\frac{1}{2}(\frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_e})} & (2.2.22) \\
 &= \frac{Q_{int} - Q_e}{Q_{int} + Q_e}
 \end{aligned}$$

ここから実験的に観測できる透過率  $T$  に関して、デチューニングが 0 の場合と 0 でない場合についてそれぞれ考える。初めにデチューニングが 0 かつクリティカルカップリングでない場合を仮定 ( $Q_{int} \neq Q_e$ ) すると透過率  $T_0$  は次のように書ける。

$$\begin{aligned}
 T_0 &= \left| \frac{Q_{int} - Q_e}{Q_{int} + Q_e} \right|^2 & (2.2.23) \\
 &= \left( 1 - 2 \frac{Q_e}{Q_{int} + Q_e} \right)^2
 \end{aligned}$$

また、デチューニングが 0 でない場合の実験的に得られる透過率  $T$  は次のように書ける。

$$T = |t|^2 = \frac{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{4}(\frac{1}{\tau_{int}} - \frac{1}{\tau_e})^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{4}(\frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_e})^2} \quad (2.2.24)$$

ここで式 (2.2.24) を式 (2.2.20) に代入できる形に整理する。

$$\begin{aligned}
1 - T &= \frac{\frac{1}{\tau_{int}} \cdot \frac{1}{\tau_e}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{1}{\tau_{load}}\right)^2} & (2.2.25) \\
&= \frac{4\tau_{load}^2}{4\tau_{load}^2(\omega_0 - \omega)^2 + 1} \cdot \frac{1}{\tau_{int}} \cdot \frac{1}{\tau_e} \\
&= \frac{1}{4\left(\frac{\nu_{in} - \nu}{\Delta\nu}\right)^2 + 1} \cdot \frac{4\tau_{load}^2}{\tau_{int} \cdot \tau_e} \\
&= \frac{1}{4\left(\frac{\nu_{in} - \nu}{\Delta\nu}\right)^2 + 1} \cdot \frac{4Q_{load}^2}{Q_{int} \cdot Q_e} \\
&= \frac{1}{4\left(\frac{\nu_{in} - \nu}{\Delta\nu}\right)^2 + 1} \cdot \frac{4Q_{load}}{Q_{int} + Q_e}
\end{aligned}$$

以上より，次の式の形が得られる．

$$\frac{1}{4\left(\frac{\nu_{in} - \nu}{\Delta\nu}\right)^2 + 1} = \frac{1 - T}{1 + \sqrt{T_0}} \cdot \frac{Q_e}{2Q_{all}} \quad (2.2.26)$$

上式を式 (2.2.20) に代入することで共振器内部パワーを  $Q$  値と透過率の形で書き換えることができる．

$$\begin{aligned}
P_{cav} &= \frac{1 - T}{1 + \sqrt{T_0}} \cdot \frac{Q_e}{2Q_{load}} \cdot \frac{Q_{int}}{Q_{int} + Q_e} \cdot \frac{4Q_{load}\nu_{FSR}}{\omega} \cdot P_{in} & (2.2.27) \\
&= \frac{1 - T}{1 + \sqrt{T_0}} \cdot \frac{2Q_{load}\nu_{FSR}}{\omega} \cdot P_{in} \\
&= \frac{1 - T}{1 + \sqrt{T_0}} \cdot \frac{Q_{load}\nu_{FSR}}{\pi\nu} \cdot P_{in}
\end{aligned}$$

以上の式より共振器内部パワーが記述される．

## 第3章

## テーパファイバおよびシリカトロイド共振器の作製

## 3.1 テーパファイバの作製

光を共振器に結合させるために、本研究ではテーパファイバを用いた。テーパファイバはクラッドの直径が  $125\ \mu\text{m}$ 、コアの直径が  $8\ \mu\text{m}$  のシングルモードファイバを熱して伸ばし、直径  $1\ \mu\text{m}$  程度にしたものである。そのイメージ図を Fig.3.1 に示す [24]。

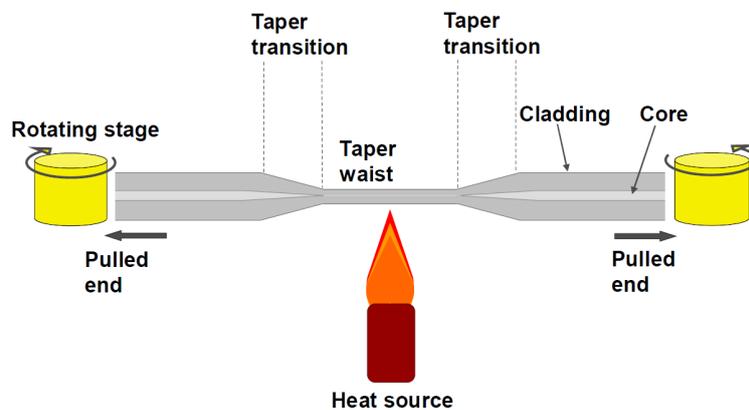


Fig. 3.1 Schematic illustration of the flame approach used for the fabrication of tapered optical fibres.

S. Korposh, S. W. James, S.-W. Lee, and R. P. Tatam, “Tapered optical fibre sensors: Current trends and future perspectives,” *Sensors* 19 (2019).

以下に、実際に行った作製手順を示す。

1. テーパファイバを作製するための PC を起動する。
2. PC を操作し、セラミックヒータを加熱する。
3. ファイバを融着し、テーパファイバになる部分の被膜を剥離させ、エタノールを含ませたベンコットで表面を拭く。
4. ファイバを治具に取り付け、ステージとファイバの平行出しを行う。
5. セラミックヒータとファイバの高さを合わせた後、セラミックヒータが置いてある電動ステージを動かし、ファイバを加熱する。
6. 120 秒加熱した後、ファイバを固定している治具を左右それぞれ引き速度  $100\ \mu\text{m}/\text{s}$  で動かす。
7. パワーメーターから得られる透過スペクトルを見ながら、ファイバがシングルモー

ドで安定した時にステージを静止させる。

実際に作製に用いたセラミックヒータと自動ステージの写真を Fig.3.2 に載せる。また、作製したテーパファイバがどのように使われているかを Fig.3.3 に載せる。

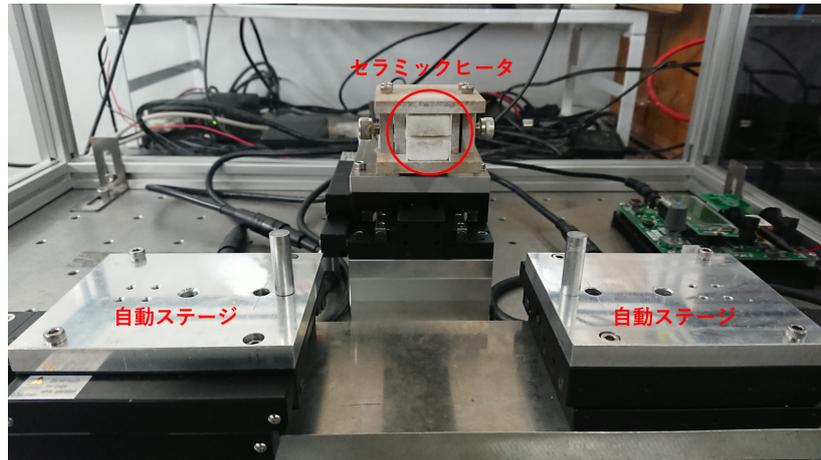


Fig. 3.2 The phot of taperfiber machine.

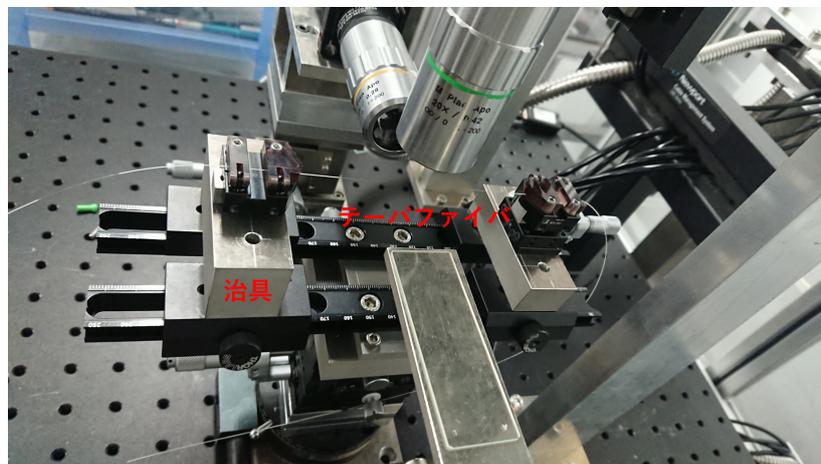


Fig. 3.3 The phot of taperfiber and jig.

以前、本研究室ではマイクロトーチを用いてテーパファイバの作製をおこなっていた。しかし、その装置自体が古くなってきたことや、また作製者によってテーパファイバのロスが安定しないことから、三年前よりセラミックヒータを用いたテーパファイバ装置の運用を行った。装置は市販の電動ステージを購入し、プログラムを組むことで自動でファイバが作製できるように工夫をした。

装置が完成した後はセラミックヒータの温度と、ファイバの引き速度のパラメータだしを行った。はじめはセラミックヒータの温度は Ivan Favero らの先行研究<sup>[25]</sup>を参考に

1160 °Cでファイバを加熱していた。引き速度も先行研究通り，左右それぞれ 40  $\mu\text{m}/\text{s}$  で引く分には透過率も同じような挙動を示し，テーパーファイバを引くことができた。Fig.3.4は先行研究のパラメータで引いたときの透過率を表す。

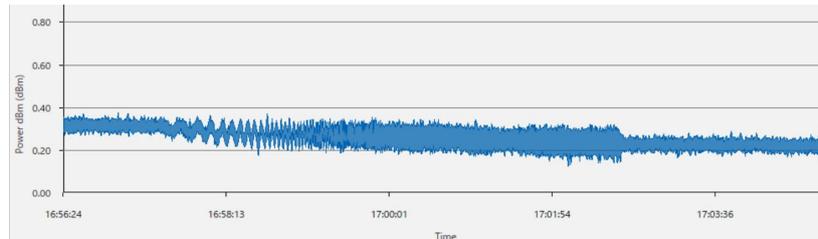


Fig. 3.4 Transmittance power in a tapered fiber with pulling speed 40  $\mu\text{m}/\text{s}$ .

しかし，実際にテーパーファイバを作製できたとしても，テーパー部分が目測 3 cm 程度になってしまうという問題が発生した。テーパー部分が長すぎると共振器との結合効率を変えたい，すなわちファイバーの太さを変更したい際にテーパー部分が長いままであると結合効率を変化させることが困難となる。そのため，テーパー部分を短くする引き速度，またそれに適した温度を探る必要があった。

まず引き速度についてであるが，およそ先行研究の 2 倍となる 80  $\mu\text{m}/\text{s}$  とすると，ファイバの温度が融点に対して不足していたため，治具に対して滑るような動きをすることが分かった。そのため，温度を上げる必要があることが確認できた。徐々に温度を上げ試行したところ 1300 °C 程度が最適であることが分かった。この温度はファイバが熱によって柔らかくなり，120 秒温めてもヒーターに接触するほどたるまない温度である。その後，温度が確定したのち引き速度の検討を行った。引き速度を段階的に上げてゆき，40  $\mu\text{m}/\text{s}$ ，80  $\mu\text{m}/\text{s}$ ，120  $\mu\text{m}/\text{s}$  までは 1300 °C という温度でも治具に対して滑らず引くことができた。また，160  $\mu\text{m}/\text{s}$  であっても引くことができたが，透過率を見る限りシングルモードになったにもかかわらず，目視した際にテーパーファイバが太くなってしまいう問題が生じた。それ以上の速度となるとステージを動かした瞬間にファイバが切れてしまうため，1300 °C では足りないことが分かった。Fig.3.5 は，実際に 100  $\mu\text{m}/\text{s}$  で引いた際の透過率を表す。

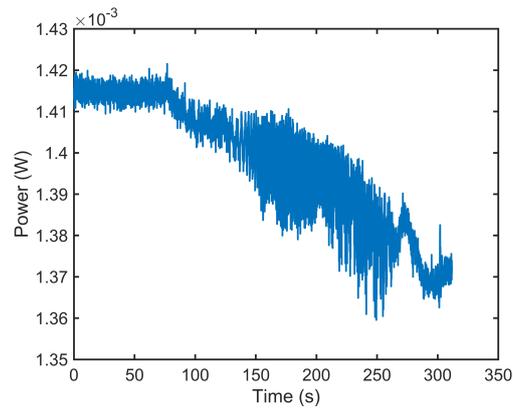


Fig. 3.5 Transmittance power in a tapered fiber with pulling speed 100  $\mu\text{m/s}$ .

