

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 微小光共振器	2
1.2.1 光共振器とは	2
1.2.2 ウィスパリングギャラリモード (WGM) 共振器	2
1.2.3 微小光共振器における光カーコム (Optical Kerr frequency comb)	4
1.3 モードロックレーザ	5
1.3.1 半導体可飽和吸収ミラー (SESAM)	6
1.3.2 グラフェン	7
1.3.3 可飽和吸収体を用いたモードロックファイバレーザ	8
1.3.4 その他のモード同期レーザのプラットフォーム	8
1.4 関連研究	11
1.5 本研究の目的	16
第2章 理論	17
2.1 微小光共振器における Q 値	17
2.2 結合モード理論	18
2.2.1 モードロックに必要な Q 値について	21
2.3 結合	22
2.4 ラマン散乱	23
2.5 グラフェンの光学特性	25
第3章 グラフェン転写トロイドの作製及び評価	29

3.1	トロイド型共振器の作成	29
3.1.1	Q 値の測定	32
3.1.2	グラフェンの剥離及び転写	33
第 4 章	グラフェン転写トロイドの光学評価	36
4.1	低 Q 値のトロイドへのグラフェン転写	36
4.2	高 Q 値 ($Q > 10^7$) トロイドへのグラフェン転写	37
4.3	グラフェン転写後の ESEM 画像	38
4.4	トロイド上のグラフェンの層数推定	38
4.5	転写前後におけるグラフェンのスペクトル及び Q 値の変化	40
第 5 章	結論	41
第 6 章	謝辞	42

第1章 序論

1.1 はじめに

先史時代, 人々は敵の発見を伝えるシグナルとして狼煙や太鼓を用いた. これが通信技術の始まりである. しかしながら狼煙には人間が視認可能な範囲でしか情報を伝達できないことや伝達可能な情報量が非常に少ないという欠点があった. そのような通信で満足できなかった人類は煙を出すための枝の種類を変えることで色を変えるなどの工夫を凝らすようになった. 時代は移り変わり 18 世紀 19 世紀には腕木通信が開発された. 数メートルの大きさの棒を 3 本組み合わせた腕木の形を変化させることで文字などを表現して通信する方式である. 1830 年代にはモールスにより有線電信機が開発された. モールス符号を送信し紙に印字することで通信を行う方式でありここにきて電気を介した通信が広まり始めた. 1890 年代には無線電信が行われるようになり人類は電波, 光を用いた通信を行うようになった. それからというもの, 1900 年代にはラジオ放送, 1950 年代にはテレビ放送が普及し, 1980 年代には携帯電話, 1990 年代にはインターネットが普及し始めるようになった.

このように通信は狼煙や腕木といったシグナルを目で確認するような通信から徐々に媒体を変えていき電気を介した電信に変化し, 今となっては携帯電話に代表されるような光を使用した通信に変化してきた. インターネットにおいても現在はケーブルテレビを用いた電気通信よりも光回線を用いた光回線が主流といえるだろう. 視覚を用いた通信から電気通信, 光通信へと通信手段が変化していく中で人々の間でやり取りされる情報量も大幅に増加した. このような情報量の増加は PC やスマートホンなどの電気製品内の電気回路系における抵抗によるエネルギー損失の増大にも寄与している. そのため近年では電気回路の代わりに抵抗損失のない光を用いた光回路が注目されている.

本研究で扱う微小光共振器は光回路を構成する要素の一つであり光を閉じ込める効果がある. またこの共振器からの出力光は周波数領域で一定間隔に並んだ縦モードをもつ光周波数コムである. このコムを利用することで LiDAR [1] や大容量光通信用光源 [2] など様々な応用が期待されている.

1.2 微小光共振器

1.2.1 光共振器とは

共振とはある特定の周波数の振動を系に与えた時に系がその周波数で大きく振動を始める現象である。このような共振状態を光で引き起こすものが光共振器である。

代表的な光共振器として2枚の高反射率の平面鏡を平行に向かい合わせて構成される、ファブリペロー共振器がある。平面鏡の間を往復する光路長が波長の整数倍と等しいときに共振が起こる。

このような共振器の性能指数を表す値としてQ値とよばれる無次元量が定義されている。Q値は以下のように与えられる。

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

ω_0 は共振器の共振角周波数である。このためQ値が高いほど、損失の少ない共振器である。また、Q値は次のようにも表すことができる。

$$Q = \frac{\nu_0}{\nu_{\text{FWMH}}} = \omega_0 \tau_p \quad (1.2.2)$$

ν_0 は共振周波数、 ν_{FWMH} は共振スペクトルの半値全幅、 τ_p は光子寿命を示している。Q値が高いほど、スペクトルが鋭い形状をとることを示している。

1.2.2 ウィスパリングギャラリーモード (WGM) 共振器

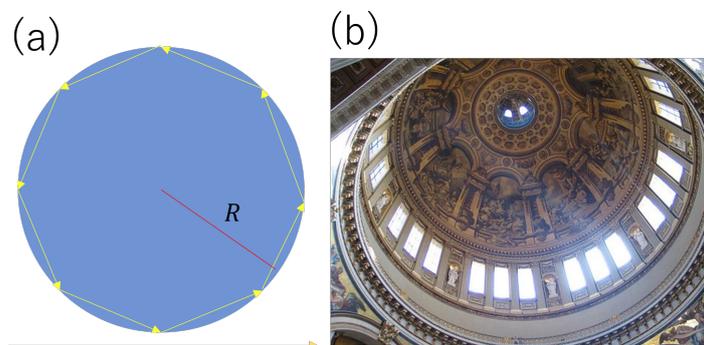


Fig. 1.1: (a) Illustration of WGM resonator. (b) Dome structure of St Paul's Cathedral in London (<https://www.atlasobscura.com/places/whispering-gallery-at-st-paul-s-cathedral>).

WGM(Whispering Gallery Mode) は元々光学現象としてではなく音響波において観測された現象である。Fig.1.1(b) はロンドンのセント・ポール大聖堂内部の円形構造である。この円形構造内で壁の近くでささやくとドームの反対側でその声を聞き取れるという現象があった。これが Whispering Gallery の由来である。1912 年にレイリーはこの現象は音波が壁によって反射して伝わることで発生していると唱えた [3]。このような現象は中国北京の天壇などのドーム型構造を持つ建築物でも見られる。

Fig.1.1(a) は WGM 共振器における光の伝搬を示している。共振器内で光は全反射を繰り返しながら伝搬する。この時光の干渉を考慮すれば以下の式を満たす波長 λ の光のみが伝搬できる。

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

ここで共振器の屈折率が n 、半径が R の WGM 共振器としている。また自由スペクトル領域 (FSR : Free Spectral Range) は以下の式で示される。

$$\text{FSR} = \frac{c}{2\pi nR} \quad (1.2.4)$$

WGM 共振器は一般的にモード体積が小さいため共振器内部のエネルギー密度が高まりやすく非線形光学効果を観測できる。この性質を用いて LiDAR や光周波数コムなど様々な応用研究がなされている。WGM 共振器には CaF_2 [4], MgF_2 [5] などのロッドを削り出して共振器にする結晶共振器やファイバの先端を溶かすことで作成される微小球共振器 [6] や本研究で使用する SiO_2 基盤をエッチング後 CO_2 レーザでリフローすることで作成されるシリカトロイド共振器 [7] などがある。

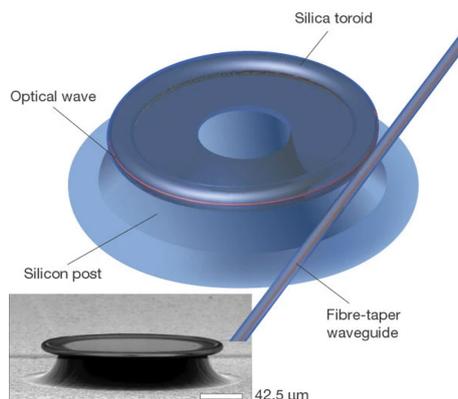


Fig. 1.2: Schematic and SEM image of silica microtoroid [Reprinted with permission from Kerry J. Vahala, "Optical microcavities," Nature **424**, 839 EP - (2003).].

特に本研究で用いたシリカトロイド共振器は Fig.1.2 に示されるようにシリコンのポスト上にドーナツ型のシリカ (SiO_2) を有する共振器である。シリカディスク外周部が丸み

を帯びているがこれにより高い Q 値や小さいモード体積が実現できる。またシリコン基板上に集積可能であるという利点もある。

シリカトロイド共振器と光のカップリングにはテーパファイバが用いられる。テーパファイバとは通常の光ファイバを熱しながら直径数 μm 程度になるまで細く引き延ばしたものである。このファイバに光を通したうえで共振器に近づける。これによりファイバから漏れ出るエバネッセント光が共振器へ、共振器から漏れ出るエバネッセント光がファイバへと移動するようになることで光と共振器がカップリングされる。

1.2.3 微小光共振器における光カーコム (Optical Kerr frequency comb)

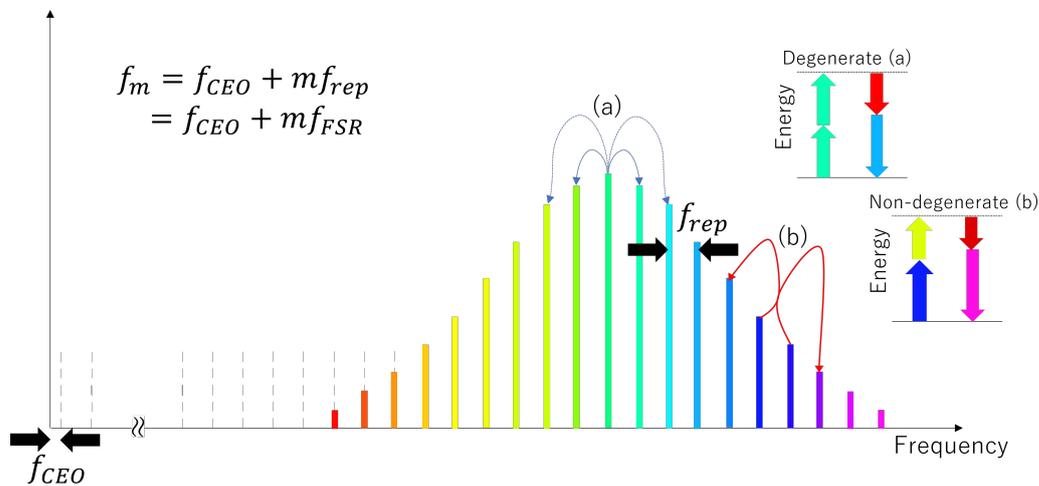


Fig. 1.3: Schematic image of Kerr comb in frequency domain.

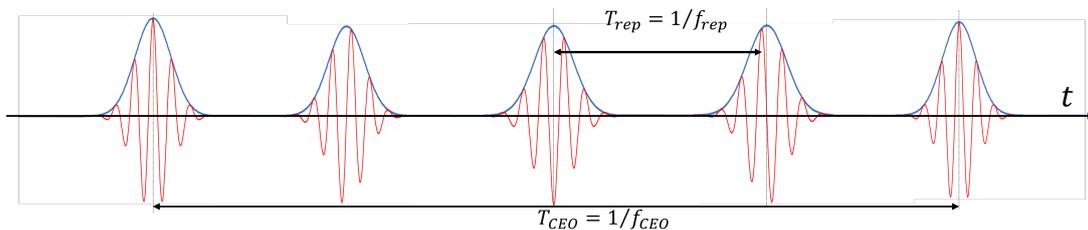


Fig. 1.4: Schematic image of Kerr comb in time domain.

Fig. 1.3 のように周波数領域で等間隔に並ぶ周波数スペクトルを光周波数コム (Optical frequency comb) と呼ぶ。このようなスペクトルは周波数と時間領域におけるフーリエ変換との関係から時間領域では Fig. 1.4 のようなパルスになる。光周波数コムは LiDAR [1], 通信 [2], 分光 [8], 分子やガスなどの検出 [9] など様々な分野で応用研究がなされている。

光周波数コムの生成方法として前述の微小光共振器を用いる方法がある。このような

光周波数コムは三次の非線形光学効果である四波混合によって発生し、特に光カーコム (Optical Kerr frequency comb) と呼ばれる。

四波混合とは二つ以上の光子が非線形媒質に入射した時これら入射光子とは異なる波長をもつ新たな光子が生まれる現象である。三次の非線形媒質中に周波数 f_1, f_2, f_3 の光が入射されるとする。この時四波混合により生成される新たな光の周波数 f_4 は以下のように示される。

$$f_4 = f_1 + f_2 - f_3 \quad (1.2.5)$$

この式を四波混合の周波数整合条件と呼ぶ。Fig. 1.3(a) は (1.2.5) 式において $f_1 = f_2$ が成立する場合を示しておりこれを特に縮退四波混合と呼ぶ。 f_1 と f_2 が異なる場合を縮退四波混合と区別して呼ぶ場合は非縮退四波混合と呼びこれは Fig. 1.3(b) に示されている。

上記の四波混合によって光カーコムが生成される順序を説明する。まず共振器にポンプ光が入射される。この時縮退四波混合が発生することで Fig. 1.3 に示されるように二つの異なる周波数の光が生成される。この時生成された二つの光の周波数が共振周波数と一致するときそれらの光は共振器内に長時間閉じ込められる。これらの光子が非縮退四波混合を引き起こすことでさらに異なる共振周波数を満たす波長の光が共振器内に閉じ込められる。これを繰り返すことで光カーコムが生成される。

Fig. 1.3 においてコムの間隔は繰り返し周波数 f_{rep} で表されているがこの周波数は (1.2.4) 式で表される FSR (f_{FSR}) と同一である。これは四波混合で生成された光の波長も (1.2.3) 式で示される共振周波数を満たす必要性があるからである。

また Fig. 1.3 に示されるように一秒間あたりのパルスの個数は f_{rep} 個であることが分かる。 $f_{\text{rep}} = f_{\text{FSR}}$ より共振器の繰り返し周波数が高いほど単位時間当たりのパルス個数が増加することが分かる。このような秒間のパルス個数が多いことは超高速分光やレーザ加工などの分野で有用である。

特に微小光共振器を用いて GHz を超える繰り返し周波数のソリトンコムを実現することができる [10].

