

論文要旨

微小光共振器とは、光を極めて小さな領域に閉じ込め、光と物質の相互作用を格段に高めることのできるデバイスである。このデバイスを用いることで、時間領域ではパルス列として、周波数領域では等間隔に並んだスペクトルをもつマイクロコムと呼ばれる光源を発生させることができる。マイクロコムの応用例に RF 信号発生が挙げられる。従来の電気回路を用いた手法では、水晶発振器で基準となる信号を発生させ、それを逡倍させていたが、GHz や THz といったオーダーになると元の信号の増幅されたノイズが問題になる。マイクロコムは微小光共振器の FSR に応じた GHz から THz のコム間隔をもち、それらのビートノートをとることで容易に GHz から THz の RF 信号が実現可能である。また、従来はパワーや、コム間隔の柔軟性に課題があったが、近年はこれらの課題を解決できるパーフェクトソリトнокリスタルが注目を集めている。パーフェクトソリトнокリスタルの発生方法には超精密な共振器設計や複雑なセットアップが必要だったが、共振器に可飽和吸収体を付与することによって発生可能であることがシミュレーションによって明らかになった。本研究では、まずシリカトロイド共振器の作製を行ない 10^8 超える Q 値を実現した。続いてグラフェンをテープによって剥離し、シリカトロイド共振器に転写する技術を確立した。最後にグラフェンを付与した共振器を用いてソリトン発生実験を行い、グラフェンを付与してない場合との比較を行なった。

第 1 章では、本研究の背景及び目的を述べる。

第 2 章では、微小光共振器の基礎と非線形光学の理論について述べる。

第 3 章では、シリカトロイド共振器の作製について述べる。

第 4 章では、グラフェンの作製及びシリカトロイド共振器への転写について述べる。

第 5 章では、シリカトロイド共振器を用いたソリトン発生実験について述べる。

第 6 章では、本研究を統括し、結論と今後の展望を述べる。

Abstract

Optical microresonators are devices that confine light to an small area, enhancing the interaction between light and matter. This device can be used to generate a light source called a microcomb, which has an equally spaced spectrum in the frequency domain. RF signal generation is an example of microcomb application. In the conventional method, the reference signal generated by a crystal oscillator is multiplied, but at the order of GHz or THz, amplified noise of the original signal becomes a problem. The microcomb has a comb spacing from GHz to THz, and by taking their beat notes, RF signals from GHz to THz can be easily realized. Microcomb has had issues with power and flexibility in comb spacing, but perfect soliton crystals can solve these problems. Simulations have shown that it is possible to generate perfect soliton crystals by adding saturable absorbers to the microresonator, whereas conventional methods require ultra-precise resonator designs and complex setups. In this study, I first fabricated a silica toroid microresonator with high Q factor. Then I established a technique to transfer graphene to a silica toroid microresonator. And finally, I conducted soliton generation experiments using the graphene-transferred microresonator and compared with the non-graphene-transferred one.

Chapter 1 describes the background and objectives of this study.

Chapter 2 describes the fundamentals of optical microresonators and nonlinear optics.

Chapter 3 describes the fabrication of silica toroid microresonators.

Chapter 4 describes the preparation of graphene and its transfer to silica toroid microresonators.

Chapter 5 describes soliton generation experiments using silica toroid microresonators.

Chapter 6 summarizes this study and describes conclusions and future prospects.

目次

第 1 章	序論	1
1.1	微小光共振器	1
1.1.1	光共振器	1
1.1.2	微小光共振器	2
1.1.3	WGM 共振器	3
1.1.4	応用例	6
1.2	光周波数コムとマイクロコム	8
1.2.1	光周波数コム	8
1.2.2	マイクロコム	9
1.3	散逸性カーソリトン	11
1.3.1	散逸性カーソリトン	11
1.3.2	散逸性カーソリトンの発生	13
1.3.3	シングルソリトン	15
1.3.4	パーフェクトソリトンクリスタル	16
1.4	本研究の目的	17
1.4.1	研究の動機	17
1.4.2	研究の目的	18
1.4.3	プラットフォームの検討	19
1.4.4	まとめ	22
第 2 章	理論	23
2.1	共振器理論	23
2.1.1	光共振器	23
2.1.2	微小光共振器	26

2.2	微小光共振器と導波路の結合	28
2.2.1	結合モード理論	28
2.2.2	光結合の手法	31
2.3	分散	32
2.4	3次非線形光学効果	33
2.5	Lugiato-Lefever 方程式	34
第3章	シリカトロイド共振器の作製及び光学測定	37
3.1	シリカトロイド共振器の作製	37
3.1.1	フォトリソグラフィ	38
3.1.2	BHF エッチング	40
3.1.3	XeF ₂ エッチング	42
3.1.4	CO ₂ レーザリフロー	44
3.2	シリカトロイド共振器の光学測定	45
3.2.1	テーパファイバの作製	45
3.2.2	Q 値測定	46
3.3	高 Q シリカトロイド共振器の作製	47
3.3.1	CO ₂ レーザリフローセットアップ	47
3.3.2	CO ₂ レーザリフロー条件と Q 値の関係	48
3.3.3	適切な CO ₂ レーザリフロー条件	54
第4章	グラフェンの作製及びシリカトロイド共振器への転写	59
4.1	グラフェンの作製方法	59
4.1.1	機械的剥離法	59
4.1.2	酸化グラフェンの還元	61
4.1.3	CVD 法	62
4.1.4	エピタキシャルグラフェン法	63
4.2	グラフェンの評価方法	64
4.2.1	光学顕微鏡	64
4.2.2	ラマン分光	65
4.3	グラフェンの作製及びシリカトロイド共振器への転写	67
4.3.1	スコッチテープ法によるグラフェンの作製	68

4.3.2	ターゲットグラフェンの確認	69
4.3.3	ターゲットグラフェンを共振器へ転写	70
4.4	転写前後での Q 値の比較	71
第 5 章	ソリトン発生実験	73
5.1	ソリトン発生実験 (グラフェンなし)	73
5.1.1	実験セットアップ	73
5.1.2	カップリングの工夫	74
5.1.3	ソリトンステップ測定	76
5.1.4	パワーキック法によるソリトン安定化	78
5.1.5	パーフェクトソリトンクリスタル生成 (グラフェンなし)	80
5.2	ソリトン発生実験 (グラフェンあり)	82
第 6 章	結論	85
	Appendix	87
	参考文献	99
	謝辞	107

第 1 章

序論

1.1 微小光共振器

1.1.1 光共振器

共振とは、物体や波動などの振動系がある周期で振動しているとき、外部から固有振動数に近い周期で刺激を与えると、その振動が呼応して大きくなる現象である。一般的には音波を対象とした共振が楽器や発声に利用されているが、光においても同様に共振現象が起きる。

光共振器は、ある共振波長において光を閉じ込めて蓄積するデバイスである。光は漏れ出すことなく系内を繰り返し反射しながら巡回する。最も単純な共振器として知られるのはファブリ・ペロー (Fabry-Perot) 型共振器であるが、これは、2枚の平行な平面鏡によって構成され、共振器内部に入った光が以下の共振条件を満たすときに平面鏡内で反射を繰り返す。

$$l\lambda = 2nL \quad (l = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.1.1)$$

ここで L は 2枚の平面鏡間隔、 n は共振器内の媒質の屈折率である。つまり平面鏡間の往復光路長が波長 λ の整数倍となると、この波長をもつ光が共振器内に定在波を形成し共振する。式 (1.1.1) よりこのような条件を満たす波長の光は複数存在することがわかる。またこのとき、隣り合う共振波長の周波数差を自由スペクトル領域 (Free spectral range:FSR) と呼び、以下の式で表される。ただし c は光速である。

$$\text{FSR} = \frac{c}{2nL} \quad (1.1.2)$$

Fig1.1 は左から往復光路長が波長の 1 倍, 2 倍, 3 倍の場合で, いずれの場合も定在波が形成され光が強く閉じ込められる。

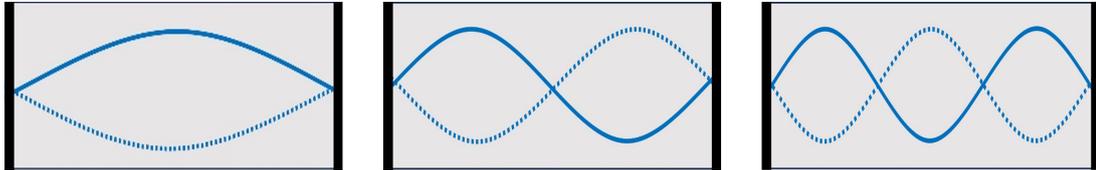


Fig.1.1: Schematic illustration of standing waves in a Fabry-Perot cavity.

1.1.2 微小光共振器

光共振器の中でも直径が数 μm ~数 mm 程度の非常に小さな素子を微小光共振器と呼ぶ。極めて小さな領域に光を閉じ込めることができるので, 物質との相互作用を高めることができる。

微小光共振器の性能は, Q 値 (Quality factor) とモード体積の 2 つの指標で評価される。 Q 値はその共振器の光を閉じ込める性能を表しており, 以下の式で定義される。

$$Q = \omega_0 \times \frac{\text{Stored energy}}{\text{Power dissipation}} \quad (1.1.3)$$

$$= \omega_0 \times \tau \quad (1.1.4)$$

ここで ω_0 は共振角周波数, 光子寿命 τ は共振器内部のエネルギーがはじめの $1/e$ 倍になるまでの時間を表す。Table1.1 は, 波長 1550 nm における Q 値と光子寿命の関係を表したものである。 Q 値が高いほど長く共振器内に光が閉じ込められ, 例えば Q 値が 10^{10} であれば共振器内に 8.22 μs 光が閉じ込められる。

モード体積 V は, どれだけ小さな領域に光を閉じ込められるかを表した値であり以下の式で表される。

$$V = \frac{\text{Total energy}}{\max(\text{Energy density})} \quad (1.1.5)$$

微小光共振器は, Q 値が高いほど, モード体積が小さいほど性能が高いといえる。そうした共振器は, 共振器内の光のパワー密度が大きいため四光波混合や第三高調波発生などの非線形光学効果を容易に引き起こすことができる。

Table.1.1: Relationship between Q and τ .

Q	τ
10^6	0.822 ns
10^7	8.22 ns
10^8	82.2 ns
10^9	0.822 μ s
10^{10}	8.22 μ s

1.1.3 WGM 共振器

ロンドンにあるセント・ポール大聖堂は円形回廊を持ち、全員が壁の近くに立っている場合、ギャラリーのどこにいても他の人たちのささやき声が聞こえるという^[1](Fig.1.2(a)). このような現象は“Whispering gallery(ささやきの回廊)”と呼ばれる。声(音波)が回廊の側壁を全反射を繰り返しながら伝わることでこの現象が起きる。この現象を用いて光を閉じ込めるのが WGM 共振器である (Fig.1.2(b)).

ファブリ・ペロー型共振器の場合と同様に共振条件について考える。半径 R の円状構造に対して、以下の式を満たす波長 λ のみが WGM 共振器内に閉じ込められる。ここで n は、共振器内の媒質の屈折率である。

$$m\lambda = 2\pi nL \quad (m = 1, 2, 3\dots) \quad (1.1.6)$$

また FSR は、

$$\text{FSR} = \frac{c}{2\pi nR} \quad (1.1.7)$$

となる。

これまで WGM 共振器では多種多様な構造が実現されてきた (Fig.1.3)。スフィア型^{[2][3]}、ボトル型^{[4][5]}、ディスク型^{[6][7]}、トロイド型^{[8][9]}、チューブ型^{[10][11]} などがある。

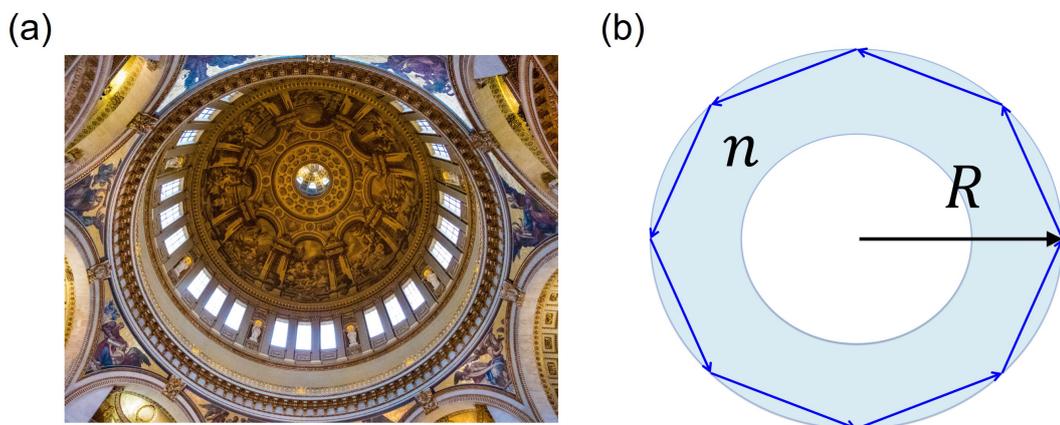


Fig.1.2: (a) A look at the dome of St. Paul's Cathedral. [Photo by Nick Fewings on Unsplash.] (b) Schematic illustration of an optical path in a whispering gallery mode microresonator.

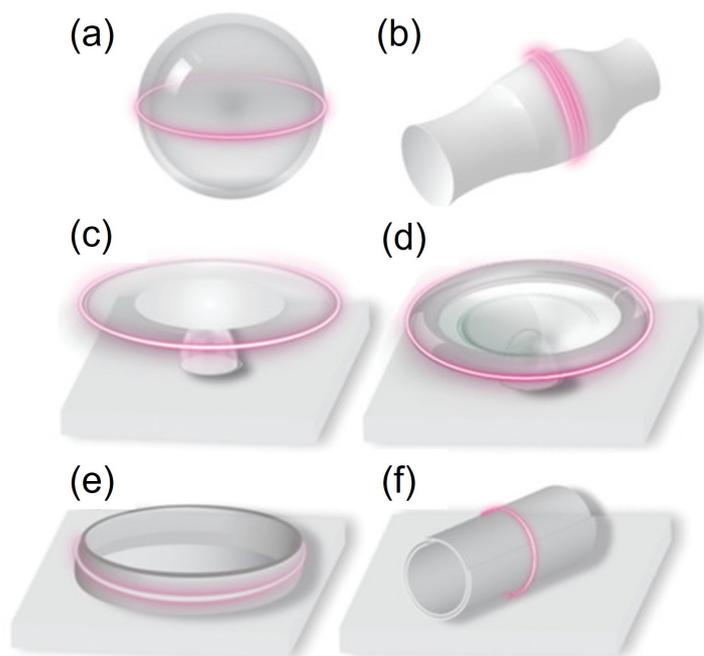


Fig.1.3: Schematic illustration of optical WGM microresonators: (a)-(f) microsphere, microbottle, microdisk, microtoroid, microring, and microtube. [Y. Chen, *et. al.*, *Adv. Optical Mater.* **9**, 210014 (2021). Reproduced with permission from John Wiley and Sons.]

共振器に用いる材料も様々なもので実現されてきた。特にガラス材料である SiO_2 は古くから研究されていたが一般的に Q 値が低く小型化に問題があった。しかしながら 2003

年に 10^8 を超える高い Q 値をもつマイクロロイド共振器がチップ上で作製できることが報告された [8].

MgF_2 や CaF_2 といった結晶材料 [12][13][14] も WGM 共振器として用いられる. 材料吸収が少ないため SiO_2 よりも高い 10^{10} を超える Q 値を示す. 一般的に結晶材料を切削し研磨による加工を繰り返すことで共振器を作製する. しかしながら, 共振器のサイズが数 mm 程度と大きいものが一般的であり, 集積に向いていないことが欠点として挙げられる.

マイクロリング共振器

マイクロリング共振器の光の閉じ込め方は他の WGM 共振器と同じであるが, 導波路中に光を閉じ込める点が異なる. SiO_2 や結晶材料の共振器と比較すると Q 値は比較的低いが, CMOS 互換の材料として半導体製造プロセスで多く用いられてきたため, 集積化が可能である. 具体的には Si [15][16], SiN [17][18][19], AlN [20], GaAs [21] などが材料として用いられているが, 中でも注目を集めているのは Fig1.4 に示す SiN である. 通信波長帯での損失が小さく, 大きな非線形性をもつため, 今やフォトンクスに欠かせない材料となっている. Si 基板上に SiN 膜を作製する場合, 熱膨張係数差から自発的クラックが発生しやすく, 作製が非常に困難なため外部のファウンドリに作製を依頼するのが一般的である.

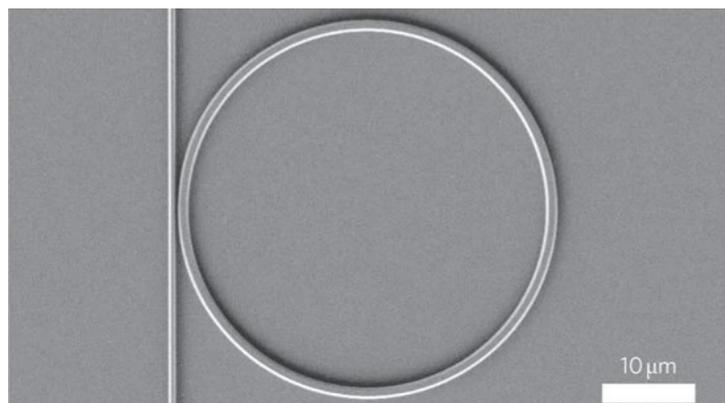


Fig.1.4: A SEM image of a silicon nitride microring resonator. [J. S. Levy, *et. al.*, Nature Photon, 4, 37–40 (2010). Reproduced with permission from Springer Nature.]

1.1.4 応用例

WGM センサー

WGM 共振器は、高い Q 値と小さなモード体積によってより高密度に光を閉じ込めることができる。さらに共振器の境界に存在するエバネッセント波は、外部摂動に非常に敏感であるため、高感度かつ小型なセンサーの研究がさかんに行なわれている。以下は代表的な WGM 共振器のセンシングメカニズムである [22]。

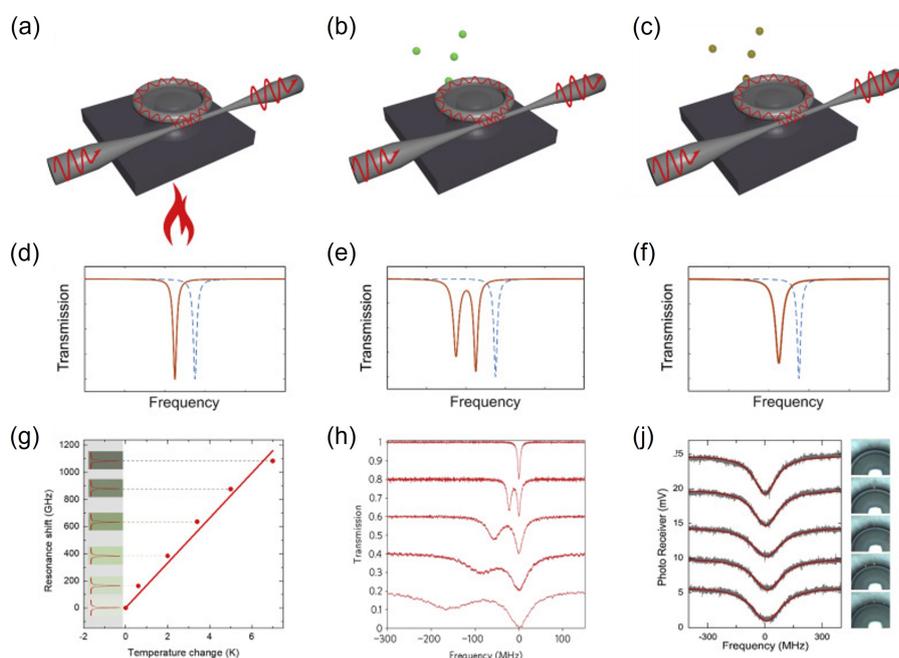


Fig.1.5: Fundamental sensing mechanisms:(a-f) and corresponding applications (g-i) of the WGM sensor, including mode shift (a, d), mode splitting (b, e), and mode broadening (c, f). (g) Thermal shift sensing using a silk microtoroid resonator. (h) Mode splitting induced by individual polystyrene (PS) nanoparticles. (i) Mode broadening spectra induced by single nanoparticles. [Xuefeng Jiang, *et. al.*, “Whispering-Gallery Sensors.” *Matter* **3**, 371–392 (2020). Reproduced with permission from Elsevier.]

最も一般的な方法は外部摂動による共振波長の変化を利用したものである。Fig.1.5(a), (d), (g) は熱による共振波長シフトを利用した熱センサーである [23]。共振器に熱が加わると熱光学効果によって屈折率が変化するとともに、熱膨張によって共振器の半径が変化するため、共振波長は以下のように変化する [24]。

$$\lambda(\Delta T) \simeq \lambda_0 \left[1 + \left(\varepsilon + \frac{dn}{dT} \right) \Delta T \right] \quad (1.1.8)$$

$$= \lambda_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (1.1.9)$$

ここで λ_0 は熱の影響がない場合の共振器の共振波長, ε は熱膨張係数 (K^{-1}), dn/dT は熱光学係数, n_0 は共振器の屈折率である. また α は熱膨張係数と熱光学係数を合わせた値で, 一般的に熱膨張係数は熱光学係数よりも小さい. 2次以降の温度依存性は無視できるため, Fig.1.5(g) のように温度の変化に対して共振波長は線形に変化し, これを熱センサーに利用することができる.

熱のほかに圧力をセンシングすることもできる [25]. 共振器が圧力を受けると共振器が歪み, 光路長と屈折率が変化し, 共振波長シフトが起こる. また粒子のセンシングにも利用できる. 共振器周囲の媒質よりも大きな屈折率を持つ粒子が共振器に吸着すると, 共振器の光場の一部が外側に引っ張られ, 光路長が長くなり, 共振モードが長波長側にシフトする.

モードシフトのほかに, Fig.1.5(e), (h) に示すように共振モードが分裂するモードスプリットを利用したセンサーは数十から数百 nm のオーダーのナノ粒子を検出できることが実証されている [26]. また共振器表面に吸着した粒子のサイズを決定することも可能である [27].

さらに, ナノ粒子が共振器に付着したときの散乱損失や吸収損失, 屈折率変化によるモード線幅の拡大 (Fig1.5(f), (i)) をセンシングに利用することもできる [28]. この方法はモードシフトによらないため, 熱や圧力といった外部環境の変化による影響を受けない.

WGM マイクロレーザ

WGM 共振器は, 高い Q 値と小さなモード体積によって光と物質の相互作用が大幅に強化され, 低閾値かつ狭線幅なレーザを実現することができる. WGM 共振器における発振は, 共振器に希土類元素イオン (Er^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+}) を付与することによって実現される. 2006年にシリカマイクロディスク共振器にエルビウムイオンを付与して $43 \mu\text{W}$ という低閾値での発振が報告された [29].

1.2 光周波数コムとマイクロコム

1.2.1 光周波数コム

光周波数コムとは時間領域ではパルス列，周波数領域では等間隔に並んだスペクトルを持つ光のことである．等間隔に並んだスペクトルの形状が櫛 (コム) 状であるため光周波数コムと呼ばれる．Theodor Hänsch, John Hall の両氏が精密分光測定技術の研究に光周波数コムを使用し，2005 年にその功績が認められノーベル物理学賞を受賞した [30][31]．

光周波数コムの n 番目の周波数 f_n は，コム間隔に相当する繰り返し周波数 f_{rep} と，0 番目のずれに相当するキャリアエンベロープオフセット周波数 f_0 を用いて

$$f_n = f_0 + n f_{\text{rep}} \quad (1.2.10)$$

と表すことができる．また時間領域のパルス列の間隔は $1/f_{\text{rep}}$ となる．また隣り合うパルス列はそれぞれ $\Delta\phi$ の位相のずれがある．これは，キャリアエンベロープ位相と呼ばれ，

$$f_0 = f_{\text{rep}} \frac{\Delta\phi}{2\pi} \quad (1.2.11)$$

という関係がある．

光周波数コムの生成方法としてはチタンサファイアレーザやファイバレーザなどのモードロックレーザを使用する手法や，電気光学変調器を用いた手法がある．電気光学変調器を使用して生成される光周波数コムは電気光学変調コム (EO コム) [32] と呼ばれる．

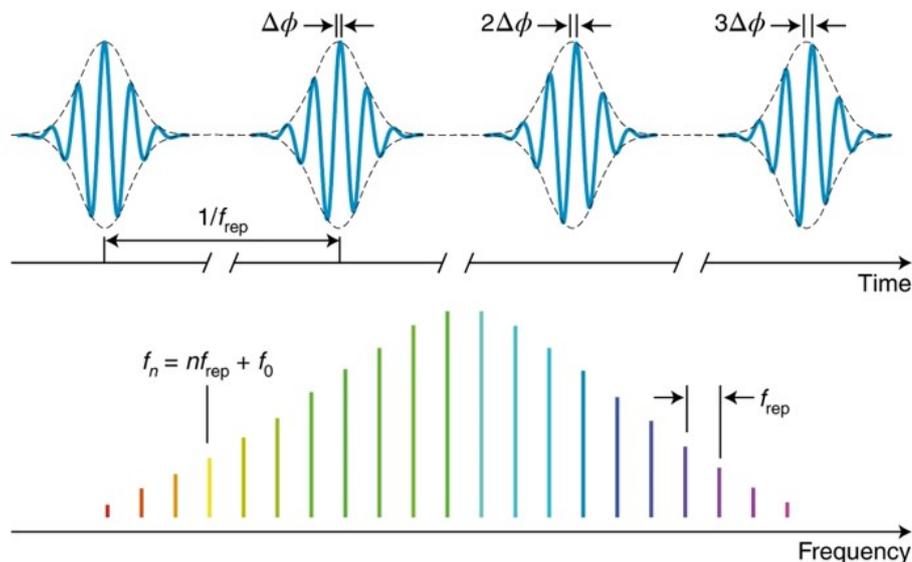


Fig.1.6: Time-domain representation of the train of ultrashort pulses of period $1/f_{\text{rep}}$ at the output of a mode-locked laser and the corresponding spectrum of narrow lines of a frequency comb. The phase shift $\Delta\phi$ of the carrier of the wave relative to the envelope of the pulses induces a translation $f_0 = f_{\text{rep}} \Delta\phi/2\pi$ of all the lines in the spectrum from their harmonic frequencies nf_{rep} . [N. Picqué, *et. al.*, Nature Photon. **13**, 146–157 (2019). Reproduced with permission from Springer Nature.]

1.2.2 マイクロコム

2007年に微小光共振器を用いた光周波数コムが発表され、マイクロコムと呼ばれるようになった^[33]。マイクロコムは三次の非線形効果(カー効果)である四光波混合をベースとしているために光カーコムとも呼ばれる。四光波混合は三次の非線形媒質に二つ以上の光子が入射したときに、相互作用によってこれらの波長と全く異なる波長を持つ光子が生じる現象のことである。三次の非線形媒質に周波数 f_{p1} , f_{p2} の光が入射し、そこに周波数 f_{probe} を持つプローブ光が入射した場合を考える。このとき位相整合条件が満たされる場合に周波数 f_i をもつアイドラ光が発生する。周波数 f_i に関して、

$$f_i = f_{p1} + f_{p2} - f_{\text{probe}} \quad (1.2.1)$$

が成り立っている。特に $f_{p1} = f_{p2}$ となるとき縮退四光波混合とよばれる。マイクロコムを発生させる手順を以下に説明する。まず共振器に入射したポンプ光が縮退四光波混合を起こし、これによりプローブ光とアイドラ光が励起される。このプローブ光とアイドラ光の周波数が共振周波数と一致するとき、光は共振器内に長い時間閉じ込められる。新たに

発生した光がポンプ光と被縮退四光波混合を起こす．これを連鎖的に繰り返すことでポンプ光を中心に左右にスペクトルが広がっていく．マイクロコム of 繰り返し周波数は微小光共振器の FSR と一致する．微小光共振器の FSR は GHz から THz のオーダーであるからマイクロコム of 繰り返し周波数も GHz から THz のオーダーである．これは従来のチタンサファイアレーザやファイバレーザを用いた手法では共振器長の制限で実現することができない値である．

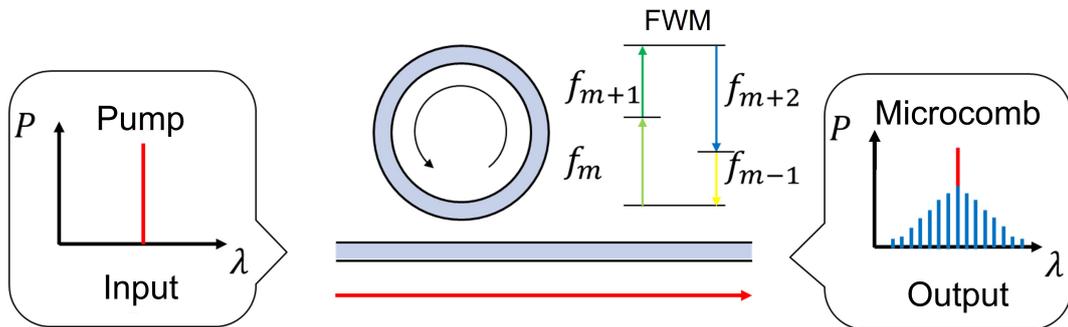


Fig.1.7: Schematic illustration of microcomb generation.