この結果は、75 秒間加熱を行いその後ステージを動かしている。ステージを動かし始めると徐々に透過率が低下し、ファイバの太さが変化することによってマルチモードになる。その後、270 秒から 290 秒程度の時点で再度シングルモードになっており、テーパファイバの作製に成功していることが分かる。

## 3.2 シリカトロイド共振器の作製

シリカトロイド共振器の作製手順は、Fig.3.6 のように

1. フォトリソグラフィ
2. ウェットエッチング
3.  $\text{XeF}_2$  エッチング
4.  $\text{CO}_2$  レーザリフロー

の4工程からなる。それぞれの詳細な説明を以下に示す。また、本研究室で使用したシリカ膜は、シリコン基板上に厚さ  $2\ \mu\text{m}$  のシリカ膜を熱酸化によって形成した膜となっている。

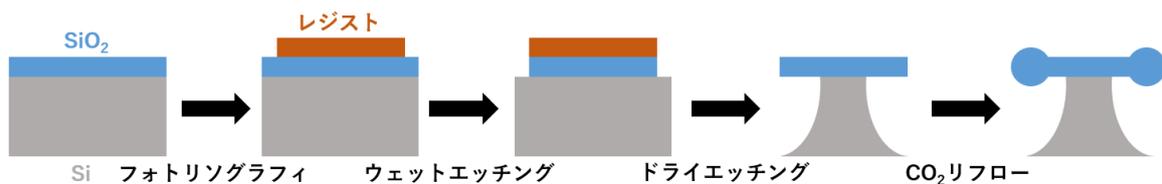


Fig. 3.6 Schematic illustration of fabrication process of silica microtoroid.

### 3.2.1 フォトリソグラフィ

#### 基板表面洗浄

はじめにシリコン基板上の小さなごみを  $\text{N}_2$  グローブガンを用いて取り除いた。次に基板に形成された有機物を除去するために  $\text{O}_2$  プラズマアッシングをおよそ 120 秒行った。

#### フォトレジストの塗布

次にネガ型フォトレジストを塗布する前に、表面を疎水性にするためヘキサメチルジシロキサン (HMDS) 処理をスピンコート法により行った。仮に親水性のままフォトレジストを現像液で現像してしまうと水分を多く含んだ現像液がレジストのみと反応するだけでなく、レジストと基板の間まで現像液が入り込んでしまう。そのため、フォトリソグラフィによって作製されたパターンが消えてしまうことがあるため、HMDS 処理を行うことが重要である。HMDS のスピンコート時間と回転速度は次のようである。

1. 500 rpm で 5 秒
2. Slope を 3 秒

3. 4000 rpm で 60 秒
4. 5000 rpm で 3 秒
5. Slope を 3 秒

次にフォトレジスト (OFPR-800 LB) をホットプレートを用いて約 30 °C に温めた。これはレジストの保管をおよそ 15 °C に保ち保管しているが、温度が低いと感光性が落ちてしまい、レジストをきちんと剥離させることができないからである。この作業の後、下記の条件でスピコートを行った。この条件でスピコートを行うとレジストの厚さが 1  $\mu\text{m}$  程度となる。

1. 500 rpm で 5 秒
2. Slope を 3 秒
3. 1500 rpm で 60 秒
4. 2000 rpm で 3 秒
5. Slope を 3 秒

スピコートの後、定温乾燥機を用いて 110 °C で 90 秒間のプリベークを行った。これはレジスト中の溶媒を揮発させるためであり、この作業を行うことにより基板とレジストの密着性を高めることができる。なお、この段階でレジストに光を当ててしまうと、次の露光で作製したパターンがすべて現像液で流れてしまうことから、感光させないように十分注意する。

### 露光

露光とは、パターンに沿ったマスクを型にし、レジストに特定の光を当てることである。今回はネガ型フォトレジストを用いているため、光が当たった部分が現像液に対して溶解する。露光にはマスクアライナーを用いて、およそ 5 秒間の露光を行った。

### 現像

現像液には有機溶媒である NMD-W を用いた。現像することで、先ほど露光された部分を剥離させることができる。次に、純水で現像液を洗い流し、現像の反応を止めた。その後定温乾燥機で 130 °C で 5 分間のポストベークを行い、残留している溶媒および現像液を除去しレジストと基板の密着性を高めた。

### 3.2.2 ウェットエッチング

フォトリソグラフィでパターンングしたレジストをマスクとしてシリカを削る工程をウェットエッチングと呼び、薬品を用いて材料を腐食・溶解させる。ウェットエッチングには、エッチング形状から等方性エッチングと異方性エッチングの2種類に大別される。等方性エッチングはエッチングされるもののマスク開口部において、エッチングが表面の法線方向と同時にマスク下部にも等方的に進むため、サイドエッチングが見られる。それに対して異方性エッチングは、結晶材料自体の異方性によりサイドエッチングを抑えたものである。本研究で用いているシリカは等方性結晶の為サイドエッチングの形が見られる。

#### BHF エッチング

エッチング溶液としてバッファードフッ酸 (BHF:buffered hydrofluoric acid) を用いた。BHF はフッ化水素酸 (HF) とフッ化アンモニウム溶液 ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) の混合溶液であり、シリカのエッチングやガラスの品質を確認するために使われる。エッチング時間は溶液と被エッチング材料のエッチングレートから見積もるが、温度によって異なるため実験日の室温からエッチング時間を算出した。また、実験室内の気温が低い場合 (20 度以下) には恒温槽を用いて BHF の入った容器を 25 度程度に保つことで反応時間が大きく変化することの無いようにした。

#### レジスト剥離

算出した時間 (室温にもよるが 20 分程度)BHF とシリカ基板を反応させた後、BHF からシリカ基板を取り出し、純水で 2 回洗浄を行い、さらにアセトンを用いて超音波洗浄を 5 分間行った。この段階でシリコン基板は Fig.3.7 のようになった。



Fig. 3.7 Si substrate after BHF etching.

### 3.2.3 気相エッチング

気相エッチングには  $\text{XeF}_2$  ガス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。本研究では  $\text{XeF}_2$  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。Si と  $\text{XeF}_2$  ガスの反応過程は次のようになる。また、ads は粒子に吸着した分子，イオンなどを表す。

1. 吸着:  $\text{XeF}_2(\text{gas}) + \text{Si} \rightarrow \text{XeF}_2(\text{ads}) + \text{Si}$
2. 解離:  $\text{XeF}_2(\text{gas}) + \text{Si} \rightarrow \text{Xe}(\text{ads}) + 2\text{F}(\text{ads}) + \text{Si}$
3. 生成物の形成:  $4\text{F}(\text{ads}) + \text{Si} \rightarrow \text{SiF}_4(\text{ads})$
4. 生成物の除去:  $\text{SiF}_4(\text{ads}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{gas})$
5. 残留物の除去:  $\text{XeF}(\text{ads}) \rightarrow \text{XeF}(\text{gas})$

以上の反応をまとめると  $2\text{XeF} + \text{Si} \rightarrow 2\text{XeF} + \text{SiF}_4$  となる。

$\text{XeF}_2$  ガスによるエッチングは選択比が高く，シリコンとシリカでは  $\text{Si}:\text{SiO}_2=1000:1$  でエッチングされる。しかし  $\text{XeF}_2$  は  $\text{H}_2\text{O}$  と反応し  $\text{HF}$  を生じるので，基板上に水分が付着していると発生する  $\text{HF}$  によって  $\text{SiO}_2$  がエッチングされてしまう可能性がある。そのため，十分に乾燥させることや，真空引きすることで水滴を飛ばすといった作業が必要となる。実際に研究室でエッチングを行う際には，チャンバー内を真空引きするという作業を行っている。

これまでの工程を経ることでシリコン基板は Fig.3.8 のようになる。この段階であってもシリカディスク共振器として使うことは可能ではあるが，気相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に， $Q$  値は高くない。このために次で述べる  $\text{CO}_2$  レーザリフローをすることで表面を滑らかにし， $Q$  値を高めることが必要である。

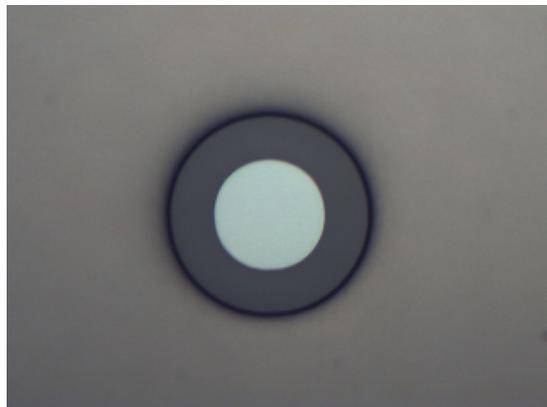


Fig. 3.8 Si substrate after  $\text{XeF}_2$  etching.

### 3.2.4 CO<sub>2</sub> レーザリフロー

CO<sub>2</sub> レーザリフローはシリコンをエッチングし、ピラーに乗ったシリカディスクに対して、上部から CO<sub>2</sub> レーザを照射することでシリカ外縁部を溶解させることにより、表面を滑らかにして  $Q$  値を高める工程である。シリカは CO<sub>2</sub> レーザの波長帯域において吸収係数がシリコンよりも大きいため、共振器本体であるシリカの部分に熱が集まる。さらにシリカに比べてシリコンは熱伝導性が非常に高いために、シリコンピラーに接しているシリカディスク中心はピラーを伝って熱が逃げやすく、外縁部に熱が集中する。そのため外縁部のみシリカの融点に達するために、Fig.3.9 のような形状のシリカトロイド共振器が完成する。このとき、外縁部が収縮することから共振器の直径が小さくなる。この時の直径の変化は XeF<sub>2</sub> エッチングの回数、すなわちピラーの太さに由来するが、直径 100  $\mu\text{m}$  のフォトマスクから作製した共振器は CO<sub>2</sub> レーザリフローによっておよそ直径 70  $\mu\text{m}$  の大きさに変化する。

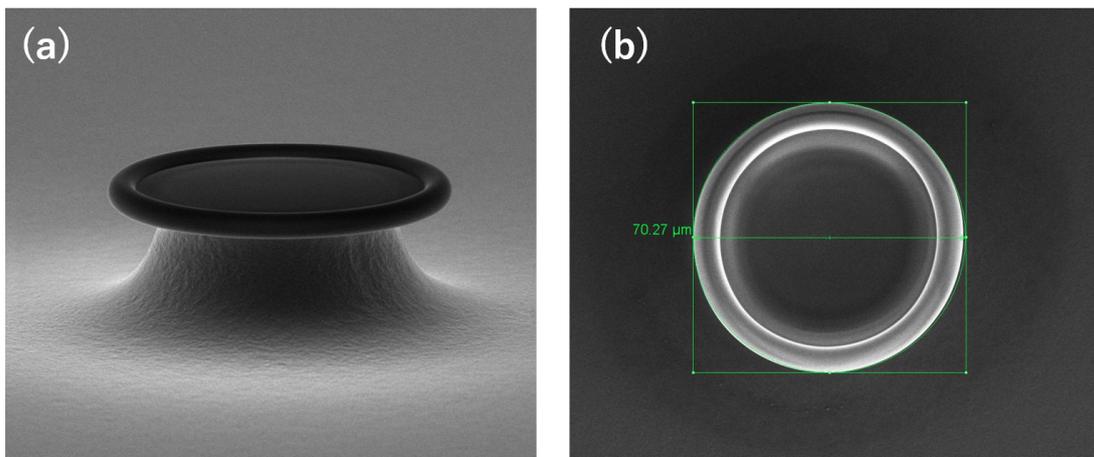


Fig. 3.9 The SEM images of Si substrate after CO<sub>2</sub> laser reflow. (a)View from the side. (b)View from the top.

また、トロイドの縁の部分の直径 (マイナー直径) はピラーの太さやリフローの強度などの影響によって変化するが、トロイドの直径 (メジャー直径) に対して 1/10 程度であることが実験的に分かっている。

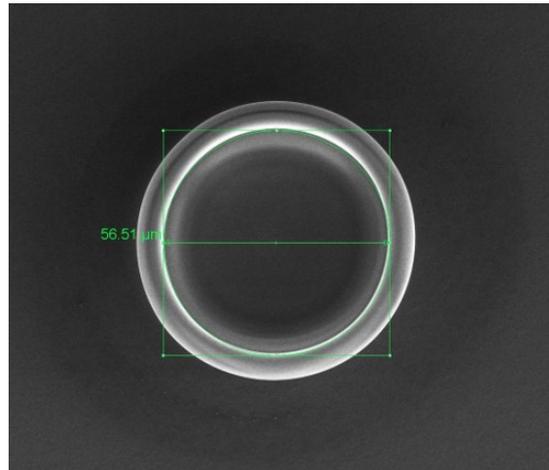


Fig. 3.10 The SEM images of Si substrate after CO<sub>2</sub> laser reflow from the top.