1.3 モードロックレーザ

モードロックとはレーザを短パルスレーザ化させる技術である。レーザは単一光源として扱われることが多いが実際には周波数領域で一定間隔に並んだモードすなわち縦モードを持つ。この縦モードの位相を同期させることで干渉により周期的に位相が揃う部分の光が強くなりそのほかの部分が弱めあうことでパルスを生成することが出来る。このよう

に位相を同期させることをモードロック, またはモード同期という。

モードロックには能動モード同期と受動モード同期が存在する。能動モード同期では共振器内に電気光学変調器などを用いて外部から共振器内部の光に振幅変調をほどこすことでモード同期を行う。一方で受動モード同期は能動モード同期のように外部信号などを加えることなくモード同期を行う技術である。受動モード同期は主に共振器内に可飽和吸収体を挿入することで実現される。可飽和吸収体とは Fig. 1.5 のように強度の弱い光を吸収し, 強度の強い光を透過させる特性を持つ物質である。

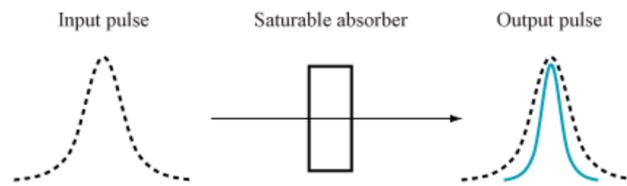


Fig. 1.5: Illustration of generation of sharp pulse with saturable absorber(<https://www.symphotony.com/products/ultrashort/ultrashortmenu/sa/>).

強度の強いパルス中心部はほとんど吸収されず強度の弱いパルスの裾の部分は強く吸収されるため可飽和吸収体を通じたパルスはより鋭い形になる。これが可飽和吸収体を用いたモードロックの基本原理である。可飽和吸収体には半導体可飽和吸収ミラー (SESAM) やカーボンナノチューブ (CNT) [11] や本研究で扱うグラフェンなどがある。

1.3.1 半導体可飽和吸収ミラー (SESAM)

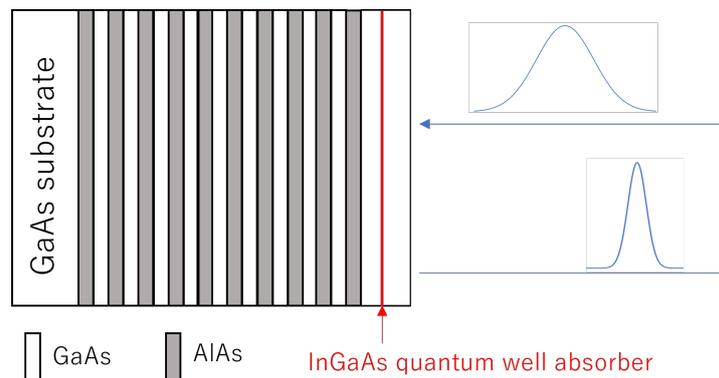


Fig. 1.6: Illustration of structure of SESAM.

SESAM とは Fig.1.6 のような構造を持つミラーである。GaAs 基板の上に GaAs/AlAs で形成されたブラッグ反射鏡 (DBR), さらにその上に可飽和吸収体である InGaAs の量

子井戸が形成された構成になっている [12].

ファイバーレーザにおける受動モード同期に用いられるが DBR の形成の必要性から作成にコストがかかりなおかつバンド幅が制限されるといった短所がある.

1.3.2 グラフェン

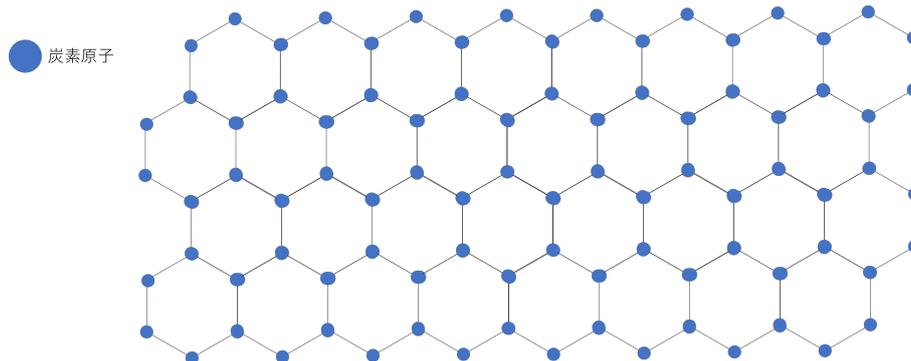


Fig. 1.7: Illustration of structure of graphene.

グラフェンとは Fig. 1.7 のように炭素原子が六角形のハチの巣状に平面に結合された二次元材料のことである. このグラフェンが積層して多層化すると黒鉛を構成するグラファイトになることが分かる. よって多層構造のグラファイトから単層のみを剥離することが出来ればグラフェンを得ることが出来る.

グラファイトからグラフェンを得る方法として機械的剥離法と呼ばれるものがある. 機械的剥離法はスコッチテープとグラファイトのみがあれば実行可能である. まずグラファイトをスコッチテープで挟み込む. このテープを剥がしてグラファイトを薄層化する. 剥離され薄層化されたグラファイトを再度テープで挟んで剥がす. これを繰り返すことによりグラファイトを薄くし単層のグラフェンを得ることが出来る. 無論テープ上でグラフェンを探す必要がある. しかしながら化学反応や溶液などを使用せず, テープを剥がすだけでグラフェンを獲得できるため現在でも広く用いられるグラフェンの生成方法である. この機械的剥離法は 2004 年に K. S. Novoselov らによって提唱され [13]2010 年に同氏はノーベル賞を受賞している. 本研究ではこの方法を用いてグラフェンを得た.

SESAM と比較してグラフェンは非常に安価であり簡単に作成できバンド幅も広いなどの利点が存在する.

1.3.3 可飽和吸収体を用いたモードロックファイバレーザ

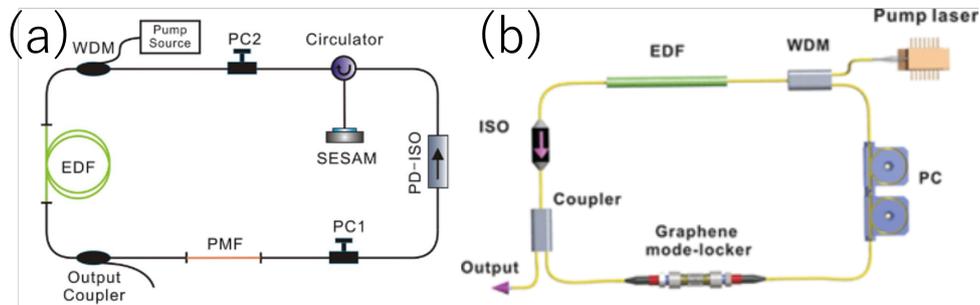


Fig. 1.8: (a) Schematic illustration of mode locked fiber laser with SESAM [Zhi-Chao Luo *et al.*, Tunable and Switchable Multiwavelength Passively Mode-Locked Fiber Laser Based on SESAM and Inline Birefringence Comb Filter, *IEEE Photonics Journal*, **3**, 1, 64-70.]. (b) Schematic illustration of mode locked fiber laser with graphene [Zhipei Sun *et al.*, Graphene Mode-Locked Ultrafast Laser, *ACS Nano* 2010, **4**, 2, 803-810.].

Fig.1.8 に SESAM 及びグラフェンを用いたモードロックされたファイバレーザの研究例を示す. (a) は SESAM によるモードロックファイバレーザ, (b) はグラフェンによるモードロックファイバレーザである. ファイバレーザでモードロックを行う際には Fig.1.8 のようにファイバの途中に SESAM やグラフェンを挿入しこれら可飽和吸収体に何度も光を吸収させてモードロックを行っている. このようなファイバレーザでは利得と分散を補うために光路長が 10m 近くになってしまうことが課題となる. Fig.1.8(a) の研究では 7.44 MHz の繰り返し周波数が得られており光路長の長さから繰り返し周波数が小さくなってしまふことがファイバレーザでは欠点となる.

1.3.4 その他のモード同期レーザのプラットフォーム

モード同期の手法にはほかにも固体レーザを用いたモード同期がある. 固体レーザの一つであるチタンサファイア (Ti:Sapphire) レーザを用いたモード同期ではパルス長 70 fs, 繰り返し周波数 133.6 MHz のモードロックレーザを実現したことが報告されている [14]. 固体レーザは装置自体が高価で室温や振動の影響を受けやすいという欠点がある. 以下ではモード同期手法の例としてカーレンズモード同期及び非線形偏波回転を用いたモード同期法について触れる.

カーレンズモード同期 (Kerr lens mode-locking)

非線形光学効果の一つであるカー効果によってモードロックを行うカーレンズモード同期と呼ばれるものがある。カー効果とは光の強度を I , 媒質の線形屈折率を n_1 , 非線形屈折率を n_2 としたとき以下のように屈折率が変化する現象である。

$$n = n_1 + n_2 I \quad (1.3.1)$$

すなわち光の強度に応じて媒質の屈折率が変化する。この屈折率変化によりレンズ構造を持たない媒質においてレンズと同じ効果を得ることができる。光がレンズなしで収束するためこれを自己収束という。

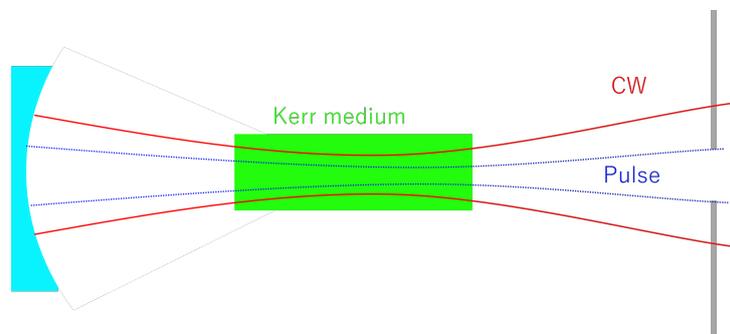


Fig. 1.9: Schematic illustration of Kerr lens mode-locking.

Fig. 1.9 にカーレンズモード同期の概念図を示した。共振器内にはスリットが設置されている。まずカーレンズにより強度の高い光は強く収束することでスリットを通過し共振器内に存在し続けることが出来る。しかしながら強度の低い光は収束が弱いためスリットを通過できず共振器内で存在し続けることが出来ない。このようにして選択的に強度の高い光のみが共振器に残ることでパルスを生成することができる。この自己収束は強い可飽和吸収に分類されるが前述のように可飽和吸収体を使用しているわけではない。

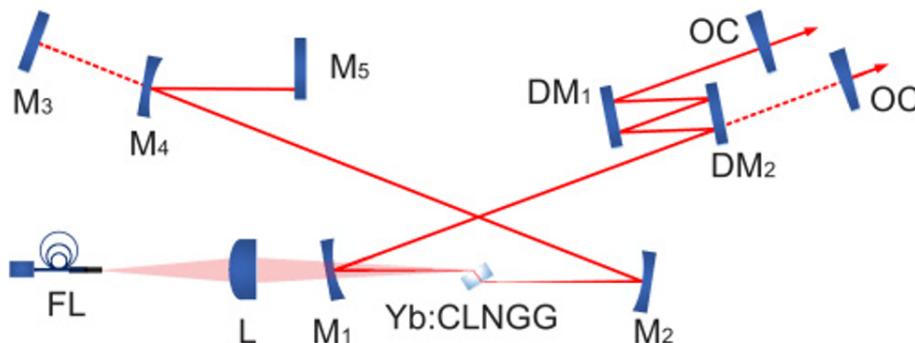


Fig. 1.10: Experimental set up of Kerr lens mode-locking[Zhang-Lang Lin *et al.*, "Kerr-lens mode-locking of an Yb:CLNKG laser", *Optics Express* **31**, 5, 8575-8585 (2023).].

実験セットアップの一例は Fig. 1.10 のようなものである。Fig. 1.10 の研究はカーレンズモード同期を用いて波長 1056.8 nm でパルス幅 31 fs, 繰り返し周波数 77.6 MHz のソリトンパルスが発生したことを報告している。カーレンズモード同期法は励起用レーザが高価であることや長期間では安定性に欠け装置が大きく調整が難しいなどの欠点がある。

非線形偏波回転を用いたモード同期 (NPE: Nonlinear Polarization Evolution)

ファイバ中で強度の高い光が伝搬すると前述のカー効果により強度に依存した屈折率を与えられる影響で位相がシフトしてしまう。これを自己位相変調という。ファイバ中に二つの光があれば一方の光が感じる屈折率は他方の光強度によって決定される。よって互いの光強度によって他方の位相をシフトさせるためこれを相互位相変調と呼ぶ。

ここでファイバ中の光を軸方向の成分で分解して考える。これらの直行する偏光成分が異なる強度を持つ場合自己位相変調による位相シフト量がそれぞれの偏光成分で変わることになる。このことにより偏波の方向は回転するようになる。これを非線形偏波回転と呼ぶ。NPE(Nonlinear Polarization Evolution) ではこの現象を利用してモード同期を行う。

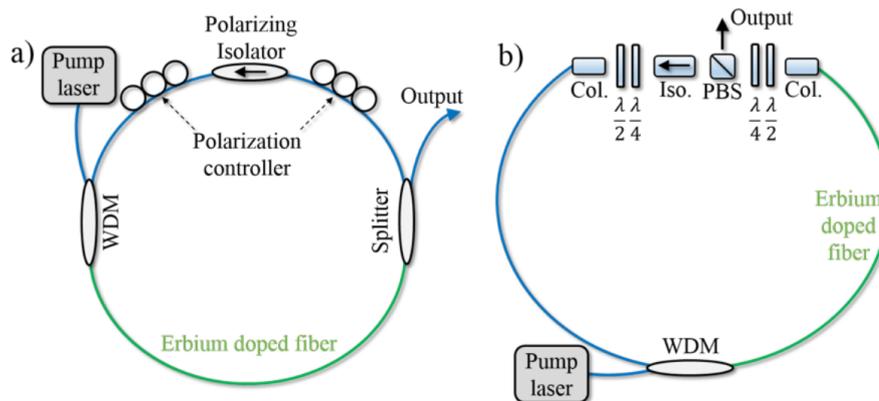


Fig. 1.11: Experimental set up of NPE [Stefan Droste *et al.*, "Optical Frequency Comb Generation based on Erbium Fiber Lasers", *Nanophotonics* **5**, 196-213 (2016).].