1.3 散逸性カーソリトン

1.3.1 散逸性カーソリトン

位相同期したマイクロコムは散逸性カーソリトン (Dissipative kerr solitons:DKSs) とも呼ばれる。そもそもソリトンは、分散媒質中を伝搬する際にその形状を保持し続ける安定した波形である。光ファイバ中では、分散によるパルス広がりとは非線形によるパルス圧縮が釣り合ったときに現れる。一方散逸性カーソリトンは分散と非線形の釣り合いに加え、利得と損失が釣り合ったときに現れる。共振器の Q 値は有限であり、損失があるためエネルギーのバランスを考える必要がある。ゆえにこのような系で発生するソリトンは『散逸性』カーソリトンと呼ばれる。

2014年に初めて MgF_2 結晶共振器を用いて散逸性カーソリトンが達成された^[12]。具体的方法は後に記すが、外部の CW レーザポンプを制御することによって共振器の損失をパラメトリック利得によって補償した。翌年には SiN マイクロリング^[34] 及びシリカトロイド共振器^[35] で散逸性カーソリトンが達成され、プラットフォームが拡大した。

それまでのマイクロコムは、従来の光周波数コムと比べて高い集積性と高繰り返し性を有しながら、位相が同期されていないためにノイズが多く応用化に不向きであった。微小光共振をプラットフォームに散逸性カーソリトンが達成されたことによって様々な応用への道が切り開かれた。以下にいくつかの例を示す。

デュアルコム分光

デュアルコム分光法^[36]は、従来のフーリエ分光法と比べて、マイクロコムコムの周波数分解能、周波数精度、広い帯域幅を利用した高感度かつ高分解能な分光が可能である。さらに光路長を変化させなくてよいため測定時間を短縮できる点で優れる。

Fig.1.8 にデュアルコム分光法の原理を示す。まず繰り返し周波数 f_r をもつマイクロコムとわずかに異なる周波数 $f_r + \Delta f_r$ をもつマイクロコムを用意する。サンプルに対して一方または両方の周波数コムを照射して、そのサンプルの材料特性を記録する (Fig.1.8 上)。二つのマイクロコムをフォトダイオードで検出しフーリエ変換を行うと、差周波 Δf_r の間隔で材料特性を持つ RF コムが得られる (Fig.1.8 下)。

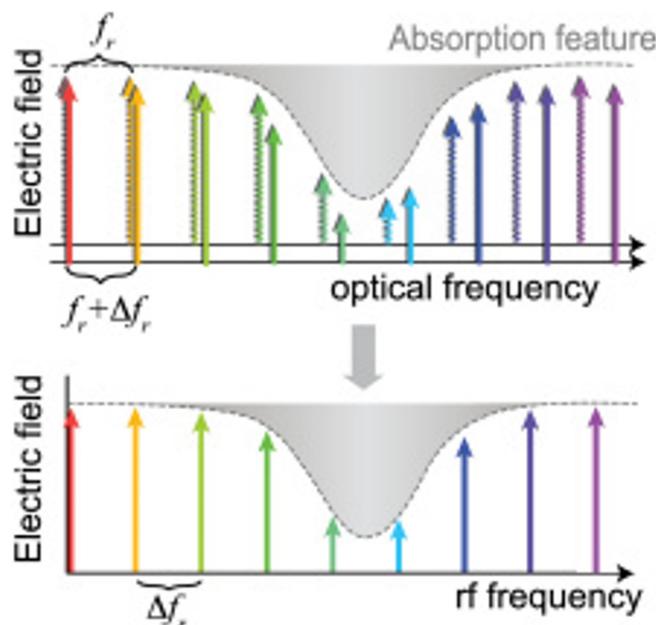


Fig.1.8: Simple DCS concept. Two combs with repetition rates f_r and $f_r + \Delta f_r$ are mixed and detected by a single photoreceiver. As a result of the comb structure, each pair of optical teeth yields an rf heterodyne signal at a unique rf frequency. These rf frequencies form an rf comb of spacing Δf_r . The rf teeth can be tightly packed such that more than 105 comb teeth can be observed simultaneously. For much of the original DCS work, f_r was typically 100 MHz and Δf_r was 100 Hz to 1 kHz, but these values can vary considerably across different frequency comb sources. [I. Coddington, *et. al.*, *Optica* **3**, 414-426 (2016). Reproduced with permission from Optica Publishing Group.]

光通信

マイクロコムがもつ等間隔な波長成分を、波長分割多重 (Wavelength division multiplexing: WDM) 通信の光源として応用することができる^[37](Fig.1.9). 従来手法では、1つの波長に対して1つのレーザーが必要であったため、多重化すればするほど多くのレーザーが必要であった。マイクロコムを光源として利用することができれば1台の励起用レーザーと1つの共振器だけで置き換えることができるため、消費電力やコストを大幅に削減することができる。

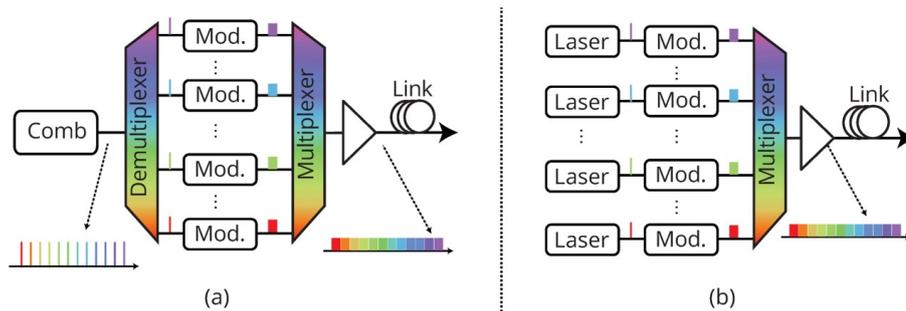


Fig.1.9: Schematic of (a) a comb-based transmitter and (b) a transmitter using a laser array. Mod.: Modulator. [L. Lundberg, *et. al.*, *Applied Sciences* **8**, 718 (2018). Reproduced with permission from MDPI.]

ミリ波信号発生

最後にマイクロコムを用いたミリ波信号発生を挙げる [38]。ミリ波とは波長 1-10 mm, 周波数 30-300 GHz の RF 信号を指し, 直進性の高さや帯域幅の広さから, レーダや大容量通信などへの応用に向けた研究が進められている。従来の電気回路による手法では, 水晶発振器に基準となる信号を発生させて通倍するため, 元の信号の雑音が増幅されてしまう。一方マイクロコムは共振器の FSR に一致した GHz から THz の周波数間隔をもつため, ヘテロダイン検波によって差周波の GHz から THz の RF 信号を取り出すことができる。マイクロコムを用いた RF 信号発生の利点として低雑音に加え広帯域幅, 低消費電力, そして光ファイバへのシームレスな接続が挙げられる。

1.3.2 散逸性カーソリトンの発生

微小光共振器において, 散逸性カーソリトン (以下, ソリトン) を実験的に発生させる方法を示す。ソリトンは, 共振器の分散特性が異常分散であり, かつポンプ光波長が共振波長より長波長側にあるときに発生する。この条件の導出は 2.5 にて示す。つまり異常分散特性をもつ共振器に対して, 共振波長より長波長側でポンプすればよいのだが, 実際にはこれではソリトン領域には至らない。式 (1.1.8) で示したように, 共振器をポンプして熱が加わると共振波長は長波長側にシフトするため, はじめから長波長側でポンプしても共振波長シフトによって共振から外れてしまう。ゆえにソリトン領域に至るためには短波長側から長波長側へポンプ光を掃引する必要がある。

Fig.1.10 にポンプ光を短波長側から長波長側へ掃引した際の共振器の内部パワーの状態を示す。共振器の内部パワーは, ポンプ光波長と共振波長の差である, デチューニング

によって変化する。ポンプ光波長が共振波長より短波長側にいる状態をブルーデチューン (Blue-detuned), ポンプ光波長が共振波長より長波長側にいる状態をレッドデチューン (Red-detuned) と呼ぶ。ブルーデチューンの状態から徐々にポンプ光波長を長波長側に掃引し, ポンプ光が共振器内入り始めると共振器の内部パワーと共振器温度が上昇し, 共振波長がシフトしながら内部で四光波混合が連鎖的に起こる。このとき Fig.10 の I, II に示すチューリングロールと呼ばれる周期的な波形が観測される。さらに掃引を続けると共振器内のパワーが激しく変動するカオス領域に入る (IV)。さらに掃引を続けると共振波長シフトが限界を迎え, ポンプ光波長は共振波長を追い越しソリトン領域へ入る (V)。

ソリトン領域に入ってからさらに掃引を続けると離散的に内部パワーが変化するソリトンステップと呼ばれる波形を観測することができる。ソリトン自体のパワーはソリトンの数によるないため, 共振器の内部パワー, つまりステップの高さは共振器内のソリトンの数と対応する。共振器内部にソリトンが複数存在する場合をマルチソリトン, ただ1つ存在する場合をシングルソリトンと呼ぶ。

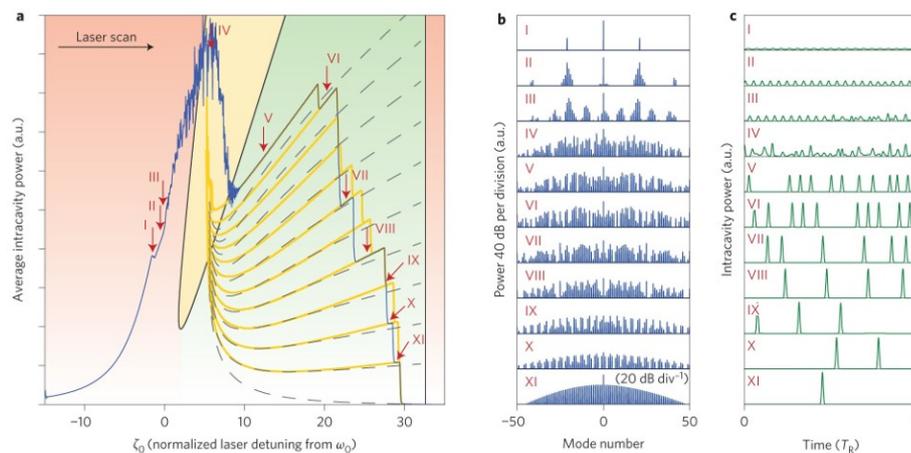


Fig.1.10: (a):Average intracavity power during a simulated laser scan (101 simulated modes) over a resonance in a MgF_2 resonator. The step features are well reproduced. The orange lines trace out all possible evolutions of the system during the scan. The dashed lines show an analytical description of the steps. The green area corresponds to the area in which solitons can exist, the yellow area allows for breather solitons with a time-variable envelope; solitons cannot exist in the red area. (b), (c):Optical spectra and intracavity powers for the different positions I–XI in the laser scan. [T. Herr, *et. al.*, Nature Photon. **8**, 145–152 (2014). Reproduced with permission from Springer Nature.]

1.3.3 シングルソリトン

散逸性カーソリトン (以下, ソリトン) の発生方法について説明したが, 発生するソリトンの数に関しては課題がある. ソリトン領域に入る前にカオス領域を経由するため, 発生するソリトンの数はランダムになってしまうことである. マルチソリトンが生成する場合, 通常それらは異なる間隔をもつため, 波長軸では異なる間隔のコムが複数並び, コム同士の干渉が生じてしまう. この場合先述した応用には適さない.

そのため, 共振器内にただ 1 つのソリトンが存在するシングルソリトンが注目を集めた. シングルソリトンは, 包絡線が sech^2 の関数で表される滑らかな形状となり, 高いコヒーレント性をもつ. しかし発生するソリトンの数はランダムであるため, シングルソリトンを実現するのも容易ではない. 熱が主な要因となっており, 単に波長掃引しただけではマルチソリトンにしかアクセスできないケースも報告されている [39]. そこで決定論的にシングルソリトンを実現する研究が数多く行われた. 以下に例を示す.

バックワードチューニング

通常ソリトンを発生させる際, ポンプ光波長を短波長から長波長へ掃引するとソリトンステップを観測することができる. 掃引が進みにつれ共振波長から離れると段階的に内部パワーが減少するため, ソリトンの数も徐々に減少するが, ソリトンが消滅する前に必ずしもシングルソリトン状態になるとは限らない. バックワードチューニング法 [39] では, 通常の方法でポンプ光波長を短波長から長波長へ掃引した後, 今度は逆に長波長側から短波長側へ掃引する. その結果ソリトンの数は 1 個ずつ減少し, 最終的にシングルソリトンとなる (Fig.1.11).

モード交差

モード交差 [40] によって局所的な分散が強化され, ポンプモードで周波数シフトを引き起こす. これによって 1 次のパラメトリック側帯波が $\mu = \pm 1$ のモードで形成される. これがマイクロコム生成の起点となり, 掃引を進めるとカオス領域を経ずに直接シングルソリトンが発生する.

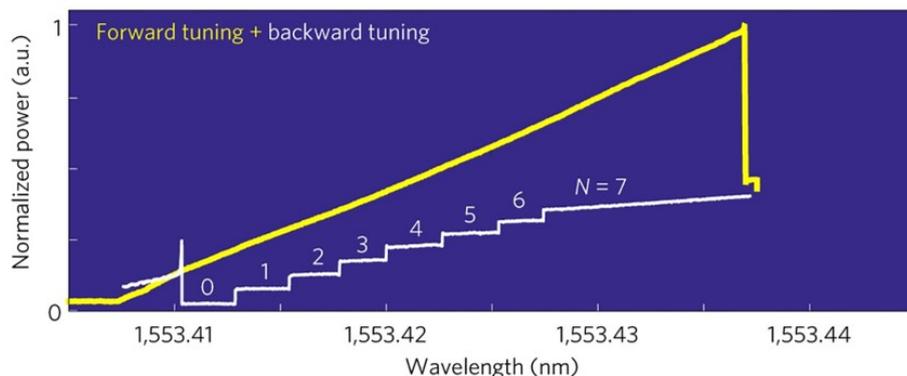


Fig.1.11: Experimental trace in the forward tuning (yellow curve) followed by one trace in the backward tuning (white curve) with successive switching of multiple-soliton states from $N = 7$ to $N = 0$ (no solitons). [H. Guo, *et al.*, *Nature Photon* **13**, 94–102 (2017). Reproduced with permission from Springer Nature.]

1.3.4 パーフェクトソリトンクリスタル

シングルソリトンはコヒーレンス性が高いため応用が期待されるが課題もある。一つは繰り返し周波数が制限されることである。シングルソリトンの繰り返し周波数は、共振器のFSRと一致し、共振器のサイズを小さくすることでTHzといったオーダーの繰り返し周波数が実現可能である。しかし、共振器のサイズを小さくするのが技術的に難しい場合もある。また共振器を小さくすると、共振器内の熱が逃げにくくなるため、熱の影響がより大きくなってしまう。もう一つはポンプパワーの変換効率が非常に低いことである。ソリトン1つがもつパワーは、 Q 値や分散などのパラメータによって決定されるため、ソリトンの数によらない。そのため同じポンプパワーでソリトンを発生させた場合、シングルソリトンはマルチソリトンと比べてポンプのエネルギーを無駄にしている。例えばWDM通信への応用を考えると、せっかくレーザの台数を減らしても極めて高いポンプ強度が必要であるならば、消費電力やコストのメリットが打ち消されてしまう。

そこでFig.1.12に示す、パーフェクトソリトンクリスタルが注目を集めている。パーフェクトソリトンクリスタルとは共振器内に存在できる最大数のソリトンが等間隔に並んだ状態であり、いくつか欠けている場合を単にソリトンクリスタルと呼ぶ。パーフェクトソリトンクリスタルはシングルソリトンと比べて高繰り返しかつ高パワーである。まず繰り返し周波数は、共振器内のソリトンの数を N とするとシングルソリトンの場合と比べて N 倍になる。またコム間隔が広がり、コム線の本数が $1/N$ となるためそれぞれの波長成分の強度は N 倍される。さらにソリトンの数を考慮すると、それぞれの波長成分の強

度はシングルソリトンの場合の N^2 倍となる。またシングルソリトンの場合、コム間隔は共振器の FSR と一致するため、共振器の作製後にコム間隔を調整することはできない。一方パーフェクトソリトンクリスタルは、共振器の作製後でもソリトンの数 N を変えることで、用途に応じてコム間隔を調整することができる。例えば分光にはコム間隔を小さく、光通信にはコム間隔を大きくというようなことが可能である。

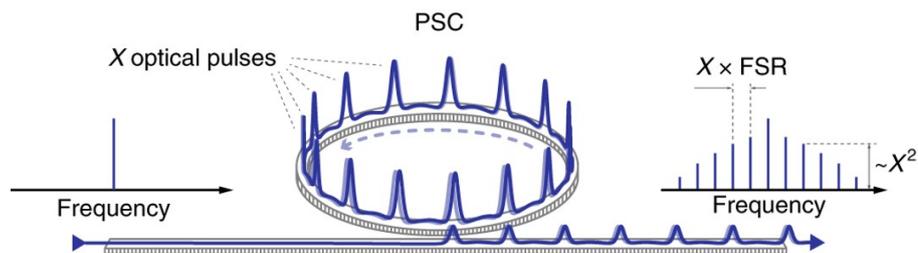


Fig.1.12: An illustration of the PSC consisting of X pulses formed in the CW-driven nonlinear optical microcavity. [M. Karpov, *et. al.*, *Nat. Phys.* **15**, 1071–1077 (2019). Reproduced with permission from Springer Nature.]

1.4 本研究の目的

1.4.1 研究の動機

微小光共振器を用いた散逸性カーソリトンの実現によって、これまでノイズが多く応用に適さなかったマイクロコムがその優れた集積性や高繰り返し性から、分光、光通信、ミリ波信号発生などへの応用化の道を切り開いた。シングルソリトンはスペクトルの干渉がないが、パワーやエネルギー効率、コム間隔の柔軟性に課題がある。パーフェクトソリトンクリスタルはこれらの課題を解決することができる。

パーフェクトソリトンクリスタルの発生方法にはモード交差とポンプ光の強度が関わっている [41][42]。モード交差が存在する場合、共振器内の CW バックグラウンドに周期的な強度変調がもたらされる。その変調にソリトンパルスがトラップされることで、共振器内の複数のソリトンパルスの位置関係はある程度の確率分布をもつようになる。共振器内に FSR の N 倍周期の強度変調がもたらされた場合、 N 個のソリトンパルスが共振器内に等間隔に配置されパーフェクトソリトンクリスタルが発生する。

しかし、モード交差の発生は共振器の設計及びその製造誤差に依存しているため、所望の性能になるよう制御するのは困難である。そこで共振器の製造に依存しない手法が研究されるようになった。以下に例を示す。

位相変調

位相変調によって、共振器の繰り返し周波数と僅かに異なる周波数成分を発生させた場合、その最小公倍数となる周波数が実効的なポンプとして作用する。その周波数を共振器の繰り返し周波数で除した値が、共振器1周あたりのソリトンの数となり、パーフェクトソリトンクリスタルが発生する [43]。

結合共振器系

メインの共振器よりもFSRが僅かに大きい共振器を用意し、2つの共振器を結合させる。すると2つの共振器のモード同士が相互作用することでモード交差が意図的に導入され、パーフェクトソリトンクリスタルが生成される [44]。この方法の利点は、補助の共振器に対して熱光学効果で屈折率を変化させるとモード交差の位置を変えることができる点である。これはVarnier効果によるものである [45]。モード交差の位置を変えることでソリトンパルスの配列が変化し、 N を変えることができる。

ここまでパーフェクトソリトンクリスタルの発生方法について説明したが、いずれも超精密な共振器の設計やバックグラウンド光を変調するための変調器が必要であり、依然として課題がある。

1.4.2 研究の目的

そこで当研究室では、可飽和吸収体を用いた方法を考案した [46]。可飽和吸収体とは、簡単に言えば強度の高い光を透過し、強度の弱い光を吸収する材料である。発生メカニズムをFig.1.13に示す。1.3.2で示したように、ソリトンの発生時にはまずチューリングロールと呼ばれる周期的な波形が発生し、さらに共振器の内部パワーが大きくなるとカオス領域へと遷移する。しかし、可飽和吸収体がある場合、可飽和吸収効果によってカオス領域に入ることなく、チューリングロールからパーフェクトソリトンクリスタルの形成がシミュレーションによって示された。またポンプパワーや分散を変えることで N を変えることができることが明らかになった。

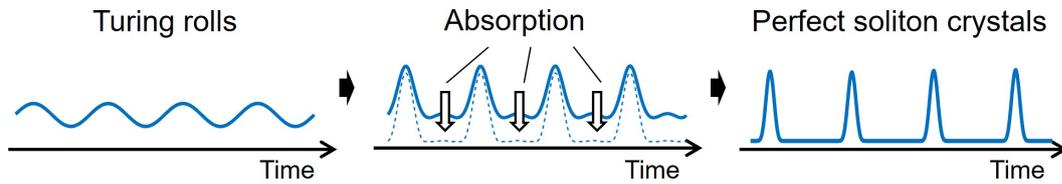


Fig.1.13: Mechanism of generating perfect soliton crystals assisted by a saturable absorber. Soliton pulses are directly generated from Turing rolls without chaos.

本研究の目的は可飽和吸収体を用いたパーフェクトソリトンクリスタルの生成を実験的に示すことである。この方法の利点は、単一の微小光共振器を用いて、従来のマルチソリトンと同様の方法でパーフェクトソリトンクリスタル生成できる点であり、超精密な共振器設計や複雑な系を必要としない。ゆえに実現すれば、低ノイズ、高パワー、高繰り返し、コム間隔の柔軟性をもつ優れた光源へのアクセスが容易になる。

1.4.3 プラットフォームの検討

実験を行なうにあたって、共振器や可飽和吸収体の選定は非常に重要である。シミュレーションではシリカトロイド共振器とカーボンナノチューブの組み合わせだが、その組み合わせで実現可能なのか再度検討する必要がある。

微小光共振器の検討

Table.1.2 に 1.1.3 で紹介した微小光共振器を示す。まず共振器の作製の観点から考える。先述したように SiN は作製が難しく外部のファンドリーに委託する必要がある。また保護のためにクラッド層で覆われているため、可飽和吸収体と作用させるためにはこのクラッド層を剥がす必要があるが、これを行なうのは困難である。その他の共振器は研究室で作製可能である。次に共振器のサイズについて考える。MgF₂ は手作業の研磨で作製されるため、共振器の直径が数 mm となり他の共振器よりも大きい。後述するが、可飽和吸収体材料のサイズは数 μm ~ 数十 μm 程度と小さいため両者のサイズ差から相互作用が小さいと考えられる。また屈折率が小さいため、染み出しが小さいことも相互作用を低下させる要因である。残るシリカトロイドとシリカ微小球では、微小球のほうが作製が簡単で Q 値も比較的高いが、モード数が多くソリトン発生に障害となる。シリカトロイドは共振器の構造から可飽和吸収材料を付与しやすいうえ、染み出しが大きいこと高い相互作用を期待できる。懸念点は、研究室で作製する共振器の Q 値が 10^7 にとどまっており、

Table.1.2: Comparison of microresonators.

	SiO ₂ Toroid	SiO ₂ Sphere	SiN	MgF ₂
Fab.	Lithography	Melting	CMOS	Polishing
Q	$\sim 10^8$	$\sim 10^9$	$\sim 10^7$	$\sim 10^{10}$
n (1550 nm)	1.44 ^[47]	1.44 ^[47]	1.99 ^[48]	1.37 ^[49]
Integration	○	×	◎	×
Cost	○	◎	×	○
Pros	Good interaction with SA	Easy Fab.	High nonlinearity	High Q
Cons	Difficulty in soliton generation	Many modes	Complex Fab.	Large size

研究室でのソリトンの生成実績もないことである。これらを総合的に判断し、シリカトロイド共振器が適していると考えた。

可飽和吸収体の検討

Table.1.3 に可飽和吸収体材料と本研究において重要なパラメータである回復時間を示す。各材料の詳細な説明は Appendix に記載する。用いる可飽和吸収体の回復時間は生成するソリトンパルスの間隔よりも短い必要がある。今回用いる共振器の FSR は 150～400 GHz 程度であるためこれにソリトンの数 N をかけた値が、生成するソリトンパルスの繰り返し周波数となる。 N の値は通常の場合ランダムであるが、可飽和吸収体を用いたパーフェクトソリトンクリスタルの場合ポンプパワーと分散によって決定される。実際にどの程度の N となるのかは定かでないが、シミュレーション結果と先行研究 [58] から最大で 10 とした場合、パルスの周期は最も短くて 0.25 ps である。上記の表からこれを満たすのはグラフェンと黒リンである。しかし黒リンは大気中で不安定であるため、本研究では安定しておかつ技術的に成熟しているグラフェンを採用した。なおソリトン生成の目的ではないが、シリカ微小球共振器にグラフェンを転写し 10^8 以上

Table.1.3: Comparison of recovery time of saturable absorbers.

Saturable absorbers	Recovery time (ps)	Ref.
SESAM	0.5	[50]
CNT	1	[51]
Graphene	0.1	[52]
Bi ₂ Te ₃	0.5	[53]
MoS ₂	2.1 ± 0.1	[54]
WS ₂	1.3	[55]
BP	2.4 ± 2 fs	[56]
BPQD	92 ± 10	[57]

の Q 値を維持したという報告もある [59].

1.4.4 まとめ

本研究は、シリカトロイド共振器にグラフェンを転写させパーフェクトソリトン結晶を実験的に発生させることを目的とし、以下のことに取り組む。まず、現状 10^7 程度の Q 値にとどまっているシリカトロイド共振器の作製を見直し、 10^8 を超える Q 値の共振器を作製する。続いてグラフェンを作製し、 Q 値を維持したまま共振器へ転写する。最後にグラフェンを転写した共振器を用いてパーフェクトソリトン結晶の発生を行なう。

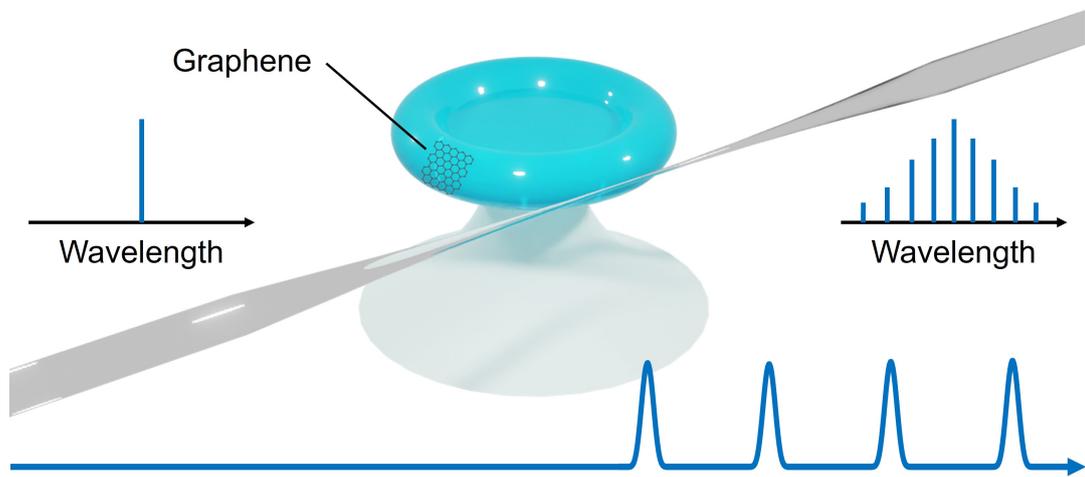


Fig.1.14: Schematic illustration of generation of perfect soliton crystals using a graphene-transferred silica toroid microresonator.