## 第4章

# Er 添加共振器

本章では、Er 添加共振器の作製方法、またその利得の測定について考察する。特に、作製手法については Er 添加共振器を膜から作製する方法とディスク共振器にスピコートする方法の二種類について述べる。これらのルーツについては、ディスク共振器にディップコート法を用いてコーティングする手法が先行研究として存在する<sup>[26]</sup>。さらに同グループよりシリコン基板上に Er 添加シリカ膜を作製し、熱酸化で作製したシリカ膜と同様の手法で作製したトロイド共振器が報告されたている<sup>[27]</sup>。ここで共振器作製について、まずは Er 添加シリカ膜から作製する手法で研究を進めた。

### 4.1 Er 添加共振器の作製手法

ゾルゲル法を用いたシリカ膜の作製レシピは、出発溶液の配合やアニーリング温度および時間、スピコート条件など多岐にわたる<sup>[27][28][29]</sup>。その中で本研究で用いたレシピは慶應義塾大学田邊研究室ですでに確立されたレシピであり<sup>[30]</sup>、以下に作製手順を示す。

1. エタノールを 5g, TEOS を 5g を測り取り、スクリュー管瓶に入れる。
2. PH2.0 程度に調整した HCl と水の混合溶液を 2g 入れる。
3. 濃度に応じた Er を入れる。(試作の段階では 0.01g)
4. スターラーを用いて 70 °C で 15 分間攪拌する。
5. アセトン, エタノールで洗浄したシリカ基板をプラズマアッシングする。
6. 5. の基板に対して作製した出発溶液を滴下し、スピコーターでスピコートする。
7. 110 °C の乾燥機で 2 分間ポストバークを行う。
8. 1000 °C の拡散炉で 10 分間アニーリングする。
9. 6~8 の操作を 7 回行い、最後に 1000 °C の拡散炉で 1 時間アニーリングを行う。

この手順で作製したシリカ膜は厚さがおよそ 2  $\mu\text{m}$  と、熱酸化シリカ膜を用いてトロイド共振器を作製しているものと同程度の厚さになる。しかし、Fig.4.1 のように製膜できないという問題が発生した。

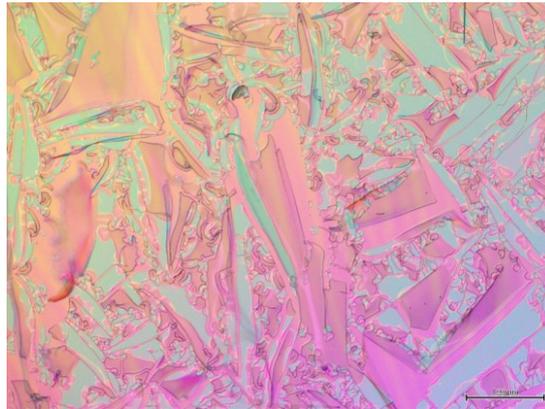


Fig. 4.1 The micrograph of a silica film with cracks fabricated by sol-gel method.

これに対し，スピコートの際の雰囲気もスピコート法によるパラメータの一つであることが先行研究にもあることから<sup>[31]</sup>，スピコーター内部に溶媒であるエタノールを含ませたベンコットを敷くことによってクラックのない膜を作製することに成功した．Fig.4.2 に実際に作製した基板の全体写真を示す．スピコートの雰囲気を調整していない基板を (a) に，エタノールを含ませたベンコットを敷いて雰囲気を調整した基板を (b) に示す．この結果より，明らかに溶媒であるエタノール雰囲気でのスピコートが均一に膜を作製するのに有用であることが分かった．

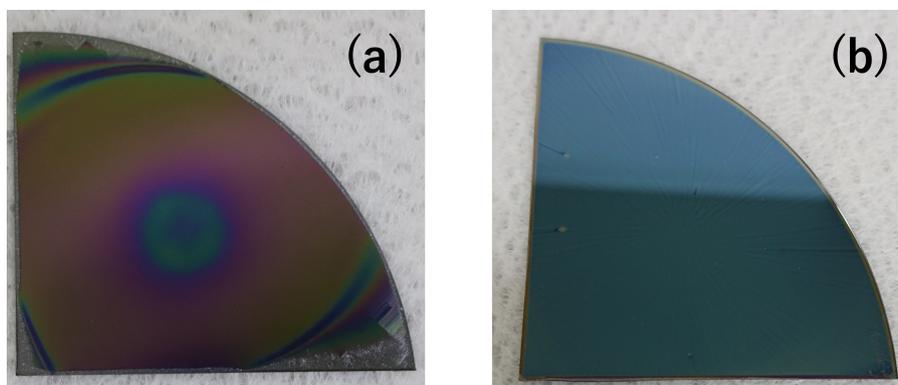


Fig. 4.2 The phot of a film fabricated on a silicon substrate. (a)Without ethanol impregnated bencot. (b)With ethanol impregnated bencot.

しかし，この手法で作製した場合の一層当たりの膜厚は 100 nm と従来の手法と比較して 1/3 程度の薄さとなってしまった．そのため，従来の手法である膜を積層する手法ではなく，ディスク共振器にゾルゲル溶液をコーティングしたのちに CO<sub>2</sub> レーザリフローする方法で Er 添加共振器を作製することとした．その作製手順を以下に示す．

1. トロイド共振器を作製し，チップをアセトン，エタノールで洗浄後プラズマアッシングを 120 秒行う．
2. ゾルゲルの出発溶液をチップにスピコートする．この際，エタノールを含ませた

ベンコットをスピコート内部に置くことでエタノール雰囲気下でのコーティングを行う。

3. スピコート後, 110 °Cの乾燥機で 120 秒間ポストベークを行う。
4. ポストベーク後, 窒素を充填した 1000 °Cの拡散炉で 10 分間アニールを行う。

Fig.4.3 に実際に作製した共振器を示す。ディスク共振器にコーティングした後の状態を (a) に, レーザリフローした後の状態を (b) に示す。

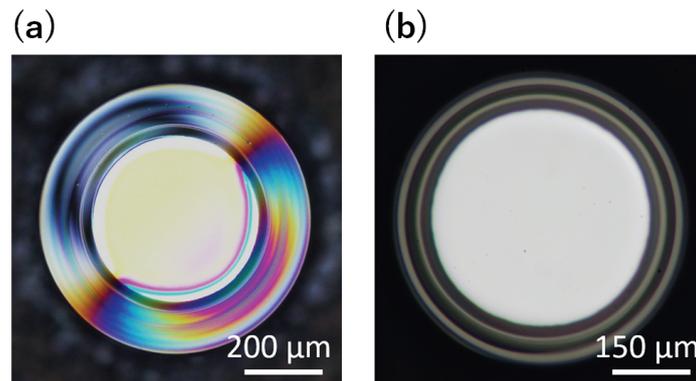


Fig. 4.3 (a) A microscopic image of disk resonator with defect-free sol-gel coating. (b) A microscopic image of Er-doped toroidal resonator with diameter fabricated by laser reflow of coated disk resonator.  
R. Imamura, “高利得 Er 添加微小光共振器の作製と光学特性,” Masterthesis, Keio University (2021).

このように, 従来の膜から作製する手法とは異なる形で Er 添加共振器の作製をすることが可能となった。しかし, これまでは Er の濃度, すなわち利得を膜に添加した Er の濃度から推定することができたが, コーティングによる手法の場合には, CO<sub>2</sub> レーザリフローによって膜厚を正確に測定することが困難であるため, 別の推定手法が必要である。そのため, 先行研究を用いて発振効率から Er の濃度を推定する手法を明らかにした。

## 4.2 Er 添加共振器の利得推定について

ここで, 発振効率と Er の濃度の関係について説明する<sup>[32]</sup>。

まず, Fig.4.4 のようなテーパファイバと Er 添加トロイドの系を, 結合モード理論を用いて以下のように記述する。添え字の  $p, s$  はそれぞれポンプ光とシグナル光の波長であることを表す。

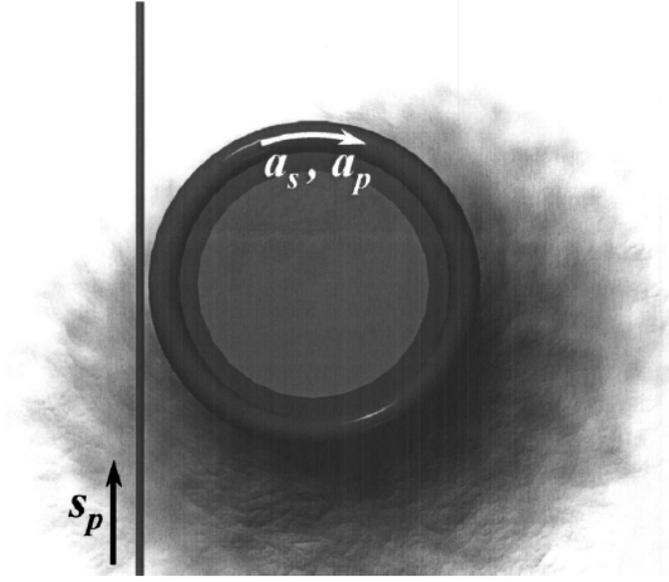


Fig. 4.4 Graphical rendering of the toroidal microcavity-tapered optical fiber system. Input/output waveguide (tapered optical fiber) and erbium-doped toroidal microcavity are shown along with an input pump wave  $s_p$  and internal cavity fields  $a_p$  and  $a_s$ . B. Min, T. J. Kippenberg, L. Yang, K. J. Vahala, J. Kalkman, and A. Polman, “Erbium-implanted high-q silica toroidal microcavity laser on a silicon chip,” Phys. Rev. A 70, 033803 (2004)

$$\frac{da_s}{dt} = -\frac{1}{2\tau_s}a_s + g_s a_s \quad (4.2.1)$$

$$\frac{da_p}{dt} = -\frac{1}{2\tau_p}a_p - l_p a_p + i\kappa_p s_p \quad (4.2.2)$$

$a_p, a_s$  はそれぞれ、ポンプ光とシグナル光での波長のモード振幅を表す。モード振幅は  $|a^2|$  がエネルギーの次元をもつ。また、 $\tau_p, \tau_s$  は先ほど同様光子寿命を表す。ここでこの光子寿命には共振器の損失、およびカップリングによって生じる損失は含まれているが、Er によるロスは含まない。 $g_p, l_p$  は各波長におけるゲインとロス係数であり、 $\kappa_p$  はポンプ光の共振器とテーパファイバの結合係数、 $s_p$  はテーパファイバ内のモード振幅を表す。定常状態では、時間微分の項は0になることから、式 (4.2.1) と式 (4.2.2) は次のように変形できる。

$$g_s = \frac{1}{2\tau_s} \quad (4.2.3)$$

$$|a_p|^2 = \frac{\kappa_p^2}{\left(\frac{1}{2\tau_p} + l_p\right)^2} |s_p|^2 \quad (4.2.4)$$

ロスとゲインの項はそれぞれ上準位の原子密度に依存するから、Er の上準位の状態密度  $N_2$  と共振器内のすべての Er 原子密度  $N_T$  を用いて以下のように書ける.

$$g_s = \frac{c}{2n_s} \left[ \frac{N_2}{N_T} (\alpha_s + g_s^*) - \alpha_s \right] \quad (4.2.5)$$

$$l_p = \frac{c}{2n_p} \left[ -\frac{N_2}{N_T} (\alpha_p + g_p^*) + \alpha_s \right] \quad (4.2.6)$$

ここで、 $\alpha_{s,p}$  を吸収係数と考えると、 $g_{s,p}^*$  は、 $\alpha$  に対して、放出係数と考えることができ、次の二式で表される.

$$\alpha_{s,p} \equiv \Gamma_{s,p} N_T \sigma_{s,p}^a \quad (4.2.7)$$

$$g_{s,p}^* \equiv \Gamma_{s,p} N_T \sigma_{s,p}^e \quad (4.2.8)$$

ここで、 $\Gamma$  は、ポンプ光とシグナル光の Er イオンに対するオーバーラップ率を表し、 $\sigma$  はポンプ光とシグナル光の誘導吸収断面積と誘導放出断面積を表す. ここで a が吸収断面積、e は放出断面積である.

これらの式に対して、式 (4.2.5) と式 (4.2.3) を連立することで、全ての Er 原子に対する上準位の原子の数を求めることができる.

$$\frac{N_2}{N_T} = \frac{\alpha_s + \alpha_s^{passive}}{\alpha_s + g_s^*} \quad (4.2.9)$$

ここで、 $\alpha_s^{passive}$  は次のように定義される.

$$\alpha_s^{passive} \equiv \frac{n_s}{c\tau_s} = \frac{2\pi n_s}{\lambda_s Q_{T,s}^{passive}} \quad (4.2.10)$$

この式の  $Q_{T,s}^{passive}$  は、Er イオンを添加していない共振器の  $Q$  値のことである.

ここで式 (4.2.9) は、式 (4.2.1) において、シグナル光における共振器ロスと Er イオンによるゲインが釣り合っている場合を仮定しているため、式 (4.2.9) はレーザ発振するための最低限必要な反転分布と考えることができる.