Fig. 1.11 は NPE によるモード同期レーザの構成を示している。Fig. 1.11 のように NPE によるモード同期レーザではアイソレータや偏光ビームスプリッタ (PBS) のような偏光で損失が変化する素子が組み込まれている。先述の自己位相変調, 相互位相変調より強度の高い光程偏光が回転することが分かるためアイソレータや PBS により偏光の回転が可飽和吸収と同じ役割を果たすようになることが分かる。

偏光の回転はファイバ中で発生しているがファイバ周囲の温度や湿度が変化したり圧力が加わるとファイバの複屈折率が変化して偏光が回転してしまうという欠点がある。

1.4 関連研究

ここでは関連研究として微小共振器を用いた連続光 (CW) レーザ [15], 共振器に可飽和吸収体を転写したモードロックレーザの研究 [16] 及び微小球共振器にグラフェンを転写した共振器を用いたガス分子検出 [17] に関する研究について説明する.

微小共振器を用いた CW レーザ [15]

微小共振器の一つであるトロイド共振器を用いてレーザ発振を実現した研究について説明する. この研究ではトロイド共振器のディスク部に Er がドープされたものと何もドープされていないトロイドの二つを用いて CW レーザを実現した例になる.

Er が添加されたトロイド共振器に対し 1442 nm のポンプレーザ光を入射して 1553 nm のレーザ光を得た.

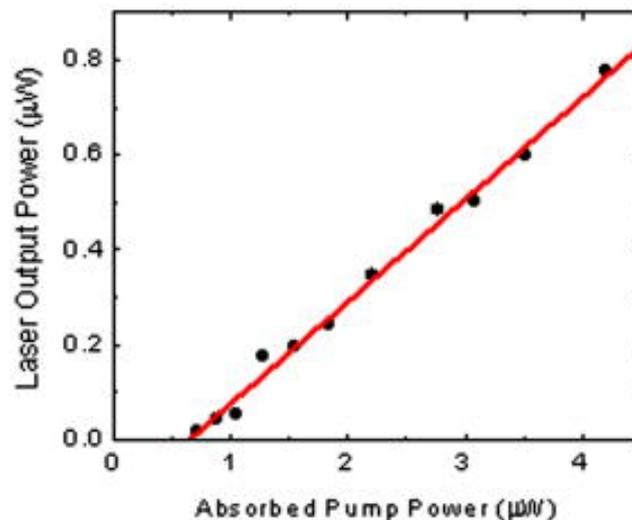


Fig. 1.12: Experimental result of CW lasing of Er doped microtoroid [Lan Yang *et al.*, “Erbium-doped and Raman microlasers on a silicon chip fabricated by the sol - gel process” , Applied Physics Letters,86, 091114 (2005)].

Fig. 1.12 は実験の結果を示しており横軸は吸収されたポンプ光のパワー, 縦軸は発振されたレーザのパワーを示している. しきい値が 660 nW となった.

一方のドープされていないトロイドではラマン散乱により 1561 nm 波長のポンプ光から 1679 nm 波長のレーザを出力した.

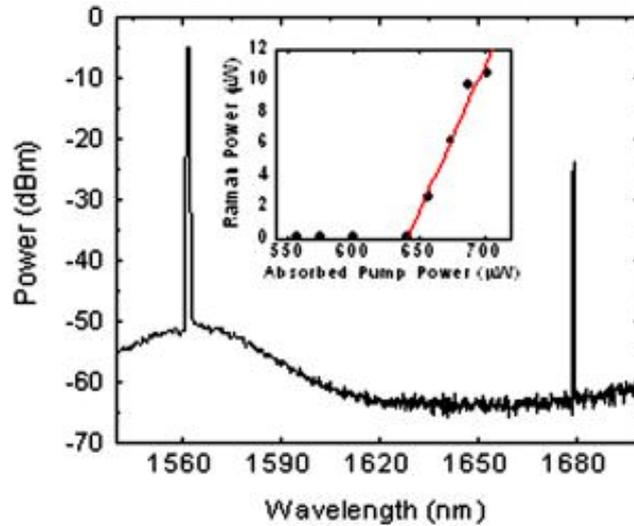


Fig. 1.13: Experimental result of CW lasing of non-doped microtoroid [Lan Yang *et al.*, “Erbium-doped and Raman microlasers on a silicon chip fabricated by the sol - gel process” , Applied Physics Letters,86, 091114 (2005)].

Fig. 1.13 においてポンプ光とレーザ出力光のパワーが確認できる。また小さなグラフは吸収されたポンプ光のパワーとレーザ出力の関係を示している。しきい値は $640 \mu\text{W}$ であることが分かる。

微小光共振器で連続光を発振した研究であるためモードロックは実現していない。

共振器に可飽和吸収体を転写したモードロックレーザの研究 [16]

ファブリーペロー共振器を小型化し片方の鏡に可飽和吸収体の一つであるカーボンナノチューブ (CNT) をつけることでモードロックを実現したレーザである。Fig. 1.14 はこのレーザのセットアップを示している。

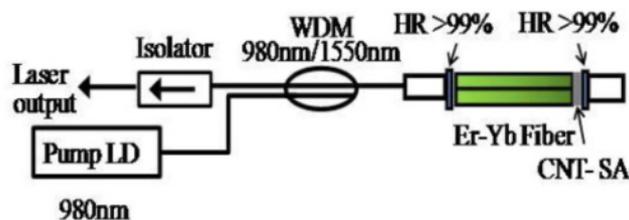


Fig. 1.14: Experimental set up of a fiber Fabry- Pérot laser (FFPL)[Amos Martinez and Shinji Yamashita, “Multi-gigahertz repetition rate passively modelocked fiber lasers using carbon nanotubes” , Optics Express Vol. 19, 7, 6155-6163 (2011).].

光は共振器内の Er-Yb ファイバー内を進み、片方の高反射率鏡に付着している CNT でモード同期される。このような共振器を共振器長約 25 mm, 10 mm, 5mm で作成しそれ

らのパワーが計測された。Fig. 1.15 は計測されたスペクトルを示している。

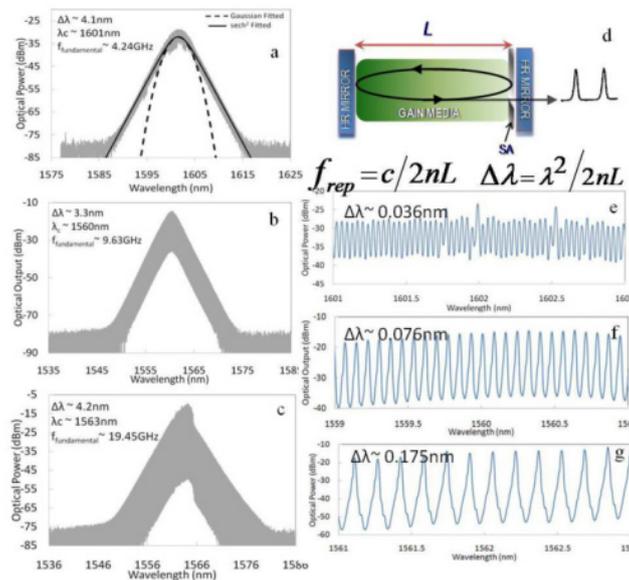


Fig. 1.15: Optical spectrum of the (a) 25mm-long laser, (b) 10mm-long laser and (c) 5mm-long laser. (d) pulsed laser scheme. Optical spectrum showing the longitudinal modes and mode-spacing for the (e) 25mm-long laser, (f) 10mm-long laser and (g) 5mm-long laser [Amos Martinez and Shinji Yamashita, “Multi-gigahertz repetition rate passively modelocked fiber lasers using carbon nanotubes”, Optics Express Vol. 19, 7, 6155-6163 (2011).].

共振器長 25 mm, 10 mm, 5 mm でそれぞれ繰り返し周波数 4.24 GHz, 9.63 GHz, 19.45 GHz を実現している。しかしながら 5 mm のレーザでは Er-Yb ファイバの長さからより大きなパワーが必要になる。この影響で熱が発生しノイズが増加する。このようなことからハイパワー化が難しく小型化によって繰り返し周波数を更に大きくすることが難しい。

微小球共振器にグラフェンを転写した共振器を用いたガス分子検出 [17]

Fig. 1.16 は微小球共振器にグラフェンを貼り付けることでガス分子の検出を行った研究例である。

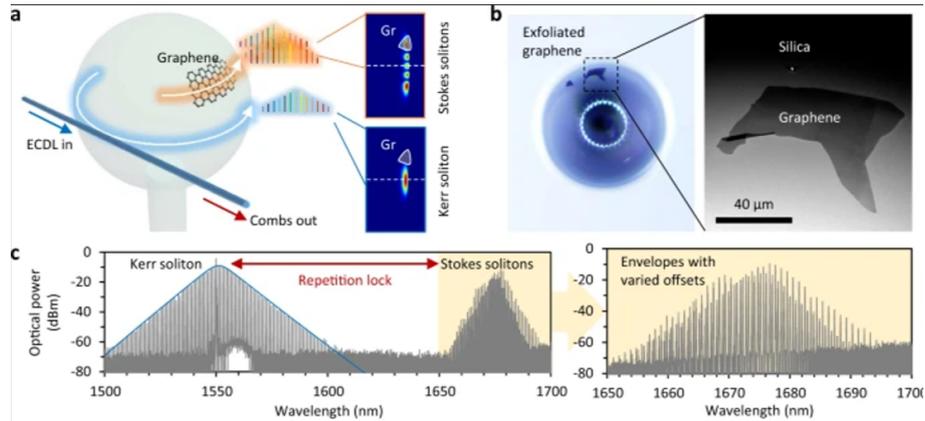


Fig. 1.16: (a) Schematic diagram of the device. An external cavity diode laser (ECDL) is used as the pump to excite soliton combs, which belong to distinct mode families. Graphene can only influence the comb modes with large spatial distributions. (b) The optical microscopy and SEM pictures show the exfoliated graphene deposited on the microsphere, with area $\approx 80 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$. Scal bar: $40 \mu\text{m}$. (c) The measured optical spectrum shows both Kerr soliton and Stokes solitons. The Kerr comb is in the C + L band, and the Stokes comb excited by the Raman gain appear in U band. [Teng Tan *et al.*, “Multispecies and individual gas molecule detection using Stokes solitons in a graphene over-modal microresonator”, Nature Communications, 12, 6716 (2021).].

Fig. 1.16(b) のように微小球共振器にグラフェンを貼り付けている。このデバイスに光を入射させることで Fig. 1.16(c) のようなカーソリトンとラマン散乱により発生したストークスソリトンが発生する。この研究ではこのうちストークスソリトンを用いて分子検出を行っている。

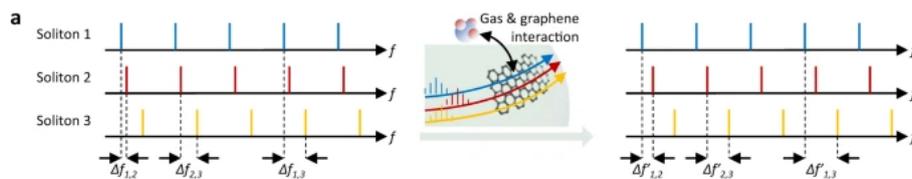


Fig. 1.17: Schematic diagram of beating frequency generation [Teng Tan *et al.*, “Multispecies and individual gas molecule detection using Stokes solitons in a graphene over-modal microresonator”, Nature Communications, 12, 6716 (2021).].

グラフェンが転写された微小球共振器で Fig. 1.17 のように三つの異なるモードのソリトンを想定する。このようなソリトンからは $\Delta f_{1,2}$, $\Delta f_{2,3}$, $\Delta f_{1,3}$ の三つのビートが得られる。ここでガス分子がグラフェンのフレイクに吸収されるとソリトンが感じる屈折率が変化することでビートが変化し $\Delta f'_{1,2}$, $\Delta f'_{2,3}$, $\Delta f'_{1,3}$ になる。この時の $\Delta f_{1,2} - \Delta f'_{1,2}$, $\Delta f_{2,3} - \Delta f'_{2,3}$, $\Delta f_{1,3} - \Delta f'_{1,3}$ を解析すれば少なくとも三種類のガス混合物に対して正確な密度を行うことが出来る。

しかしながらこれは微小共振器に対してグラフェンを転写した研究例になるがあくまでガス分子検出の研究であるためモードロックに対する研究ではない。

1.5 本研究の目的

これまでで述べたようにパルスを発生させるモード同期法にはコストや繰り返し周波数, 安定性などそれぞれに欠点を有していた. そこで本研究ではグラフェンをトロイドに転写することで光路長を cm, mm ほどのファイバレーザ構造の実現し, 超小型のモードロックレーザの開発を目指す.