第 2 章

理論

2.1 共振器理論

2.1.1 光共振器

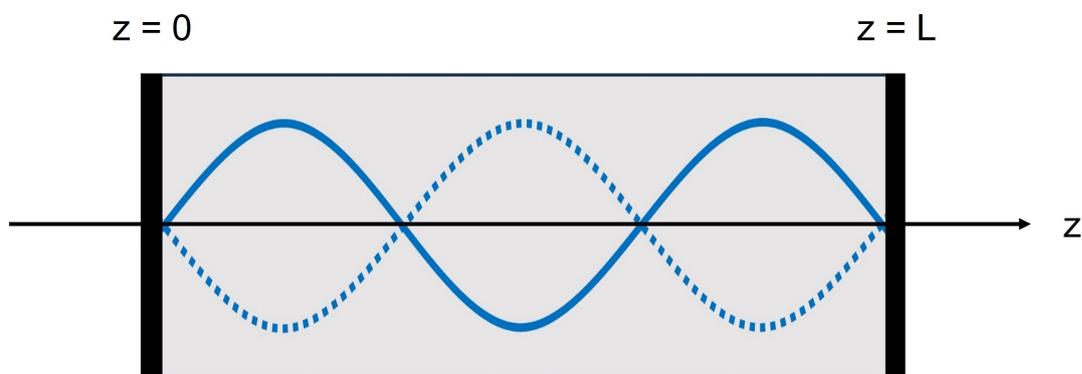


Fig.2.1: Illustration of a Fabry-Perot resonator

Fig.2.1 に一般的なファブリ・ペリー型共振器のモデルを示す．先述のようにファブリ・ペロー型共振器は，二枚の平行な高反射率の平面鏡で構成された共振器である．共振器内部に入った光は，平行に並んだ平面鏡内で反射を繰り返し閉じ込められる．

Fig.2.1 のように，距離 L だけ離れた二枚の反射率 $R = 1$ の平面鏡内を z 方向にのみ伝搬する光を考える．周波数 ν の単色波は波動関数

$$u(\mathbf{r}, t) = \text{Re}U(\mathbf{r})\exp(j2\pi\nu t) \quad (2.1.1)$$

をもち，これは電場の横方向成分を表す．複素振幅 $U(\mathbf{r})$ はヘルムホルツ方程式 $\Delta^2 U + k^2 U = 0$ を満たす． $k = 2\pi\nu/c$ は波数であり，単位長さに含まれる波の数を表す．また c

は媒質中での光の速度である。共振器のモードは適当な境界条件を与えられたヘルムホルツ方程式の基本解である。ファブリ・ペロー型共振器が満たすべき境界条件は、反射鏡の表面で電場の横方向成分がゼロとなることである。つまり以下の境界条件を満たす必要がある。

$$U(\mathbf{r})|_{z=0} = 0 \quad (2.1.2)$$

$$U(\mathbf{r})|_{z=L} = 0 \quad (2.1.3)$$

A を定数とし定在波

$$U(\mathbf{r}) = A \sin kz \quad (2.1.4)$$

は、 k が条件 $kL = q\pi$ を満たす場合、ヘルムホルツ方程式を満たし、 $z = 0$ および $z = L$ において $U(\mathbf{r}) = 0$ である。 q はモード番号を表す自然数である。この条件は k を

$$k_q = \frac{q\pi}{L} \quad (2.1.5)$$

と制限するため、共振器のモードは A_q を定数として複素振幅 $U(\mathbf{r}) = A_q \sin k_q z$ をもつ。 q が自然数に限られるのは、 q が負の場合 $\sin k_{-q} z = -\sin k_q z$ となり独立したモードを構成しないためである。また $q = 0$ の場合 $U(\mathbf{r})|_{q=0} = 0$ となりエネルギーを運ばないモードに関連付けられる。したがって共振器のモードは離散的な値をもち、モード番号 q の共振周波数は以下のように表すことができる。

$$\nu_q = \frac{qc}{2d} \quad (2.1.6)$$

隣り合うモードの周波数間隔

$$\nu_{\text{FSR}} = \nu_{q+1} - \nu_q = \frac{c}{2L} \quad (2.1.7)$$

は自由スペクトル領域と呼ばれ、周波数軸上では分散や非線形光学効果の影響が無ければ一定の値をとる。

次に共振器が損失を有する場合を考える。共振器内を光が一往復 ($2L$) 進んだときの減衰係数を α 、位相変化を $\phi = 2kL$ とすると共振器内の光の強度は

$$I = |U|^2 = \frac{|U_0|^2}{|1 - \alpha \exp(-j\phi)|^2} = \frac{I_0}{(1 - \alpha)^2 + 4\alpha \sin^2(\phi/2)} \quad (2.1.8)$$

ここで共振する光のもつ最大強度は、 $\sin(\phi/2) = 0$ のとき

$$I_{\text{max}} = \frac{I_0}{(1 - \alpha)^2} \quad (2.1.9)$$

と表され、電界強度 I とその最大値 I_{\max} との比は

$$\frac{I}{I_{\max}} = \frac{(1 - \alpha)^2}{(1 - \alpha)^2 + 4\alpha \sin^2(\phi/2)} \quad (2.1.10)$$

と表される。 θ が十分に小さい場合 $\sin\theta \approx \theta$ の近似が成り立つため、式 (2.1.10) は ϕ についてのローレンツ関数の形を取っていることが分かる。ローレンツ関数は平均値が 0 で、全積分で面積が 1 となるように規格化された関数で、スペクトルの広がりを見積ることができる。共振スペクトルの半値全幅 (Full width at half maximum:FWHM) は以下のように表される。

$$\Delta\nu = \frac{c(1 - \alpha)}{2\pi L\sqrt{\alpha}} \quad (2.1.11)$$

損失が大きくなるほど共振スペクトルの幅が広がることが分かる。減衰係数 α は、光が指数関数的に減衰することから、単位長さあたりの減衰係数 α_r を用いて以下のように表される。

$$\alpha = \exp(-\alpha_r \cdot 2L) \quad (2.1.12)$$

なお、単位時間当たりの減衰係数 α_t とは

$$\alpha_t = c\alpha_r \quad (2.1.13)$$

の関係式が成り立つ。入波光の電界強度が減少してゆき $1/\sqrt{e}$ になるまでの時間は光子寿命 τ と呼ばれ、以下の関係式が成り立つ。

$$\frac{1}{\sqrt{e}} = \exp\left(-\frac{\alpha_t}{2} \cdot \tau\right) \quad (2.1.14)$$

$$\tau = \frac{1}{\alpha_t} = \frac{1}{c\alpha_r} \quad (2.1.15)$$

よってある時間 t が経過したときの減衰係数は以下の式のようになる。

$$\alpha = \exp\left(-\frac{t}{2\tau}\right) \quad (2.1.16)$$

共振器の光を閉じ込める性能を示す Q 値は先述のように

$$Q = \omega_0 \times \frac{\text{共振器内に蓄えられるエネルギー}}{\text{単位時間あたりに損失するエネルギー}} \quad (2.1.17)$$

と定義される。高い Q 値を持つ共振器は損失が小さく光子寿命が長いため、共振スペクトルの半値全幅が狭くなる。式 (2.1.17) の分数項は光子寿命 τ の相当し、以下のように書き換えることができる。

$$Q = \omega\tau = \frac{\nu}{\Delta\nu} \quad (2.1.18)$$

Q 値と同様に共振器の性能を示す値としてフィネス \mathcal{F} がある．フィネスは共振器の減衰係数 α を用いて以下のように表される．

$$\mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{\alpha}}{1-\alpha} \quad (2.1.19)$$

さらにフィネスは共振スペクトルの半値全幅と FSR を用いて

$$\mathcal{F} = \frac{\nu_{\text{FSR}}}{\Delta\nu} \quad (2.1.20)$$

と表される．減衰係数が 1 に近づくほどフィネスは大きくなり、共振は鋭くなる． Q 値とフィネスの違いは、 Q 値はある共振周波数におけるスペクトルの幅のみを表すのに対し、フィネスは式 (2.1.18) の分子 $\Delta\nu$ が式 (2.1.11) において共振器長 L を含むことから分かるように、共振器のサイズに対するスペクトル幅を表す．Fig.2.2 はそれぞれ損失がない場合と損失を考慮に入れた場合の共振を表す．

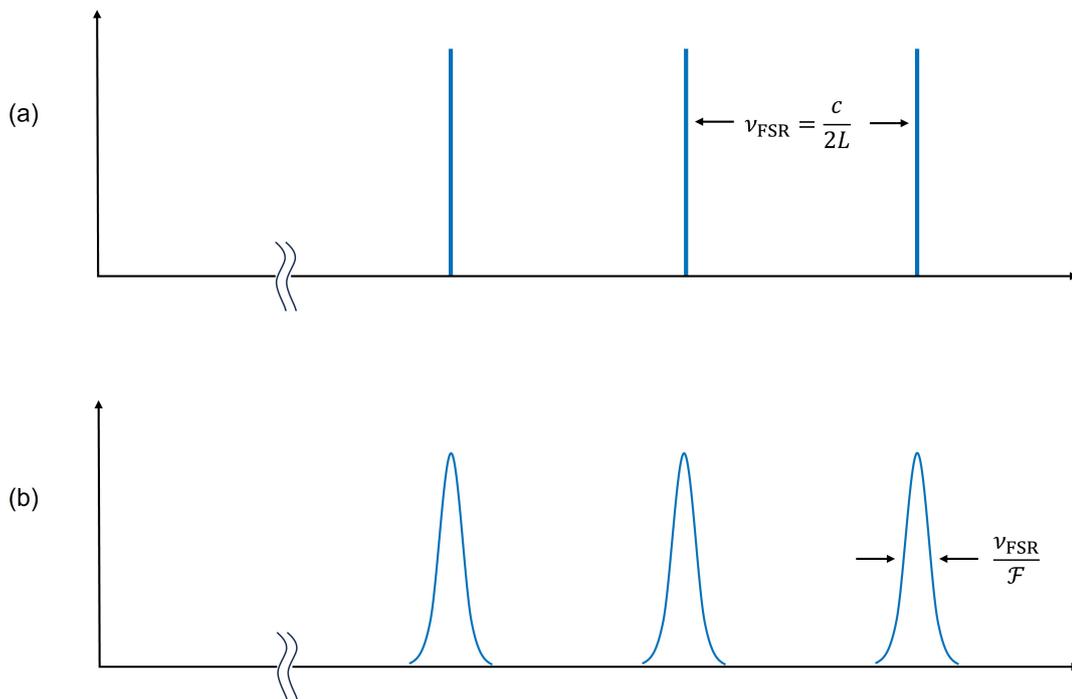


Fig.2.2: (a)Resonance frequency of a loss-less resonator. (b)Resonance frequency taking loss into account.

2.1.2 微小光共振器

2.1.1 でファブリ・ペロー型共振器の Q 値について述べたが、微小共振器の Q 値の場合、様々な要因に制限される．微小共振器中の光子寿命 τ の逆数 τ^{-1} は光の減衰を表す．

光の減衰は以下の式より表される.

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{material}}^{-1} + \tau_{\text{scattering}}^{-1} + \tau_{\text{radiation}}^{-1} + \tau_{\text{coupling}}^{-1} \quad (2.1.21)$$

$\tau_{\text{material}}^{-1}$, $\tau_{\text{scattering}}^{-1}$, $\tau_{\text{radiation}}^{-1}$, $\tau_{\text{coupling}}^{-1}$ はそれぞれ共振器固有の材料による吸収, 材料による散乱, WGM の放射損失, 導波路との結合損失を表す. 実際の測定によって得られる Q 値はこれらの影響全てを含んだ Q 値であり, このときの Q 値は Q_{load} と呼ばれる. 様々な要因を排除した共振器固有の Q 値は Q_{unload} または $Q_{\text{Intrinsic}}$ と呼ばれ, 結合による Q 値を Q_{coupling} または Q_{ext} と呼ばれる. 減衰率を $\gamma_0 = \omega/Q_0$, $\gamma_{\text{ext}} = \omega/Q_{\text{ext}}$ と定義すると微小共振器の Q 値は以下の式で表される.

$$Q_{\text{load}}^{-1} = Q_{\text{material}}^{-1} + Q_{\text{scattering}}^{-1} + Q_{\text{radiation}}^{-1} + Q_{\text{coupling}}^{-1} \quad (2.1.22)$$

$$= Q_{\text{unload}}^{-1} + Q_{\text{coupling}}^{-1} \quad (2.1.23)$$

Q_{unload}^{-1} は共振器固有の値であり, 共振器を作製した段階で決定されてしまうため後天的に変化させることができない. しかしながら実際の Q 値は, 導波路と共振器の結合距離を変化させることにより Q_{coupling}^{-1} を変化させることが可能であり, 実測値として得られる Q_{load}^{-1} はある程度変動させることが可能である.

式 (2.1.22) の Q_{load}^{-1} それぞれの Q 値について説明する. Q_{material}^{-1} は材料固有のパラメータであり材料吸収による損失に起因する. 材料吸収は共振器内部に存在する鉄やクロム, ニッケルなどの金属不純物に起因し, これらが内部の光を吸収することにより生じる. $Q_{\text{scattering}}^{-1}$ はレイリー散乱による損失である. レイリー散乱とは光の波長より小さいサイズの粒子に起因する光の散乱現象であり, 共振器の材料の僅かな密度変化や欠陥によって生じる. レイリー散乱による損失は短波長側となるほど顕著となるため, 長波長側では材料吸収による損失が支配的となる. 波長 1550 nm では材料吸収による損失が最小となるためレイリー散乱による影響と同程度になる. $Q_{\text{radiation}}^{-1}$ は光が共振器の外へ放射されることによる数値である. 理論的には, 微小共振器内に光は WGM により内部を全反射しながら閉じ込められるが, 実際には共振器と大気境界で完全な全反射が起きないために $Q_{\text{radiation}}^{-1}$ が生じる.

2.2 微小光共振器と導波路の結合

2.2.1 結合モード理論

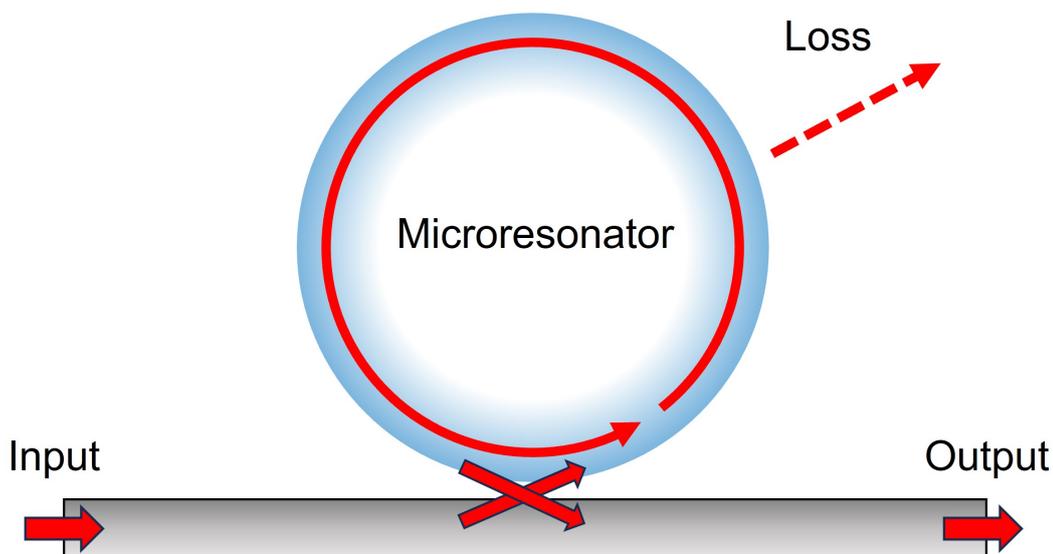


Fig.2.3: Illustration of a coupling between a microresonator and a waveguide

微小共振器と導波路との結合について、結合モード理論を用いて考える。まず共振器内のモード振幅 $a(t)$ が

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

に依存するとき、結合モード方程式は以下のように表される。

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

ただし $1/\tau_0$ は共振器固有の損失を表しており、式 (2.2.2) は外部の導波路との結合に関する項は含まない。また $1/2\tau_0$ となるのはモード振幅を基準としているためである。この式に外部への損失項を導入すると、式 (2.2.2) は外部への損失 τ_{ext} を用いて以下のように変形させることができる。

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

さらに外部との結合の際の損失も考慮する。入射波の振幅を s_{in} とし、導波路との結合定数を κ_{ext} とすると式 (2.2.3) は以下のように表すことができる。

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

上式より定常状態 $\frac{da}{dt} = 0$ において以下の式が成り立つ。

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

これより入射光が存在せず、共振器固有の損失が無い状態 ($s_{\text{in}} = 0$, $\tau_0 = \infty$) を考える。このとき共振器のモードは $1/\tau_{\text{ext}}$ で減衰する。外部導波路への出射波振幅を 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則が成り立つ。

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

次に時間反転法 ($t \rightarrow -t$) を用いて考える。時間反転法は入射波と同じ経路をたどり時間が巻き戻るような波である、位相共役波を用いる。入射波の周波数を ω_0 、振幅を \bar{s}_{in} 、共振器モードの成長を $1/\tau_{\text{ext}}$ としたとき、共振器モードの周波数は

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

となる。これを式 (2.2.5) に代入する。共振器内の損失が 0 ($\tau_0 = \infty$) であるとする、位相共役波 \bar{a} は

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

となる。時間反転法において $|\bar{s}_{\text{in}}|^2 = |s_{\text{out}}|^2$ が成り立つため、また $t = 0$ においては $|\bar{a}|^2 = |a|^2$ のため式 (2.2.6) より

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

となる。式 (2.2.8) と式 (2.2.9) を解くと

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

となる。また外部導波路の出射波は

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

となる。上式と式 (2.2.5) から放射波による光パワー s_{out} が以下の式で表される。

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

共振器の強度透過率 T は入力透過率と出射光強度の比によって表すことができる。

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

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。上式を変形させると

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

となる。上式の $+$ と $-$ はそれぞれ under coupling, over coupling を表す。これらは共振器と外部導波路との結合状態を表し、関係性によって三つの場合分けが可能である。

$$\begin{cases} Q_{\text{unload}} < Q_{\text{coupling}}: \text{Under coupling} \\ Q_{\text{unload}} = Q_{\text{coupling}}: \text{Critical coupling} \\ Q_{\text{unload}} > Q_{\text{coupling}}: \text{Over coupling} \end{cases} \quad (2.2.16)$$

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も大きい状態を指す。このとき外部導波路を通して透過する光の方が共振器に結合し入ってゆく光よりも大きい。Under coupling は共振器と導波路の距離を離すことにより実現される。

Critical coupling は共振器内部の損失が外部導波路との結合損失と等しい状態を指す。このとき強度透過率 T は $T = 0$ となり入射光が全て共振器に閉じ込められ、最も効率が良い。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も大きい状態を指す。このとき入射波のほとんどは共振器に結合しており、外部導波路から透過する光よりも共振器から結合して出てくる成分の方が大きい。Over coupling は共振器と導波路の距離を近づけることにより実現される。実験的に得ることができるのは Q_{unload} と強度透過率 T である。得られた Q_{load} を式 (2.2.15) に代入することにより共振器固有の Q_{unload} を求めることができる。さらに式 (2.1.23) から Q_{coupling} も求めることができる。

次に、導波路への入力パワーを P_{in} とすると $P_{\text{in}} = |\bar{s}_{\text{in}}|^2$ であり、入射波と共振周波数の差であるデチューニングを $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ とおいて式を書き換えると

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

となる。共振器の内部パワー P_{cav} は共振器の内部エネルギー $|a|^2$ と周回時間 T_{R} を用いて

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

と表すことができる。ただし $T_{\text{R}} = nL/c$ である。フィネスを ν_{FSR} を含むように変形すると

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

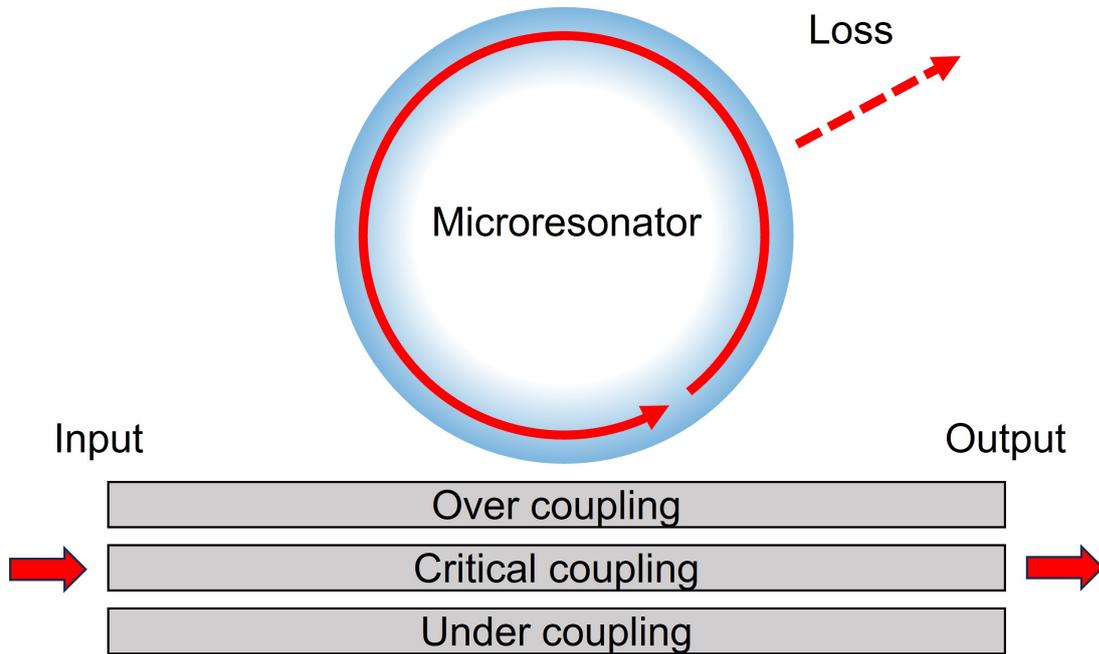


Fig.2.4: Illustration of a coupling between a resonator and a waveguide

となる。共振条件 ($\Delta = 0$) では

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

と表すことができる。特に critical coupling の状態では $\tau = \tau_{\text{ext}}/2$ であるため

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

となる。

2.2.2 光結合の手法

微小光共振器と導波路との結合には様々な手法がある。共振器の種類によって光を結合させる手法は異なる。ファブリ・ペロー型共振器の場合は、平面鏡に光を入射させればよい。しかし WGM 共振器の場合には直接光を入射させることができないため、何らかの導波路を用いその導波路から漏れ出す光を共振器に結合させて入射させる。この光はエバネッセント光や近接場光と呼ばれるものであり、全反射条件下において低屈折率媒質側に染み出る特殊な光である。エバネッセント光を用い導波路と共振器間の光結合を行う手法は多くあり、プリズムを用いた手法や Angled cleaved fiber と呼ばれる断面が鋭利な光

ファイバを用いる手法，またファイバの一部を熱し部分的に引き伸ばしたテーパファイバを用いる手法などがある．

WGM 共振器において最も一般的に用いられているのがテーパファイバを用いた方法である．その理由は理論的には 99.97%，実験的には 99.4% もの高い結合効率であるからである．これは引き伸ばされたファイバの最も細い部分が直径数 μm と小さいために光の漏れ出しが多いためであり，この部分を共振器に近づけることで導波路と共振器間で光を結合させることができる．またテーパファイバは伝搬損失がほとんどないことも高結合率を達成する理由である．

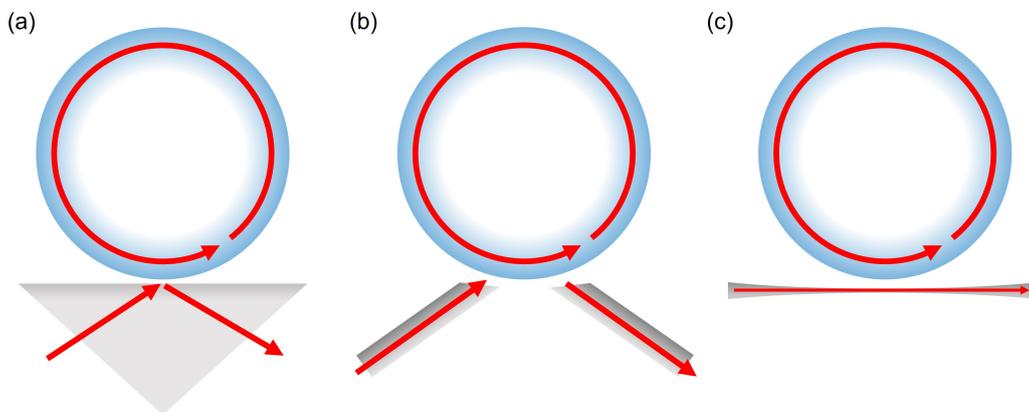


Fig.2.5: Schematic illustration of various type of coupling methods: (a) a prism coupling. (b) an angle cleaved fiber coupling. (c) a tapered optical coupling.

2.3 分散

Fig.2.6 に分散を考慮したときの共振周波数を示す．分散とは，媒質中を伝搬する光の波長や偏光によってその媒質の屈折率が変化することである．媒質自身に由来する材料分散と，共振器の形状に由来する構造分散の二つに大きく分けられる．分散を考慮に入れない場合には共振モードの間隔は一定であるが，実際の共振器には分散を持つため FSR は波長依存性を有する．

ある共振器モード (周波数 ω_0) を中心として，各モードを中心から数えた相対番号 μ で表すとす．このとき，そのモードの周波数 ω_μ はテイラー展開により以下のように記述される．

$$\omega_\mu = \omega_0 + D_1\mu + \frac{1}{2}D_2\mu^2 + \dots \quad (2.3.1)$$

ここでパラメータ D_1 は共振器の FSR，パラメータ D_2 が FSR の波長依存性を，つまり

分散を表す． $D_2 > 0$ の場合を異常分散と呼び，周波数が高いほど FSR が広がり共振周波数は全体的に高くなる． $D_2 < 0$ の場合を正常分散と呼び，周波数が高いほど FSR は狭くなるため共振周波数は全体的に低くなる．

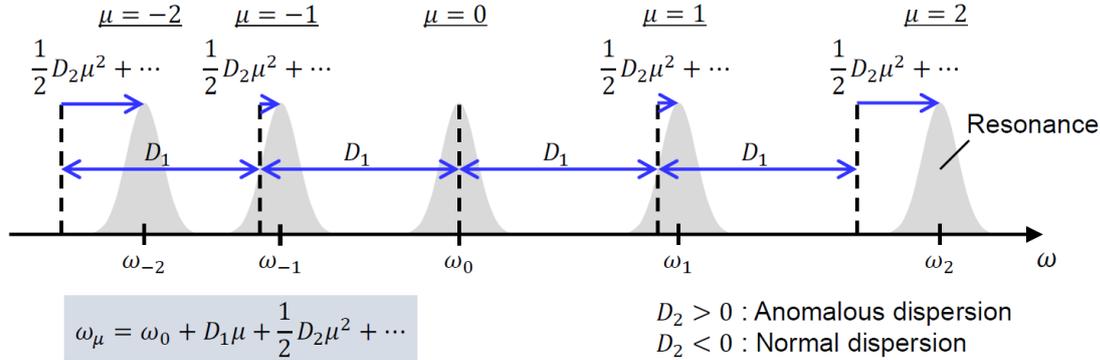


Fig.2.6: Resonance frequencies taking cavity dispersion into account.