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も書ける.

$$\frac{N_2}{N_T} = \frac{\frac{\alpha_s |a_s|^2}{\nu_s n_s V_m^s} + \frac{\alpha_p |a_p|^2}{\nu_p n_p V_m^p}}{\frac{\alpha_s + g_s^*}{\nu_s} \frac{|a_s|^2}{n_s V_m^s} + \frac{\alpha_p + g_p^*}{\nu_p} \frac{|a_p|^2}{n_p V_m^p} + \frac{\hbar N_T}{c\tau_{Er, N_T}}} \quad (4.2.11)$$

ここで、 $V_m$  はポンプ光とシグナル光の実効モード体積を表し、 $\tau_{Er}$  は Er イオンの寿命を表す. この原子数密度の関係と式 (4.2.9) の関係より  $|a_s|^2$  を次のように記述できる.

$$|a_s|^2 = \left( \frac{\nu_s n_s V_m^s}{\nu_p n_p V_m^p} \right) \frac{\alpha_p (\alpha_s + g_s^*) - (\alpha_p + g_p^*) (\alpha_s + \alpha_s^{passive})}{\alpha_s^{passive} (\alpha_s + g_s^*)} |\alpha_p|^2 \quad (4.2.12)$$

$$- N_T h \nu_s V_m^s \frac{\alpha_{Er} (\alpha_s + \alpha_s^{passive})}{\alpha_s^{passive} (\alpha_s + g_s^*)}$$

さらに、ポンプ光の共振器の内部パワーは、テーパファイバからの光と結合効率を用いて次のように記述できる。

$$|a_p|^2 = \frac{4n_p^2 \kappa_p^2 (\alpha_s + g_s^*)^2}{c^2 [(\alpha_p + \alpha_p^{passive})(\alpha_s + g_s^*) - (\alpha_s + g_p^*)(\alpha_s + \alpha_s^{passive})]^2} |s_p|^2 \quad (4.2.13)$$

これらより、レーザ発振の閾値を  $|s|_{th}^2$  とすると、式 (4.2.13) において、 $|\alpha_s|^2$  が 0 であることから次のように記述できる。

$$|s|_{th}^2 = N_T h \nu_s V_m^s \left( \frac{\nu_s n_s V_m^s}{\nu_p n_p V_m^p} \right) \left( \frac{c^2}{4n_p^2 \kappa_p^2} \right) \quad (4.2.14)$$

$$\times \frac{[(\alpha_p + \alpha_p^{passive})(\alpha_s + g_s^*) - (\alpha_p + g_p^*)(\alpha_s + \alpha_s^{passive})]^2}{(\alpha_s + g_s^*)^2}$$

$$\times \frac{\alpha_{Er} (\alpha_s + \alpha_s^{passive})}{\alpha_p (\alpha_s + g_s^*) - (\alpha_p + g_p^*)(\alpha_s + \alpha_s^{passive})}$$

また、Er 添加トロイドの発振効率の導出は、先ほどの発振閾値の議論と同様に考えることができる。効率  $\eta$  は (出力/入力) で定義されることから、 $\alpha_p$  と  $\alpha_s$  より次のように記述できる。

$$\eta = \kappa_s^2 \left( \frac{\nu_s n_s V_m^s}{\nu_p n_p V_m^p} \right) \frac{\alpha_p (\alpha_s + g_s^*) - (\alpha_p + g_p^*) (\alpha_s + \alpha_s^{passive})}{\alpha_s^{passive} (\alpha_s + g_s^*)} \quad (4.2.15)$$

$$\times \frac{4n_p^2 \kappa_p^2 (\alpha_s + g_s^*)^2}{c^2 [(\alpha_p + \alpha_p^{passive})(\alpha_s + g_s^*) - (\alpha_p + g_p^*)(\alpha_s + \alpha_s^{passive})]^2}$$

### 4.3 Er 添加共振器の発振効率について

式 (4.2.15) より、発振効率から Er の濃度を推定することが可能であることが分かった。これらの式を用いて、発振効率から共振器一周当たりの利得を明らかにする。まず、実験的に得られている発振閾値と発振効率について Fig.4.5 に示す。

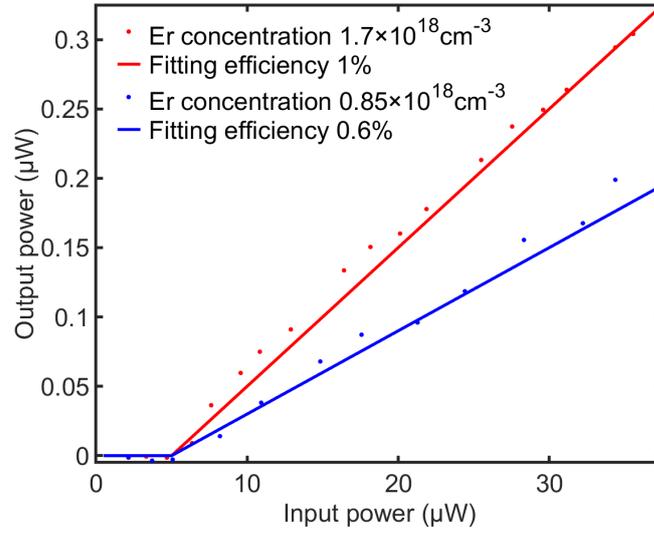


Fig. 4.5 Experimentally demonstrated laser output-input power curve for cavities with two different Er concentrations.

このように発振効率は Er の濃度によって異なることが分かる。この発振効率から続いて Er の濃度を明らかにする。Fig.4.6 は横軸に Er の濃度，縦軸に発振効率を取っている。式 (4.2.15) を見ると，発振効率は共振器固有のパラメータ以外に結合効率  $\kappa$  によって変化することが分かり，それぞれの  $\kappa$  に対して発振効率を示したものである。特に，各  $\kappa$  に対してピークの位置がクリティカルカップリングの位置であり，結合効率は実験的に  $Q$  値を測定することで得られる。なぜならば次の式が成り立つからである。

$$\frac{1}{\tau_{load}} = \frac{1}{\tau_{int}} + \frac{1}{\tau_{ext}} \quad (4.3.16)$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{\tau_{ext}}} \quad (4.3.17)$$

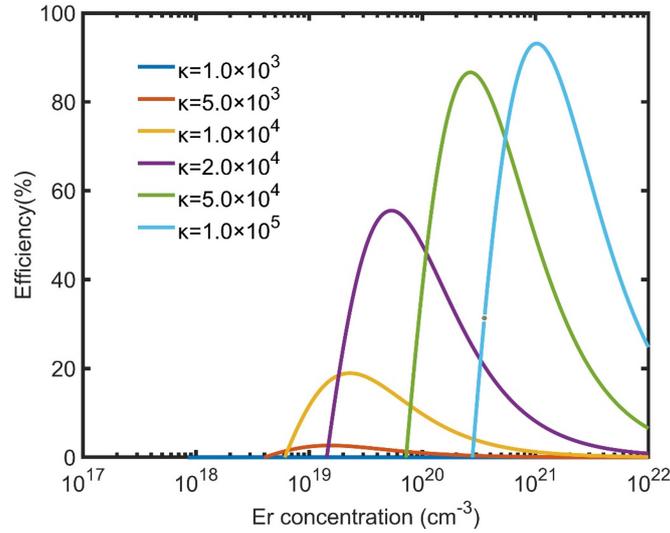


Fig. 4.6 Relationship between oscillation efficiency and Erbium concentration for different coupling coefficient.

最終的に Er の濃度が得られたため、レート方程式の定常解と共振器  $Q$  値の光路長の関係から一周当たりの利得  $g_{Tr}$  を導くことができる。例として直径 300  $\mu\text{m}$  の時の Er の濃度と一周当たりの利得  $g_{Tr}$  の関係を Fig.4.7 に示す。この関係は線形になっており、さらに共振器の直径についても線形であることから、各サイズのトロイド共振器に関して一周当たりの利得を算出することが可能である。

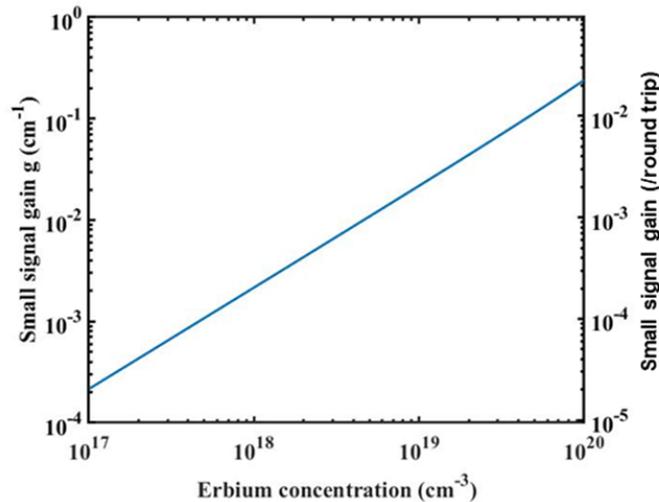


Fig. 4.7 Relationship between erbium concentration and gain per resonator roundtrip.

実際に、コーティングによって作製した共振器についてこの手法で利得を求めると  $N_T = 1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  となり、一周当たりの利得は  $g_{Tr} = 3.0 \times 10^{-3}$  となった。

## 4.4 4章のまとめ

ゾルゲル法を用いた Er 添加共振器の作製手法について、スピコートの際の雰囲気が必要であることを発見した。それによって従来の膜から作製する Er 添加共振器の作製手法に加えて、ディスク共振器にスピコートした後  $\text{CO}_2$  レーザリフローする手法により Er 添加共振器を作製することが可能となった。しかし、この手法では共振器内部に存在する Er イオンの原子数を出発溶液から推定できないという課題が生じたが、先行研究のモデルを用いて発振効率から Er イオンの原子数を推定できることを明らかにした。この手法を用いると、本研究室でコーティング法によって作製した共振器の Er イオンの原子数は  $N_T = 1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  となり、一周当たりの利得は  $g_{Tr} = 3.0 \times 10^{-3}$  であると結論づけることができた。

## 第5章

# 可飽和吸収

続いて、本研究の目的であるモード同期レーザの開発に向けた要素技術の二つ目である可飽和吸収に関して述べる。本章では、初めに可飽和吸収体のコーティング手法について二種類を比較検討した後、共振器にコーティングした可飽和吸収特性をどのようにして測定するかを考察する。

## 5.1 サンプル準備

可飽和吸収のコーティング手法として考えた一つ目の方法として、スピコートによるコーティング手法がある。特に、Er 添加共振器の作製手法と同様にゾル-ゲル法を用いた手法を考えた。この手法を用いた狙いは大きく分けて三つである。一つ目は、ゾルゲル法を用いることにより Er 添加共振器の出発溶液に混合させることで作製が容易であるという点。二つ目はスピコートにより膜が均一にできることから  $Q$  値の低下が抑えられるという点。そして三つ目は出発溶液の濃度を変化させることによって、共振器に付与する可飽和吸収体の量が制御しやすいという点である。以上からゾルゲル法を用いた可飽和吸収体のスピコートを行ったが、この際に重要な点として出発溶液をスピコートした後、 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  の炉に入れる必要がある。そのため、耐熱性の高い可飽和吸収体を使う必要があるため、ゾルゲル法を用いたスピコートには酸化グラフェンを使用することにした。コーティング手法の二つ目は CNT を PDMS に混合させ、その溶液を共振器にコーティングさせる手法である。この手法のメリットは膜厚による  $Q$  値の制御が可能であることと<sup>[33]</sup>、ゾルゲル法を用いた場合と比較して熱を加えないことから材料の選択肢が多い点にある。まずはそれぞれのサンプル作製手法について示す。

### 5.1.1 酸化グラフェンのコーティング

酸化グラフェンのスピコートを検討するうえで、初めにゾルゲル溶液の作製を行った。まず、これまでゾルゲル法で作製する方法と同様の配合で出発溶液を作製した。酸化グラフェンに関しては予めエタノールと混合させ、超音波を当てることにより溶液内に分散させた。先行研究<sup>[34]</sup>にもあるように酸化グラフェンの場合にはエタノールで十分に分散することが知られているため、一度エタノールに分散させてから出発溶液の作製を行った。作製手順は以下のとおりである。

1. 酸化グラフェン 5 mg をエタノール 20 mg に入れて一時間超音波を当てる。
2. 1. で作製した溶液 0.6 g とエタノール 4.5 g, TEOS 5.0 g,  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{HCl}$  の混合溶液

- 2.0 g を測り取る.
3. それらを 70 °C でスターラーを用いて 15 分間混ぜる.

Fig.5.1 に作製した溶液を示す. Fig.5.1(a) より 1. の段階においては目視により酸化グラフェンが分散していることが確認できる. また, Fig.5.1(b) より 3. の段階で酸化グラフェンが凝集していないことも確認できる.

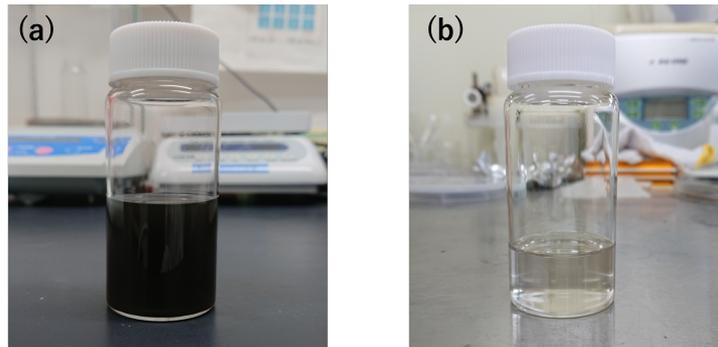


Fig. 5.1 (a)The phot of graphene oxide dispersed in ethanol. (b)The phot of sol-gel solution containing graphene oxide.