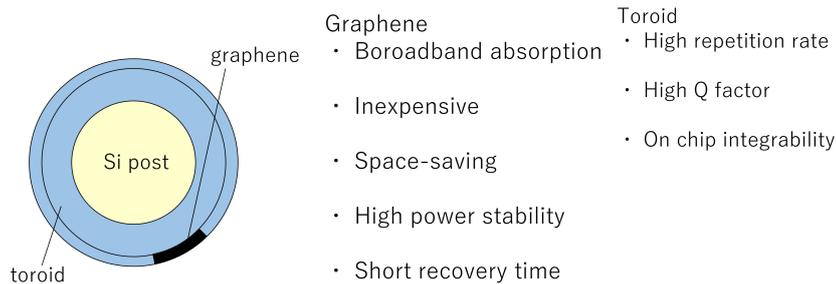


Fig. 1.18: Schematic illustration of graphene transferred toroid

Fig.1.18 にグラフェンが転写されたトロイドの概略を示した. グラフェンは 1.3.2 項で述べたようにテープを用いた機械的剥離法により容易に, 安価に手に入れることができ, 加えて大きなグラフェンでも面積が数十 μm \times 数十 μm 程度で厚さが原子 1, 2 個分と非常に小さい. そのため Fig.1.18 のようなモードロックレーザを実現できれば安価で作製も容易な GHz 以上の高繰り返し周波数のモードロックレーザが実現できるだろう.

第2章 理論

2.1 微小光共振器における Q 値

1.2.1 項で微小共振器の Q 値について触れたが実際の共振器の Q 値は散乱, 放射損失, 結合損失など様々な要因の影響を受ける. 微小共振器の光子寿命 τ の逆数 τ^{-1} は光の減衰を示すがこの τ は以下のように書ける.

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{material}}^{-1} + \tau_{\text{scattering}}^{-1} + \tau_{\text{radiation}}^{-1} + \tau_{\text{coupling}}^{-1} \quad (2.1.1)$$

$\tau_{\text{material}}^{-1}$, $\tau_{\text{scattering}}^{-1}$, $\tau_{\text{radiation}}^{-1}$, $\tau_{\text{coupling}}^{-1}$ はそれぞれ共振器の材料による吸収, 材料による散乱, WGM の放射損失, 導波路との結合損失を示している. 実際に計測される微小共振器の Q 値はこれらの影響をすべて含んだ Q 値でありこれを Q_{load} と置く. また共振器固有の Q 値は Q_{unload} と呼ばれ, 結合によって決定される Q 値は Q_{coupling} あるいは Q_{ext} と呼ばれる. 減衰率を $\gamma_0 = \omega/Q_0$, $\gamma_{\text{coupling}} = \omega/Q_{\text{coupling}}$ と置けば以下のように書ける.

$$\begin{aligned} Q_{\text{load}}^{-1} &= Q_{\text{material}}^{-1} + Q_{\text{scattering}}^{-1} + Q_{\text{radiation}}^{-1} + Q_{\text{coupling}}^{-1} \\ &= Q_{\text{unload}}^{-1} + Q_{\text{coupling}}^{-1} \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

Q_{unload}^{-1} は共振器固有の値であるため共振器作成段階で決定されてしまう. しかし実際の Q 値では導波路と共振器の結合距離を変化させて Q_{coupling}^{-1} を変化させることが出来るため Q_{load}^{-1} をある程度変化させることが可能である.

(2.1.2) 式のそれぞれの Q 値について説明する. Q_{material}^{-1} は材料吸収による損失によるものである. 共振器内部に存在する鉄, クロム, ニッケルのような金属不純物によって引き起こされる吸収である. またこの材料吸収は以下の式でも表される.

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

ここで α [cm] を吸収係数, λ [cm] を光波長, n を材料の屈折率としている.

$Q_{\text{scattering}}^{-1}$ はレイリー散乱による損失を指している. レイリー散乱は光波長より小さな粒子径の粒子によって起こる散乱現象である. レイリー散乱による損失は短波長であるほど大きくなるため長波長では材料による吸収損失の影響が支配的になる.

$Q_{\text{radiation}}^{-1}$ は共振器が球形であるために光が完全に全反射されずに共振器外へ漏れ出てしまうために発生する損失である.

2.2 結合モード理論

結合モード理論 (Coupled mode theory) は共振器や導波路中の光の伝搬をモデル化するために用いられる理論である。光の伝搬を記述する手法には FDTD 法や有限要素法などがある。FDTD 法ではマクスウェル方程式を空間と時間領域で差分化し、その差分方程式を用いることで逐次的に電磁場を計算する方法である。FDTD 法は有限要素法と比較すると解析に時間がかかるがより正確な計算結果を得ることが出来る。

ここでは結合モード理論を用いて Fig. 2.1 のような微小光共振器と導波路 (光ファイバ) の結合をモデル化する。

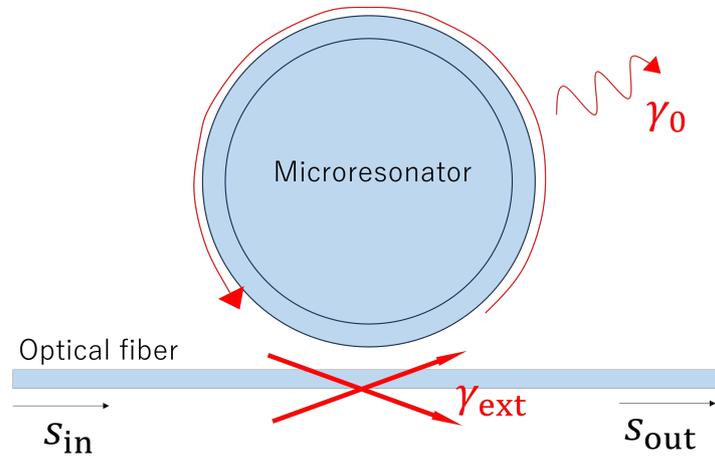


Fig. 2.1: Schematic illustration of microresonator coupled with optical fiber.

共振器内のモード振幅 $a(t)$ が以下の式に依存する場合を考える。

$$\exp(j\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{2\tau_0}\right) \quad (2.2.1)$$

この時結合方程式は以下のように表される。

$$\frac{da}{dt} = j\omega_0 a - \left(\frac{1}{2\tau_0}\right) a \quad (2.2.2)$$

ここで $\frac{1}{\tau_0}$ は共振器固有の損失を表しており (2.2.2) 式には導波路との結合を表す式は含まれていない。次に外部への損失項を導入すると以下のように変形される。

$$\frac{da}{dt} = j\omega_0 a - \left(\frac{1}{2\tau_0} + \frac{1}{2\tau_{\text{ext}}}\right) a \quad (2.2.3)$$

ここに結合損失も考慮する．入射波振幅を s_{in} ，導波路との結合定数を κ_{ext} とすれば以下のように変形できる．

$$\frac{da}{dt} = j\omega_0 a - \left(\frac{1}{2\tau_0} + \frac{1}{2\tau_{\text{ext}}} \right) a + \kappa_{\text{ext}} s_{\text{in}} \quad (2.2.4)$$

(2.2.4) 式において定常状態 $\frac{da}{dt} = 0$ では以下の式が成立する．

$$a = \frac{\kappa_{\text{ext}} s_{\text{in}}}{j(\omega - \omega_0) + [(1/2\tau_0) + (1/2\tau_{\text{ext}})]} \quad (2.2.5)$$

次に入射光が存在せず共振器固有の損失がない状態 ($s_{\text{in}} = 0, \tau_0 = \infty$) を考える．この場合共振器のモードは $1/\tau_{\text{ext}}$ で減衰する．外部導波路への出射光振幅を s_{out} とすると共振器のモードと出射波の間にエネルギー保存の法則が成立するため

$$\frac{d}{dt} |a|^2 = -\frac{2}{\tau_{\text{ext}}} |a|^2 = -|s_{\text{out}}|^2 \quad (2.2.6)$$

次に時間反転法 ($t \rightarrow -t$) を考える．時間反転法は入射波と同じ経路を辿るが時間が巻き戻るような波である位相共役波を用いる．入射波の角周波数を ω_0 ，入射波振幅を \bar{s}_{in} ，共振器のモード減衰を $1/\tau_{\text{ext}}$ とすれば共振器のモード周波数 ω は以下のように書ける．

$$\omega = \omega_0 - \frac{j}{\tau_{\text{ext}}} \quad (2.2.7)$$

この式を (2.2.5) 式に代入する．共振器固有の損失 τ_0 が 0 であるとすれば位相共役波 \bar{a} は

$$\bar{a} = \frac{\kappa_{\text{ext}} s_{\text{in}}}{2/\tau_{\text{ext}}} \quad (2.2.8)$$

と表せる．時間反転法では $|\bar{s}_{\text{in}}|^2 = |s_{\text{out}}|^2$ が成立する．また $t = 0$ では $|\bar{a}|^2 = |a|^2$ であるから (2.2.6) 式より

$$|\bar{s}_{\text{in}}|^2 = \frac{2}{\tau_{\text{ext}}} |a|^2 = \frac{2}{\tau_{\text{ext}}} |\bar{a}|^2 \quad (2.2.9)$$

と書ける．(2.2.8) 式及び (2.2.9) 式により，

$$|\kappa| = \sqrt{\frac{2}{\tau_{\text{ext}}}} \quad (2.2.10)$$

と解ける． s_{out} は

$$s_{\text{out}} = s_{\text{in}} - a \sqrt{\frac{2}{\tau_{\text{ext}}}} \quad (2.2.11)$$

になる. (2.2.5) 式, (2.2.11) 式より s_{out} は以下のように表せる.

$$s_{\text{out}} = \left\{ 1 - \frac{2/\kappa_{\text{ext}}}{j(\omega - \omega_0) + [(1/2\tau_0) + (1/2\tau_{\text{ext}})]} \right\} s_{\text{in}} \quad (2.2.12)$$

共振器の強度透過率 T は $\{|s_{\text{out}}|/|s_{\text{in}}|\}^2$ で表せるため,

$$T = \left| \frac{s_{\text{out}}}{s_{\text{in}}} \right|^2 = \frac{(1/\tau_0 - 1/\tau_{\text{ext}})^2 + (\omega - \omega_0)^2}{(1/\tau_0 + 1/\tau_{\text{ext}})^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (2.2.13)$$

共振状態では $\omega = \omega_0$ のため

$$T = \left(\frac{Q_0 - Q_{\text{ext}}}{Q_0 + Q_{\text{ext}}} \right)^2 \quad (2.2.14)$$

となる. この式より

$$Q_{\text{load}} = \frac{1 \pm \sqrt{T}}{2} Q_{\text{unload}} \quad (2.2.15)$$

となり $+$ は under coupling, $-$ は over coupling を示している.

$$\begin{cases} Q_{\text{unload}} < Q_{\text{coupling}} & : \text{under coupling} \\ Q_{\text{unload}} = Q_{\text{coupling}} & : \text{critical coupling} \\ Q_{\text{unload}} > Q_{\text{coupling}} & : \text{over coupling} \end{cases} \quad (2.2.16)$$

under coupling は共振器内部の損失が外部導波路との結合による損失より大きい状態である. この場合は外部導波路から共振器へ透過する光の方が共振器へ入っていく光より大きくなる. この状態は共振器から外部導波路を離すことで起きる.

critical coupling は共振器内部の損失と外部導波路との結合による損失が等しい状態である. この時強度透過率 T が $T = 0$ になり入射光すべてが共振器に閉じ込められるため最も効率の良い状態である. 実際の共振器では under coupling よりも共振器を外部導波路に近づけると起こる.

over coupling は外部導波路との結合損失が共振器内部の損失より大きい場合を指す. over coupling は共振器を critical coupling より近づけた際に起こる.

実験で得ることが出来る値は Q_{load} と強度透過率 T であり式にそれぞれの値を代入することで Q_{unload} や Q_{coupling} を求められる.

導波路への入力パワー P_{in} は $P_{\text{in}} = |\bar{s}_{\text{in}}|^2$ である. 入力波の角周波数と共振角周波数の差であるでチューニングを $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ と書けば

$$|a|^2 = \frac{1/\tau_{\text{ext}}}{\Delta\omega^2 + (\frac{1}{2\tau})^2} \quad (2.2.17)$$

と表せる. 共振器内部のパワーを P_{cav} とすれば共振器内部エネルギー $|a|^2$ と周回時間 T_{R} を用いて

$$P_{\text{cav}} = \frac{|a|^2}{T_{\text{R}}} = \nu_{\text{FSR}} \cdot \frac{1/\tau_{\text{ext}}}{\Delta\omega^2 + (\frac{1}{2\tau})^2} P_{\text{in}} \quad (2.2.18)$$

と表せる. ここで $T_{\text{R}} = nL/c$ である. ファイネスは

$$F = \nu_{\text{FSR}} \frac{Q_{\text{load}}}{\nu} = 2\pi\nu_{\text{FSR}}\tau \quad (2.2.19)$$

と表される. 共振条件 ($\Delta\omega = 0$) では

$$P_{\text{cav}} = \frac{F}{\pi} \frac{2\tau}{\tau_{\text{ext}}} P_{\text{in}} \quad (2.2.20)$$

と表せる. critical coupling では $\tau = \tau_{\text{ext}}/2$ であるから

$$P_{\text{cav}} = \frac{F}{\pi} P_{\text{in}} \quad (2.2.21)$$

となる.

2.2.1 モードロックに必要な Q 値について

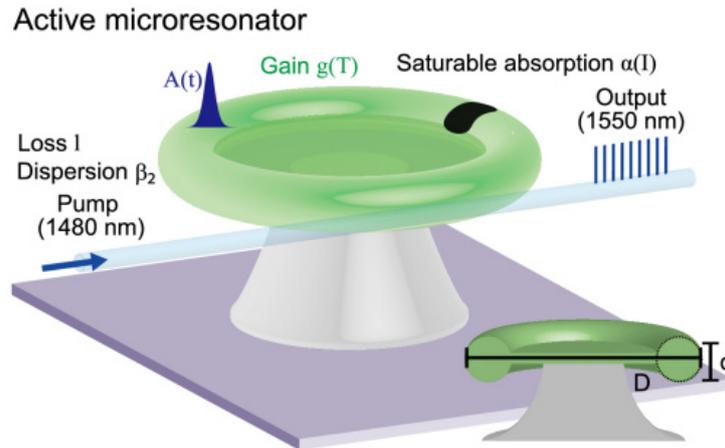


Fig. 2.2: Er-doped silica microtoroid resonator coupled with a tapered fiber. CNTs are attached to the surface of the resonator to enable saturable absorption [Tomoki S et al., “Design of a passively mode-locking whispering-gallery-mode microlaser”, Journal of the Optical Society of America B, **38**, 10, 3172-3178 (2021).].