2.4 3次非線形光学効果

誘電体に電圧がかかると分極が生じる．電場を E とすると分極 P は以下の式で表される．

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad (2.4.1)$$

$\chi^{(2)}$ と $\chi^{(3)}$ はそれぞれ 2 次と 3 次の電気感受率と呼ばれ，通常は無視できるほど小さい係数である．ただしレーザのような高強度の光を入射する場合は無視できない． SiO_2 をはじめとする中心対称性をもつ媒質中では，電場が反転されたときに分極はその通りに反転しなければならないので，2 次の非線形項は存在しない．主な非線形性は 3 次の非線形項であるため，分極の非線形項は以下の式で表される．

$$P_{\text{NL}} = \varepsilon_0\chi^{(3)}E^3 \quad (2.4.2)$$

ここで， $E_0\cos(\omega t)$ が媒質に入射する場合を考える．式 (2.4.2) に代入すると P_{NL} は

$$P_{\text{NL}} = \frac{1}{4}\varepsilon_0\chi^{(3)}E_0^3\cos(3\omega t) + \frac{1}{3}\varepsilon_0\chi^{(3)}E_0^3\cos(\omega t) \quad (2.4.3)$$

となる．第 1 項は周波数 3ω の成分の光が新たに発生することを意味しており，この現象は第 3 高調波発生と呼ばれる．第 2 項は周波数 ω への影響を表しており，屈折率 n に変化を与える．全体的な屈折率は，光強度を I とすると，

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.4.4)$$

となる．ここで n_2 は，

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n^2\varepsilon_0 c} \quad (2.4.5)$$

である．この効果はカー効果 (Kerr effect) として知られる．

次に，角周波数 ω_1 の光が存在する媒質に対して ω_2 , ω_3 の光を媒質に入射させる場合を考える．電界 E は以下の式で表される．

$$E = \text{Re}\{E_1 \exp(j\omega_1 t)\} + \text{Re}\{E_2 \exp(j\omega_2 t)\} + \text{Re}\{E_3 \exp(j\omega_3 t)\} \quad (2.4.6)$$

式 (2.4.2) に代入すると角周波数 ω_1 をもつ項は，

$$P(\omega_1) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} (3|E_1|^2 + 6|E_2|^2 + |E_3|^2) E_1 \exp(j\omega_1 t) \quad (2.4.7)$$

となり，これは先述と同様にカー効果を表す．第1項は ω_1 自身の電界の強さに起因する項であるため，自己位相変調 (Self phase modulation:SPM) と呼ばれる．一方で第2項と第3項は， ω_2 と ω_3 の電界の強さに起因する項であるため，相互位相変調 (Cross phase modulation:XPM) と呼ばれる．また，

$$P(2\omega_1 - \omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} 3E_1^2 E_2^* \exp(j(2\omega_1 - \omega_2)t) \quad (2.4.8)$$

の項では同じ周波数をもつ光から，別の周波数をもつ光が新しく発生する．これは縮退四光波混合と呼ばれる．また，

$$P(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} 6E_1 E_2 E_3^* \exp(j(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3)t) \quad (2.4.9)$$

の項では2つの異なる周波数をもつ光から，別の周波数をもつ光が新しく発生する．これは非縮退四光波混合と呼ばれる．ただし，四光波混合が起きるには位相整合を満たす必要がある．

2.5 Lugiato-Lefever 方程式

ソリトンは非線形シュレディンガー方程式 (Nonlinear Schrödinger equation:NLSE) から導かれる．微小光共振器における散逸性カーソリトンを導くには，NLSE に利得と損

失, 分散と非線形を加え, さらにデチューニングを考慮する必要がある. NLSE にこれらを加えたものは, Lugiato-Lefever 方程式 (Lugiato-Lefever equation:LLE) と呼ばれる. LLE は以下の式で表される.

$$\frac{\partial A(\phi, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\gamma}{2} - j\delta_0 + j\frac{D_2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + jg|A|^2 \right) A + \sqrt{\gamma_{\text{ext}}} A_{\text{in}} \quad (2.5.1)$$

ここで ϕ は共振器内の方位座標, t は伝搬時間, $A(\phi, t)$ は共振器内の光振幅, γ は光の減衰率, g はカー効果係数, δ_0 はデチューニング量である. 右辺は第 1 項から順に, 損失, デチューニング, 分散, 非線形, 利得を表す.

式 (2.5.1) の解析解を得るために, $\gamma = 0$, $\gamma_{\text{ext}} = 0$, $A_{\text{in}} = 0$ とする. このとき一般解を

$$A = B \text{sech}(\phi/\phi_s) \quad (2.5.2)$$

とする. ここで B はパルスの振幅, ϕ_s はパルスの幅である. 式 (2.5.2) を式 (2.5.1) に代入し整理すると以下の関係式が得られる.

$$\frac{D_2}{2\phi_s^2} [1 - 2\text{sech}^2(\phi/\phi_s)] + gB^2 \text{sech}^2(\phi/\phi_s) - \delta_0 = 0 \quad (2.5.3)$$

ここで第 1 項は共振器の 2 次の分散に関する項, 第 2 項は非線形に関する項, 第 3 項はデチューニングに関する項である. 恒等式が成り立つためには, 以下の条件が必要である.

$$D_2 = gB^2 \phi_s^2 \quad (2.5.4)$$

$$\delta_0 = \frac{D_2}{2\phi_s^2} = \frac{gB^2}{2} \quad (2.5.5)$$

式 (2.5.4) に関して, カー効果係数 g は正であるから, D_2 も正でなくてはならない. つまり異常分散が条件であることがわかる. また式 (2.5.5) も同様に, δ_0 は正となる. つまりレッドデチューンも条件であることがわかる. よって微小光共振器において散逸性カーソリトンを発生させるためには, 異常分散をもつ共振器を用いて, ポンプ波長を共振波長の長波長側に設定する必要がある.

今回はさらに可飽和吸収体による非線形損失を加える必要がある. 非線形損失 $\alpha(A)$ は

$$\alpha(A) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{|A|^2}{A_{\text{sat}}}} \quad (2.5.6)$$

であるので, LLE は

$$\frac{\partial A(\phi, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\gamma}{2} - \frac{\alpha_0}{1 + |A|^2/A_{\text{sat}}} - j\delta_0 + j\frac{D_2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + jg|A|^2 \right) A + \sqrt{\gamma_{\text{ext}}} A_{\text{in}} \quad (2.5.7)$$

となる. この LLE を数値解析することで, 可飽和吸収体を用いたパーフェクトソリトン
クリスタルの発生が示された [46].

第3章

シリカトロイド共振器の作製及び光学測定

3.1 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プロセスは以下の4工程からなる。

1. フォトリソグラフィ
2. BHF エッチング
3. XeF₂ エッチング
4. CO₂ レーザリフロー

ここではそれぞれの工程について詳細に説明する。用いるシリカ基板はシリコンウェハ上に膜厚 5 μm のシリカ層を熱酸化によって形成したものである。

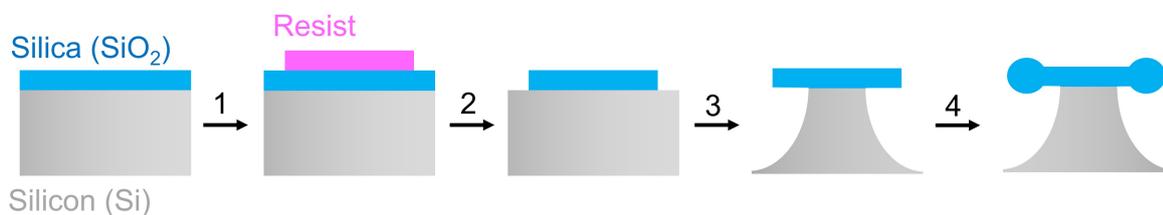


Fig.3.1: Fabrication flow of a silica toroid microresonator.

3.1.1 フォトリソグラフィ

フォトリソグラフィ (Photolithography) とは、感光性の物質を塗布した物質の表面をパターン状に露光することで、露光された部分と露光されていない部分からなるパターンを生成する技術である。半導体集積回路、プリント基板、液晶ディスプレイなどパターンングを必要とする様々な製品の製造に用いられている。微細なパターンの生成ができるため、直径数十～数百 μm の大きさのシリカトロイド共振器の作製に適している。前処理、レジスト塗布、露光、現像の4つの主な工程からなる。

前処理

基板の表面にエタノール及びアセトンを滴下し N_2 グローブガンを用いて目に見える小さなゴミを取り除いた。続いて、120秒間プラズマアッシングを行なった。プラズマアッシングとは基板表面に高エネルギー状態の酸素プラズマを照射し、基板表面の有機物と結合させ CO_2 として気化、分解化させる処理である。

その後界面調整剤 OAP(東京応化工業) をスピコート法によって塗布することで HMDS(Hexamethyldisilazane:HMDS) 処理を行なった。これは OH 基が取り込まれた SiO 膜上の親水性の表面を HMDS 処理することにより、基板界面をトリメチルシリル化してレジストとの密着性が向上することを目的としたものである。親水性のままの場合、水を主成分とする現像液(例えばポジ型レジスト用の現像液)を使用する際、現像液が基板表面レジストとの間に容易に浸入し、現像の際にレジストのパターンが剥がれるという問題が生じてしまう。またウェットエッチングのサイドエッチング量を低減することもできる。

レジスト塗布

HMDS 処理で基板表面を疎水性にした後、フォトレジスト OFPR-800 LB(東京応化工業) をスピコート法で基板表面にコートした。フォトレジストにはポジ型レジストとネガ型レジストがあり、露光部のレジストの溶解性が增大して現像工程で“被露光部が残る”のがポジ型で、露光部のレジストの溶解性が低下して現像工程で“露光部が残る”のがネガ型である。今回使用したフォトレジスト OFPR-800 LB はポジ型フォトレジストとして広く利用されているものである。

スピコートの後、定温乾燥機を用いて $100\text{ }^\circ\text{C}$ にて 90 秒間プリベークを行なった。プリベークとは塗布されたレジスト膜から溶媒を除去するために行なう熱処理のことで、こ

れによってレジストと基板の密着性を高めることができる。温度は、レジストが熱分解しない程度に設定する。

レジスト塗布の工程において最も注意しなければならないのが、レジストの温度管理である。レジスト温度が低いまま露光と現像工程を行なうと、現像の際にレジストの感光性が落ちてしまい、レジストが基板からはがれにくくなり、パターンがうまく形成できなくなる。そのためレジストを使う際は、レジストの入った瓶を冷蔵庫から取り出した後、温度を室温に戻しておく必要がある。室温に戻すまで通常 2~3 時間ほどかかるためホットプレートで温めるのがよい。

露光

露光とは、パターンが描画されたマスクに光を照射させ、そのパターンを転写することである。Fig.3.2 のようにポジ型レジストの場合は光に反応して現像液に溶解し、ネガ型レジストは光に反応して現像液に残存することでパターンが転写される。今回使用したレジストはポジ型レジストであるため、露光され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、光源にはレジストに適した G 線と呼ばれる波長 436 nm の水銀ランプを用いた。露光時間は 10 秒であった。

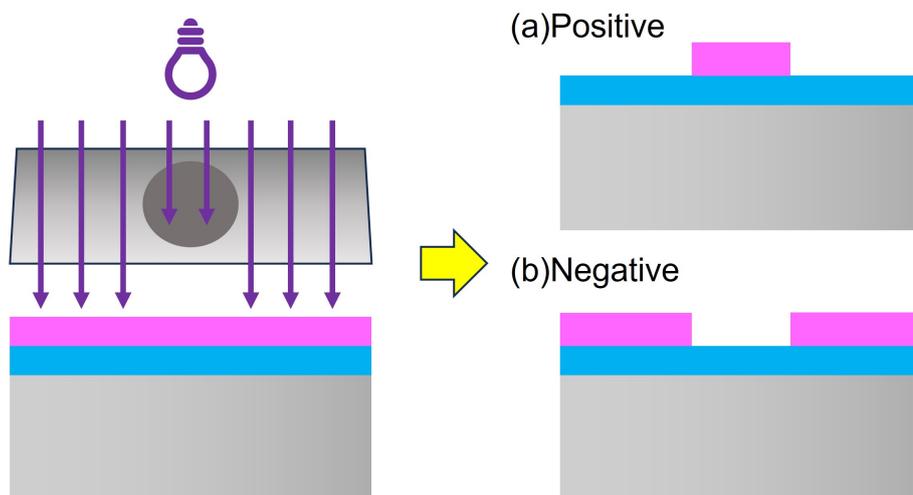


Fig.3.2: Difference in exposure due to different resist types:(a)positive resist, (b)negative resist.

現像

現像は、現像液で不要なレジストを溶解しパターンを形成する工程である。露光工程で、露光部のレジストの溶解性が増大しているためポジ型レジスト用の現像液 NMD-W 2.38%(東京応化工業)で現像を行なった。この結果、後にトロイド形となる円形パターンのレジストがシリカ基板上に形成される。その後純水を用いて現像液を洗い流すリンス工程を行なった。リンス工程が十分でないと未反応のレジストが残りきれいなパターンとならないため、十分に洗い流す。また現像及びリンスの際、マグネットスターラーを用いて溶液を攪拌することで、レジストの溶解及び洗浄がまんべんなく行なわれ、歪みや欠けのないパターンとなる。

その後ポストバークと呼ばれる熱処理を 130 °C で 5 分間行なった。膜質を改質することで、この後のエッチングやイオン注入に対する耐性を向上させるのに加え、プリバーク同様、基板との密着性を高めレジスト剥がれを防止する目的がある。バーク前に水分が残っていると蒸発の際に悪影響を及ぼすため、N₂ グループガンを用いてしっかりと水分を飛ばす。

以上がフォトリソグラフィ工程であり、ここまででシリカ基板上に円形のレジストパターンが形成された。Fig.3.1 の左から 2 番目の状態である。またこれらは全て電気情報工学科クリーンルームにて行なった。

3.1.2 BHF エッチング

BHF エッチングはフォトリソグラフィでパターンニングしたレジストをマスクとして、シリカを削る工程である。シリカトロイド共振器の作製においてシリカを削るのはこの工程のみのため、フォトリソグラフィでのレジストのパターンニングの出来が悪いと、共振器の縁がなめらかでなくなり Q 値が悪くなる。フォトリソグラフィにてレジストに対して様々な処理を行なったのはこのためである。

BHF エッチング

シリカ膜をエッチングするのに一般的なバッファードフッ酸 (Buffered hydrofluoric acid:BHF) を用いた。BHF はフッ化水素 (HF) とフッ化アンモニウム溶液 (NH₄F) の混合水溶液であり、シリカのエッチングや洗浄に用いられる他、ガラスの品質を確認するためにも使用される。HF 濃度と NH₄F 濃度を変えることによってエッチングレートを

制御することができる。今回は BHF63(ダイキン) を用いた。混合比は水 (H_2O): 63%, フッ化アンモニウム (NH_4F): 19%, フッ化水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$): 18% である。通常ウェットエッチングに用いられるフッ化水素酸や硫酸などは強酸性であるのに対し、BHF は中性であるため酸に耐性のないレジストを用いてもウェットエッチングが可能なのが利点である。

恒温水槽を用いて溶液の温度を $25\text{ }^\circ\text{C}$ で維持し、そのときのエッチングレート 106 nm/min から必要なエッチング時間を算出し、約 50 分間エッチングを行なった。エッチングに偏りが起きないように、5 分ごとに容器を揺らし溶液を攪拌した。フッ化水素酸はガラスを溶かすため専用のテフロン容器を使用した。またフッ化水素酸は大変危険であるため、テフロングローブやゴーグルを装着し十分注意を払いながら作業を行なった。

レジスト剥離

BHF エッチングの後、基板を溶液から取り出し純水で十分洗浄を行ない、 N_2 グローブガンで水分を飛ばした。この状態ではまだ円形のシリカパターンの上にレジストが残っているため、超音波洗浄機を用いてアセトンで 5 分間洗浄を行なった。

以上が BHF エッチング工程であり、ここまででシリコン基板上に円柱のシリカパターンが形成された。Fig.3.1 の真ん中の状態である。Fig.3.3 はそれぞれ (a)BHF エッチング前のレジストパターン、(b)BHF エッチング後のレジストパターン、(c) レジスト剥離後のシリカパターンである。

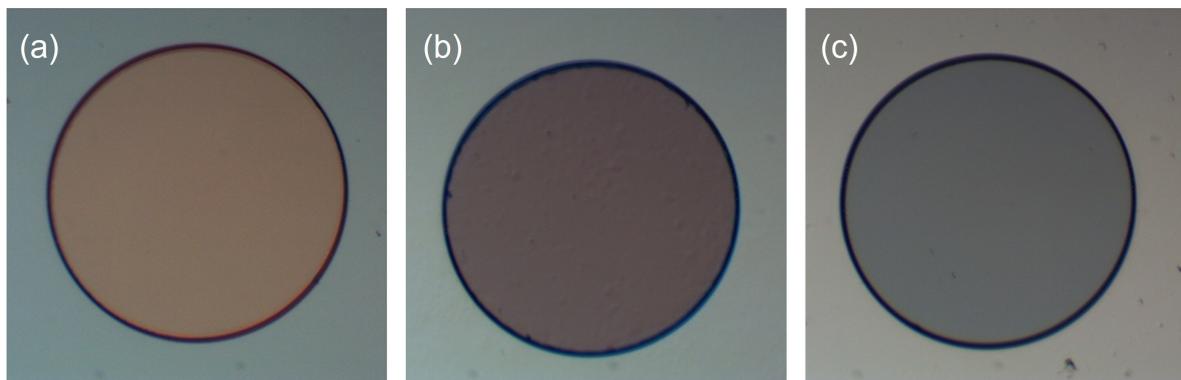


Fig.3.3: Optical microscope images of patterns on silica substrate: (a) before BHF etching, (b) after BHF etching, (c) after removal of resist. $D = 500\text{ }\mu\text{m}$.

3.1.3 XeF₂ エッチング

BHF エッチング工程を経て、シリコン基板上に円柱のシリカパターンが形成されたがこのままでは共振器として用いることができない。共振器にテーパファイバを近づけるとシリカとシリコンの両方に光が漏れ出てしまうからである。シリカのみに光をカップリングさせるためには、シリコン部分を削りテーパファイバを近づけてもシリコンとカップリングしないようにしなければならない。

シリコンのエッチングにはドライエッチングとウェットエッチングがあり、XeF₂ エッチング (Xenon difluoride) はドライエッチングに該当する。レジストのパターンが忠実に基板に転写されるため半導体回路などの微細なパターンの形成に適している。しかしながら XeF₂ ガスが非常に高価なためコストがかかるうえ、エッチングに必要な時間も長い。

今回 XeF₂ エッチングを用いたのはエッチング対象に選択性を持つためである。シリコンのみをエッチング対象とし、シリカがエッチングされないことを望む場合、XeF₂ エッチングは非常に適している。反応過程は以下の通りである。

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

XeF₂ と Si との反応では、XeF₂ が Si 表面で解離し、F ラジカルが直接 Si に作用することでエッチングが進行する。反応式を見てわかる通り、SiO₂ が反応式に現れていない。実際にはシリカもエッチング対象であるが、シリコンとシリカでは選択比が Si : SiO₂ = 1000 : 1 であるため、シリカはエッチングされずシリコンのみがエッチングされてアンダーカットが進行していく。ここで、XeF₂ は H₂O と反応してシリカをエッチングしてしまうため、基板上に水分が付着しないようにする必要がある。実際のエッチングには XeF₂ ガスエッチング装置 VPE-4F(samco) を使用した。この装置は真空引きしたチャンバー内に XeF₂ ガスを供給し、一定時間放出した後、排気するというプロセスを繰り返す仕組みになっている。今回は設定圧力を 400 Pa, チャンバーへのガス充填時間を 10 s,

エッチング時間を 3 s とし、サイクルのカウンタは百回のサイクルの後ポストの状態を顕微鏡で確認し、ポストが望みの太さになるまでエッチングを行なった。Fig.3.4 は XeF_2 エッチングのサイクル回数によるポストの太さの変化を表す。

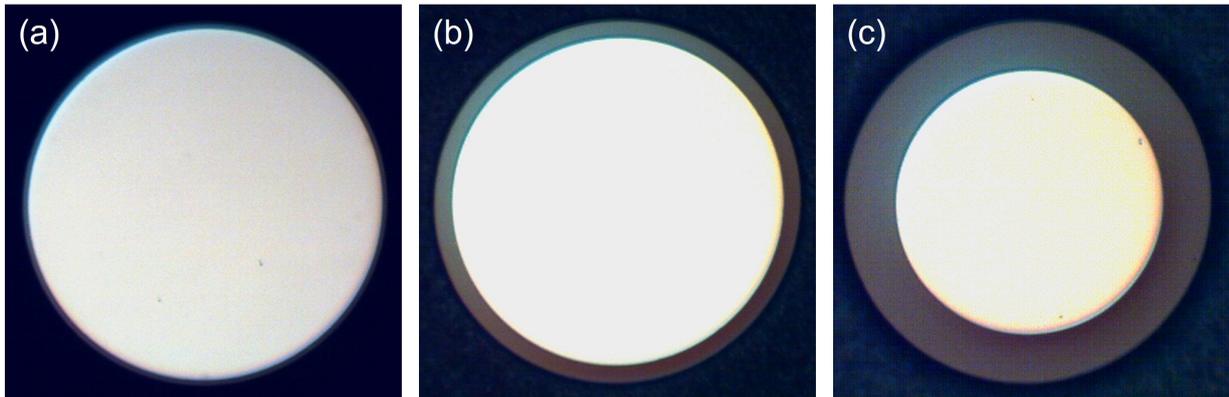


Fig.3.4: Variation of post thickness with number of etching cycles:(a)100 cycles, (b)300 cycles, (c)600 cycles. $D = 600 \mu\text{m}$.

以上が XeF_2 エッチング工程で、ここまでの工程でエッチングされてできたシリコンピラー上にシリカのディスクが乗っている構造が形成された。この状態でもシリカディスク共振器として使用することができるが、ドライエッチングによって 100 nm オーダーの表面粗さが残るため、 Q 値はそれほど高くない。

バックリング

シリカ部分とシリコン部分の熱膨張係数の違い及び XeF_2 エッチングによるストレスからシリカディスク部分が座屈し、王冠のような形状に変化してしまう、バックリング (Buckling) と呼ばれる現象が起きることがある。バックリングが生じているディスク共振器に対して CO_2 レーザリフローを行なっても Q 値の低いトロイド共振器となってしまうため、バックリングの発生を防ぐ必要がある。バックリングが起きるのは、シリカディスク直径が大きいときと熱酸化膜が薄いときであるため、直径の大きな共振器を作製するときは熱酸化膜の厚いウェハーを用意する必要がある。またエッチング量によってもバックリングの有無は異なる。今回使用した酸膜厚 5 μm のウェハーの場合、直径 500 μm のディスクまではバックリングを生じさせずに深くアンダーカットをすることができたが、直径 600 μm の場合、シリコンポストがディスクの半分程度になるまでアンダーカットを行なうとバックリングが生じた (Fig.3.5)。さらにエッチング量を増やしていくとバック

リングが減少したという報告があるが、シリコンポストの直径を細くすると最終的なトロイド共振器の直径も小さくなってしまうため、はじめからバックリングが生じないようにシリカディスクの直径と熱酸化膜の厚さを適切に設定するのがよい。

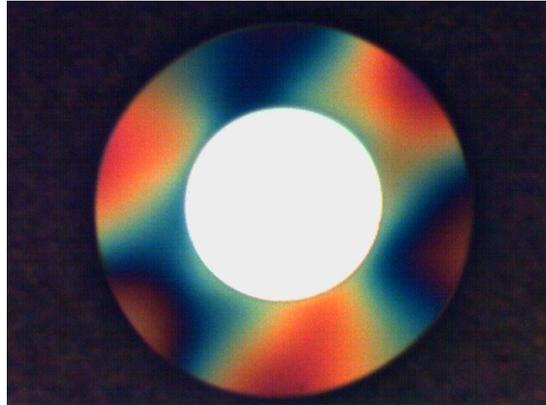


Fig.3.5: Optical image of a silica toroidal microresonator with buckling.

3.1.4 CO₂ レーザリフロー

CO₂ レーザリフローはシリコンをアンダーカットしたシリカディスクに対して、上部から CO₂ レーザを照射することによって、シリカ外縁部を溶解させて滑らかな表面に仕上げる工程である。シリカは CO₂ レーザの波長帯域において熱吸収係数がシリコンよりも格段に大きいため、シリカの部分に熱が蓄積する。さらにシリカに比べてシリコンは非常に熱伝導性が高いため、ディスクの中心部分ではシリコンポストがヒートシンクのように働き、CO₂ レーザの熱が逃げやすいが、ディスク外縁部では熱が蓄積される。その結果シリカディスクの外縁部のみが融解してドーナツ型のシリカトロイド共振器が完成する。Fig.3.6(a) は CO₂ レーザリフロー前のシリカディスク共振器の SEM 画像、Fig.3.6(b) はレーザリフロー後のシリカトロイド共振器の SEM 画像である。

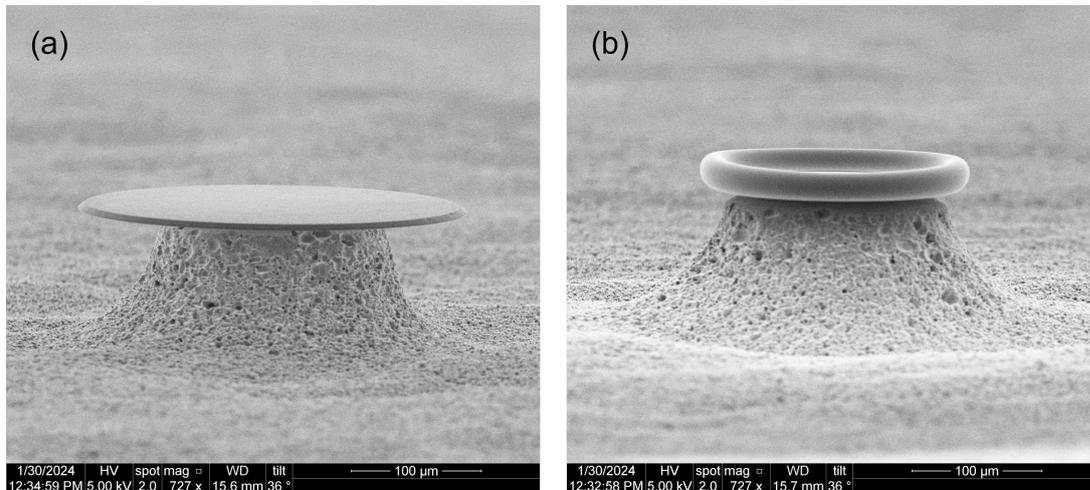


Fig.3.6: SEM image of (a)a silica disk microresonator and (b)a silica toroid microresonator.

3.2 シリカトロイド共振器の光学測定

3.2.1 テーパファイバの作製

シリカトロイド共振器へ光を結合させる方法としてはテーパファイバが用いられる。光ファイバを熱で溶かしながら両端を引っ張ることで中心の太さが約 $1 \mu\text{m}$ のテーパファイバが作製される。今回はセラミックヒータを用いてファイバの加熱を行なった。作製手順は以下の通りである。

作製手順

1. シングルモードファイバを必要な長さに切り、中心部分及び両端の皮膜を剥がしてエタノールで洗浄を行った。
2. ファイバ融着機で両端をファイバコネクタと融着した。
3. 設定した温度になったセラミックヒータの加熱部に皮膜を剥がしたファイバの中心部分を入れ 120 秒間加熱を行なった。
4. 120 秒間の加熱後、 $100 \mu/\text{s}$ の速度で両端をモータで引っ張った。このとき必要なテーパファイバの太さに応じて 180 秒~220 秒程度の間で引っ張る時間を変化させた。

3.2.2 Q 値測定

Fig.3.7 に示す実験セットアップを組み、作製したシリカトロイド共振器の Q 値測定を行なった。波長可変レーザ (Santec TSL-710) による波長掃引の際に内蔵する波長計 (最小精度 0.1 pm) によって波長の値を記録し、波長が変化する度にトリガ信号を発生させる。トリガ信号の発生と同時にパワーメータ (Power meter: PWM) によって透過率を取得し、これらを DAQ (Data acquisition: DAQ) によって一括収集して処理を行うことにより透過スペクトルを得る。得られた点群に対してローレンツ関数で行うフィッティングによって共振スペクトルを描画し、ピークの周波数と半値全幅を計算することにより Q 値を得ることができる。

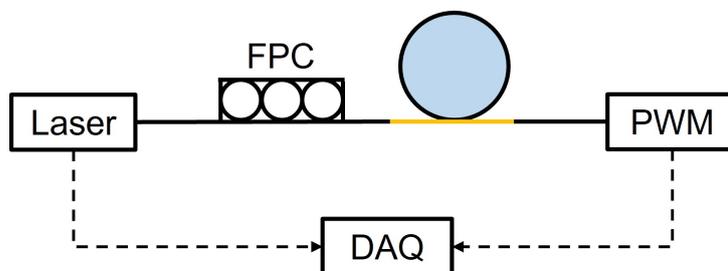


Fig.3.7: Experimental setup for Q measurement using a powermeter.

Fig.3.8(a) は上記の方法で取得した 1550~1550 nm における透過スペクトルである。ハイライトしたモードに対してローレンツフィッティングを行なったところ Q 値は 1×10^7 であった。

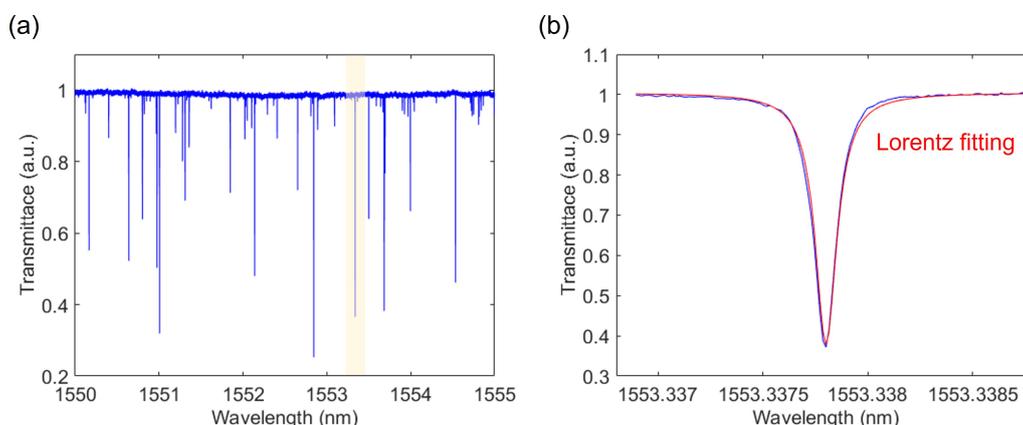


Fig.3.8: (a) Transmission spectrum using DAQ. (b) Transmission waveform fitted by Lorentz curve.