次に, 作製した溶液をスピコーターを用いてスピコートした. まず共振器ではなく Si ウェーハの上にコーティングを行い, SEM にて表面の観察を行ったところ, Fig.5.2 のようになった.

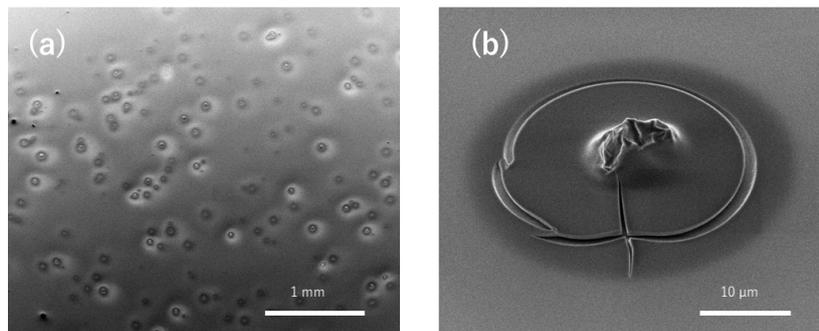


Fig. 5.2 (a)SEM image of a sol-gel film spin-coated on a silicon substrate. (b)SEM image of a magnified speckled pattern.

Fig.5.2 より分かるように, 表面は数十  $\mu\text{m}$  の斑点模様がある. この斑点模様をラマン分光装置によって測定した結果が Fig.5.3 であり  $1590\text{ cm}^{-1}$  にピークがあることから, この斑点が酸化グラフェンに由来するものだということがわかる. この状態で共振器にコーティングしたとしても表面の散乱が大きく,  $Q$  値の低下が予想されることからさらにコー

ティング条件の改善を行った。

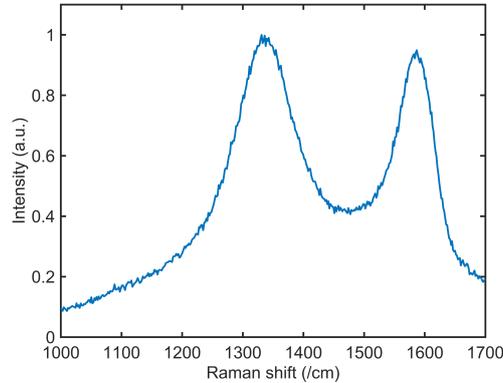


Fig. 5.3 The result of Raman spectroscopy with silica substrate after spin-coate.

具体的には酸化グラフェンに当てる超音波の時間を長くし、粒子のサイズをより細かくした。上述の溶液ではエタノールに酸化グラフェンを混ぜたものに一時間の超音波を当てたが、最終的には7時間の超音波を当てた。また、超音波を当てた後、2.5  $\mu\text{m}$  のろ紙を使うことによって粒度の小さな酸化グラフェンのみを使うこととした。さらに、スピコートの際に回転速度が遅いと酸化グラフェンの粒の周りに溶液が溜まってしまふことを懸念して、回転速度を 4000 rpm から 5500 rpm に変更した。特に、超音波を当てる時間の変更はかなり有効であった。実際に超音波の時間だけを変更したものを Fig.5.4 に示す。それぞれ同じ縮尺で撮影したものであり、Fig.5.4 の (a) が超音波を一時間当てたもの、Fig.5.4 の (b) が超音波を七時間当てたものである。粒度が小さくなっていることは一目瞭然であり、超音波の時間が重要であることが分かる。

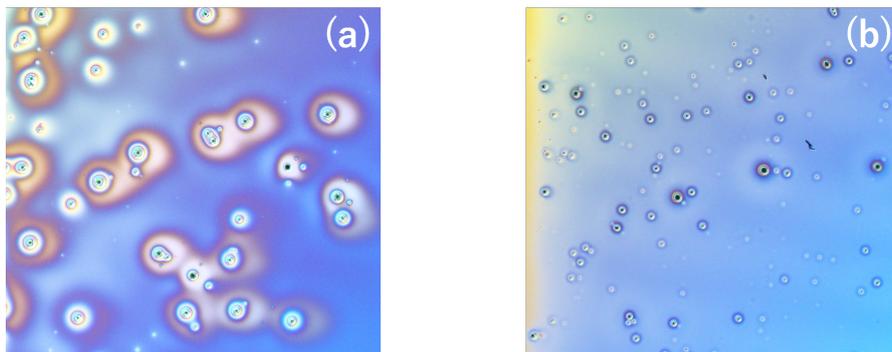


Fig. 5.4 (a)Micrograph of a substrate spin-coated with a solution that has been ultrasonicated for 1 hour. (b)Micrograph of a substrate spin-coated with a solution that has been ultrasonicated for 7 hour.

最適なコーティング条件を得られたため、この手法にてトロイド共振器にスピコートを行った。コーティング手法は Er 添加共振器を作製する手法と同様であるが、予め  $\text{CO}_2$

リフローを行い既にトロイド共振器の形となったものにコーティングをしている点のみ異なっている。詳細を下記に示す。

1. トロイド共振器を作製し、チップをアセトン、エタノールで洗浄後プラズマアッシングを 120 秒行う。
2. ゴルゲルの出発溶液をチップにスピコートする。この際、エタノールを含ませたベンコットをスピコート内部に置くことでエタノール雰囲気下でのコーティングを行う。
3. スピコート後、110 °Cの乾燥機で 120 秒間ポストベークを行う。
4. ポストベーク後、窒素を流した 1000 °Cの拡散炉で 10 分間アニールを行う。

上記のようにコーティングした共振器の顕微鏡写真を Fig.5.5 に示す。どちらも共振器直径は 70  $\mu\text{m}$  程度となっており、Fig.5.5(a) は酸化グラフェン無し、すなわち溶液のみコーティングしたもので、Fig.5.5(b) は酸化グラフェンを含む溶液をコーティングしたものである。

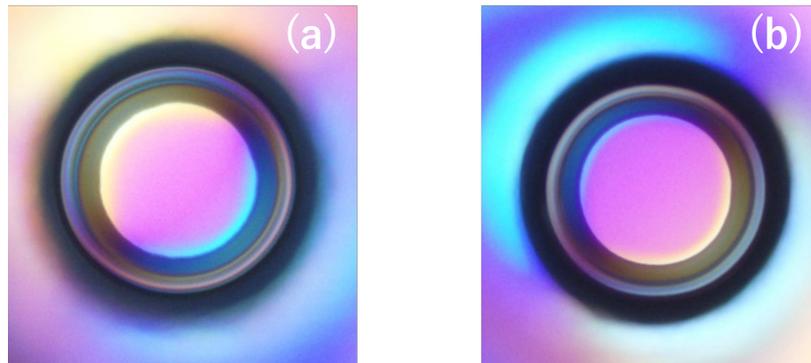


Fig.5.5 (a)Micrograph of toroid resonator that coated with graphene oxide.  
(b)Micrograph of toroid resonator that coated without graphene oxide.

### 5.1.2 CNT のコーティング

本研究室では既にトロイド共振器に対して PDMS に CNT を混ぜたものをコーティングし、可飽和を測定した実績がある<sup>[35]</sup>。そこで、スピコート法による酸化グラフェンのコーティングと比較を行うために、こちらの手法でも可飽和吸収体のコーティングを行った。

まず、CNT/PDMS 溶液の作製を行った。ここで CNT の高い分散性を持った CNT/PDMS を作製するために以下の手法を採用した<sup>[36]</sup>。この手法は、Fig.5.6 のように粘度の高い PDMS に直接混合する前に、PDMS と比較して粘度の低いシリコンオイルを用いた後に PDMS に配合するという手法である。

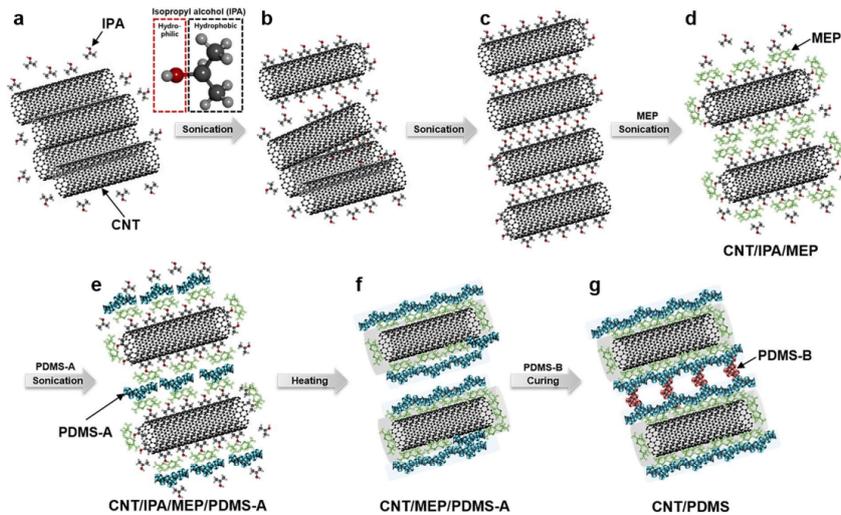


Fig. 5.6 Schematics of CNT/PDMS hybrid nanocomposite fabrication process. J. H. Kim, J.-Y. Hwang, H. R. Hwang, H. S. Kim, J. H. Lee, J.-W. Seo, U. S. Shin, and S.-H. Lee, "Simple and cost-effective method of highly conductive and elastic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite for wearable electronics," Scientific reports 8, 1375 - 1375 (2018).

実際にこの手法を参考に 0.03 mg/ml の濃度を作製した手順を以下に示す。

1. CNT6 mg を IPA10 mg に入れて攪拌する。
2. 1. の溶液から 0.5 g を取り，さらに IPA を 10 g 入れて 30 分間超音波を当てる。
3. 2. の溶液から 3.3 g を取り 10 分間超音波を当てる。
4. MEP(methyl group-terminated PDMS) を 0.4 g 入れて適度に攪拌した後，30 分間超音波を当てる。
5. PDMS を 1.6 g 入れてスターラーで攪拌する。
6. IPA の揮発を目的に，48 時間 70 °C でスターラーを用いて攪拌する。
7. 共振器に付ける程度の少量の CNT/PDMS を取り，取った質量比の 1/10 の割合で硬化剤を入れて混ぜる。
8. 15 分間真空脱泡装置に入れて気泡を取り除く。

上の手法で作製した 0.03 mg/ml に加えて，3. の量を変化させて 0.01 mg/ml, 0.06 mg/ml の三種類の濃度の溶液を作製した。その写真を Fig.5.7 に示す。それぞれ目視では凝集などはなく，よく分散している様子が確認できる。



Fig.5.7 The phot of the mixture of PDMS and CNTs fabricated. No agglomeration was observed even though the mixture was made with different concentrations.

作製した CNT/PDMS を用いて共振器へのコーティングを行った<sup>[33]</sup>.

1. CNT/PDMS に 1/10 の割合で硬化剤を入れる.
2. 15 分間真空脱泡装置を用いて気泡を取り除く.
3. 加熱し, 引き伸ばしたファイバを用意しその先端に CNT/PDMS を付ける.
4. テーパーファイバに CNT/PDMS を移動させ, 適当なサイズの液滴とトロイド共振器を接触させる.
5. 48 時間, クリーンルーム内の室温にて硬化させる.
6. さらに 70 °C のホットプレートで 3 時間熱し, 完全に硬化させる.

この手法でコーティングした共振器に対して, ラマン分光法を用いて CNT の存在を確認した. その結果を Fig.5.8 に示す. Fig.5.8(a) の結果を見ると  $1590\text{ cm}^{-1}$  に強くピークが存在することから, CNT の存在が確認できる. また, トロイド共振器の表面で特に強いピークが存在する場所を Fig.5.8(b) にマッピングした. この結果よりトロイド共振器の一部に CNT が付着していることが確認できる.

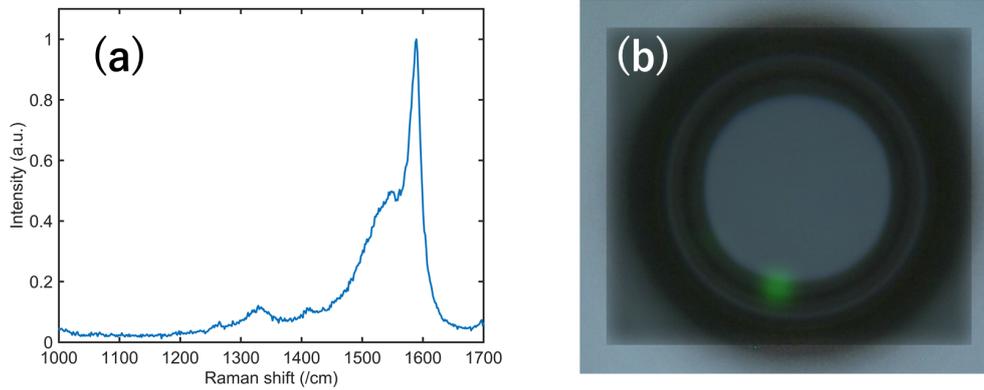


Fig. 5.8 (a) The result that Raman spectroscopy of a resonator coated with a mixture of CNTs and PDMS. (b) The result of mapping the locations where the peaks specific to CNTs are strongly observed.