今回の研究において必要となる Q 値を考察する. まずは Fig. 2.2 のようにエルビウムがドーピングされたトロイドに CNT を転写したのに対してシミュレーション及び実験を行った研究 [18] の結果を Fig. 2.3 示す.

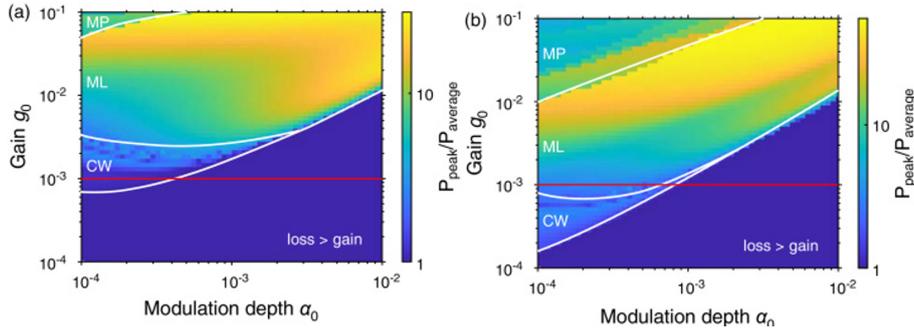


Fig. 2.3: Mode-locking investigation of a $D = 300 \mu\text{m}$ toroidal microresonator with gain and nonlinear loss as parameters. (a) Results for $Q = 10^7$ and (b) for $Q = 10^8$. In simulation, there are four states CW (continuous wave), ML (Stable mode-locking), MP (Multiple pulses), CP (Chaotic pulses)[Tomoki S et al., “Design of a passively mode-locking whispering-gallery-mode microlaser”, Journal of the Optical Society of America B, **38**, 10, 3172-3178 (2021).].

Fig. 2.3 は直径 $D = 300\mu\text{m}$ のエルビウム添加トロイドにおけるシミュレーション結果を示している。(a) は Q 値が $Q = 10^7$, (b) は $Q = 10^8$ の場合を示している。CW, ML, MP はそれぞれ連続光 (Continuous wave), モードロック状態 (Stable mode-locking), 複数のパルスが存在する状態 (Multiple pulses) を示している。また横軸, 縦軸はそれぞれ非線形吸収係数及び非線形ゲインである。

ML 状態に注目し (a), (b) を比較すると Q 値が低い (a) は ML 状態に至るために (b) より大きなゲインが必要になることが分かる。また図中の赤線は実際に Fig. 2.2 のデバイスを作製した際のエルビウムのドーピング濃度から推測されるゲインである。

この研究から Q 値が低下するほどモードロックに必要なゲインが大きくなってしまいうためにトロイド共振器の Q 値はできるだけ大きく保っておく必要があることが分かる。

この研究から Q 値を 10^7 以上に保ったままグラフェンを転写することを目標とした。

2.3 結合

共振器に光を結合させる方法にはいくつか種類がある。例えばファブリーペロー型共振器の場合は平面鏡に対し光を入射させればよい。しかし微小光共振器では直接光を共振器へ入射させることができないためエバネッセント光を利用して共振器へ光を入れることになる。エバネッセント光とは光が全反射を行う際に物体の表面から漏れ出すように存在する光である。

エバネッセント光を共振器へ入れる方法として Fig. 2.4 のような方式が知られている。

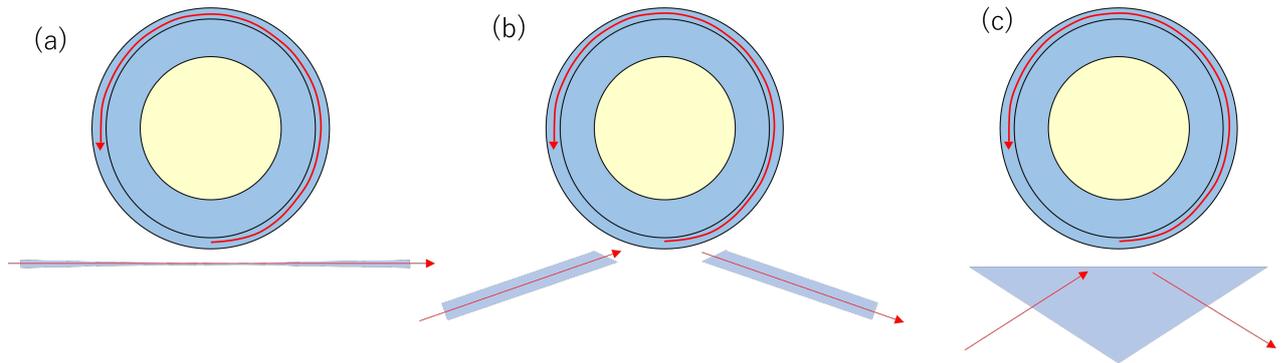


Fig. 2.4: Schematic illustration of how to couple light and microresonator. (a) a taper fiber coupling. (b) a angle cleaved fiber coupling. (c) a prism coupling.

Fig. 2.4(a) はテーパファイバを用いた方式である。テーパファイバとは通常の光ファイバを加熱してファイバ両端に力を加えることで引き伸ばしたファイバである。光の結合部のファイバの直径が数 μm 程度になっており非常に細くなっている。このことで光の漏れ出しが多くなるため非常に高い結合効率を実現できる。本研究ではこの方式を用いている。

その他には Fig. 2.4(b), (c) のような結合方法がある。(b) は Angle cleaved fiber と呼ばれるファイバの端面に大きな角度をつけて研磨したものを共振器に近づけて光を結合させている。(c) はプリズム結合である。プリズムで入射光を全反射させる。これにより反射面に現れるエバネッセント場を用いて光を結合させる手法である。

2.4 ラマン散乱

ある物質に光が入射する。この時入射された光の周波数が物質の固有振動によってシフトされ入射光とは異なる周波数の光が発生する。これをラマン散乱という。

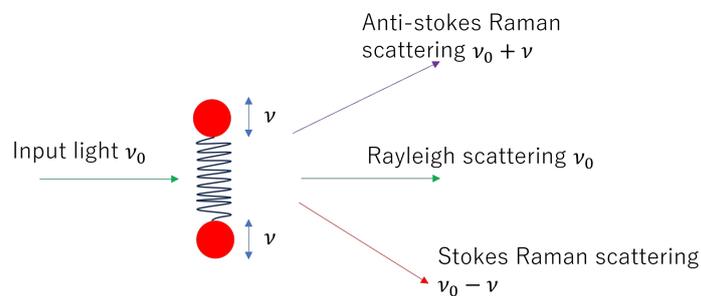


Fig. 2.5: Schematic illustration of Raman scattering.

Fig. 2.5 はある物質に入射された光の散乱を示している。分子は固有振動数 ν で振動している。この分子に入射した光は分子の影響によりラマン散乱及びレイリー散乱の影響を

受ける。振動数が変わらずに出射される光はレイリー散乱光でありラマン散乱により振動数が $\nu_0 - \nu$ となった光はストークス光, 逆に振動数が $\nu_0 + \nu$ に増加した場合はアンチストークス光と呼ばれる。

ラマン散乱を数式的に解釈する。まず入射光の電場を \mathbf{E} とする。この時角周波数を ω とすれば,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\omega t \quad (2.4.1)$$

のように入射光の電場を表せる。光が照射された物質は光の電界により電荷の分布が変化するため双極子モーメント \mathbf{P} が誘起される。これは分極と呼ばれる。光の強度が十分に小さい場合は \mathbf{P} と \mathbf{E} は以下のように比例関係で表される。

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.4.2)$$

α は分極率と呼ばれる。分子は通常ある固有振動数で振動している。その振動数を固有各振動数 ω_e として表すとす。この時分極率は以下のように表せる。

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi\omega_e t \quad (2.4.3)$$

(2.4.3) 式を (2.4.2) 式に代入すれば以下のように \mathbf{P} を表すことが出来る。

$$\mathbf{P} = \mathbf{E}_0 \alpha_0 \cos 2\pi\omega t + \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 \alpha_1 \cos 2\pi(\omega - \omega_e)t + \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 \alpha_1 \cos 2\pi(\omega + \omega_e)t \quad (2.4.4)$$

(2.4.4) 式より分極に ω , $\omega - \omega_e$, $\omega + \omega_e$ で振動する項があることが分かる。それぞれの項はレイリー散乱, ストークス光, アンチストークス光を指しており二項目以降がラマン散乱を表していることが分かる。

さてこのラマン散乱であるが, ストークス光, 及びアンチストークス光の周波数を決定する ω_e は固有角周波数である。よって入射光に対して発生するラマン散乱光は物質によって異なるものとなるためこれを利用して物質の非破壊同定が可能である。

ラマン分光法では対象の物質に対して単一波長のレーザを照射し, その際に得られるラマンスペクトルを得ている。メタノール及びエタノールのラマンスペクトルの結果が以下の Fig. 2.6 になる。

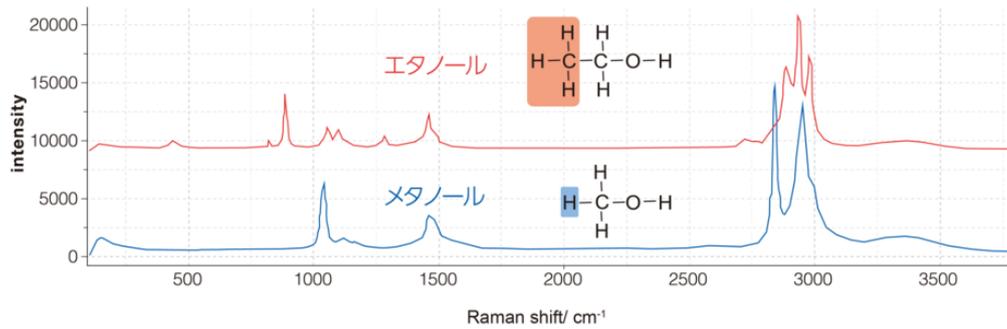


Fig. 2.6: Raman spectrum of methanol and ethanol (<https://www.horiba.com/jpn/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-spectroscopy/>).

2.5 グラフェンの光学特性

ラマン分光法を用いることでグラフェンの層数を推定することが出来る。グラフェンに対してラマン分光を行った際に得られるスペクトルが Fig. 2.7 になる。

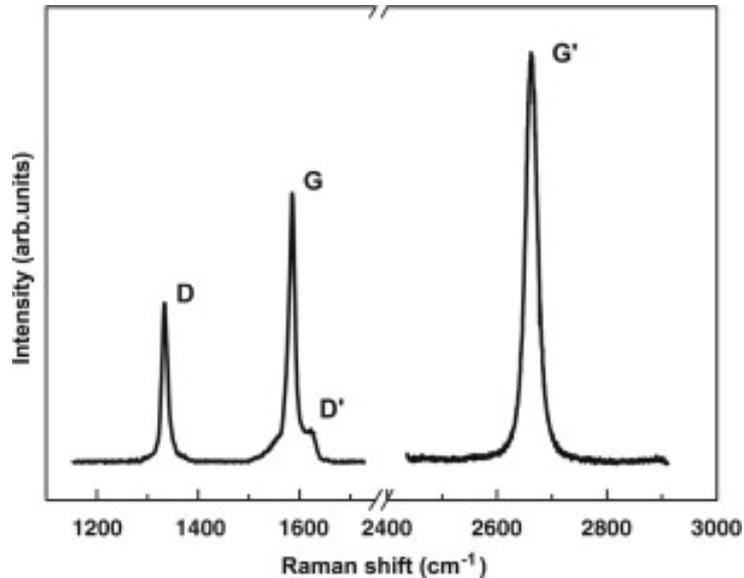


Fig. 2.7: Raman spectrum of graphene using laser excitation at 2.41 eV [L.M. Malard *et al.*, "Raman spectroscopy in graphene", *Physics Reports* **473**, 5 – 6, 51-87(2009)].

Fig. 2.7 のようにグラフェンのラマンスペクトルには D, G, G' などの複数のバンドがある。これらバンドが発生するメカニズムを記述する。

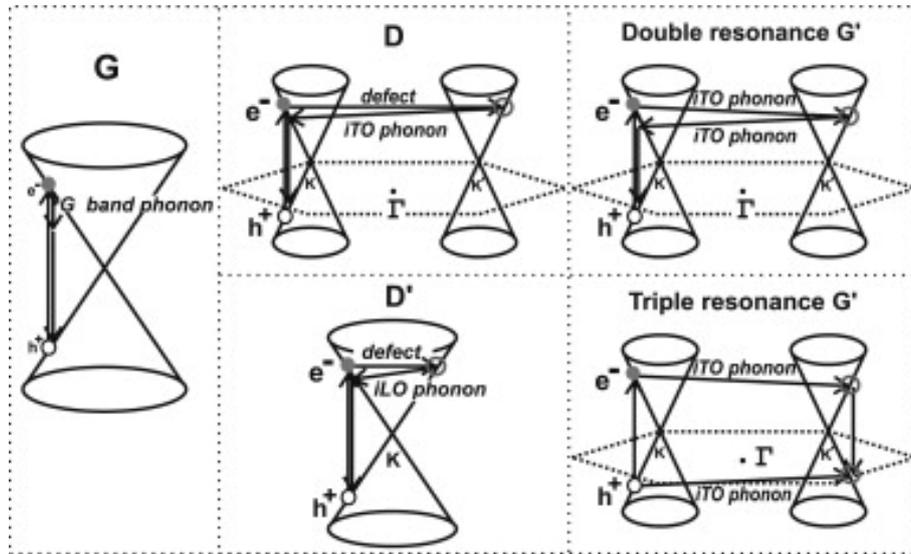


Fig. 2.8: The process of Raman scattering [L.M. Malard *et al.*, "Raman spectroscopy in graphene", Physics Reports **473**, 5 – 6, 51-87(2009).].