3.3 高 Q シリカトロイド共振器の作製

ソリトン発生には高い Q 値をもつ共振器が必要で、先行研究では 10^8 を超える非常に高い Q 値をもつシリカトロイド共振器を用いたソリトン発生が報告されている [60]。しかしながら当研究室で作製したシリカトロイド共振器の Q 値は 10^7 程度にとどまっており、より高い Q 値をもつ共振器を作製する必要がある。3.1 で述べたようにシリカトロイド共振器の作製はフォトリソグラフィ、BHF エッチング、XeF₂ エッチング、CO₂ レーザリフローの 4 工程に分かれているが、ここでは CO₂ レーザリフローについて述べる。リフローは最終的なトロイド共振器の形状を決定するため Q 値への影響が非常に大きいからである。

3.3.1 CO₂ レーザリフローセットアップ

Fig.3.8 に CO₂ レーザリフローのセットアップを示す。今回使用した CO₂ レーザは

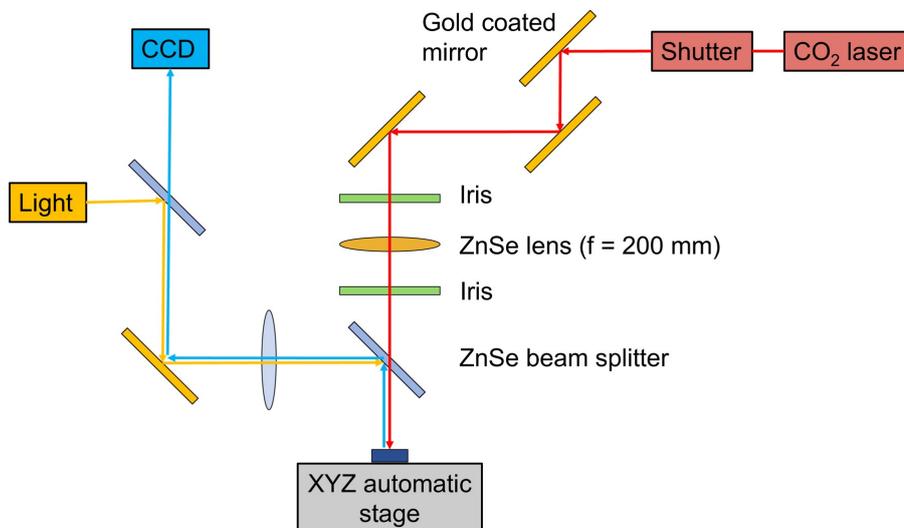


Fig.3.9: Experimental setup for CO₂ laser reflow.

Acess Laser 社の AL30 で最大出力は 30 W である。CO₂ レーザの波長は 10.6 μm と可視光外であるため、アライメントには CO₂ レーザと同じ光路を通るように調整した He-Ne レーザを用いた。2 段目の 2 つのゴールドコートミラーと 2 つのアイリスを用いてレーザーがセレン化亜鉛 (ZnSe) のレンズの中心を通るように調整した。シャッターには EOPC 社の SH66-BDH を用いた。TTL 信号により中心部にあるゴールドコートミラーを回転させシャッターとして機能する。シャッターが閉じている間、ミラーで反射された

レーザー光はヒートシンクのついたアルミニウム製のボックスに照射される。TTL 信号を発信してからミラーが回転を始めるまでには 15 ms 要する。また、最短 40 ms 間隔で開閉を行なうことができる。

3.3.2 CO₂ レーザリフロー条件と Q 値の関係

適切なリフロー条件を求めるにあたって以下のパラメータを変化させ、作製したシリカトロイド共振器の Q 値を測定しその影響を調べた。

- レーザパワー
 - 0~30 W で調整可能。
- 照射時間
 - 40 ms 間隔で調整可能。
- ビーム径
 - 焦点距離 200 mm の ZnSe のレンズの位置を変えることで調整可能。
- シリコンポスト直径
 - XeF₂ エッチング量によって調整可能。ヒートシンクとして働くため、ディスク直径に対して細いとシリカ部分に熱が伝わりやすくなる。レーザーパワーに影響する。

ビーム径計算

ビーム径の計算には以下の式を用いた。

$$\text{Beam diameter at lens} = \text{Beam waist} + \theta_0 \times \text{Distance from laser} \quad (3.3.1)$$

$$\text{Spot size} = \frac{4 \times \text{Focal length} \times \text{Wavelength} \times M^2}{\pi \times \text{Beam diameter at lens}} \quad (3.3.2)$$

$$\text{Depth of feild} = \frac{2\pi \times (\text{Spot size}) \div 2^2}{\text{Wavelength}} \quad (3.3.3)$$

$$\text{Beam diameter} = \text{Spot size} \times \sqrt{1 + \frac{(\text{Distance from lens} - \text{Focal length})^2}{(\text{Depth of feild} \div 2)^2}} \quad (3.3.4)$$

なお θ_0 は全角の広がり角 (Divergence full angle) であり、非常に小さな値であるため $\tan\theta_0 \approx \theta_0$ と近似した。また各パラメータには Table.3.1 に示す値を用いた。

例えばレンズからチップまでの距離をレンズの焦点距離と等しい 200 mm とすると、レーザーからレンズまでの距離は 760 mm となり、レンズでのビーム径及びチップでのビー

Table.3.1: Parameter used for calculation of beam diameter.

Parameter	Value
Beam waist	2.4 mm
θ_0 (Divergence full angle)	5.5 mrad
Focal length	200 mm
Wavelength	10.6 μm
M^2	1.1

ム径は

$$\text{Beam diameter at lens} = 2.4 + 5.5 \times 0.76 \approx 6.6 \text{ mm}$$

$$\text{Beam diameter} = \text{Spot size} \approx 450 \mu\text{m}$$

と算出される。

今回適切なリフロー条件を求めるにあたって、関係するパラメータが多いうえ、 XeF_2 エッチングまでの工程で作製誤差があるため、細かくパラメータを振ることはできなかった。したがって、それぞれのパラメータの変化がトロイド共振器の形状と Q 値にどのように影響するのかを端的に述べるにとどめる。

レーザパワー

レーザパワーがトロイド共振器の形状と Q 値にどのように影響するのか調査した。ディスク直径 500 μm の共振器を用いて、Table.3.2 に示す条件でリフローを行なった。Fig.3.9 にリフロー前後の共振器の光学顕微鏡画像を示す。パワーの条件はそれぞれ

Table.3.2: Parameter used for reflow.

Parameter	Value
Laser power	15~22 W
Irradiation time	1000 ms
Beam diameter	500 μm
Si post diameter	Half of disk diameter

(a)&(d)15 W, (b)&(e)18 W, (c)&(f)22 W である。レーザパワーによってトロイド共

共振器の形状に違いが見られた。リフロー後の直径を測定したところ、15 W の場合は 400 μm 、18 W の場合は 370 μm 、22 W の場合は 360 μm であった。シリコンポストの直径はいずれもほとんど同じであったことから、レーザーパワーを大きくすることによってシュリンクがより進行することがわかる。

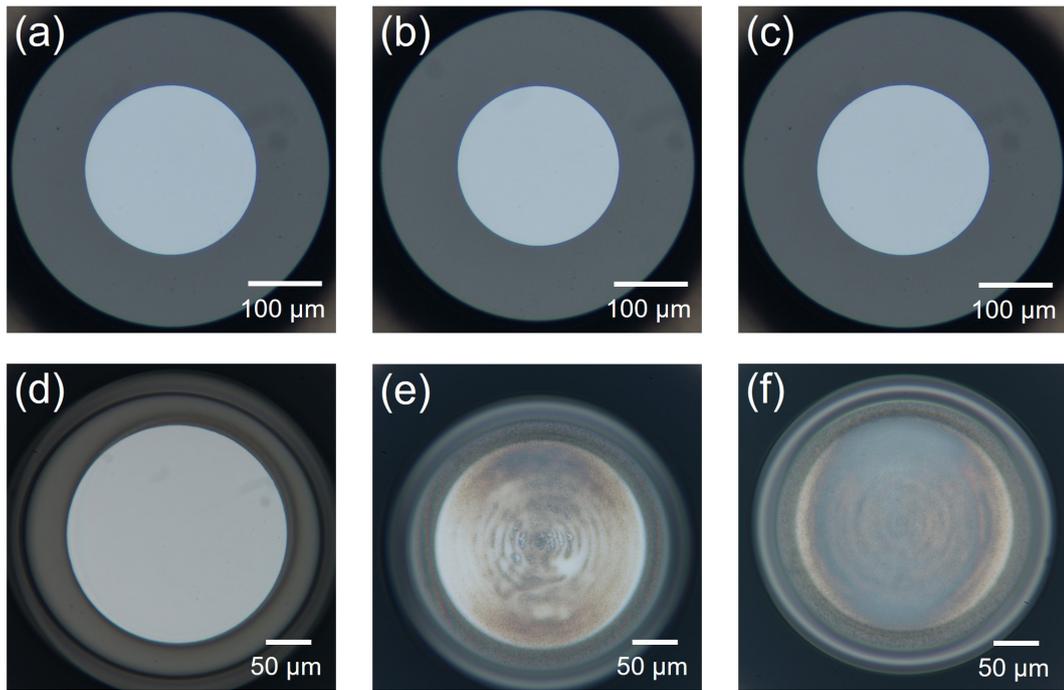


Fig.3.10: Optical microscope images of silica toroid microresonators when laser power for reflow is changed:(a), (d)15 W, (b), (e)18 W, (c), (f)22 W.

それぞれについて 1540 nm~1560 nm の間で Q 値測定を行なったところ、平均 Q 値はそれぞれ 2×10^6 、 3×10^6 、 1×10^6 であった。15 W の場合はシュリンクが不十分に見えたが、 Q 値は 22 W の場合を上回っていた。22 W の場合は最も対称性がよいので高い Q 値を期待したが、最も Q 値が低いという結果となった。とはいえ 10^6 程度の低い Q 値での差であるため、レーザーパワーは極端な値を取らなければ、トロイド共振器の形状と Q 値に与える影響は小さいと考えられる。またシリコンポスト表面に焦げのようなものが見えるが、共振器の縁の導波路部分に無関係であるため、 Q 値への影響はほとんどないと考えられる。

Table.3.3: Laser power vs. Q

Laser power	15 W	18 W	22 W
Average Q	2×10^6	3×10^6	1×10^6

照射時間

続いて、レーザの照射時間がトロイド共振器の形状と Q 値にどのように影響するのか調査した。ディスク直径 500 μm の共振器を用いて、Table.3.4 に示す条件でリフローを行なった。

Table.3.4: Parameter used for reflow.

Parameter	Value
Laser power	13.5 W
Irradiation time	100~1000 ms
Beam diameter	500 μm
Si post diameter	Half of disk diameter

Fig.3.10 にリフロー前後の共振器の光学顕微鏡画像を示す。照射時間の条件はそれぞれ (a)&(d)100 ms, (b)&(e)500 ms, (c)&(f)1000 ms である。いずれの場合も右側に焦げのようなものが見えるが、これはビームプロファイルの歪みが影響したと考えられる。照射時間を長くするにつれ共振器の形状も均一に近づいた。これは照射時間が 100 ms の場合はビームプロファイルの歪みが強く影響し、シュリンクも左右で不均一となったが、照射時間増やすと歪みの影響が軽減され均一なシュリンクとなったと考えられる。

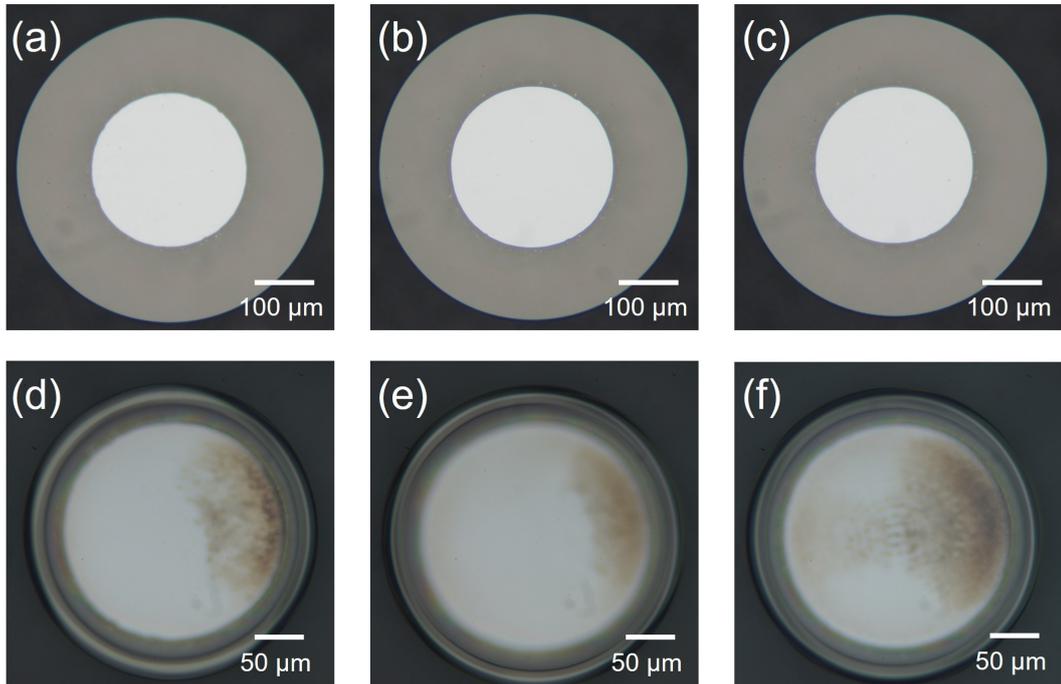


Fig.3.11: Optical microscope images of silica toroid microresonator when irradiation time for reflow is changed:(a), (d)100 ms, (b), (e)500 ms, (c), (f)100 ms.

それぞれについて 1545 nm~1555 nm の間で Q 値測定を行なったところ、平均 Q 値はそれぞれ 1×10^6 , 2×10^6 , 1×10^7 であった。トロイド共振器の形状が均一になっていくにつれ高い Q 値となり、直感と一致する結果となった。

Table.3.5: Irradiation time vs. Q

Irradiation time	100 ms	500 ms	1000 ms
Average Q	1×10^6	2×10^6	1×10^7

さらに長い照射時間のもとリフローを行なったところ (Table.3.6), 平均 Q 値は 1×10^7 となり, 照射時間 1000 ms と変わらなかった。これらの結果から, 一定の照射時間まではトロイド共振器の形状が徐々に均一になるにつれて Q 値が増加し, それを超えると形状も Q 値も変化しなくなると考えられる。

Table.3.6: Parameter used for reflow.

Parameter	Value
Laser power	15 W
Irradiation time	2500 ms
Beam diameter	500 μm
Si post diameter	Half of disk diameter
Average Q	1×10^7

ビーム径

最後にレーザのビーム径がトロイド共振器の形状と Q 値にどのように影響するのか調査した。ディスク直径 500 μm の共振器を用いて、Table.3.7 に示す条件でリフローを行った。Fig.3.11 にリフロー前後の共振器の光学顕微鏡画像を示す。ビーム径の条件は

Table.3.7: Parameter used for reflow.

Parameter	Value
Laser power	13.5 W
Irradiation time	1000 ms
Beam diameter	500 μm , 1000 μm
Si post diameter	Half of disk diameter

それぞれ (a)&(c)500 μs , (b)&(d)500 ms である。ビーム径 500 μm の場合はビームプロファイルの歪みが焦げとなって現れているが、ビーム径を 1000 μm へ大きくするとその影響がなくなった。またシュリンクも均一であった。これはビーム径を大きくすることによって、中心部分に集中していた熱が共振器の縁まで広がったからだと考えられる。

それぞれについて 1545 nm~1555 nm の間で Q 値測定を行なったところ、平均 Q 値はそれぞれ 1×10^7 , 1×10^8 であった。しかしながら、この 1×10^8 という Q 値は正しい値ではない。なぜなら 3.2.2 で示した Q 値測定の方法では、使用している DAQ のサンプリングレートの制限から 10^8 の Q 値を測定することはできないからである。一方で、 10^7 後半から 10^8 程度の高い Q 値のモードが存在していることを示しており、ビーム径を広くすることによって均一なシュリンクが起こり高い Q 値が得られたと考えられる。

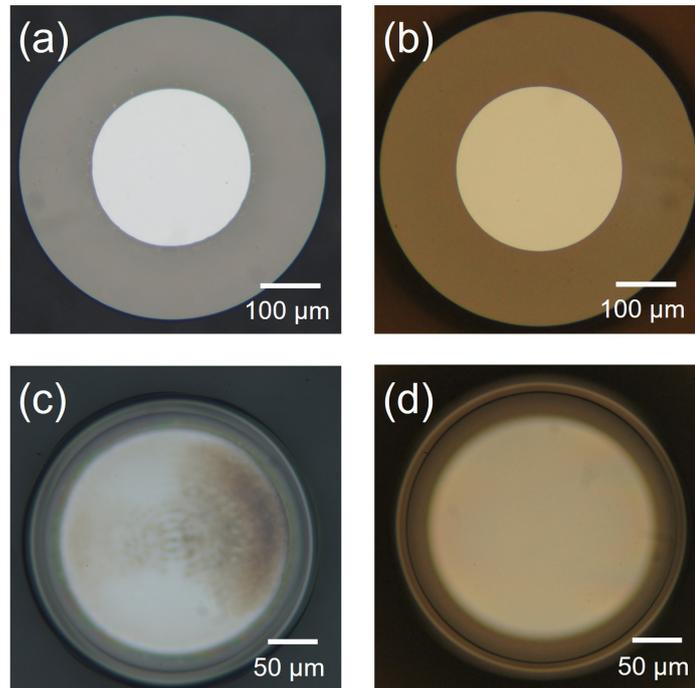


Fig.3.12: Optical microscope images of silica toroid microresonator when beam diameter for reflow is changed:(a), (b)500 μm , (c), (d)1000 μm .

Table.3.8: Beam diameter vs. Q

Beam diameter	500 μm	1000 μm
Average Q	1×10^7	1×10^8

以上の結果からビーム径が最もトロイド共振器の形状と Q 値に影響すると考えられる。ビーム径を広げることによって出力密度 (W/cm^2) は小さくなるため、レーザーパワーや照射時間で補償する必要がある。

3.3.3 適切な CO_2 レーザリフロー条件

これまでの知見を用いてリフロー条件を設定したところ、 10^8 を超える高い Q 値をもつシリカトロイド共振器を作製することができた。以下に作製例とそれぞれにおける Q 値測定の方法を示す。

作製例 1 (MZI 干渉計を用いた Q 値測定)

リフロー条件は Table.3.9 の通りである. Fig.3.12 に示す実験セットアップを用いて, 作製したシリカトロイド共振器の Q 値を測定した. 手順は次の通りである. まず可変波長レーザを任意波形発生器で外部変調して周期的な波長掃引を行う. レーザ光を共振器と MZI に分割してそれぞれ入射させると, オシロスコープでは共振モードの透過波形と共に MZI の干渉波形が観測される. MZI によってオシロスコープの時間軸を周波数軸に変換できるため, 周波数軸における共振モードの透過波形を得られる. これに対してローレンツフィッティングを行なうことによって共振モードの Q 値を算出する.

Table.3.9: Parameter used for reflow.

Parameter	Value
Laser power	30 W
Irradiation time	2500 ms
Beam diameter	1000 μm
Disk diameter	600 μm
Si post diameter	2/3 of disk diameter

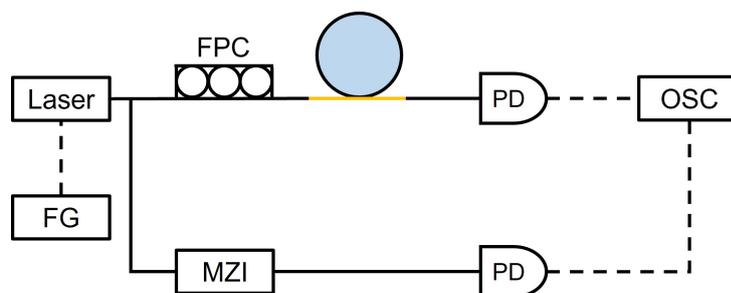


Fig.3.13: Experimental setup for Q measurement using a Mach-zhender interferometer.

作製した共振器の高 Q なモードに対してこの手法で Q 値測定を行なった結果を示す. MZI の干渉波形の周期は 20 MHz であるので, それを参照して透過波形の時間軸を周波数軸に変換し, ローレンツフィッティングを行なった (Fig.3.13). Q 値は 2×10^8 と算出された.

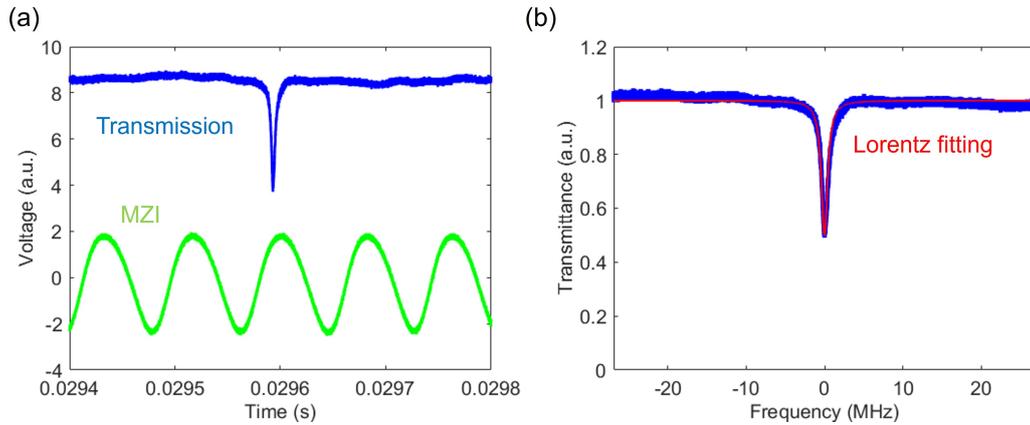


Fig.3.14: (a) Transmission and MZI interference waveform. (b) Transmission waveform fitted by Lorentz curve.

作製例 2〈リングダウン法を用いた Q 値測定〉

リフロー条件は Table.3.10 の通りである。Fig.3.14 に示す実験セットアップを用いて、

Table.3.10: Parameter used for reflow.

Parameter	Value
Laser power	30 W
Irradiation time	2500 ms
Beam diameter	1000 μm
Disk diameter	300 μm
Si post diameter	Half of disk diameter

作製したシリカトロイド共振器の Q 値を測定した。手順は次の通りである。まず可変波長レーザを任意波形発生器で外部変調して周期的な波長掃引を行う。 Q 値が 5×10^8 程度になると、波長の掃引速度が比較的大きい場合、共振する光が共振器を抜ける際に新しく入射する光と干渉するリングダウンと呼ばれる現象を観測できる。その際の電界強度の減衰を表す関数を以下に示す。

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_p} \quad (3.3.1)$$

共振モードの透過波形に対して指数関数によるフィッティングを行なうことで、共振モードにおける光子寿命を算出できる。その後式 (1.2.4) を用いると Q 値を求めることができる。

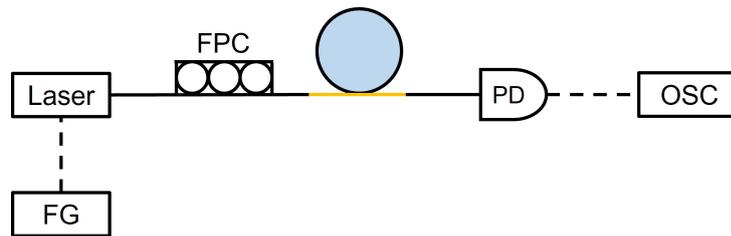


Fig.3.15: Experimental setup for Q measurement by ringdown method.

作製した共振器の高 Q なモードに対してこの手法で Q 値測定を行なった結果を示す。共振モードの透過波形に対して指数関数でフィッティングを行ない、光子寿命を求めると、 Q 値は 6×10^8 となった。

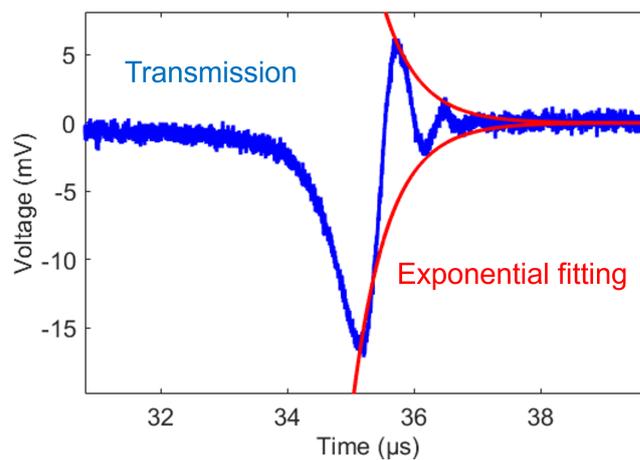


Fig.3.16: Transmission waveform fitted by exponential curve.

適切なリフロー条件を用いることで最も良いもので 6×10^8 という極めて高い Q 値をもつシリカトロイド共振器を作製することができた。これは他の研究グループにも引けを取らないものである。この共振器を用いて5章で散逸性カーソリトンを発生させる実験を行なった。

第4章

グラフェンの作製及びシリカトロイド共振器への転写

4.1 グラフェンの作製方法

ここではグラフェン単層の作製方法を述べる [61]。作製方法は大まかに、機械的剥離法、酸化グラフェンの還元、CVD法、エピタキシャルグラフェン法がある。

4.1.1 機械的剥離法

これまで述べてきたように、グラファイトは炭素原子の sp^2 混成軌道による結合で形成されているグラフェンが積層した構造をもつ。グラフェン同士はファンデルワールスで弱く結合しているため、容易に引き剥がすことができる。一見簡単に思えるが、1原子分の厚さ (0.345 nm) 程度しかないグラフェン単層のみを剥離するのは難しく、様々な方法が考案された。

粘着テープ法

2010年に Andre Geim と Konstantin Novoselov の二人がテープを用いた非常に簡単な方法でグラファイトから単層グラフェンを作製し、その功績からノーベル物理学賞を受賞したことで知られる。用いたテープが 3M のスコッチテープであったことからスコッチテープ法とも呼ばれる。グラファイトの両面にテープを張り付けてテープを引き離す、という作業を単層になるまで繰り返す。高配向性熱分解グラファイト (Highly oriented Pyrolytic Graphite: HOPG) と呼ばれる、高純度の熱分解グラファイトを高温高圧下で

アニールしたものを用いることが多い。HOPG は高純度で配向のよい高層状グラファイトであり、テープでの剥離に適しているからである。

この手法は非常に簡単かつ低コストで単層グラフェンを作製することができる。しかし作製されたグラフェンのサイズや形状、質をコントロールすることは困難であるため、研究室レベルで小さな単層を得るに限る。

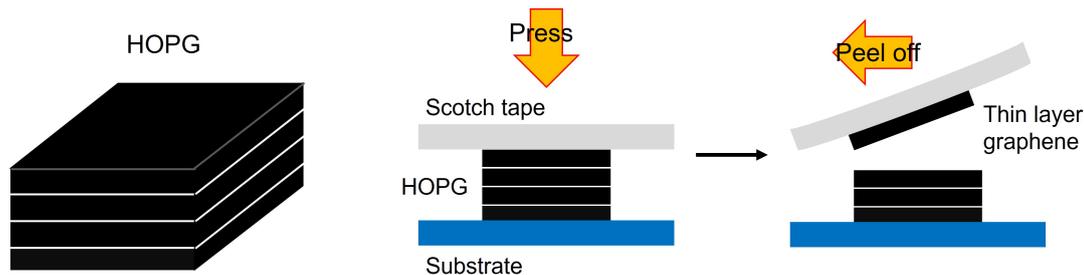


Fig.4.1: Schematic illustration of graphene fabrication using scotch tape method.