## 5.2 $Q$ 値測定

### 5.2.1 酸化グラフェン

酸化グラフェンをコーティングした共振器に対して、 $Q$  値測定を行った。その測定結果を Fig.5.9 に示す。Fig.5.9(a) が酸化グラフェンを含まない溶液のみをコーティングしたもので  $Q = 1.1 \times 10^6$  であり、Fig.5.9(b) が酸化グラフェンを含む溶液をコーティングしたもので  $Q = 4.2 \times 10^5$  である。

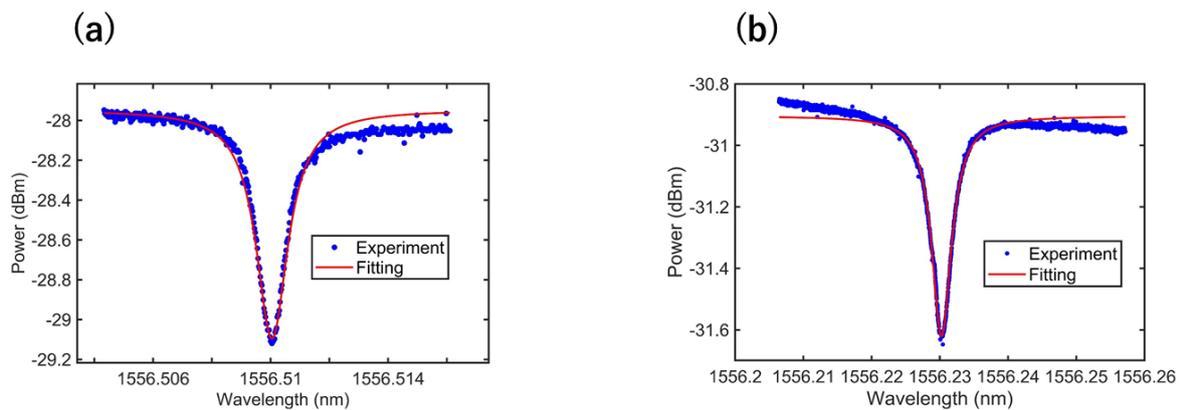


Fig. 5.9 (a) Measured  $Q$  factor of graphene oxide coated resonator. (b) Measured  $Q$  factor of not graphene oxide coated resonator.

この程度の  $Q$  値ではモード同期達成には不十分であるため、より高  $Q$  値となるコーティング条件を模索したが、スピンコートの手留まりが悪く複数のサンプルを作ることが

できなかった．特にスピコート後に Fig.5.10 のように共振器にヒビが入ったように見えるものが多く，この現象はアニーリングの際に生じていることが分かった．

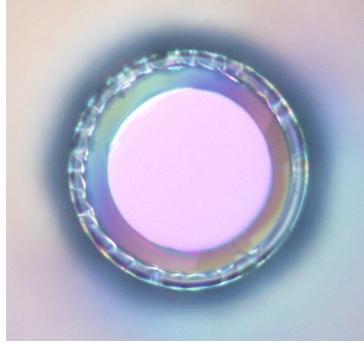


Fig. 5.10 Micrograph of cracks in the resonator after annealing.

このように壊れたように見える共振器に対して SEM で観察を行ったものが Fig.5.11 である．ここから観察できることは，共振器部分は壊れておらず，共振器下部に溶液が溜まることによってその部分が不均一になり，膜にひびが入っていることである．

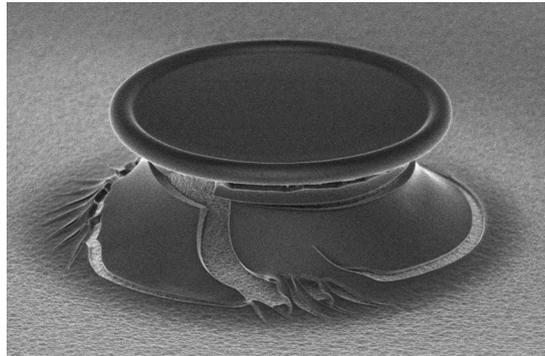


Fig. 5.11 SEM image of the resonator with cracks after annealing.

また，このようなヒビが入っていない共振器に関して SEM を用いて観察を行ったものを，Fig.5.12 に示す．通常のトロイド共振器に比べて中央部分が大きく盛り上がっていることが分かり，このような盛り上がりは  $Q$  値の低下を招いているのではないかと考えられる．

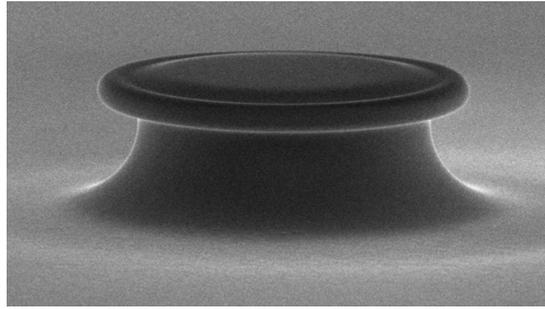


Fig. 5.12 SEM image of the resonator without cracks after annealing.

### 5.2.2 CNT

PDMS と CNT の混合物をコーティングした共振器の  $Q$  値の測定結果を Fig.5.13 に示す. この時の CNT の濃度は  $0.06 \text{ mg/ml}$  であり,  $Q$  値は  $Q = 1.5 \times 10^7$  と酸化グラフェンをコーティングしたものと比較して 2 桁の違いがある. そのため, モード同期に適しているコーティング手法として  $Q$  値の高い PDMS を用いた手法を採用することとした.

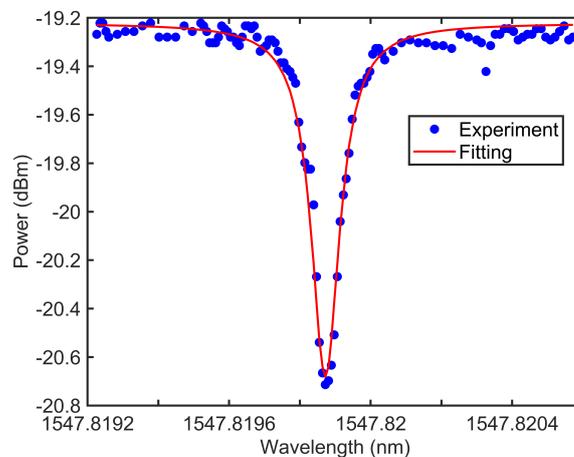


Fig. 5.13 Measured  $Q$  factor of CNT coated resonator.

## 5.3 可飽和吸収の測定

デバイスの作製が完了したのち, 可飽和吸収の測定を行った. 可飽和吸収特性は本研究室で過去に行われており, その際の結果は一周当たりの Modulation depth が  $3.2 \times 10^{-3}$  であり, この値はモード同期に必要な値よりも大きい. Fig.5.14<sup>[37]</sup> は非線形シュレディンガー方程式をもとに, 一周当たりの Modulation depth と  $E_r$  利得を変化させたときのマップを示し, ML がモード同期の状態, MP が利得が大きいため共振器内部に複数の

パルスが存在する状態，CW が連続光を表す．今回のマップは先行研究のものに現在の Modulation depth を書き加えたものである．このマップは  $Q$  値を  $10^8$  と仮定しているが，この仮定だと現在の Modulation depth はモード同期に最適化されてはおらず，より小さい値が望ましい．

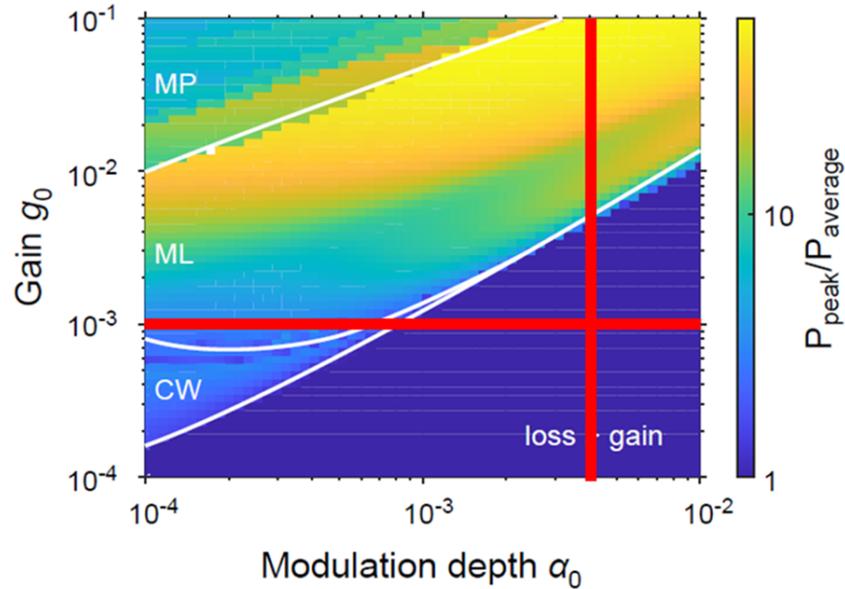


Fig. 5.14 Simulation results with gain per resonator and saturable absorption. The red lines on the horizontal and vertical axes show the experimental values.

そこで，今回の可飽和吸収の測定では，より小さい Modulation depth の測定を目的とする．ここで，Modulation depth と可飽和吸収量の関係については，先行研究があり<sup>[38]</sup>，濃度が高くなるにつれて可飽和吸収量が増加することがわかる．よって，研究室で観測された一周当たりの Modulation depth が  $3.2 \times 10^{-3}$  の濃度 0.24 mg/ml に対し，今回コーティングした濃度は 0.03 mg/ml とした．

ここで，可飽和吸収量と  $Q$  値の関係を記述すると，

$$Q_{abs} = \frac{2\pi n}{\alpha\lambda} \quad (5.3.1)$$

となることから，可飽和吸収量が小さくなるとそれに比例して  $Q$  値の変化が小さくなることが分かり，より測定が難しくなる．特に，可飽和吸収の測定において測定精度に影響のある課題として，ポンプ強度の安定性とカップリングの安定性の二点を課題として挙げ，まずはその課題に取り組むことにした．

### 5.3.1 ポンプ強度の安定化

可飽和吸収の測定精度を向上させるために取り組んだことの一つ目として、ポンプ強度の安定化がある。この手法を解決するために今回の実験においては PDH ロック法<sup>[39]</sup>を用いることにした。はじめに予備実験として、可飽和吸収体をコーティングしていない共振器を用いてレーザを共振周波数に安定化させた。その際の実験セットアップを Fig.5.15 に示す。また使用した装置を次に示す。

TSL:TSL-710(Santec), EOM:LN65S-FC(Thorlabs), PC:FPC561(Thorlabs), PWM:81634B(Agilent), PD1:PD100-DC(Koheron), PD2:2011-FC(Newport), HPF:EF599(Thorlabs), Splitter:ZFSC-2-2-S+(Mini Circuits), LO:E4431B(KEYSIGHT TECHNOLOGIES), OSC:RTE1104(Rohde&Schwarz), Mixer:ZFM-3-S+(Mini Circuits), LPF:BLP-2.5+(Mini Circuits), Servo:LB1005(Newport), FG:WF1947(NF CORPORATION)

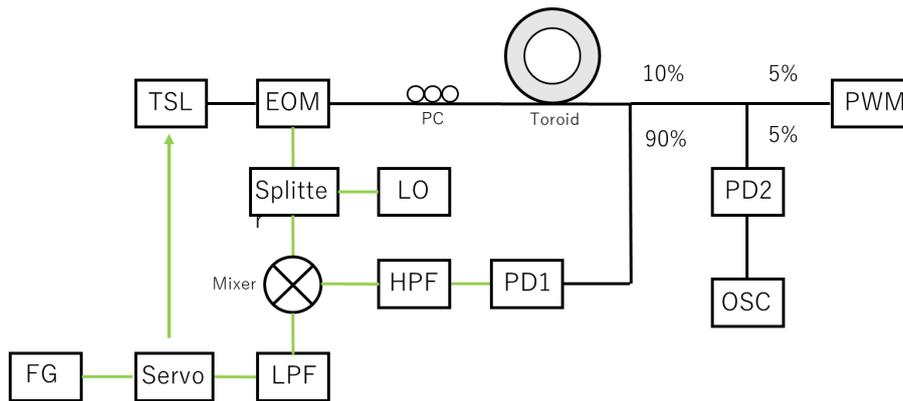


Fig. 5.15 Experimental setup for PDH lock method.

このセットアップによって得られたエラーシグナルを Fig.5.16 に示す。このように取得したエラーシグナルを常に 0 になるようにサーボからレーザへとフィードバックをかけることで、常にレーザの波長を共振波長に合わせることができる。この機構により、可飽和吸収測定に必要なポンプ波長の安定化を達成することができた。

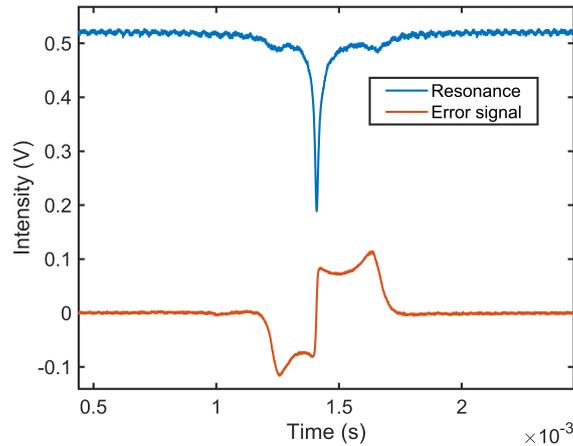


Fig. 5.16 Error signal and transmission intensity obtained from the experiment.