Fig. 2.8 はグラフェンのラマンスペクトルに現れるバンドの発生メカニズムを表している。ここで図中に描かれている円錐を二つくっ付けたような砂時計に似た図形はグラフェン中の炭素原子のバンド構造を示したものである。

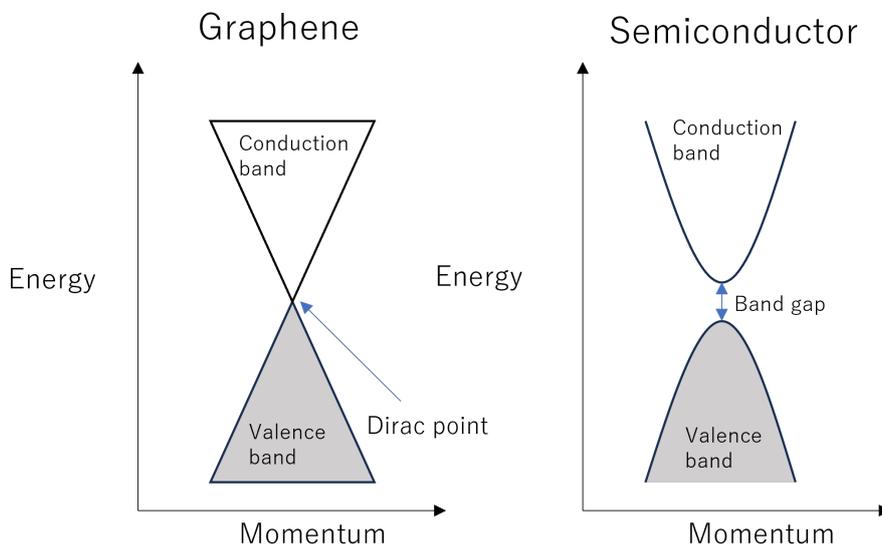


Fig. 2.9: Band structure of graphene.

半導体であれば Fig. 2.9 右のように二次関数的で、バンドギャップを持つバンド構造となるがグラフェンではバンドギャップが存在せず価電子帯と伝導帯が接触して Dirac 点と呼ばれるものが存在する状態となる。

またグラフェンの平面構造は六角形型であるがラマン散乱を考える上で Fig. 2.8 では隣接する二つの炭素原子に着目している。

これらを踏まえたうえでフォノン及び格子欠陥とそれぞれのバンドについて説明する。

フォノン及び二重共鳴ラマン

Fig. 2.8 にはフォノン (phonon) と呼ばれるものがあるがフォノンとは固体における原子振動を量子化したエネルギー量子を指すものである。図中のフォノンは iLO フォノンなどと表記されているがこれはグラフェンのフォノンの振動方向の違いを示している。グラフェンには 6 種類のフォノンが存在する。まずフォノンは振動方向がグラフェンの平面構造に対して垂直か平行かで区別される。よって接頭辞として、振動方向が面に平行であれば i (in-plane), 垂直であれば o (out-of-plane) を付ける。接頭辞の次の文字は隣接する原子を結ぶ線と平行か、垂直かで分類する。平行ならば L (Longitudinal), 垂直ならば T (Transverse) になる。最後に音響 (Acoustic) フォノンならば A, 光学 (Optic) フォノンならば O を付けられる。結果としてグラフェンでは LO, iTO, oTO, LA, iTA, oTA のフォノンが存在する。

次にグラフェンにおけるラマン散乱の実際のメカニズムを説明する。Fig. 2.8 の G では最初に電子がレーザ光からのエネルギー E_{laser} を受け取り価電子帯から伝導体へと遷移している。しかしフォノン (原子振動) の影響を受け実際に光子として発せられるエネルギーはフォノンのエネルギーを E_{phonon} とすれば $E_{\text{laser}} - E_{\text{phonon}}$ になっているとわかる。

G' バンドでは最初にレーザ光により電子が価電子帯から伝導体へ遷移する。K の伝導体での波数ベクトルを \mathbf{k} とする。ここで電子は波数ベクトル \mathbf{q} , E_{phonon} のフォノン, あるいは格子欠陥による非弾性散乱を受け、波数ベクトル $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ の K' へ遷移する。その後再び散乱の影響で K へ戻りホールと再結合し光子を発する。このように二つのフォノン, あるいは一つのフォノンと弾性散乱の組み合わせで起こるラマン散乱を二重共鳴ラマン散乱と呼ぶ [19]。

通常のラマン散乱の影響を受けているのは G バンドのみでその他のバンドは二重共鳴ラマン散乱によるものである。以下ではそれぞれのバンドに関して説明を加える。

G バンド

G バンドは炭素原子の平面内運動に由来するピークであり 1580 cm^{-1} 付近に現れる。グラフェンの層数が増加するとこのピークは低周波側へシフトするがスペクトルの形状はあまり変化しない。

G' バンド, または 2D バンド

G' バンドは D バンドのラマンシフトである約 $1270\ 1450\ \text{cm}^{-1}$ の約二倍の $2700\ \text{cm}^{-1}$ 付近の位置に現れる. このため 2D バンドとも呼ばれる. このバンドを利用することでグラフェンの層数を推定できる.

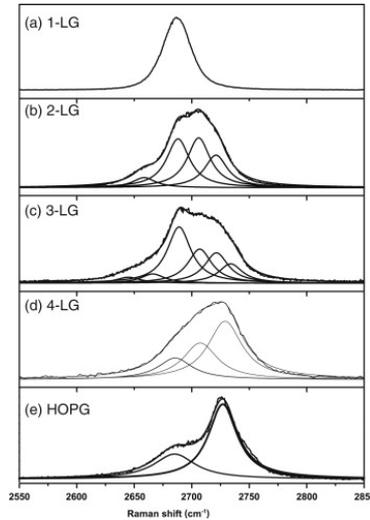


Fig. 2.10: G' Raman band using 2.41 eV laser for (a) monolayer graphene, (b) bilayer graphene (c) trilayer graphene, (e) four layer graphene and (e) HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite)[L.M. Malard *et al.*, "Raman spectroscopy in graphene", Physics Reports **473**, 5 – 6, 51-87(2009).].

G' バンドの形状は Fig. 2.10 のようにグラフェンの層数に依存して変化することが分かる.

D バンド

D バンドは先述のように約 $1270\ 1450\ \text{cm}^{-1}$ 付近に現れる. 欠陥に起因するバンドであるためこのピークが存在する場合はグラフェンの試料に構造欠陥が含まれているかラマンの計測点がグラフェンの端であることになる.

第3章

グラフェン転写トロイドの作製及び評価

3.1 トロイド型共振器の作成

トロイド共振器の作製は大きく分けて1. フォトリソグラフィ, 2. ウェットエッチング, 3. ケミカルベーパーエッチング, 4. CO₂ レーザリフローの4つの工程がある. それぞれの工程を表した図を以下の Fig. 3.1 に示す.

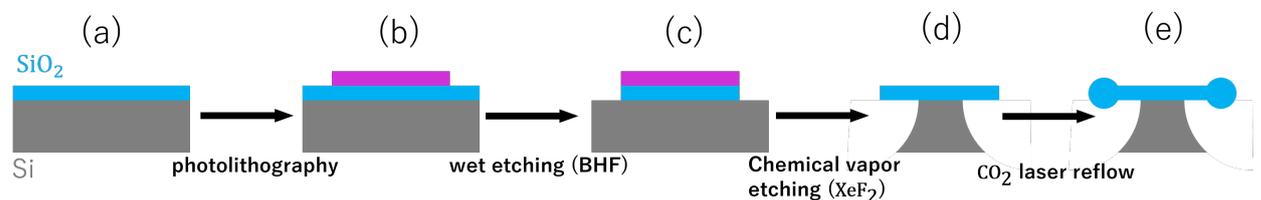


Fig. 3.1: Fabrication process of microtoroid.

まず (a) の基盤に対しレジストを塗布しフォトリソグラフィを行う. フォトリソグラフィの後の (b) ではレジストを円盤状に残し余分なレジストは除去されている. 次に BHF(buffered hydrofluoric acid) を用いてシリカ (SiO₂) を除去することでシリカがレジストの下だけに円盤状に残るようにする. その結果が (c) の状態である. 次にケミカルベーパーエッチングを行いシリカの下に Si を一部除去する. 最後に CO₂ レーザを (d) のシリカに照射してリフローを行うことでディスクの外周部を丸みの帯びた形にして (e) の状態にしてトロイドが完成する.

以下ではそれぞれの工程について詳しく記載する.

1. フォトリソグラフィ

基盤の洗浄

まずは基板の洗浄を行う. 基板の上にアセトン塗布し N₂ グローブガンを用いてアセトンを飛ばす. 次にエタノールを基板に塗布してこれを再び N₂ グローブガンで飛ばす. この工程で目に見える基板上的ごみを取り除いた. 次に基板の上に形成された有機物の除去のため *rmO₂* プラズマアッシングを行った.

フォトレジストの塗布

基板洗浄の HDMS 処理を行うため基板に OAP を滴下しスピンコート法を行った。これにより基板が疎水性になる。基板が親水性のままであるとフォトレジストを現像液で現像した際、レジストと基板の間に現像液が入り込み作成されたパターンが流されてしまう場合がある。

OAP のスピンコート後ネガ型フォトレジスト (OFPR-800 LB) を滴下しスピンコートを行った。

プリバーク

レジストのスピンコート後、110 °C に設定した低温乾燥機で 90 秒間プリバークを行った。この工程によりレジスト中の溶媒を揮発させ基板との密着性を高めることができる。

露光

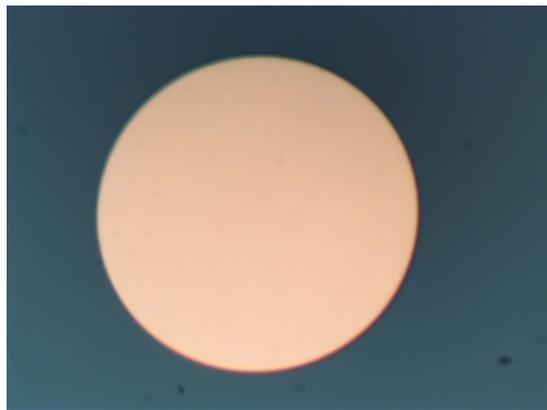


Fig. 3.2: Mask to make silica microtoroid.

所望のパターニングが施されたマスクを型にしてレジストに光 (紫外線) を当てる。この時紫外線が照射された部分は現像液に溶けやすく、紫外線が当たらなかった部分は解けにくいままとなりこれにより所望のパターンのレジストを基板に残すことができる。Fig.3.2 はトロイドの作製に使用したマスクの一部を撮影した画像になる。円形の金属パターンが施されていることが分かる。トロイド用マスクにはこのような円形金属が様々な直径でパターニングされている。

実際の露光ではマスクアライナを使用し、マスクの上から紫外線を照射しその紫外線が基板上のレジストに当たるようにする。この時紫外線は金属部分を透過できないため現像時に円形金属の下部のレジストのみが残されるようになる。

現像

現像では基板上のレジストの露光された部分と露光されなかった部分のどちらかを溶解させることで基板の上にレジストのパターンを形成する。

今回はネガ型のレジストであるため露光された部分が現像液に溶解する。現像液として有機溶媒の NMD-W を使用した。

また、基板を現像液に入れた後、純水に入れて現像反応を止めるリンス過程を行った。最後に N_2 グローブガンで純水などの水気を飛ばした。

ポストバーク

130 °C に設定した低温乾燥機に基板を 5 分間入れてポストバークを行った。この処理で残留している溶媒や現像液を除去できなかつレジストの樹脂化が進むためレジストと基板の密着性を高めることができる。

2. ウェットエッチング (BHF)

BHF エッチング

ポストバークを終えた基板をバッファードフッ酸 (BHF) に入れてエッチングを行った。BHF はフッ化水素酸 (HF) とフッ化アンモニウム溶液 (NH_4F) の混合溶液である。シリカのエッチングやガラスの品質の確認にも使用される溶液でもある。エッチングレートからエッチング時間を求める必要があるがこれは温度によって変化する。そのため温度から BHF と反応させる時間を計算する必要がある。

レジストの剥離

BHF によるエッチングを終えたのち基板を取り出し純水で二回洗浄し N_2 グローブガンで水を飛ばした。残っているレジストが邪魔なため基板をアセトンに入れて超音波洗浄機を用いた 5 分間の洗浄を行った。

3. ケミカルベーパーエッチング (XeF_2)

ウェットエッチングを終えた基板を XeF_2 ガスエッチング装置に入れてシリカ下部の Si 層のエッチングを行った。この装置では真空引きしたチェンバーに XeF_2 ガスを供給し一定時間の後排気するプロセスを繰り返す仕組みになっている。

XeF_2 エッチングまでの工程で形成されたシリカディスク共振器でも共振器として機能はするが 100 nm ほどの表面の粗さが残っているため Q 値が比較的低い。よってより高 Q 値にするために CO_2 レーザリフローが必要になる。

4. CO_2 レーザリフロー

XeF₂ エッチングを終えシリコンをアンダーカットしたシリカディスクの上から CO₂ レーザを照射する。これによりシリカ外縁部が溶解し滑らかな表面に仕上げることができ、シリカは CO₂ レーザの波長帯域 (10.6 μm) において吸収係数がシリコンより非常に大きいためシリカの部分に熱が蓄積される。また、シリコンの熱伝導性はシリカより非常に高いためシリカディスクの中心付近ではシリカからシリコンへ熱が逃げていく。しかしシリカディスクの外周部は熱が逃げにくいいため外周部のみが融点に達することでドーナツ型のシリカトロイドになる。

3.1.1 Q 値の測定

基本的に共振器の Q 値測定は波長を時間に応じて変化させるようにしたレーザ光をファイバに入力し (波長掃引) その時に得られるパワーメータの透過率を計測することで行われる。ファイバと微小光共振器は前述のようにエバネッセント場で結合されている。Fig. 3.3 は実際に測定されたスペクトラムを示している。掃引波長が共振器の共振周波数付近になると Fig. 3.3(a) のように透過率が低下してディップが現れる。

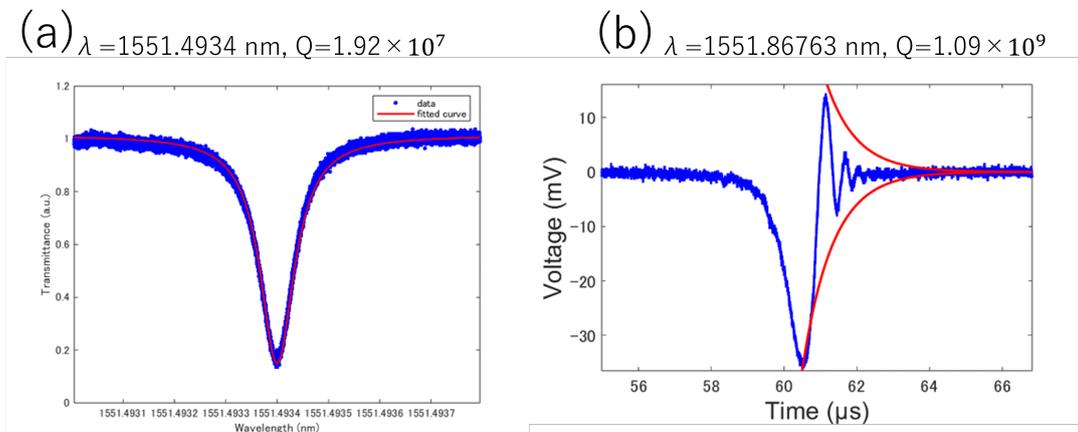


Fig. 3.3: Gaussian fitting of a dip of silica microtoroid. (a) Center wavelength λ is 1551.4934 nm and Q factor is 1.92×10^7 . (b) Center wavelength λ is 1551.86763 nm and Q factor is 1.09×10^9 .