インターカレーション法

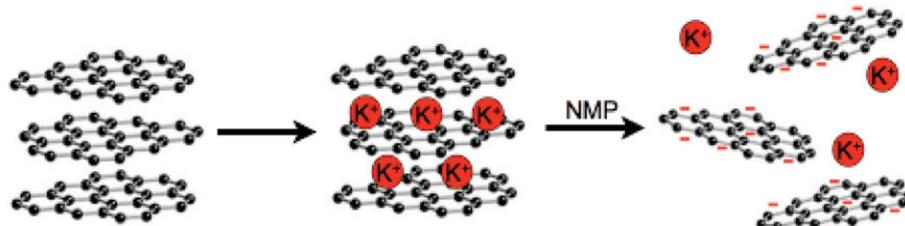


Fig.4.2: Schematic illustration of graphene fabrication using intercalation method. [C. Vallés, *et. al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 15802–15804 (2008). Reproduced with permission from American Chemical Society.]

何度も繰り返すことになるが、グラファイトはグラフェンが積層した構造をとっており、適切な条件の下で特定の原子や分子を反応させると、これらの原子や分子がグラファイト層間に取り込まれるという現象が起きる (Fig.4.2)。この現象はインターカレーション (Intercalation) 反応として知られ、押し広げられたグラフェンを引き離すことでグラフェン単層を作製することができる。インターカレーションによりグラファイト層間化合物 (Graphite intercalation compound: GIC) が生成される。GIC 自体も層間に入る原子の種類により多種多様なものがあり、それぞれが高導電性やガス貯蔵性、超伝導性など様々な機能を有し、さかんに研究がなされている。

グラフェンの作製においては、2008年に Valles らによって優れた方法が報告された

[62]. グラファイトの層間にカリウムとテトラヒドロフラン (Tetrahydrofuran: THF) を共-インターカレーションさせると、GIC である $K(\text{THF})_x\text{C}_{24}$ ($x=1\sim 3$) が生成される。これを N-メチル-2-ピロリドン溶媒 (NMP) に浸けると、グラフェンシートが自発的に溶け出す。通常インターカレーション法では超音波を施す必要があるがそれも不要である。

4.1.2 酸化グラフェンの還元

スコッチテープ法をはじめとする機械的剥離によるグラフェン作製は初期の研究で用いられたが、グラフェンの研究が進みデバイスへの応用が検討され始めると大量のグラフェンを生産する必要性が生じた。ここでは黒鉛を原料として大量生産が可能な酸化グラフェン (Graphene Oxide: GO) を還元してグラフェンを合成する方法を紹介する。

酸化グラフェンは黒鉛を酸化することによって容易に得られるが、濃硝酸中で塩素酸カリウムを用いて酸化する Brodie 法、濃硝酸と濃硫酸の混合溶液中で塩素酸カリウムを用いて酸化する Staudenmaier 法、濃硫酸中、硝酸ナトリウムの存在下で過マンガン酸カリウムを用いて酸化する Hummers 法が知られている。

熱還元法

酸化グラフェンの熱分解は 100°C 以下での水分の脱離後に $180\sim 250^\circ\text{C}$ 付近で起こり、この温度では水、一酸化炭素、二酸化炭素を発生しながら酸素の脱離が急激に起きる。還元時の温度やガスの種類によって生じるグラフェンの性質が異なり、多くの欠陥が生じてしまうことがわかっている。

化学還元法

酸化グラフェンの還元には様々な還元剤が用いられているが、ヒドラジン (Hydrazine, N_2H_4) の蒸気にさらす方法が最も一般的である。しかしながら完全なグラフェンではなく、一部の C-N 結合が残留してしまう。このような官能基の残留を避けるために様々な還元剤が検討されており、Gao らは水素化ホウ素ナトリウムで 80°C で還元を行なった後に 180°C で濃硫酸と反応させ、最後に $1,000^\circ\text{C}$ で水素還元する方法でグラフェンを合成できると報告した [63]。しかしながらラマンスペクトルが示されていない。このように酸化グラフェンの化学還元では完全なグラフェンを得ることは極めて難しい。

光還元法

古くから酸化グラフェンが光によって還元されることはよく知られていた。デジタルカメラ用のフラッシュ、水銀ランプ、レーザー (YAG, KrF) など様々な波長の光によって還元可能である。

4.1.3 CVD 法

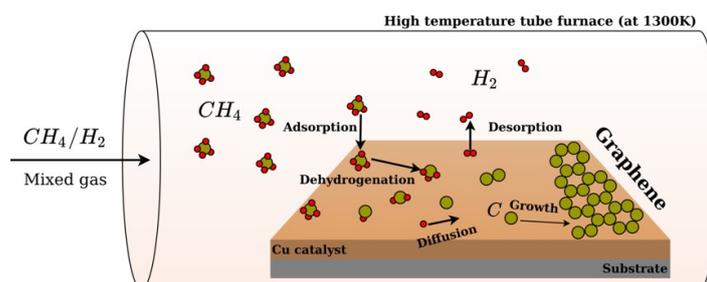


Fig.4.3: Example of the chemical vapor deposition procedure used for graphene synthesis on Cu as the metal catalyst. The mixture of precursor gases enters the chamber under defined conditions of temperature and gas partial pressures. Various types of reactions, such as adsorption/desorption, (de)hydrogenation, and surface diffusion, happen. [E. Meysam, *et. al.*, International Journal of Molecular Sciences **24**, 8563 (2023). Reproduced with permission from MDPI.]

化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法は遷移金属の薄膜を触媒として、メタン (CH₄) などの炭素材料を 1000°C 前後で反応させて、金属表面にグラフェンを成長させる方法である。ニッケル (Ni) 薄膜を用いたグラフェンの CVD 成長が 2008 年に初めて報告されたが、Ni やコバルト (Co) のように高い炭素溶解度を有する金属では、炭素の溶解と析出のプロセスを経るため均一な単層グラフェンを得ることができなかった。現在では炭素溶解度が小さい銅 (Cu) を用いられている。しかしながらこの方法でも欠点はある。一般的に用いられる金属触媒は金属箔やシリコン基板上に堆積させた薄膜であり、多結晶であるため、その上に成長するグラフェンも多結晶グラフェンとなり、グラフェン本来の物性を得ることができない。ニッケルや銅の単結晶金属板は非常に高価であるため、サファイア (α -Al₂O₃) といった安価な単結晶基板上に、コバルトや銅などの金属薄膜をヘテロエピタキシャルに堆積することで単層グラフェンを得ることができたと報告されている。

CVD 法の利点は低コストで大面積に合成することができる点である。問題点として

は、これまで述べたように金属触媒が必要であること、基板からの転写プロセスが必要であることが挙げられる。

4.1.4 エピタキシャルグラフェン法

エピタキシャルグラフェン法は、炭化ケイ素 (SiC) 基板上表面をアルゴン (Ar) 雰囲気酸化で 1,200~1,600°C 加熱することで Si を除去し、基板表面上にグラフェンを成長させる方法である。初期のころは超高真空中で熱処理が行なわれていたが、昇華分解が激しく制御が困難なため得られるグラフェン結晶が小さく、層数も均一でなかった。しかしながらアルゴン (Ar) 雰囲気酸化において熱処理を施すことでグラフェンの均質性が大きく向上したと報告された。これは SiC 表面上において Ar の衝突によって Si 原子の脱離が抑制されるからである。

エピタキシャルグラフェン法の利点は絶縁性基板上全面に単一方位グラフェンを成長させることができることである。成長したグラフェンを用いて、既存のシリコン半導体プロセスにより様々な電子デバイスを作製することができるため、転写によるしわが生じない。

以上が現在グラフェンの作製において用いられている代表的な手法である。Table.4.1 は紹介した手法をまとめたものである。

Table.4.1: Comparison of graphene fabrication methods.

	Mechanical Exfoliation	Reduction of GO	CVD	Epitaxial Graphene
Crystallinity	◎	×	◎~○	◎~○
Size	×	◎	○	△
Uniformity	×	○	◎~○	○
Cost	○	◎	○	×
Pros	Simple method High clystalinity	Low cost Coatable	Low cost Large area	Direct device fabrlication on SiC
Cons	Small size Randomness in shape & number of layers	Defects	Metal catalyst &transfer required	High cost Difficulty in transfer

4.2 グラフェンの評価方法

グラフェンの特性評価は研究対象によって様々であるが、ここではグラフェンの層数と膜質の評価を中心に紹介する [61].

4.2.1 光学顕微鏡

光学顕微鏡は最も一般的に用いられるグラフェンの評価方法である。SiO₂ ウェハー基板上のグラフェンを観察することが多いが、酸化膜厚には注意が必要である。Fig.4.4 のように SiO₂ ウェハーは酸化膜厚によって色が変わり、基板上的単層グラフェンの視認性も変化する。Fig.4.5 は酸化膜厚 (a)300 nm と (c)200 nm の SiO₂ ウェハー基板上で、1~3 層程度のグラフェンを白色光の下光学顕微鏡で観察したものである。酸化膜厚 300 nm では単層のグラフェンでもはっきりと判別できるが、200 nm では3層程度のグラフェンも視認することができない。また帯域幅 10 nm のバンドパスフィルタを用いたところ酸化膜厚 (a)300 nm では緑色の光の下で最も視認性が高かった。酸化膜厚 200 nm でも赤色の光の下ではグラフェンを視認することができた。

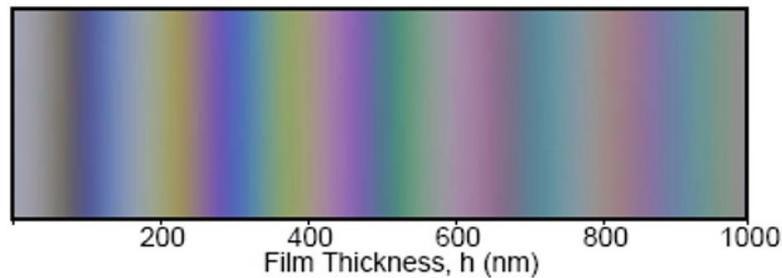


Fig.4.4: Apparent color of a SiO₂ film on silicon as a function of thickness. [J. Henrie, *et. al.*, Opt. Express **12**, 1464-1469 (2004). Reproduced with permission from Optica Publishing Group.]

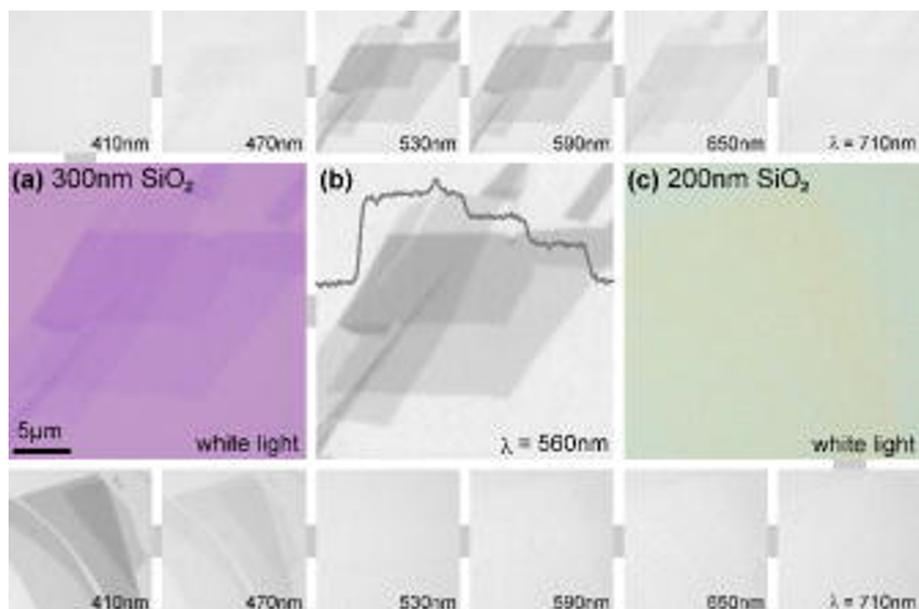


Fig.4.5: Graphene crystallites on 300 nm SiO₂ imaged with white light (a), green light and another graphene sample on 200 nm SiO₂ imaged with white light (c). Top and bottom panels show the same flakes as in (a) and (c), respectively, but illuminated through various narrow bandpass filters with a bandwidth of $\simeq 10$ nm. [P. Blake, *et. al.*, Appl. Phys. Lett. **91**, 063124 (2007). Reproduced with permission from AIP Publishing.]

4.2.2 ラマン分光

光学顕微鏡によるグラフェンの評価は非常に簡便であるが、研究グループによって用いるレンズや光源が異なるため他のグループの観察画像をもとにグラフェンの層数評価を行

なうことはできない。研究グループに依存しないグラフェンの評価方法としてラマン分光が挙げられる。ラマン分光法とは、光を物質に照射させたときに光が物質と相互作用することで発生するラマン散乱光を用いて物質の評価を行う分光法のことである。その波長差は、物質が持つ分子振動のエネルギー分に相当するため、分子構造の異なる物質では異なる波長を持ったラマン散乱光が得られる。これはグラフェンにもあてはまり、グラフェンの層数に応じて異なるラマンスペクトルが得られるため、それをもとにグラフェンの層数を特定することができる。

Fig.4.6 にグラファイト及び異なる層数をもつグラフェンのラマンスペクトルを示す。グラファイトは多数のグラフェンが積層したものであるため互いに類似したスペクトルをもつ。大きな2つのピークがあり、 1582 cm^{-1} 付近のピークを G バンド、 2685 cm^{-1} 付近のピークを 2D バンドと呼ぶ。強度が非常に小さいが、 1350 cm^{-1} 付近に D バンドと呼ばれるピークが存在する。

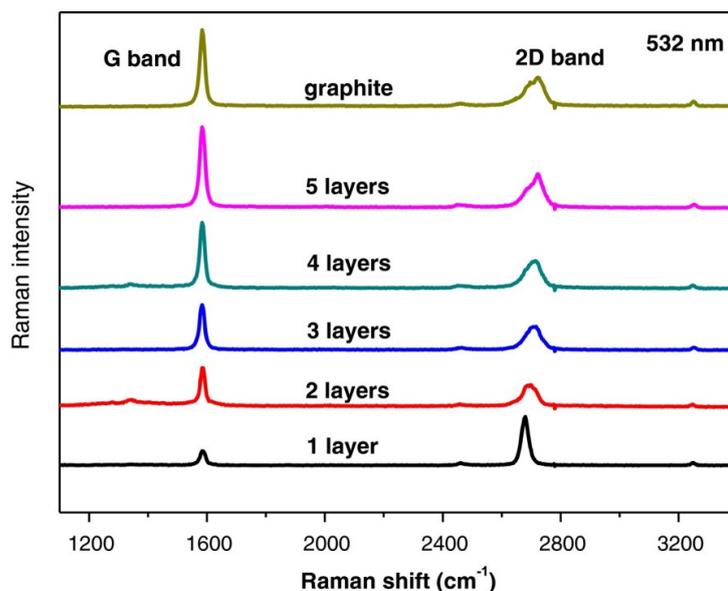


Fig.4.6: Comparison of Raman spectrum at 532 nm for few-layer graphene and graphite. [Y. Liu, *et. al.*, *Nanoscale Res Lett* **8**, 335 (2013). Reproduced with permission from Springer Nature.]

G バンド

G バンドはグラファイトとグラフェン共通してメインのピークであり、グラフェンを構成する sp^2 結合カーボンの平面構造を示す。ピークが強度が大きく、ピーク位置はレーザー波長にほとんど依存しない。G バンドの情報はグラフェンの層数の推定に利用される。G

バンドのピーク位置は、層数が大きくなるにつれて結合が僅かにゆるむことによって低波数側にシフトする。

D バンド

D バンドは不規則構造または欠陥由来によるピークとして一般的に知られる。フォノン格子振動過程に由来する。このピークはグラファイトでは非常に強度が弱く、グラフェンにおいても強度が弱いのが一般的である。D バンドのピーク強度が大きい場合、多くの欠陥を有することを示すので注意が必要である。

2D バンド

2D バンドは 2 次 D バンドとして、D バンドの倍音として知られる。このピークは 2 つのフォノン格子振動過程に由来するが、欠陥存在に由来する D バンドとは異なり、D バンドが存在しなくても 2D バンドは強度の高いピークとして現れる。2D バンドはグラフェンの層数を特定するのに非常によく用いられる。2D バンドのピークを見ると、グラフェンの層数が厚くなるにつれてピークの位置が高波数側にシフトしていることがわかる。またピークの形状も大きく変化していることがわかる。単層グラフェンの場合は 2D バンドは単一の成分で構成されているが、2 層以上の場合は複数の成分で構成されている。

また、2D バンドのピークの強度の注目すると層数が厚くなるにつれて強度が強くなっていることがわかる。G バンドは逆に層数が厚くなるにつれて強度が弱くなっていることがわかる。グラフェン単層の場合は G バンドと 2D バンドのピーク比が $G/2D = 0.3$ 程度であるため、ピーク強度の情報からも単層グラフェンを特定することができる。

4.3 グラフェンの作製及びシリカトロイド共振器への転写

シリカトロイド共振器に過飽和吸収効果を付与するためにグラフェンを作製し、共振器への転写を行なった。Fig.4.7 のように大まかに次の 3 つの工程からなる。

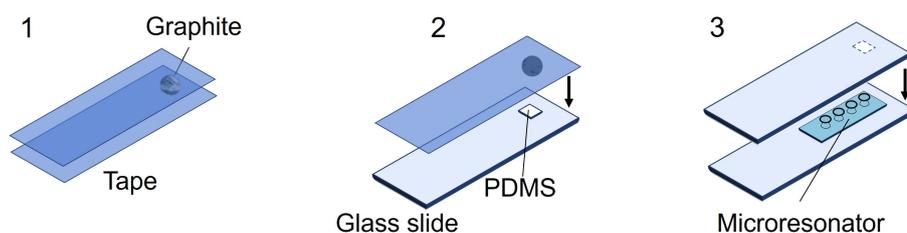


Fig.4.7: Flow of transferring graphene to a silica toroid microresonator.

1. スコッチテープ法によるグラフェンの作製
2. ターゲットグラフェンの確認
3. ターゲットグラフェンを共振器へ転写

4.3.1 スコッチテープ法によるグラフェンの作製

4.1 にてグラフェンの作製方法についていくつか紹介したが、本研究ではスコッチテープ法を採用した。スコッチテープ法は数 μm 各程度の結晶性の高いグラフェンを容易に作製できるうえ、テープ上のグラフェンを PDMS に移すことで共振器への転写に移行することができるからである。CVD 法は大面積のグラフェンを作製できるが、そこまで大きなグラフェンは必要でなく、装置の準備と運用に時間がかかってしまうため採用しなかった。エピタキシャルグラフェンは PDMS への転写が難しいと判断した。還元グラフェンは欠陥が多く、 Q 値の低下を招く恐れがあるため採用しなかった。

グラフェンの層間のファンデルワールス力は強いため、粘着力の強いテープを使う必要がある。本研究ではこの手法の名前の由来となった 3M 社の Scotch Tape を剥離に採用した。またグラファイトにはテープでの剥離に適した HOPG を採用した。

以下の手順でグラフェンの剥離を行なった。まず直径 3 mm 程度の HOPG のフレークをテープに乗せ、同じテープを上から貼り合わせる。テープがフレーク全体と密着するように綿棒を使って均一な力で気泡ができないように押し付ける。非常にゆっくりな速度でテープを剥がし、テープに残った小さなフレークの隣にテープを再度貼り合わせ剥がす、というプロセスを繰り返すことでグラファイトを薄片化していく。劈開回数が増えると最終的に作製されるグラフェンが小さくなるため、多くとも 10 回程度にとどめた。Fig.4.8 は左から順にテープでの剥離を繰り返した結果である。



Fig.4.8: Graphene flakes on scotch tape.

その後スライドガラスに小さく切った PDMS を貼り、その上からグラフェンのフレークがついたテープを貼り合わせた。グラフェンと PDMS 間でのファンデルワールス力が働くように約 10 分間待った後、テープを剥がした。このとき剥がすスピードが遅すぎる

と PDMS に何もつかず，速すぎるとバルクのみが PDMS に残ってしまうため剥がす速度に注意した． Fig.4.9 は PDMS 上に残ったグラフェンフレークである．

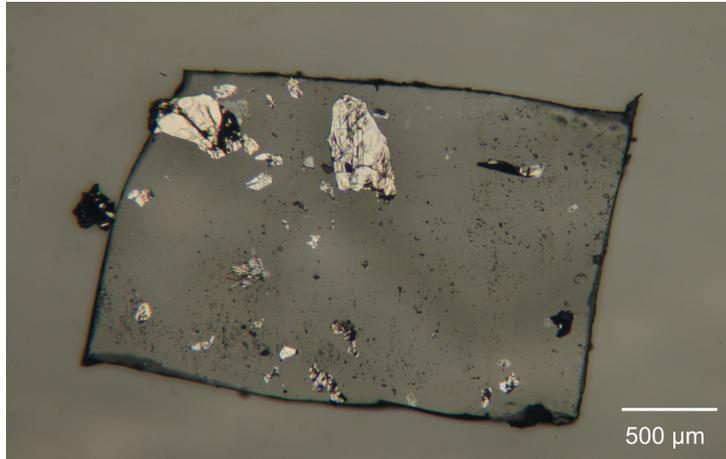


Fig.4.9: Graphene flakes on PDMS

4.3.2 ターゲットグラフェンの確認

Fig.4.9 のように PDMS 上には大きさや厚さの異なるグラフェンが多数ある．共振器に転写させる場合，なるべく薄いグラフェンが望ましい．なぜなら厚いグラフェンは散乱を引き起こし， Q 値を低下させるからである．したがって PDMS 上の多数のグラフェンの中から，なるべく薄いグラフェン（単層が理想）を探す必要がある．

まずレファレンスのために単層グラフェンの確認を行なった．PSMS 上のグラフェンに対してラマン分光を行なったところ，PDMS のラマンスペクトルとグラフェンのラマンスペクトルが干渉したため，一度シリカ膜ウェハに堆積させラマン分光を行なった． Fig.4.10(a), (b) は (a)PDMS 上と (b) シリカ膜ウェハ上の同じグラフェンの光学顕微鏡画像である．矢印で示したグラフェンフレークに対してラマン分光を行なった結果 Fig.4.10(c) のようなラマンスペクトルが得られた．得られたラマンスペクトルの 2D バンドの形状と G バンドとの強度比から単層グラフェンであると考えられる．これにより Fig.4.10(a) の画像から，PDMS 上にあるグラフェンの層数を推定することができるようになった．

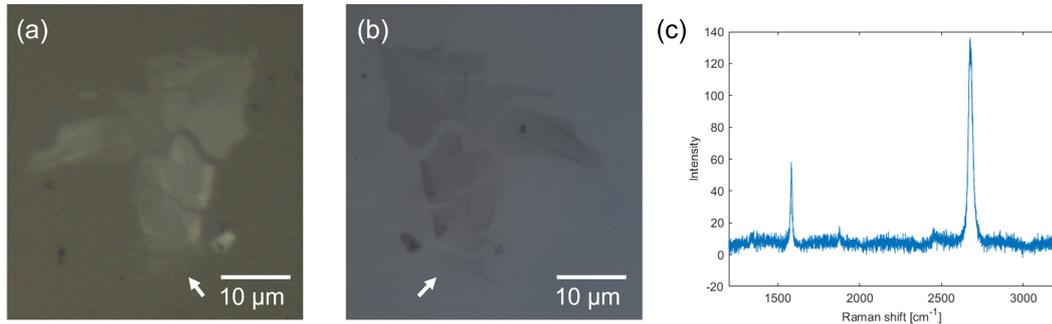


Fig.4.10: Optical microscope images of the graphene flake on (a)PDMS and (b)SiO₂ wafer.(c)Raman spectrum of the graphene indicated by arrows.

4.3.3 ターゲットグラフェンを共振器へ転写

Fig.4.11のようなセットアップを用いてターゲットグラフェンの共振器へ転写した。手順は以下の通りである。共振器とターゲットグラフェンの位置を CCD カメラで見ながら調節した。グラフェン側のスライドガラスをゆっくりと下げ、共振器と徐々に近づけた。共振器とグラフェンが接触するとトロイドの焦点がわずかにずれるのでその位置で数分待った後、スライドガラスをゆっくり持ち上げた。

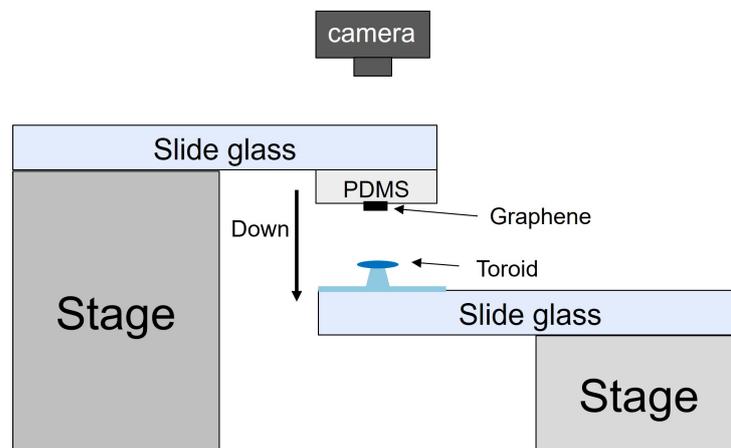


Fig.4.11: Setup for transferring a graphene to a silica toroid microresonator.

この方法でグラフェンをシリカトロイド共振器へ転写させた結果を Fig.4.12 に示す。Fig.4.12(a) は転写前の PDMS 上のターゲットグラフェンの光学顕微鏡画像である。層数は 5~7 層だと考えられる。できるだけ薄いものがよいと述べたが、これより薄いものは転写の際に用いる CCD カメラではうまく視認できなかったため、少し厚めのものを転写に用いた。(b) は転写後のターゲットグラフェンの光学顕微鏡画像である。形状が変化し

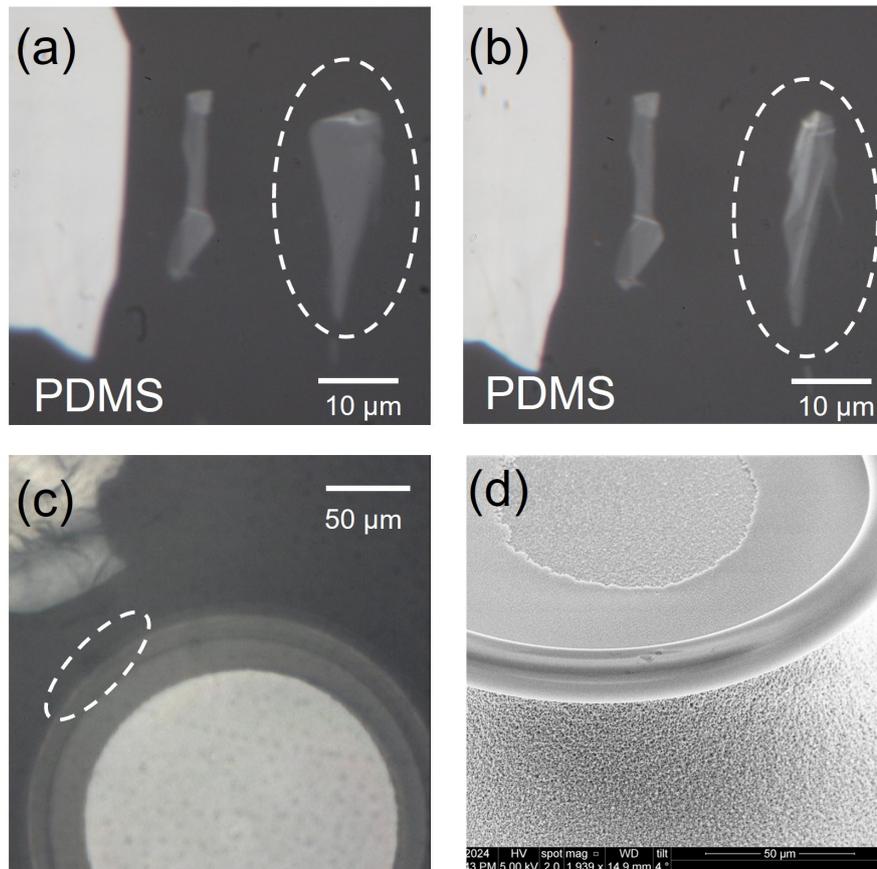


Fig.4.12: Optical microscope images of the graphene (a) before and (b) transferred to the microresonator. (c) The moment when the microresonator and the graphene are attached to each other. (d) SEM image of the graphene on the microresonator.