### 5.3.2 カップリングの安定化

続いて可飽和吸収の測定精度を向上させるためにカップリングの安定性を向上させた。具体的には、これまで用いていたテーパファイバの固定治具を変更するという手法を取った。これまで使用していた固定治具はテーパファイバ固定部分の間隔が 115 mm だったが、持ち運び用のテーパファイバの固定治具の機構を用いて間隔をさらに短くした結果、従来の半分以下である 45 mm にすることができた。安定性について定量的に評価するために、コーティングを行っていない通常のトロイドをテーパファイバに近づけて同じ共振モードを波長をスキャンさせて複数回測定することで  $Q$  値のばらつきをもってカップリングの安定性を評価した。その結果が Fig. 5.17 であり、Fig. 5.17(a) は透過率の変化を表し、Fig. 5.17(b) は各々のディップの  $Q$  値を表し、Fig. 5.17(c) は 10 個のディップに対して  $Q$  値のばらつきを表す。この結果より、外れ値が一つあるものの、およそ  $Q$  値が  $1.54 \times 10^6$  から  $1.60 \times 10^6$  と  $0.06 \times 10^6$  以内のばらつきに抑えられていることがわかり、この結果は一周当たりの Modulation depth に換算すると  $\alpha_0 = 2.1 \times 10^{-5}$  以上ならば測定が可能である。そのため、モード同期に最適な可飽和吸収量を測定するのに十分であると結論付けた。

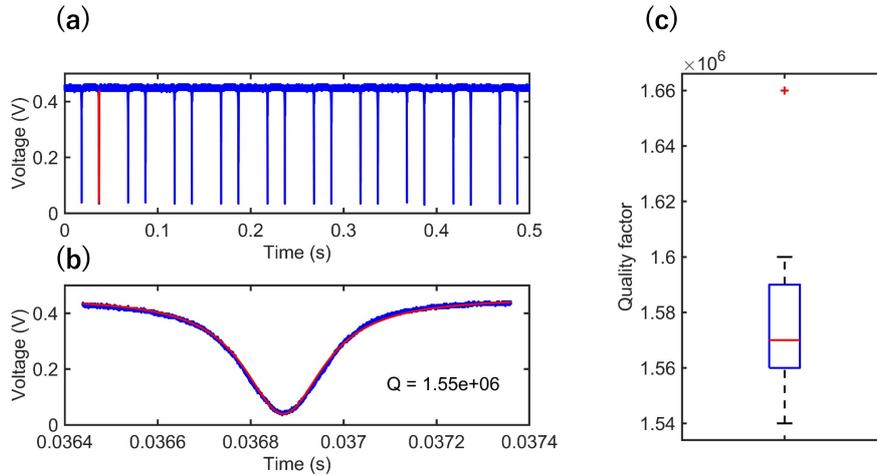


Fig. 5.17 Measurements of the stability of the coupling between the resonator and the tapered fiber.

### 5.3.3 光学測定

ポンプ強度の安定化，カップリングの安定化が行えたため，可飽和吸収の測定を行った．測定セットアップは Fig.5.18 のようになっており，オレンジの線がポンプ波長，青い線がプローブ波長を表し，緑が PDH ロックのための電気的な経路を表す．この時，可飽和吸収体に対して空間的なオーバーラップを考え，ポンプ波長は 1549.56 nm，プローブ波長は 1541.89 nm と 1FSR 離れた同じモードで測定を行った．実験手順を次に示す．

1. 可飽和吸収体をコーティングした共振器とテーパファイバをカップリングさせ，測定する共振波長を決定する．
2. 共振波長を決定した後，Probe 側の TSL を用いて OSC 上で共振が見えるように Probe 波長を調整する．
3. 共振波長から 1FSR 離れた Pump 波長に対して，Pump 側のレーザ波長と LO の強度を調整しエラーシグナルを取得する．
4. 取得したエラーシグナルの 0 クロスポイントにサーボを用いて波長をロックする．
5. ロックをかけた後，VOA1, 2 を調整しながらロックポイントがずれないように共振器への入力パワーを変化させる．
6. 変化させた入力パワーごとに Probe 側の  $Q$  値を測定する．

また使用した装置を次に示す.

TSL(Pump):TSL-710(Santec), TSL(Probe):TSL-510(Santec),  
 EOM:LN65S-FC(Thorlabs), VOA1 : DA-100-3A-1550-8 125-P-60(OZ Optics),  
 PC:FPC561(Thorlabs), ISO:IO-H-1550FC(Thorlabs),  
 BPF:TF-100-3U3U-1520/1570-9/125-S-60-0.8F(OZ Optics), PWM:81634B(Agilent),  
 VOA2:V1550F(Thorlabs), PD1:DET08CFC(Thorlabs), PD2:DET08CFC(Thorlabs),  
 TIA : HCA-400M-5K-C(FEMTO), PD3:2011-FC(Newport),  
 OSC:RTE1104(Rohde&Schwarz), splitter:ZFSC-2-2-S+(Mini Circuits),  
 LO:N5173B(KEYSIGHT), Mixer : ZX05-1L-S+(Mini Circuits),  
 HPF:BLK-89-S+(Mini Circuits), LPF:SLP-1.9+(Mini Circuits),  
 Servo:LB1005(Newport), FG:WF1947(NF CORPORATION)

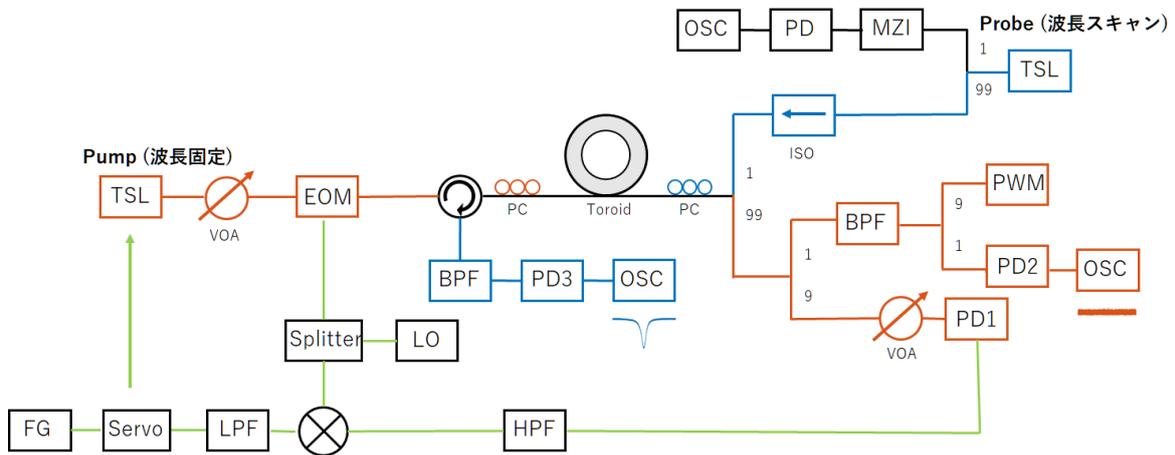


Fig. 5.18 Experimental setup for measuring saturable absorption with toroid resonator.

この測定結果を Fig.5.19 に示す. 横軸はレーザーの出力パワーを表し, 縦軸は  $Q_{load}$  を表す. この結果を見ると, それぞれの入力強度に対して多少のばらつきはあるものの, 中央値ではわずかに  $Q$  値が増加している.

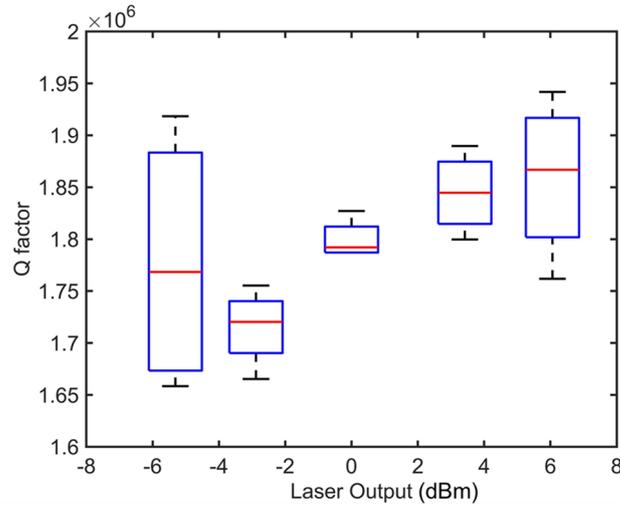


Fig. 5.19 Variation of  $Q$  factor when the internal power of the resonator is changed. The median value shows that the  $Q$  factor increases as the internal power of the resonator increases.

しかし、 $Q$  値の変化が小さいことから可飽和の影響による  $Q$  値の変化かカップリングの変化による  $Q$  値の変化かを断定することは難しい。そのため、再度実験を行い、入力強度を低い方から高い方へ変化させた場合と、その状態で低い強度へ戻すことで同じ結果を得られるかを確認した。実験セットアップ並びに使用した共振器は Fig.5.19 の実験の際と変わらず、共振波長のみ異なる条件で実験を行った。そのため、Fig.5.19 の結果と  $Q$  値が異なっており、測定波長についてはポンプ波長は 1542.14 nm、プローブ波長は 1550.30 nm で測定を行った。その結果を Fig.5.20 に示す。Fig.5.20(a) が入力強度を低い方から高い方へと変化させた時の  $Q_{load}$  を表し、Fig.5.20(b) が入力強度を高い方から低い方へ変化させたときの  $Q_{load}$  を表す。

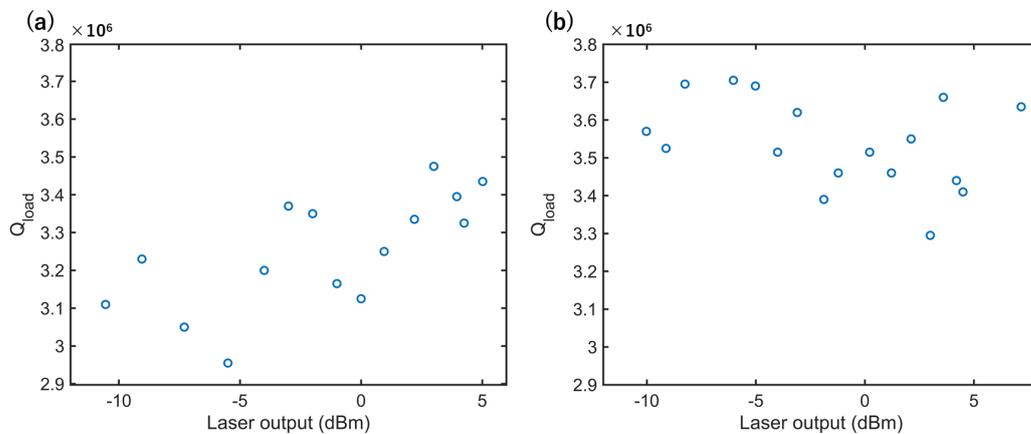


Fig. 5.20 Variation of  $Q$  factor when the internal power of the resonator is changed. (a) When the internal power is changed from low to high (b) When the internal power is changed from high to low

この結果より分かることとして、入力強度が低い方から高い方へ変化させた場合に  $0.2 \times 10^6$  程度の  $Q$  値の向上が見られるが、入力強度を高い方から低い方へと変化させた場合には  $Q$  値の低下は見られず、むしろ僅かに向上しているように見える。よって、Fig.5.19 の  $Q$  値の変化は可飽和吸収の影響ではなく、カップリングの変化などの外部的な要因であると言える。

## 5.4 5章のまとめ

5章では共振器に可飽和吸収体をコーティングする手法について、ゾルゲル法を用いた手法と PDMS を用いる手法の二種類について比較を行った。その結果、 $Q$  値の観点から PDMS を用いる手法が適切であると結論付けた。光学測定においては、可飽和吸収特性を測定するためにカップリングの安定化とポンプ光強度の安定化に取り組んだ。カップリングの安定化については新たな治具を用いることにより、 $Q$  値が  $1.54 \times 10^6$  から  $1.60 \times 10^6$  と  $0.06 \times 10^6$  以内のばらつきに抑えられた。この結果は一周当たりの Modulation depth に換算すると  $\alpha_0 = 2.1 \times 10^{-5}$  以上ならば測定が可能である。可飽和吸収特性の測定について、 $0.03 \text{ mg/ml}$  の濃度の PDMS/CNT をコーティングした共振器では可飽和吸収特性を得ることはできず、測定によって  $Q$  値の変化は確認できたものの、カップリングの変化などの外部的な要因であること結論づけた。

## 第6章

# 結論と展望

## 6.1 結論

本研究の目的は Er 添加共振器と可飽和吸収体を用いたモード同期レーザの開発である。そこで、Er 添加共振器の作製、および可飽和吸収体の測定についてそれぞれ達成事項について確認する。