このディップは Lorentzian の関数で現れているためこれに対してローレンツフィッティングを行い (1.2.2) 式を利用することで Q 値の導出がなされる。Q 値が 10^8 後半以上程と非常に高くなるとこの方法は用いられないがそれまではローレンツフィッティング Q 値を計測する。これらを踏まえた上で以下では Q 値の大きさに対応する Q 値の計測方法を記載する。

Q 値が 10^7 以下の場合

Q 値が 10^7 オーダー, あるいはそれ以下の場合線幅が 20 MHz 程度で比較的広い. そのためディップに対してローレンツフィッティングを行い半値幅を計測すればよい.

Q 値が 10^7 10^8 前半程度の場合 Q 値が 10^7 や 10^8 ほどになると $Q < 10^7$ で用いていた DAQ のサンプリングレートが足りなくなる. これでは正確な Q 値計算が不可能なためマッハツェンダ干渉計 (Mach-Zehnder interferometer: MZI) を使用する方法を用いる.

具体的な方法としてはまずレーザー光を共振器と MZI に分割して入れて共振モードに対して繰り返し波長掃引を行う. そうして得られる波形をオシロスコープで計測して半値幅を計算する. MZI はオシロスコープの時間軸とレーザーの掃引波長軸を変換するために用いている. 本研究で Q 値を計測するときはこの MZI の一周期が約 20 MHz になるよう設計した.

実際の計測結果は Fig. 3.3(a) である. $Q = 10^8$ 程度では共振器のディップの線幅が 2 MHz 程度のため Q 値を測定できる. しかしながらさらに Q 値が高くなると半値幅の計測精度が落ちるためこの方法でも Q 値を正確に測ることが出来なくなる.

Q 値が 10^8 後半もしくはそれ以上場合

$Q = 10^8$ 後半以降ではリングダウン法を用いる. 比較的高速で共振モードに波長掃引した場合共振器に閉じ込められた光が抜けて出てくる際に共振器へ入射する光と干渉を起こす. この時の電界強度減衰を計測して Q 値を求める. 干渉光強度は以下の式で表すことが出来る.

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \quad (3.1.1)$$

ここで電界強度分布の最大値が $1/e$ になる時間が光子寿命 τ_p であり (1.2.2) 式より Q 値を導出できる. 実際の計測結果が Fig. 3.3(b) になる.

3.1.2 グラフェンの剥離及び転写

グラフェンの剥離は 1.3.2 項で述べたように機械的剥離法を使用した. 剥離に使用したグラファイト及び PDMS は以下の Fig. 3.4 に示す.

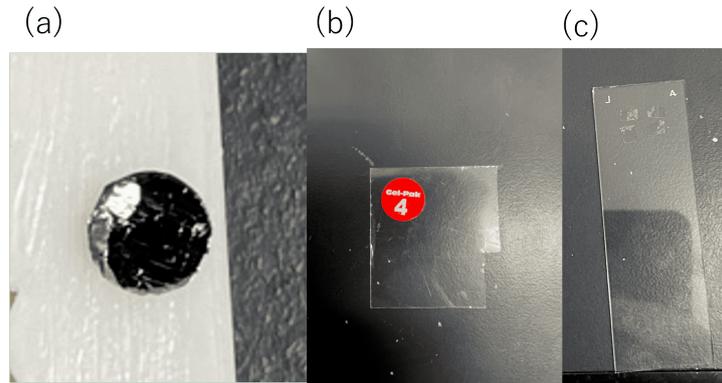


Fig. 3.4: (a)Graphite we used in this thesis. (b)PDMS we used in this thesis.
(c)PDMS on slide glass.

また Fig. 3.4(c) は PDMS にグラフェンを転写するためにスライドガラスに PDMS を張り付けた画像である.

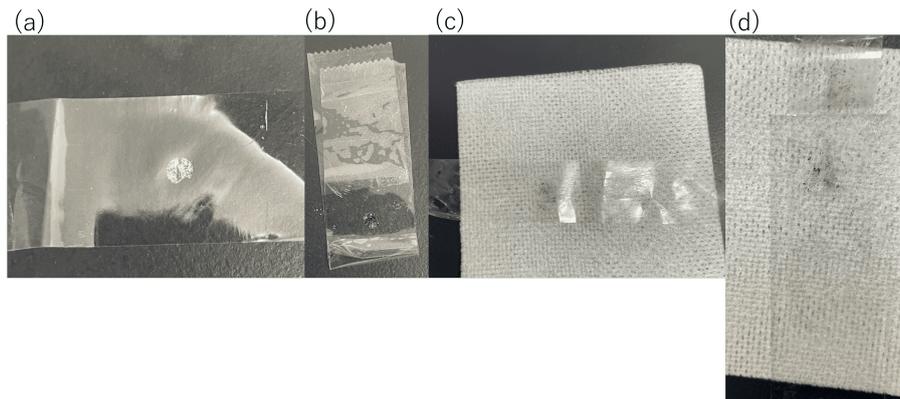


Fig. 3.5: (a)Graphite on scotch tape. (b)Graphene sandwiched between scotch tapes.
(c)Scotch tape after exfoliation. (d)PDMS which is attached with tape of (c).

まずグラファイトを Fig. 3.5(a) のようにテープ上に乗せる. その後 (b) のようにテープで挟む. これを引きはがす. この作業を繰り返しグラファイト片をテープ上に広げる. この時テープ上のグラファイト片が Fig.3.4(c) の PDMS に来るだけ満遍なく転写できるように分布させる. 繰り返しテープを引きはがした結果 Fig. 3.5(c) のようになった. この時にできたテープを Fig. 3.4(c) のスライドガラスに張り付ける. テープを貼り付けられたスライドガラス上の PDMS は Fig. 3.4(d) の画像に示されている. テープを貼り付けた後はテープと PDMS がしっかりと密着するまで待つ必要がある. よって 15 分程度テープと PDMS を貼り付けたまま放置した.

15 分経過後テープを PDMS から引きはがした. その後は光学顕微鏡を用いて PDMS 上のグラフェンを探した. このような作業で見つけれられたグラフェンの例を以下の Fig.

3.6 に示す.

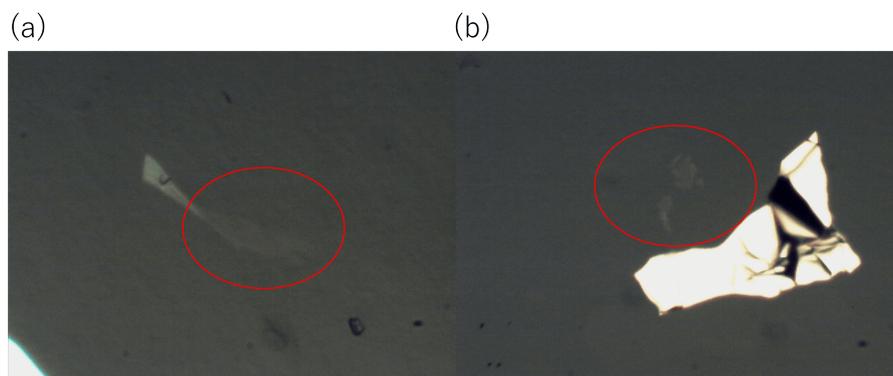


Fig. 3.6: Graphene is located in red circle. (a)Graphene on PDMS with a magnification of x40. (b)Graphene on PDMS with a magnification of x20

図中では赤い円の中がグラフェンである.

第4章

グラフェン転写トロイドの光学評価

4.1 低 Q 値のトロイドへのグラフェン転写

まずは低 Q 値のトロイドに対してグラフェンの転写を行いシリカ層にグラフェンを転写可能であるか確認をする実験をした。



Fig. 4.1: (a) Graphene we transferred to silica microtoroid observed with a magnitude of $\times 40$ optical microscope. (b) Silica microtoroid before transference observed with optical microscope. (c) Graphene on toroid observed with optical microscope.

Fig. 4.1(a), (b), (c) はそれぞれ 40 倍の光学顕微鏡で観察された転写前の PDMS 上のグラフェンの画像, グラフェン転写前のグラフェンの光学顕微鏡画像, 転写後に観察できたトロイド上のグラフェンの光学顕微鏡画像である。(c) の画像によりグラフェンが転写されたことを確認した。次にこのトロイドの ESEM 画像の撮影およびグラフェンのラマン分光測定を行った。

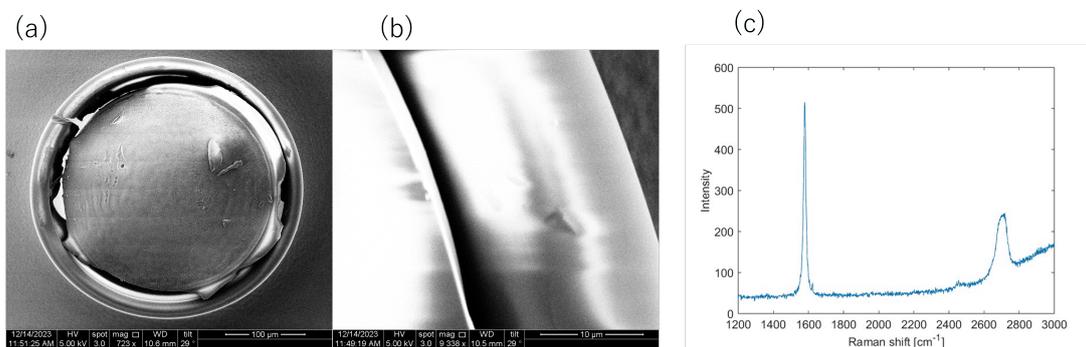


Fig. 4.2: (a) ESEM picture of overall appearance of graphene transferred toroid. (b) Graphene on microtoroid observed with ESEM. (c) Raman spectrum of graphene on microtoroid.

この結果からシリカトロイド共振器にグラフェンが転写できておりそのグラフェンの層

数がおおよそ 2 層程度であることが分かった。

以上のことからトロイドにグラフェンを転写することは可能であると結論付けた。

4.2 高 Q 値 ($Q > 10^7$) トロイドへのグラフェン転写



Fig. 4.3: (a)High Q factor microtoroid before transferring graphene observed with optical microscope. (b)The microtoroid after transferring. (c)A picture of microtoroid which enlarged the place where graphene was transferred to.

実際に高 Q 値のトロイドにグラフェンを転写し、転写後の特性変化などを調べた。Fig. 4.3(a), (b) はそれぞれグラフェン転写前、転写後のトロイドの画像、(c) はトロイド上でグラフェンの転写を行った部分を顕微鏡で拡大して収めた画像になる。

Fig. 4.3(c) はグラフェンが転写された部分を拡大した顕微鏡画像であるがこの画像からはグラフェンを確認することが出来なかった。次に以下の Fig. 4.4(a), (b) ではそれぞれグラフェンの転写前、転写後における PDMS 上のグラフェンの画像を示す。

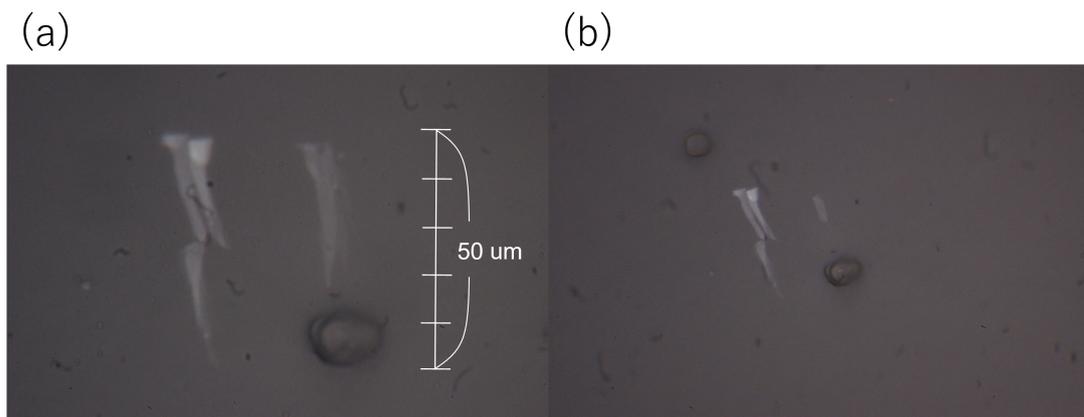


Fig. 4.4: (a)Graphene on PDMS before transferring. (b)Graphene on PDMS after transferring.