ていることから共振器への転写がうまくいったと考えられる。(c)は共振器とグラフェンがくっつく直前の様子で、グラフェンとの相互作用のために、共振器の縁にグラフェンが転写されるように調節した。(d)はSEM画像で、グラフェンが転写されたことが確認できた。

4.4 転写前後での Q 値の比較

4.3.3でグラフェンを転写したシリカトロイド共振器について、転写前後での Q 値を測定し比較を行なった。Fig.1.13に1548~1552 nmにおける透過スペクトルを示す。平均 Q 値を算出したところ、転写前は 1.5×10^7 であったが転写後には 9×10^6 へ低下した。これは約40% Q 値が低下したことになる。

また高 Q なモードに着目すると、 Q 値は 8×10^7 から 4×10^7 へ、50%低下した。シ

ミュレーションでは、グラフェン転写後で 5×10^7 で計算していたためそれに近い値を維持することができたといえる。

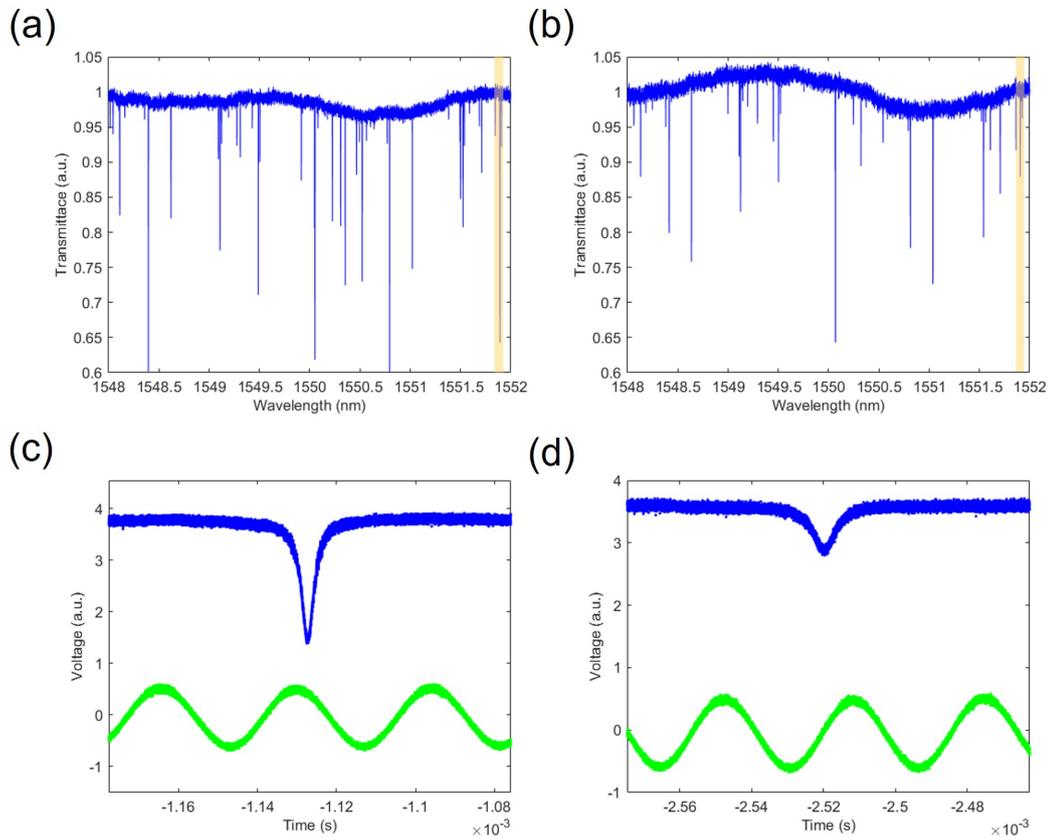


Fig.4.13: Transmission spectrum of the silica toroid microresonator (a) before and (b) the graphene transferred to it. (c) Transmission waveform of high Q mode from (a). $Q \approx 8 \times 10^7$. (d) Transmission waveform of high Q mode from (b). $Q \approx 4 \times 10^7$.

第 5 章

ソリトン発生実験

5.1 ソリトン発生実験 (グラフェンなし)

5.1.1 実験セットアップ

まず、可飽和吸収体を付与していない状態でソリトンを発生させることを目的に実験を行なった。Fig.5.1 に実験セットアップを示す。実験の手順としては、まず共振器の高い Q 値のモードに対して、強度の高い光を入力し四光波混合を引き起こす。その後偏波やパワー、カップリングを調整することによってソリトンステップを観測する。

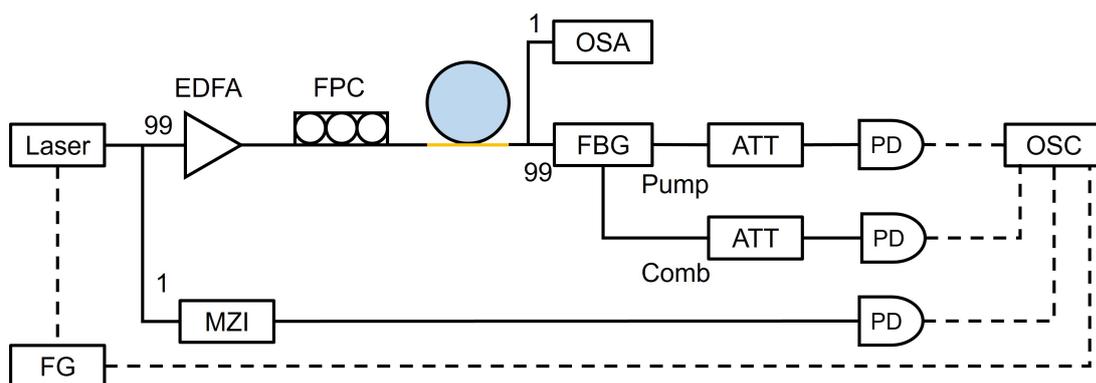


Fig.5.1: Experimental setup for soliton generation. FG: function generator. EDFA: erbium-doped fiber amplifier. MZI: Mach Zehnder interferometer. FPC: fiber polarization controller. OSA: optical spectrum analyzer. FBG: fiber Bragg grating. ATT: attenuator. PD: photo diode. OSC: oscilloscope.

共振器は 3.3.3 の作製例 2 で示したシリカトロイド共振器を用いた。直径は 200 μm , FSR は 330 GHz である。共振器とテーパファイバの位置関係は、共振器側の 3 次元コン

トローラと、正面と上部に設置したカメラによって調節可能である。共振器に強度の高い光を入力すると熱によって共振波長がシフトするため、その影響を小さくするために熱電クーラ (Thermo electric cooler: TEC) で共振器の温度制御を行なった。

レーザー光源にはファイバレーザ (Koheras AdjustiK E15) を用いた。Q 値測定に用いた波長可変レーザ (Santec TSL-710) の波長レンジが 1480~1640 nm であるのに対し、ファイバレーザの波長レンジは 1550 ± 0.35 nm 程度と非常に狭いが、線幅は 0.1 kHz と波長可変レーザの 100 kHz に比べて狭線幅であり、安定性に優れる。しかしながら、波長レンジが非常に狭いため、レンジ内に高い Q 値のモードが見つかる必要がある。そのためまず Q 値測定のセットアップを用いてレンジ内の高い Q 値のモードを探した後、ファイバレーザの波長をその共振モードの波長に設定し、ファンクションジェネレータで 0 V から 5 V の三角波を入力することで波長を連続的に掃引した。

レーザー光はファイバカップラで 99:1 に分けられ、主成分をエルビウム添加ファイバ光増幅器 (Erbium-doped fiber amplifier: EDFA) に、そして残りを MZI 干渉計に入射させた。MZI 干渉計はオシロスコープの時間軸を周波数軸に変換するために用いた。四光波混合を引き起こすためには共振器への入射光として十分な強度を確保する必要があるため、EDFA によって 20 mW から 100 mW 程度までパワーを変えながら実験を行なった。四光波混合が発生した場合は、出射光にレーザ光と異なる波長成分が含まれているため光スペクトルアナライザ (Optical spectrum analyzer: OSA) で測定した。またファイバブラッググレーティングを、ポンプ光と四光波混合によって発生した波長成分を分離するために用いた。最後にアッテネータでパワーを下げたのちフォトダイオードで受光し、オシロスコープで波形を観測した。オシロスコープ上ではポンプ光成分、コム光成分、MZI 干渉計の波形、ファンクションジェネレータの波形を表示させた。

5.1.2 カップリングの工夫

共振器に光を入力するためには Q 値測定と同様にテーパファイバを用いるが、共振器とテーパファイバの接触具合には留意が必要である。共振器とテーパファイバが完全に接触していなくても共振器に光を入力することができるが、その場合はテーパファイバのわずかな揺らぎによって共振器との接触具合が変化しカップリングも変化してしまう。このような状態では共振器波長が動いてしまうため実験を行なうことができない。そのためソリトン発生のような安定したカップリング状態が望ましい実験を行なう際は、共振器とテーパファイバを完全に接触させカップリングを固定する必要がある。

しかしながら、共振器とテーパファイバが僅かに接触する状態から共振器をテーパファイバに近づけて完全に接触させると Q 値が大幅に低下してしまう。Fig.5.2 は完全に接触させる前後の共振波形である。明らかに共振の線幅が太くなったことがわかる。 Q 値が

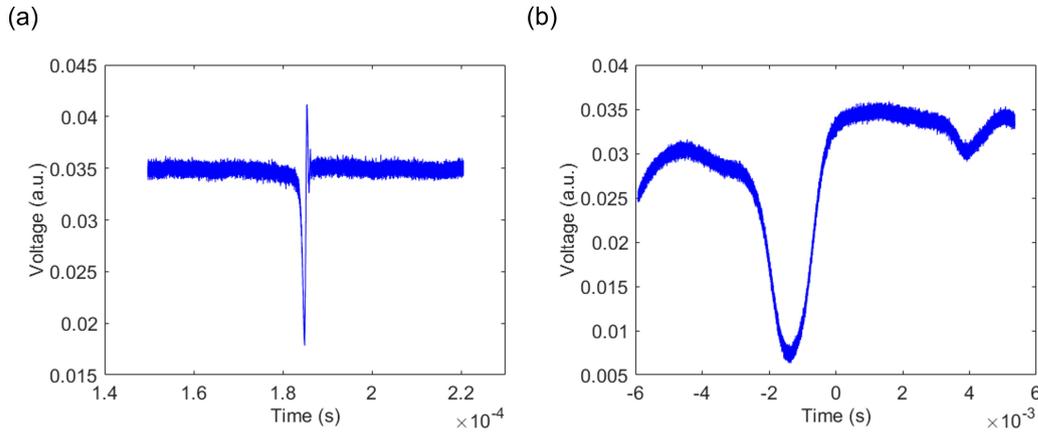


Fig.5.2: Transmission wave form (a) before and (b) after the microresonator is attached with a tapered fiber.

低下してしまうと四光波混合を引き起こすことが難しくなるため、カップリングを工夫して共振器とテーパファイバが完全に接触したままの状態の高い Q 値を維持する必要がある。理論的には、テーパファイバを太くしつつ共振器と近づけることで同じカップリングを実現することができる。しかし実際には完全に接触させるとこれまでと同様に Q が低下したため、テーパファイバの太さを変えるだけでは不可能であった。

そこで共振器とテーパファイバの接触位置を変えることによってこの問題を解決できないか考えた。Fig.5.3 はシリカトロイド共振器とテーパファイバが接触する様子を横から見た図で、テーパファイバは鉛直方向にある。色付けされているのが基本モードの電界分布で、色の濃い内側に高い Q 値のモードが存在する。通常は (a) のように、基本モードが表面に近くカップリングさせやすい中心付近でテーパファイバを接触させる。しかしこのまま共振器とテーパファイバを近づけて完全に接触させるとオーバーカップリングとなり Q 値が低下してしまう。そこで (b) のように、わざと中心からずらした位置でテーパファイバを共振器に接触させることで、内側の高 Q なモードとは距離を維持しアンダー〜クリティカルカップリングとなることを期待した。

実際に以下の手順でカップリングを行なった。まず (a) の位置で共振器とテーパファイバを僅かに接触させた状態で高い Q 値のモードを探し、その位置から僅かにずらした位置で完全に接触させオシロスコープで共振波形を確認した。これを共振波形の線幅がほと

んど変化しない位置が見つかるまで繰り返した. Fig.5.4 は共振器とテーパファイバを完

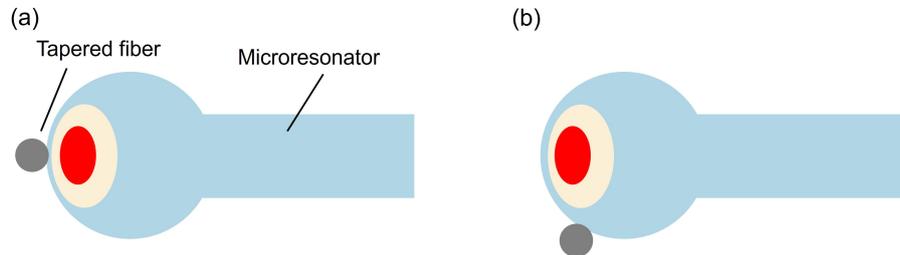


Fig.5.3: Difference of coupling position between a tapered fiber and a silica toroid microresonator.

全に接触させた状態での共振波形である. リングダウンが見え, Q 値を測定したところ 4×10^8 であった. 完全に接触させる前は 6×10^8 であったから, Q 値は低下したものの四光波混合を引き起こすのに十分な Q 値を維持することができた.

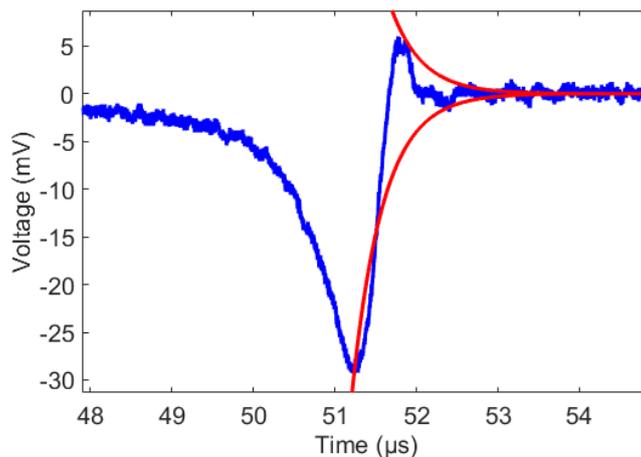


Fig.5.4: Transmission waveform with ringdown when the microresonator is attached with a tapered fiber. $Q \approx 4 \times 10^8$

5.1.3 ソリトンステップ測定

ソリトンを発生させるためにはポンプ波長を短波長側から長波長側に掃引する必要があるため, ファンクションジェネレータの三角波信号に着目した. 高強度の光を共振器に入力するとカーコムだけではなく誘導ラマン散乱によるラマンコムが発生するが, ソリトンとラマンコムは利得が競合するため, ソリトンを発生させるためにはラマンコムの発生を抑える必要がある. ラマンコムは 1600 nm 後半に発生するため, 光スペクトルアナライ

ザで発生したコムのスペクトルを確認することで、発生したコムがラマン利得由来かカー利得由来か判別することができる。カー利得由来の四光波混合が支配的になるように偏波やパワー、カップリングを調整することでソリトンステップを観測することができた。Fig.5.5 に観測したソリトンステップを示す。

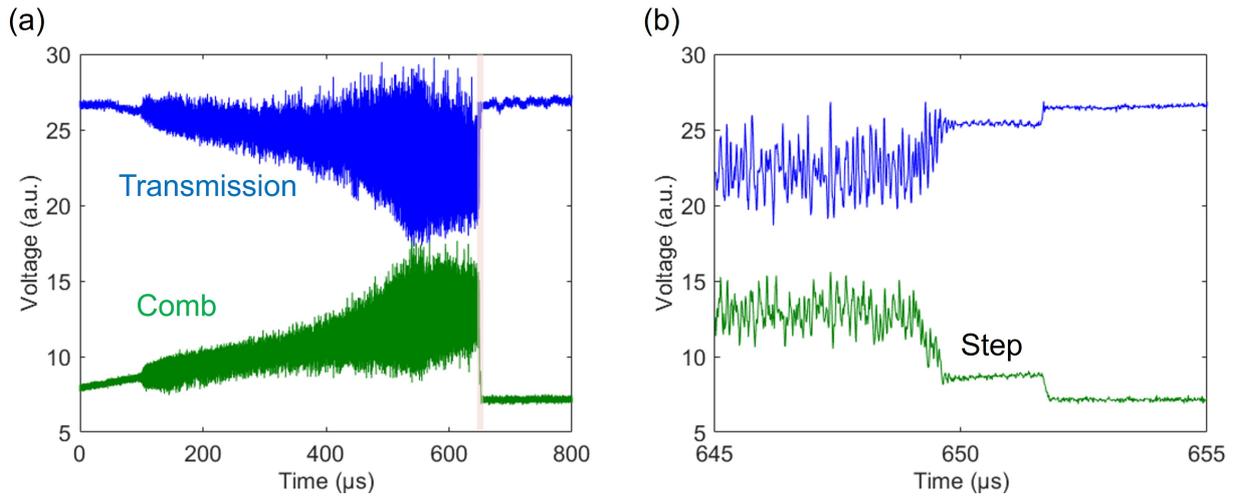


Fig.5.5: An observation of a soliton step. The blue line represents transmission and the green line represents comb power. (b) Enlarged version of the figure (a).

このときの入力パワーは 20 mW, 掃引速度は 1 MHz/ μ s であった。先行研究と同様に、波長を掃引するごとにオシロスコープ上でステップが現れる位置が変化した。また Fig.5.6 のようにステップが 2 段になっており、ソリトンの数が減少する様子を観測することができた。しかし、観測したソリトンステップはいずれの場合も 2 μ s 程度と非常に短く、不安定であった。ソリトンが不安定なのは MI 領域からソリトン領域に遷移する際に内部パワーが大きく減少することによって熱による共振器波長シフト量が減少して、レーザ波長がソリトン領域から外れてしまうためである。掃引速度を速くすることで、熱の影響が出る前にソリトン状態に遷移し、ソリトンステップが長くなることを期待したがソリトンステップは伸びなかった。一方掃引速度を半分の 0.5 MHz/ μ s にした場合はソリトンステップを観測できなくなった。

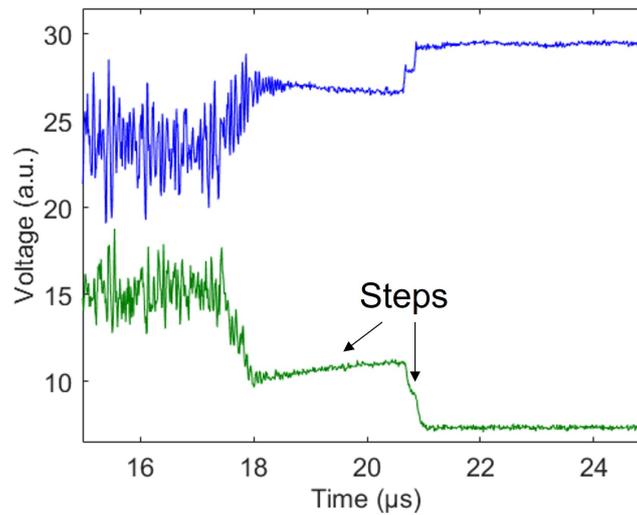


Fig.5.6: An observation of soliton step changes. This change means the decrease of the number of soliton.

5.1.4 パワーキック法によるソリトン安定化

ソリトン領域が $2 \mu\text{s}$ 程度しか持続せず非常に不安定であるため、安定化が必要不可欠である。安定化の手法は様々あるが、MI 領域からソリトン領域への遷移の際に起こる内部パワー減少を補償するパワーキック法を用いることにした [64]。パワーキック法では、共振器の内部パワーを MI 領域において急激に減少させ、共振波長を短波長側にシフトさせてソリトン領域への遷移を誘発したあと、急激にレーザ強度を増加させることで内部パワーの減少を補償してソリトンを安定化させる。Fig.5.7 に実験セットアップを示す。Fig.5.1 のセットアップに音響光学変調器 (Acousto-optic modulator: AOM) を加えて CW レーザの強度変調を行なった。

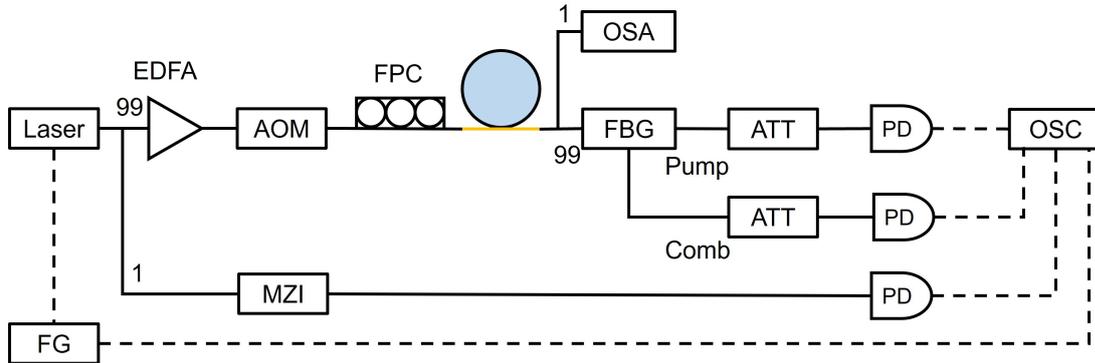


Fig.5.7: Experimental setup for soliton generation using power kick method. FG: function generator. EDFA: erbium-doped fiber amplifier. AOM: acousto-optic modulator. MZI: Mach Zehnder interferometer. FPC: fiber polarization controller. OSA: optical spectrum analyzer. FBG: fiber Bragg grating. ATT: attenuator. PD: photo diode. OSC: oscilloscope.

Fig.5.8 に実験結果を示す。上から透過光，コム光，ポンパワの波形を表す。MI 領域からソリトン領域へ遷移する直前でコムパワーが落ち始める。この位置でポンプパワーを Fig.5.8(黒線) のように急激に落とし、再度急激に増加させた結果 100 μ s 程度のソリトンステップを観測することができた。

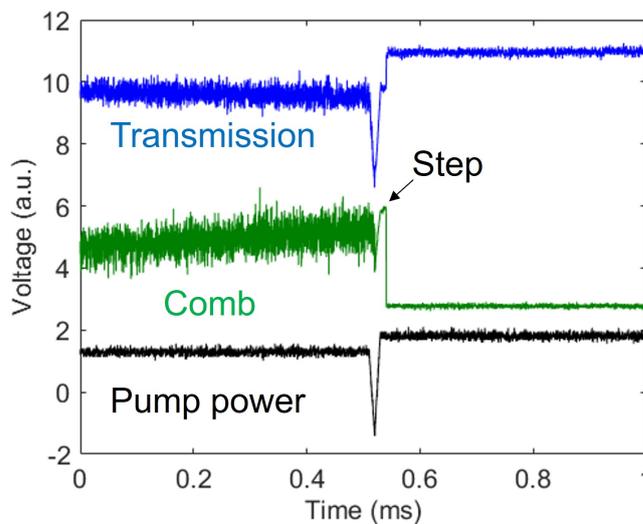


Fig.5.8: An observed soliton step using power kick method. The blue line represents transmission, the green line represents comb power and the black line represents pump power.

さらにポンプパワーの立ち下げ時間，立ち上げ時間，強度変調深さなどを調整すること

によって最大 3.5 ms のソリトンステップを観測することができた。パワーキックなしの場合では 2 μ s 程度であったので 1000 倍以上持続させることができたことになる。

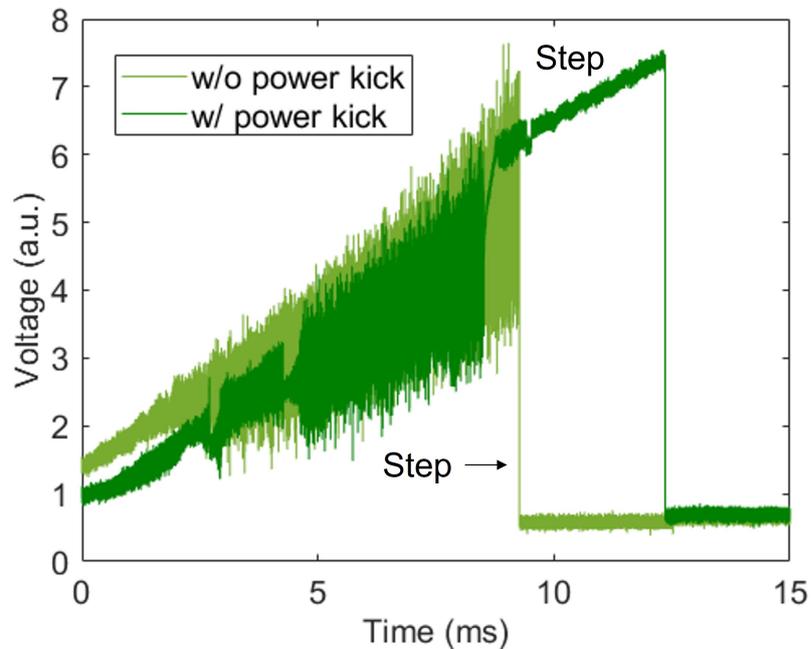


Fig.5.9: Comparison of the length of soliton steps between without and with power kick method.

5.1.5 パーフェクトソリトンクリスタル生成 (グラフェンなし)

同じ共振器に対してソリトンステップを探したところ、Fig.5.10 の矢印で示すような、カオス領域を経た後に一直線に伸びるソリトンステップを確認した。このソリトンステップはパワーキックなしでも 0.5 ms 程度持続した。このステップの直後に波長の掃引を止めるとコムパワーが一定の値をとり、ソリトン状態が維持された。なお、MZI の干渉波形が消えていることがポンプ波長の掃引が止まったことを示す。

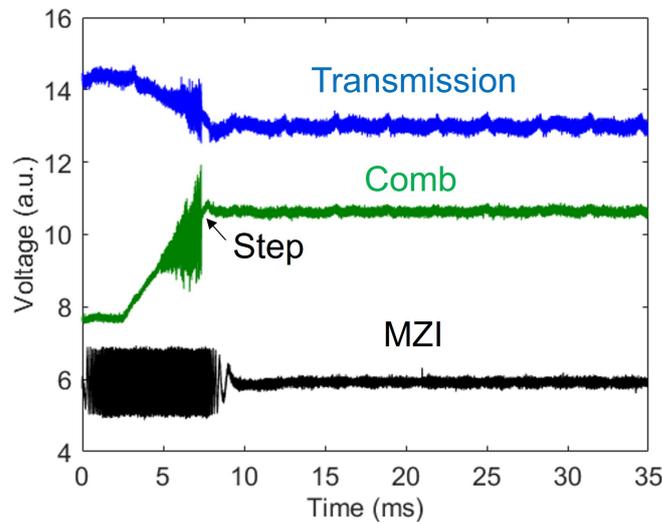


Fig.5.10: A very stable soliton step by stopping pump wavelength after sweeping. MZI waveform indicates the timing of sweep stop.

このとき光スペクトルアナライザで取得した画像を Fig.5.11 に示す。パーフェクトソリトン結晶が発生していることが確認できた。コム間隔は約 13.5 nm で、共振器の FSR の 5 倍に相当する。つまり $N=5$ のパーフェクトソリトン結晶が発生したことになる。ポンプ波長の掃引の停止後ソリトンは最大で約 10 分間存在し続けた。なお、一連の掃引と停止を何度行ってもソリトンの数に変化はなかった。

今回パーフェクトソリトン結晶が発生したのは 1.4.1 で示したモード交差が要因である。ポンプしたモードから 5FSR 離れた位置にモード交差が存在したことで、決定的に $N=5$ のパーフェクトソリトン結晶が発生したと考えられる。先述したように、モード交差を用いたパーフェクトソリトン結晶の発生は、共振器の設計及び製造誤差に依存するため、それらに依存しないことを目的とした本研究とは異なる。また、先行研究 [42] ではバックワードチューニングを用いて、パーフェクトソリトン結晶から徐々にソリトンの数を減らし、最終的にシングルソリトンが得られたという報告があり、同様の実験を行なったがソリトン領域から MI 領域への遷移のみが起き、シングルソリトンは得られなかった。

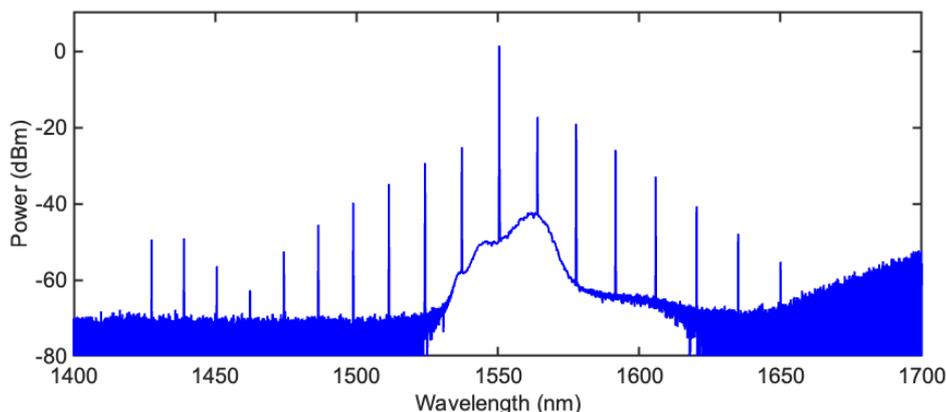


Fig.5.11: Measured optical spectrum of perfect soliton crystals. Comb spacing is 13.5 nm, which corresponds to 5 times the FSR of the microresonator. $N=5$.