4章の Er 添加共振器に関しては、研究室内で確立していた手法を用いて Er 添加シリカ膜を作製するも、環境の変化により厚い膜を作ることが難しくなってしまった。そこで、スピコート時の雰囲気調整することで膜厚は薄いながらも均一な膜を作製することが可能となった。この発見により、従来の膜から共振器を作製する手法ではなく、あらかじめディスク共振器の形にしたものにスピコートすることで Er を共振器に添加することが可能となり、さらに CO<sub>2</sub> レーザリフローを行うことで高  $Q$  値な Er 添加共振器の作製を行った。しかし、この手法では共振器内部に存在する Er イオンの原子数を出発溶液から推定できないという課題が生じたが、先行研究のモデルを用いて発振効率から Er イオンの原子数を推定できることを明らかにした。この手法を用いると、本研究室でコーティング法によって作製した共振器の Er イオンの原子数は  $N_T = 1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  となり、一周当たりの利得は  $g_{Tr} = 3.0 \times 10^{-3}$  であると結論付けることができた。

5章の可飽和吸収体に関しては、共振器に可飽和吸収体をコーティングする手法について、ゾルゲル法を用いた手法と PDMS を用いる手法の二種類について比較を行った。その結果、 $Q$  値の観点から PDMS を用いる手法が適切であると結論付けた。また、モード同期に最適な可飽和吸収量は従来研究室で測定されたものよりも一桁程度小さいため、その測定精度を向上させる必要があった。測定精度の向上として、カップリングの安定化とポンプ光強度の安定化の二つに取り組んだ。その結果、カップリングの安定化については新たな治具を用いることにより、 $Q$  値が  $1.54 \times 10^6$  から  $1.60 \times 10^6$  と  $0.06 \times 10^6$  以内のばらつきに抑えられた。この結果は一周当たりの Modulation depth に換算すると  $\alpha_0 = 2.1 \times 10^{-5}$  以上ならば測定が可能である。可飽和吸収特性の測定について、0.03 mg/ml の濃度の PDMS/CNT をコーティングした共振器では可飽和吸収特性を得ることはできず、測定によって  $Q$  値の変化は確認できたものの、カップリングの変化などの外部的な要因であること結論づけた。

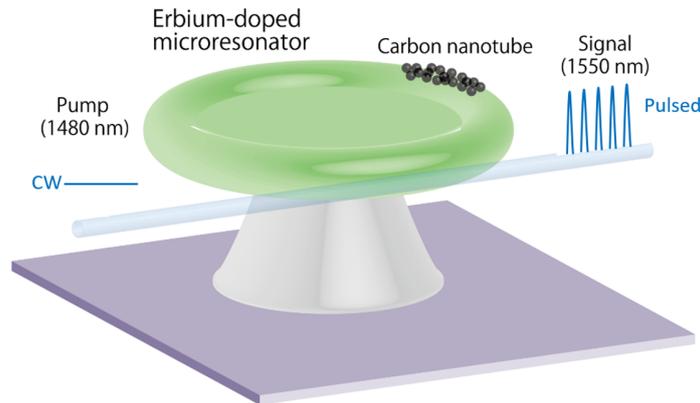


Fig. 6.1 Schematic illustration of on-chip mode-locked laser with CNT and Er-doped microtoroid.

## 6.2 展望

今後の展望について Er 添加共振器と可飽和吸収に関してそれぞれ述べる。Er 添加共振器に関しては利得の向上，あるいは  $Q$  値の向上が望ましい。利得の向上については Yb との共添加などの手法が一般的であるが，Er と Yb それぞれの濃度の最適化が必要である。また， $Q$  値の向上に関しては研究室ではトロイド共振器の  $Q$  値は高くても  $10^7$  程度であるが，これは先行研究と比較しても低い値である。そのため，トロイドの作製プロセスをより洗練することによって  $Q$  値の向上は達成できると考えている。可飽和吸収に関しては， $0.03 \text{ mg/ml}$  の濃度では可飽和吸収特性を得ることができなかつたため，より濃い濃度でのサンプルの作製および測定することが今後の課題となる。また，カップリングの安定化に関して，短時間のカップリングの変化は  $Q$  値のばらつきの減少により達成されたが，長時間のカップリングの安定化は達成できていないため，可飽和吸収特性の測定は短時間で行うなどの工夫が必要である。それらの工夫によって可飽和吸収特性が測定された際には，モード同期に最適な可飽和吸収量を明らかにし，モード同期の達成を目指すことが今後の展望である。

## 参考文献

- [1] CISCO, “Cisco visual networking index (vni) : 予測とトレンド、2017 ~ 2022 年,” (2019).
- [2] 国立研究開発法人科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, “情報化社会の進展がエネルギー消費に与える影響 (vol.1) - IT 機器の消費電力の現状と将来予測 -,” (2019).
- [3] M. R. Foreman, J. D. Swaim, and F. Vollmer, “Whispering gallery mode sensors,” *Adv. Opt. Photon.* **7**, 168–240 (2015).
- [4] K. J. Vahala, “Optical microcavities,” *Nature* **424**, 839–846 (2003).
- [5] I. S. Grudinin, V. S. Ilchenko, and L. Maleki, “Ultrahigh optical Q factors of crystalline resonators in the linear regime,” *Physical Review A* **74**, 063806 (2006).
- [6] L. Yang and K. J. Vahala, “Gain functionalization of silica microresonators,” *Opt. Lett.* **28**, 592–594 (2003).
- [7] L. E. Hargrove, R. L. Fork, and M. A. Pollack, “Locking of He - Ne laser modes induced by synchronous intracavity modulation,” *Applied Physics Letters* **5**, 4–5 (1964).
- [8] J. Koo, J. Park, J. Lee, Y. M. Jhon, and J. H. Lee, “Femtosecond harmonic mode-locking of a fiber laser at 3.27 GHz using a bulk-like, mose2-based saturable absorber,” *Opt. Express* **24**, 10575–10589 (2016).
- [9] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, “60-fsec pulse generation from a self-mode-locked ti:sapphire laser,” *Opt. Lett.* **16**, 42–44 (1991).
- [10] M. Zhang, Q. Wu, F. Zhang, L. Chen, X. Jin, Y. Hu, Z. Zheng, and H. Zhang, “2d black phosphorus saturable absorbers for ultrafast photonics,” *Advanced Optical Materials* **7**, 1800224 (2019).
- [11] K. Lau and D. Hou, “Recent research and advances of material-based saturable absorber in mode-locked fiber laser,” *Optics & Laser Technology* **137**, 106826 (2021).
- [12] S. Set, H. Yaguchi, Y. Tanaka, and M. Jablonski, “Laser mode locking using a saturable absorber incorporating carbon nanotubes,” *Journal of Lightwave Technology* **22**, 51–56 (2004).
- [13] Q. Bao, H. Zhang, Y. Wang, Z. Ni, Y. Yan, Z. X. Shen, K. P. Loh, and D. Y. Tang, “Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers,” *Advanced Functional Materials* **19**, 3077–3083 (2009).

- 
- [14] H. Zhang, S. B. Lu, J. Zheng, J. Du, S. C. Wen, D. Y. Tang, and K. P. Loh, “Molybdenum disulfide MoS<sub>2</sub> as a broadband saturable absorber for ultra-fast photonics,” *Opt. Express* **22**, 7249–7260 (2014).
- [15] M. Calvaresi, M. Quintana, P. Rudolf, F. Zerbetto, and M. Prato, “Rolling up a graphene sheet,” *ChemPhysChem* **14**, 3447–3453 (2013).
- [16] A. G. Rozhin, V. Scardaci, F. Wang, F. Hennrich, I. H. White, W. I. Milne, and A. C. Ferrari, “Generation of ultra-fast laser pulses using nanotube mode-lockers,” *physica status solidi (b)* **243**, 3551–3555 (2006).
- [17] M. A. Solodyankin, E. D. Obraztsova, A. S. Lobach, A. I. Chernov, A. V. Tausenev, V. I. Konov, and E. M. Dianov, “Mode-locked 1.93  $\mu\text{m}$  thulium fiber laser with a carbon nanotube absorber,” *Opt. Lett.* **33**, 1336–1338 (2008).
- [18] J. Wang, X. Liang, G. Hu, Z. Zheng, S. Lin, D. Ouyang, X. Wu, P. Yan, S. Ruan, Z. Sun, and T. Hasan, “152 fs nanotube-mode-locked thulium-doped all-fiber laser,” *Scientific Reports* **6** (2016). Cited By :79.
- [19] A. Martinez and S. Yamashita, “Multi-gigahertz repetition rate passively mode-locked fiber lasers using carbon nanotubes,” *Opt. Express* **19**, 6155–6163 (2011).
- [20] 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**, 10438–10448 (2019).
- [21] I. S. Grudinin, A. B. Matsko, A. A. Savchenkov, D. Strekalov, V. S. Ilchenko, and L. Maleki, “Ultra high Q crystalline microcavities,” *Optics Communications* **265**, 33–38 (2006).
- [22] M. L. Gorodetsky, A. A. Savchenkov, and V. S. Ilchenko, “Ultimate  $q$  of optical microsphere resonators,” *Opt. Lett.* **21**, 453–455 (1996).
- [23] C. Manolatou, M. J. Khan, S. Fan, P. R. Villeneuve, H. A. Haus, and J. D. Joannopoulos, “Coupling of modes analysis of resonant channel add-drop filters,” *IEEE Journal of Quantum Electronics* **35**, 1322–1331 (1999).
- [24] S. Korposh, S. W. James, S.-W. Lee, and R. P. Tatam, “Tapered optical fibre sensors: Current trends and future perspectives,” *Sensors* **19** (2019).
- [25] L. Ding, C. Belacel, S. Ducci, G. Leo, and I. Favero, “Ultralow loss single-mode silica tapers manufactured by a microheater,” *Appl. Opt.* **49**, 2441–2445 (2010).
- [26] L. Yang, D. K. Armani, and K. J. Vahala, “Fiber-coupled erbium microlasers on a chip,” *Applied Physics Letters* **83**, 825–826 (2003).
- [27] L. Yang, T. Carmon, B. Min, S. M. Spillane, and K. J. Vahala, “Erbium-doped and raman microlasers on a silicon chip fabricated by the sol-gel process,” *Applied*

- Physics Letters **86**, 091114 (2005).
- [28] A. J. Maker, B. A. Rose, and A. M. Armani, “Tailoring the behavior of optical microcavities with high refractive index sol-gel coatings,” *Opt. Lett.* **37**, 2844–2846 (2012).
- [29] H. Choi and A. M. Armani, “Raman-kerr frequency combs in Zr-doped silica hybrid microresonators,” *Opt. Lett.* **43**, 2949–2952 (2018).
- [30] R. Imamura, “高利得 Er 添加微小光共振器の作製と光学特性,” Masterthesis, Keio University (2021).
- [31] X. Min, X. Orignac, and R. M. Almeida, “Striationfree, spin-coated sol-gel optical films,” *Journal of the American Ceramic Society* **78**, 2254–2256 (1995).
- [32] 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**, 033803 (2004).
- [33] L. He, Y.-F. Xiao, C. Dong, J. Zhu, V. Gaddam, and L. Yang, “Compensation of thermal refraction effect in high- $Q$  toroidal microresonator by polydimethylsiloxane coating,” *Applied Physics Letters* **93**, 201102 (2008).
- [34] M. Cayambe, C. Zambrano, T. Tene, M. Guevara, G. Tubon Usca, H. Brito, R. Molina, D. Coello-Fiallos, L. Caputi, and C. Vacacela Gomez, “Dispersion of graphene in ethanol by sonication,” *Materials Today: Proceedings* **37**, 4027–4030 (2021). International Conferences Exhibition on Nanotechnologies, Organic Electronics Nanomedicine.
- [35] R. Ishida, “超高繰り返しパルス光源に向けた微小光共振器と CNT の結合と評価,” Masterthesis, Keio University (2020).
- [36] J. H. Kim, J.-Y. Hwang, H. R. Hwang, H. S. Kim, J. H. Lee, J.-W. Seo, U. S. Shin, and S.-H. Lee, “Simple and cost-effective method of highly conductive and elastic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite for wearable electronics,” *Scientific reports* **8**, 1375–1375 (2018). 29358581[pmid].
- [37] T. S. L. P. Suzuki, A. Nakashima, K. Nagashima, R. Ishida, R. Imamura, S. Fujii, S. Y. Set, S. Yamashita, and T. Tanabe, “Design of a passively mode-locking whispering-gallery-mode microlaser,” *J. Opt. Soc. Am. B* **38**, 3172–3178 (2021).
- [38] G. Sobon, A. Duzynska, M. Świniarski, J. Judek, J. Sotor, and M. Zdrojek, “Cnr-based saturable absorbers with scalable modulation depth for thulium-doped fiber lasers operating at 1.9  $\mu\text{m}$ ,” *Scientific Reports* **7**, 45491 (2017).
- [39] E. D. Black, “An introduction to pound - drever - hall laser frequency stabilization,” *American Journal of Physics* **69**, 79–87 (2001).