PDMS 上のグラフェンは転写後に小さくなっていることから転写自体は行われている

ことが推測される。実際に転写が成功しているかどうかを確認するためにグラフェン転写後のトロイドに対し環境制御型走査電子顕微鏡 (ESEM) を用いて電子顕微鏡画像を取得した。

4.3 グラフェン転写後の ESEM 画像

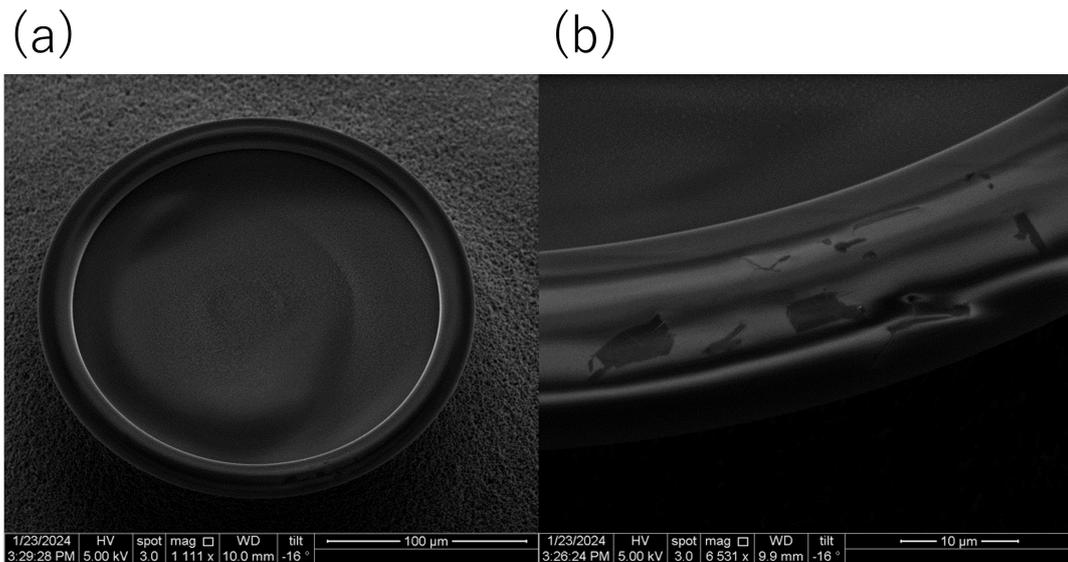


Fig. 4.5: (a)ESEM image of overall appearance of microtoroid after transferring. (b)Graphene on PDMS after transferring. (b)ESEM picture of microtoroid which enlarged the place where graphene was transferred to

Fig 4.5 は ESEM を用いて撮影されたグラフェン転写後のトロイドの画像である。(a)は全体像, (b)はトロイド上におけるグラフェン転写位置を拡大したものである。(b)よりトロイド上にグラフェンが散らばって転写されていることが分かる。このようなことが起こった原因として光学顕微鏡でグラフェンの転写を確認できなかったため何度もグラフェンを転写しようとしたことが考えられる。

また今回使用したトロイドのサイズは Fig. 4.5 から約 $110 \mu\text{m}$ であることが分かる。

4.4 トロイド上のグラフェンの層数推定

次にラマン分光法を用いたグラフェンの層数推定について述べる。ラマン分光装置ではレーザを観察対象に照射しその際得られるスペクトルを計測している。しかしながらレーザの照射位置は光学顕微鏡で確認する必要があるため今回のグラフェン転写後のトロイドに対してラマン分光法を用いるのは難しい。そこでトロイドに転写する前のグラフェンの

画像 Fig. 4.4(a) の見た目から層数を推定する必要がある。

まずは PDMS 上でのグラフェンの見た目と層数の間の対応関係を確認する必要がある。Fig. 4.6 は実際に PDMS 上のグラフェンに対してラマン測定を行った結果である。層数は G' バンドの形状を Fig. 2.10 と比較することで推定した。

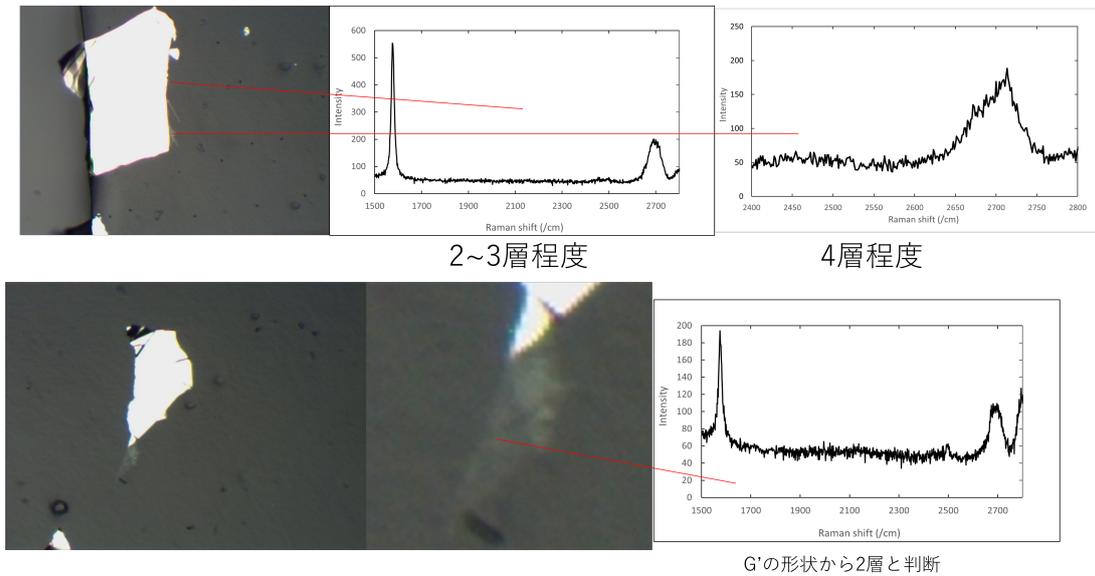


Fig. 4.6: Raman spectroscopy of graphene on PDMS.

以上のような結果から今回転写したグラフェンの層数は Fig. 4.7 のようになっていると推定された。

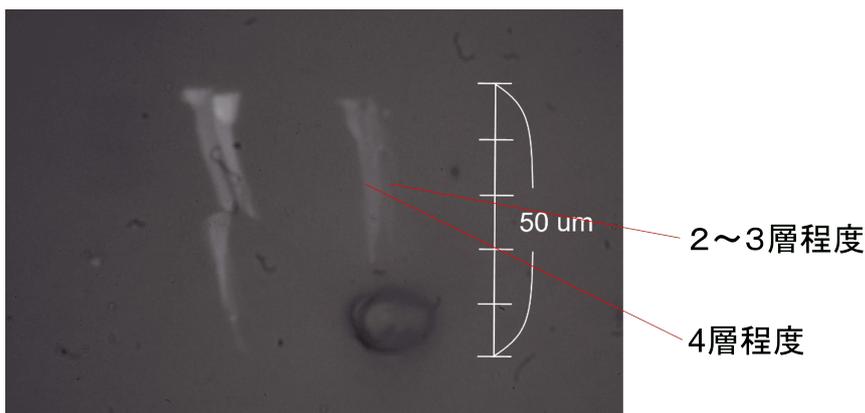


Fig. 4.7: The number of layers of graphene on PDMS.

4.5 転写前後におけるグラフェンのスペクトル及び Q 値の変化

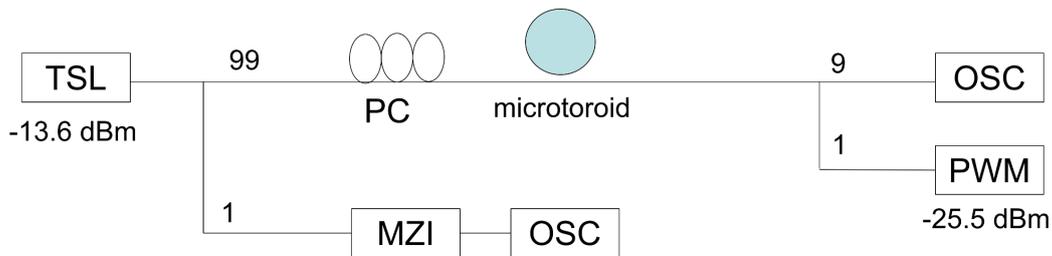


Fig. 4.8: Experimental set up of measurement of Q factor.

Fig. 4.8 はトロイド共振器の Q 値を測定する実験セットアップである. これを用いてグラフェン転写前後のトロイドの Q 値を測定した. 以下の Table. 4.1 で Q 値の測定結果を示す.

Table. 4.1: result of Q factor measurement.

中心波長 (nm)	Q 値 (トランスファー前)	Q 値 (トランスファー後)
1550.37612	6.06×10^7	
1551.68546	6.43×10^7	1.9×10^6
1549.50646	1.47×10^7	2.1×10^6
1548.34169	1.11×10^7	8.1×10^5
1551.4934	1.92×10^7	
1551.55913	2.79×10^7	2.2×10^6
1551.86763	1.09×10^9	
1548.2845	1.63×10^7	3.5×10^6

実験結果から転写前はトロイドの Q 値が 10^7 から 10^9 オーダーであったが転写後は 10^5 から 10^6 オーダになったことが分かる. 転写によって Q 値が 2 桁ほど低下したことが読み取れた.

Q 値低下の原因は Fig. 4.5 の (b) のようにトロイドに対し何度も転写を行ったことで大量のグラフェンがトロイドに付着してしまったことが考えられる. 光学顕微鏡で確認できないサイズのトロイドでも大きく Q 値を低下させることが明らかになった.

第5章

結論

直径約 $110\ \mu\text{m}$ のシリカトロイド共振器に機械的剥離法を用いて作成したグラフェンを転写した. PDMS 上のグラフェンの画像から転写されたグラフェンの層数はおおよそ 2,3 層程度と 4 層部分に分かれると推測された. グラフェン転写前のシリカトロイドの Q 値は 10^8 から 10^9 程度の値であったが転写後の Q 値は 10^5 から 10^6 程度と大きく減少した. モードロックレーザの実現のためには損失を少なくし, Q 値を高く保つ必要があるため現在の Q 値では不十分である. さらに高 Q 値のグラフェン転写トロイドを作ること, また光学顕微鏡でグラフェンが転写されたか判断できない場合どのように確認するかなどが今後の課題としてあげられる.

参考文献

- [1] N. Kuse, M. E. Fermann, "Frequency-modulated comb LIDAR", *APL Photonics* **4**, 106105 (2019).
- [2] Naoya Kuse *et al.*, "Low phase noise THz generation from a fiber-referenced Kerr microresonator soliton comb", *Communication Physics* **5**, 312 (2022).
- [3] L. Rayleigh, "The problem of the whispering gallery," *Scientific Papers* **5**, 617-620 (1912).
- [4] Xin Xu *et al.*, "Detuning regulation of temporal solitons in a CaF₂ microcavity", *Journal of Optics*, **23**, 125501 (2021).
- [5] Zhier Qu *et al.*, "Fabrication of an ultra-high quality MgF₂ micro-resonator for a single soliton comb generation", *Optics Express*, **31**, 2, 3005-3016 (2023).
- [6] Jonathan Ward; Oliver Benson, "WGM microresonators: sensing, lasing and fundamental optics with microspheres", *Laser Photonics Review* **5**, 4, 553 – 570 (2011).
- [7] Yosuke Hashimoto *et al.*, "On-chip photon-pair generation in a silica micro-toroidal cavity", *Optics Express*, **29**, 3, 3533-3542 (2021).
- [8] Chengying Bao *et al.*, "Architecture for microcomb-based GHz-mid-infrared dual-comb spectroscopy", *Nature Communications* **12**, 6573 (2021).
- [9] C. Wang *et al.*, "Molecular Detection for Unconcentrated Gas With ppm Sensitivity Using 220-to-320-GHz Dual-Frequency-Comb Spectrometer in CMOS", *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*, **12**, 3, 709-721 (2018).
- [10] TOBIAS J. Kippenberg, "Dissipative Kerr solitons in optical microresonators", *Science*, **361**, Issue 6402 (2018).
- [11] Chang Zhao *et al.*, "Dynamic polarization attractors of dissipative solitons from carbon nanotube mode-locked Er-doped laser", *Nanophotonics*, **9**, 8, 2437-2443 (2020).
- [12] Xiaomin Liu *et al.*, "Quantum well saturable absorber mirror with electrical control of modulation depth", *Applied Physics Letters*, **97**, 051103 (2010).
- [13] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, **306**, 5696, 666-669 (2004).
- [14] U. Keller *et al.*, "Femtosecond pulses from a continuously self-starting passively mode-locked Ti:sapphire laser", *Optics Letters*, **16**, 13, 1022-1024 (1991).

-
- [15] Lan Yang et al., “Erbium-doped and Raman microlasers on a silicon chip fabricated by the sol – gel process” , Applied Physics Letters, **86**, 091114 (2005).
- [16] Amos Martinez and Shinji Yamashita, “Multi-gigahertz repetition rate passively modelocked fiber lasers using carbon nanotubes” , Optics Express Vol. 19, 7, 6155-6163 (2011).
- [17] Teng Tan *et al.*, “Multispecies and individual gas molecule detection using Stokes solitons in a graphene over-modal microresonator” , Nature Communications, 12, 6716 (2021).
- [18] Tomoki S et al., “Design of a passively mode-locking whispering-gallery-mode microlaser” , Journal of the Optical Society of America B, **38**, 10, 3172-3178 (2021).
- [19] R. Saito *et al.*, ”Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering”, Physical Review Letters, **88**, 027401 (2001).