5.2 ソリトン発生実験 (グラフェンあり)

4章でグラフェンを転写させたシリカトロイド共振器を用いて、パーフェクトソリトンクリスタルの発生実験を行なった。Fig.5.12に可飽和吸収体がある場合とない場合でのソリトンステップのシミュレーションをそれぞれ100回ずつ行なった結果を示す。可飽和吸収体がない場合はカオスを経由するため、コムパワーの波形が激しく変化した後ソリトン領域に至る。またソリトンの数もランダムである。可飽和吸収体がある場合は、カオスを経由しないためコムパワーの波形に変化はない。またソリトンの数は一意に決定される。

5.1.3と同様にソリトンステップの測定実験を行ない、Fig.5.12(b)のような波形が観測されることを期待したが、実験を行なったところそもそもステップを観測することができなかった。要因としては Q 値の低下が考えられる。再度 Q 値を測定したところ最も良いのもので 1×10^7 程度となっていた。グラフェンがない場合は Q 値は1週間程度は維持されるので、不純物がついたことで Q 値の低下が早まったと考えられる。さらに、もともとより高い Q 値(5×10^8)をもつ共振器に対して再度グラフェンを転写したところ Q が 10^6 程度まで減少してしまった。4.4の結果から Q 値が半減して 10^8 の Q 値を維持することを期待したが、 10^8 の Q 値を維持したままグラフェンを転写するのは非常に難しいことがわかった。解決策としては現状の5層以上の厚いグラフェンではなく単層のグラフェンを転写することができれば、損失を抑えることができると考えられる。またグラフェンがない場合においても、 Q 値が 10^8 を超えていてもラマン利得が支配的で、ソリトンステップを観測できない場合があったため、そういったモードを避けることで低い Q 値で

もソリトンステップを観測できるのではないかと考えられる。

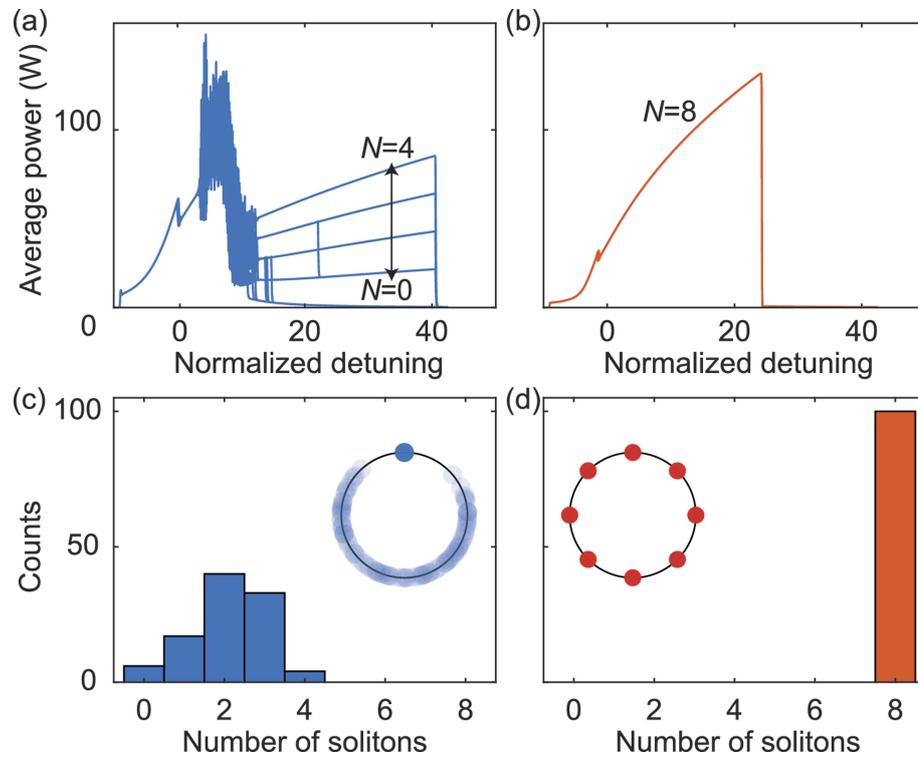


Fig.5.12: Results of 100 simulations. Transition of the average power inside the cavity **(a)** without the SA and **(b)** with the SA. Histogram of the number of DKs generated in the cavity **(c)** without the SA and **(d)** with the SA. The insets in panels **(c)**, **(d)** show the relative positions of the generated DKs in 100 simulations. [A. Nakashima, *et al.*, Opt. Lett. **47**, 1458-1461 (2022). Reproduced with permission from Optica Publishing Group.]

第6章

結論

本研究では可飽和吸収体を用いたパーフェクトソリトンクリスタルの発生を実験で示すことを目的とし、高 Q シリカトロイド共振器の作製、グラフェンの作製及びシリカトロイド共振器への転写、ソリトン発生実験に取り組んだ。

高 Q シリカトロイド共振器の作製

長年 Q 値が 10^7 程度にとどまっていたことが様々な実験においてネックであったが、リフロー条件を工夫することによって最も良いもので 6×10^8 の超高 Q 値を達成した。様々なパラメータを検証したがビーム径が最もトロイドの形状及び Q 値に対して重要なパラメータであることがわかった。

グラフェンの作製及びシリカトロイド共振器への転写

スコッチテープ法を用いてグラファイトから5層程度のグラフェンを剥離し、シリカトロイド共振器へ転写した。転写前後での Q 値を測定したところ、転写後に約 50% Q 値が低下した。もともと高い Q であったために転写後もシミュレーションで用いた値に近い値を維持することができた。

ソリトン発生実験

可飽和吸収体がない場合、まずポンプ波長の掃引のみで $2 \mu\text{s}$ 程度のごくわずかなソリトンステップを観測することができた。さらにパワーキック法を用いることでソリトンステップは最大 3.5 ms まで延長された。カップリング状態を変えることでポンプ波長の掃

引と停止のみで $N=5$ のパーフェクトソリトンクリスタルを発生させることができた。これはモード交差が要因であると考えられる。グラフェンを付与した共振器ではソリトンステップは観測できなかった。 Q 値が不十分であることが要因と考えられる。

今後の展望

転写後に 10^8 の Q 値を維持した状態であればソリトンステップを観測することができるのではないかと考えられる。そのためには単層のグラフェンのみを選択的に共振器に転写させる技術が必要である。また今回は意図せずに共振器固有のモード交差によってパーフェクトソリトンクリスタルが発生した。今後可飽和吸収体を用いてパーフェクトソリトンクリスタルを発生できた場合に、両者のソリトン領域への遷移過程や N の数の違いなどを比較することができれば非常に面白いと思う。

また、今回は可飽和吸収体のパラメータについては考えなかったが、実際には可飽和吸収量がソリトンの形成に関わってくる。可飽和吸収量は入力パワーを変えたときの Q 値の変化から算出することができる。実際には非常に小さな値のため測定は困難であるが、可飽和吸収量を変えたときのソリトンの変化を測定できれば本研究は更に発展すると考えられる。

Appendix

可飽和吸収体

可飽和吸収

可飽和吸収とは、入射光強度が増加すると光吸収が減少する非線形光学現象の一つで、パウリの排他原理で説明される。パウリの排他原理は遷移状態が満たされると発生するため、入ってくる電子はパウリの排他原理の直接の結果として遷移状態にジャンプできなくなる。その結果、可飽和吸収体に高強度の光が入射すると可飽和吸収が発生する。入射光の強度が高いほど、可飽和吸収体を通過しやすくなる一方、低強度の光はそのような物理的事象を誘発せず、入射する低強度の光は可飽和吸収体に吸収され可飽和吸収体を通過できなくなる。可飽和吸収体の強度依存の光損失 $\alpha(I)$ は以下の式で表される。

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_0}} + \alpha_{\text{ns}}$$

ここで α_0 は変調深さ、 I_0 は飽和強度、 α_{ns} は線形損失を表す。これをグラフにすると Fig.1.1 のようになる。可飽和吸収体は受動モード同期レーザのモードロッカーとして利用される。

可飽和吸収体の種類

可飽和吸収体は、大きく 2 つのカテゴリに分類できる。一つは Real SA (Saturable absorber:SA) と呼ばれるもので、光強度の増加に伴って固有の非線形吸収減少を示す材料である。もう一つは Artificial SA と呼ばれるもので、非線形効果を利用して強度に依存した透過を誘導することで、実際の可飽和吸収体の作用を模倣するデバイスである。例えば非線形ループミラー (Nonlinear loop mirror: NOLM) が該当する。ここでは Real SA に限定してこれまで登場してきた可飽和吸収体材料についてまとめる。

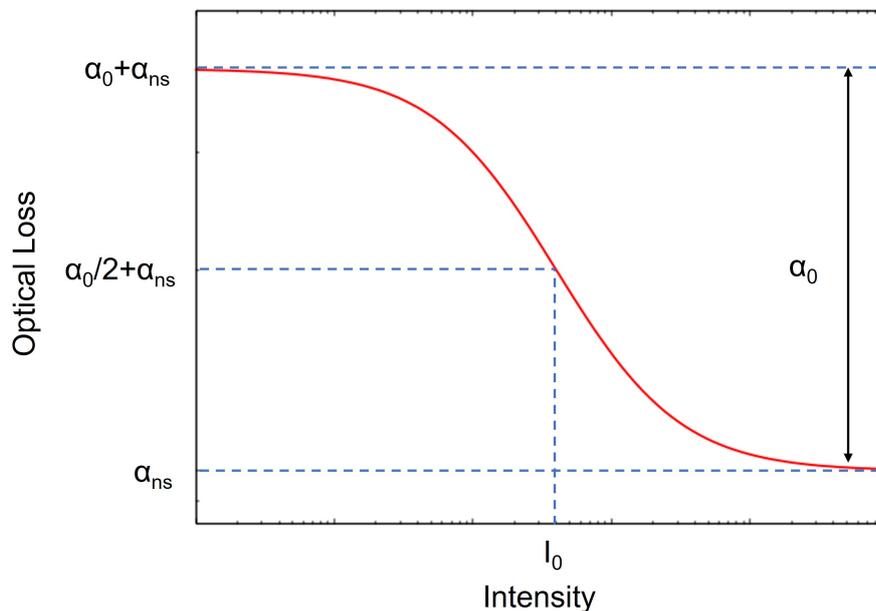


Fig.1.1: Saturable absorption curve with parameters for characterization.

SESAM

1990年代の初めに半導体可飽和吸収ミラー (Semiconductor saturable absorber mirror:SESAM) と呼ばれる、半導体技術で製造される、可飽和吸収体が組み込まれたミラー構造をもつデバイスが登場した。ファイバー系に組み込むことによって容易に \sim ps や \sim fs のパルスが得られることから、瞬く間に普及し現在も広く利用されている。

1064 nm で動作する典型的な SESAM の構造例を Fig.1.2 に示す。SESAM は単一量子井戸吸収体層 (Fig.1.2 の InGaAs) と分布ブラッグ反射 (Distributed bragg reflector:DBR) から構成される。分布ブラッグ反射鏡とは、 $1/4$ 波長の厚みをもつ屈折率の異なる層を積み重ねて構成される反射鏡のことで、ブラッグ反射により各層での反射波が強め合い高い反射率が得られる。ブラッグ反射の材料はより大きなバンドギャップエネルギーを持っているため、その領域では吸収は起こらない。強度の小さい光に対して、吸収体は飽和状態にならず、光エネルギーを吸収しレーザ発振を抑える。強度の大きい光に対して、吸収体が飽和状態になると、共振器内の光エネルギーの多くが吸収されずにミラーで反射され、パルス前面の光が吸収されることで反射する度にパルス幅が狭くなり、鋭いパルスが得られる。

SESAM は超短パルスの発生に最も成功した可飽和吸収体であり、広く普及し、技術も成熟している。一方で動作帯域幅が狭いこと、製造が難しくコストが大きいこと、破壊閾値が低く壊れやすいことが欠点として挙げられる。ゆえに SESAM に代わる材料の開発

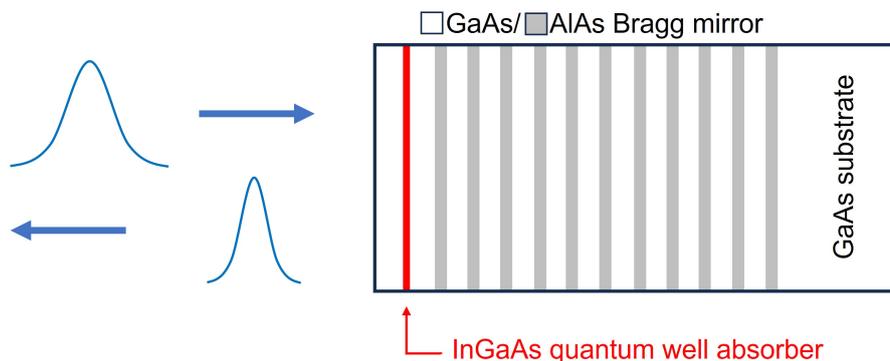


Fig.1.2: Structure of a typical SESAM for operation around 1064 nm.

が熱心に行われている。

量子ドット

量子ドット (Quantum dot:QD) とは、直径が 2~10 nm (原子 10~50 個) 程度の非常に小さな半導体のことを呼ぶ。1990 年後半にガラスに硫化鉛 (PbS) をドーピングし可飽和吸収体として利用し、モード同期が報告された [65]。PbS 量子ドットは動作帯域幅が可視光から近赤外と SESAM に比べて広いのが特徴である。また量子ドットは粒子の大きさによってバンドギャップが変化するため、波長選択性をもつ。量子ドットの作製方法は一般的に二つあり、一つは半導体の薄膜結晶のエピタキシャル成長を用いるもので、基板の上に異種材料を成長させて格子定数のミスマッチから島状の成長を促して量子ドットを形成する方法である。もう一つは化学合成によるもので、原料となる錯体と有機溶剤を一定の条件で混合することで、溶液中に浮遊する量子ドットが得られる。SESAM よりも安価に手に入るが、実際にはドットの大きさや状態が異なり、品質が安定していない。余談だが 2023 年に量子ドットの発見と活用に対してノーベル化学賞が与えられた。

カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブ (Carbon nanotube:CNT) は、六角形の炭素原子の結合が継ぎ目のない円筒状に巻かれたものである。1991 年に飯島澄男博士によって発見された [66]。筒が 1 層のものを単層 CNT、直径の異なる二本の筒が入れ子のように重なったものを二層 CNT、さらに直径の異なる複数の筒が層状に重なったものが多層 CNT と呼ぶ。1991 年に登場して以来、CNT は密度がアルミニウムの半分程度と非常に軽いにもかかわらず、強度が鋼の約 20 倍であることや銅の 1000 倍以上という高い電流密度耐性、銅よりも高

い熱伝導性をもつことから様々な分野で注目を集めている。

2004年に初めてカーボンナノチューブを可飽和吸収体として利用したモード同期が報告された [67]。現在は研究レベルではなく小型フェムト秒パルスファイバレーザとして市販もされている。カーボンナノチューブが可飽和吸収体として優れている点は、1 ps 程度の極めて高速な回復時間、高い光損傷しきい値、機械的・環境的堅牢性、化学的安定性、透過・反射・双方向モードでの動作能力などが挙げられる。また製造が簡易で低コストであることも従来の SESAM よりも優れている点である。カーボンナノチューブは広い吸収帯域をもつが、量子ドットと同様に粒子の直径によって帯域幅は変化し、その質を安定化させるのは非常に難しい。

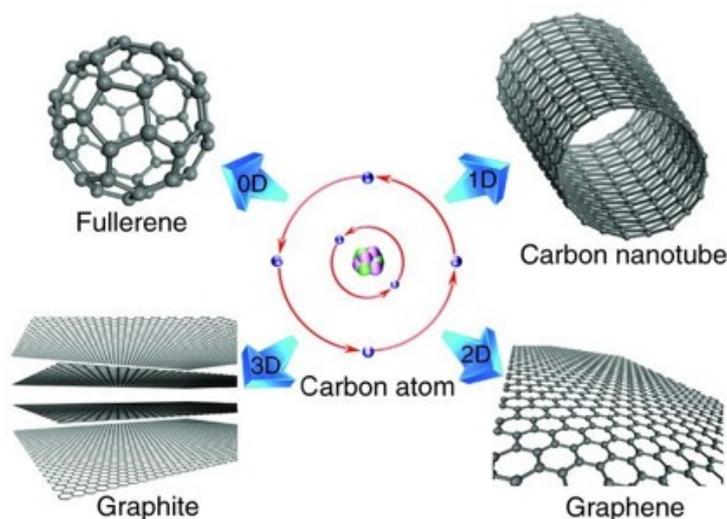


Fig.1.3: Crystal structures of different carbon allotropes: Carbon atom consist of six protons and neutrons inside the nucleus, and two electrons revolve in the 1s orbital whereas the four other electrons are rotating in the next energetic 2s, 2p orbital (middle). The carbon atoms form 0D fullerene (top left), 1D CNT (top right), 2D graphene (bottom right), and 3D graphite structures. [C. Biswas, *et al.*, *Adv. Funct. Materials.* **21**, 3806-3826 (2011). Reproduced with permission from John Wiley and Sons.]

グラフェン

グラフェン (Graphene) は六角形の炭素原子の結合が1原子の厚さでシート状になったもので、2004年の発見 [68] 以来その優れた物理的特性から様々な研究を引き起こしてきた。近年、超薄膜で光と物質の相互作用が大きいグラフェンは、レーザーフォトニクス分野で大きな注目を集めている。例えば 1800~2000 nm のスペクトル範囲の赤外レーザ

光源は、リモートセンシング、分光分析、医療治療における重要性から研究が進められている。

2009年に初めて、エルビウムドープファイバーレーザにグラフェンを可飽和吸収体として組み込み、モード同期が報告された^[69]。グラフェンが可飽和吸収体として優れている点は、上述したカーボンナノチューブがもつ能力に加えバンドギャップが0であることから、動作波長帯域に制限がない点である。これはグラフェンが幅広い分野に用いることのできる可飽和吸収体材料であるといえる。また定義的には単層のみをグラフェンと呼ぶが、グラフェンは層数によって変調深さが変化するため可飽和吸収量を調節することができる。2.3%の吸収が、波長に依らず存在することに留意が必要である。グラフェンの製造方法はスコッチテープ法と呼ばれる、簡便な機械的剥離方法から、CVD法による質の高い大面積の単層グラフェンの合成まで様々な方法があり容易にアクセスしやすい。

トポロジカル絶縁体

2次元材料の一種であるトポロジカル絶縁体 (Topological insulator:TI) とは、表面が金属、内部が絶縁体という特殊な伝導性を持つ物質である。代表的な材料は、 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 、 Sb_2Te_3 などである。2012年に Bi_2Te_3 を用いたモード同期が初めて報告された^[70]。TIは広帯域の可飽和吸収特性と非常に大きな3次非線形光学特性を持つことからモード同期のための可飽和吸収体材料として注目されている。分子線エピタキシー法 (MBE法)、機械的剥離法、液相剥離法 (LPE法) などで作製される。

遷移金属ダイカルコゲナイド

遷移金属ダイカルコゲナイド (Transition metal dichalcogenide:TMD) は、化学式 MX_2 で表され、Mは遷移金属 (Mo、W)、XはVI族元素 (S、Se、Te) である。典型的なTMDの構造は、遷移金属に6つのVI族元素子が三角プリズム型の配位構造で結合し、ダングリングボンドをもたない3原子厚の層状である。2014年に複層の MoS_2 を用いたモード同期が報告された^[71]。TMDの特徴はゼロバンドギャップのグラフェンと異なり、層数に依存するバンドギャップをもち $\sim 2\text{eV}$ にも達する。単層または数層のTMDは、強いフォトルミネッセンス、超高速キャリア・ダイナミクス、高い非線形光学応答などのユニークな光学特性を有する。

黒リン

黒リン (Black phosphorus:BP) もまた近年注目されている二次元材料の一つである。多層黒リンは、バルクのグラファイトと類似した構造を持つ一方、単層では、各リン原子が隣接する3つのリン原子と共有結合してパッケージ状のハニカム構造を形成し、ファンデルワールス相互作用によって異なる層が積層される。2015年に黒リンを可飽和吸収体としてモード同期が報告されている^[72]。黒リンは広帯域吸収、超高速な回復時間、平面特性といった2次元材料に共通する特性に加え、層数に応じてバンドギャップを0.3 eV～2 eVまで変化させることができる。これはグラフェンのゼロバンドギャップとTMDの1 eV～2 eVの間に位置するためこれらの材料と差別化できる。機械的剥離法または液相剥離(LPE)法によって作製することができる。大気中で不安定であることに留意が必要である。

HNA エッチング

シリカトロイド共振器の作製におけるシリコンのアンダーカットには、一般的には 3.1.3 で示した XeF_2 エッチングを用いるが、シリコンの等方エッチングに対してウェットエッチングを用いることもある。ふっ化水素酸 (HF)、硝酸 (HNO_3)、酢酸 (CH_3COOH , もしくは純水) を混合させることから、Hydrofluoric acids, Nitric acids, Acetic acids それぞれの頭文字をとって HNA エッチングと呼ばれる。反応過程は以下の通りである。

1. シリコンの酸化: $\text{Si} + 2\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{SiO}_2 + \text{HNO}_2$
2. シリカの溶解: $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \longrightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$

シリコンを硝酸によってシリカに酸化し、それをふっ化水素酸でエッチングするというのが全体の反応である。酢酸は、希釈の目的に加え、反応の過程で生じる亜硝酸を酸化して硝酸に戻す働きがあり、反応によって消費された硝酸の濃度を維持する目的がある。エッチングレートはふっ化水素酸、硝酸、酢酸の混合比によって決まる。

Fig.1.4(a) はよく用いられる、三つの溶液の混合比によってエッチングレートがどのように決まるかを表す等高線グラフである [73]。混合比は質量パーセント、エッチングレートの単位は $\mu\text{m}/\text{min}$ である。Fig.1.4(b) はこの等高線グラフをさらに三つの領域に分けたものである。領域 I はふっ化水素酸が高濃度の領域で、等高線は一定の硝酸濃度軸に平行である。このとき、エッチングレートは硝酸によって決まり、豊富なふっ化水素酸によってシリコン表面には残留酸化物がほとんど残らずにエッチングされる。シリカの生成速度が遅いため、シリコン表面に不均一なエッチングが発生し、表面状態は非常に粗い。硝酸が高濃度の領域 II ではエッチングレートは相対的に低濃度なふっ化水素酸によるシリカの溶解によって制御される。豊富なシリカによってシリコン界面に層を形成し、激しい酸化から保護されるため、この領域のシリコンの表面は滑らかで均一になる。バランスのとれた領域 III では高濃度の硝酸によるシリコンの酸化が速いにもかかわらず、シリカを容易に溶解するのに十分な高濃度のふっ化水素酸が存在するため、エッチング速度は一般的に高い。ただし、この領域では積極的なエッチングと溶解プロセスが発生するため、表面状態の制御はさらに難しい。このように HNA エッチングは関係するパラメータが複雑で、再現可能なエッチングを行なうのが困難である。

一般的にシリカトロイド共振器の作製には HNA エッチングは用いない。それは反応式を見ればわかるとおり、シリカがふっ化水素酸によってエッチングされるため、最終的

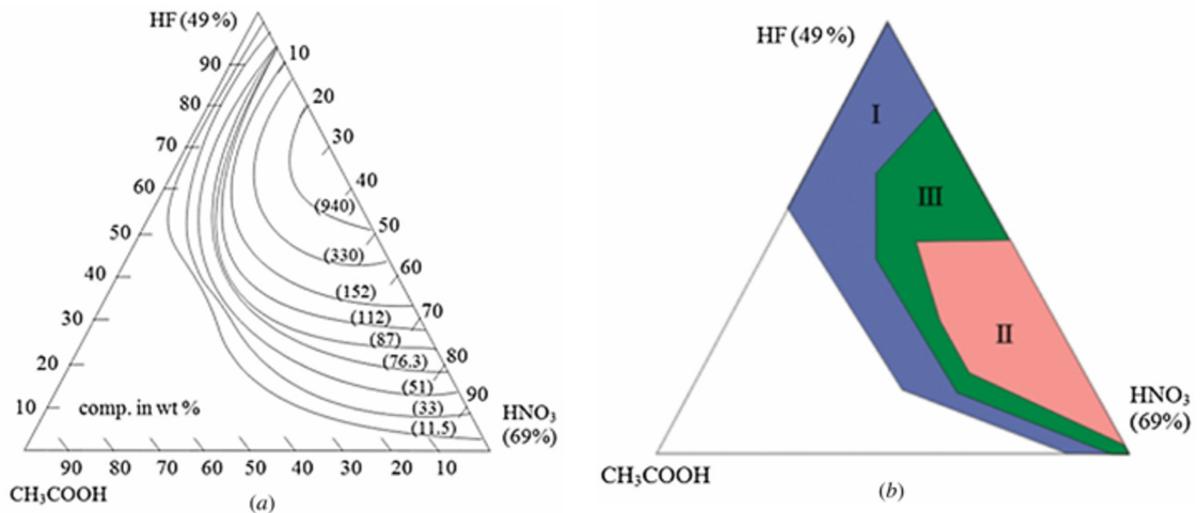


Fig.1.4: (a) Isoetch contours, and (b) surface topography of etched silicon for the HNA system with acetic acid diluents, as proposed by Robbins and Schwartz. Numbers in parentheses are etch rates in $\mu\text{m}/\text{min}$. [A. A. Hamzah, *et al.*, J. Micromech. Microeng. **22**, 095017 (2012). Reproduced with permission from IOP Publishing.]

に残ってほしいシリカ膜まで同時にエッチングされてしまうからである。先述したように、 XeF_2 エッチングではシリコンを選択的にエッチングするためシリカトロイド共振器の作製に最適であるが、 XeF_2 ガスが非常に高価なためコストがかかるうえ、エッチングに必要な時間も長いという問題がある。一方ウェットエッチングの場合、必要な薬品類は XeF_2 ガスに比べ非常に安いうえ、エッチングにかかる時間も短い。そのため今回ウェットエッチングを用いたシリカトロイド共振器の作製を試みた。手順は以下の通りである。

作製手順

1. 薬品 (HF 46-48%, HNO_3 69-70%, CH_3COOH >99.7%) をドラフト内に集め、各薬品をメスシリンダで測定した。ふっ化水素酸はガラス及びプラスチックを溶かしてしまうため、テフロン製のビーカとメスシリンダを用いる。それぞれをテフロン製のトレーに混合した。このとき硝酸の影響で発熱するため注意する。また攪拌した際に溶液がこぼれないように溶液の量に注意する。
2. マグネットスターラーを準備し溶液の入ったトレーを置いて、マグネットスターラーの温調機能で 35°C 程度になるまで待った。
3. 下に小さな穴の空いたテフロン製のかごに基板を入れ、目的のエッチング時間まで待った。このとき 30 秒ごとにかごを持ち上げることでスターラーによって溶液全

体が攪拌される。

4. 目的のエッチング時間になったらかごを取り出し、超純水の入ったビーカーに浸し基板を洗浄した。最後に N₂ グローブガンで基板表面の水分を飛ばした。このときシリカ膜が吹き飛びやすいので威力に注意する。

Fig.1.5 は実際に HNA エッチングを行なっている様子である。溶液の黄色は 二酸化窒素 (NO₂) 由来だと考えられる。硝酸は以下の反応式のように光によって二酸化窒素に分解される。



もしくは硝酸によるシリコン酸化によって生じた亜硝酸が酢酸によって酸化されて一酸化窒素が生じ、さらに一酸化窒素が二酸化窒素に酸化された可能性がある。反応式は以下の通りである。

1. 亜硝酸の酸化:
$$4\text{HNO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$$
2. 一酸化窒素の酸化:
$$2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$$

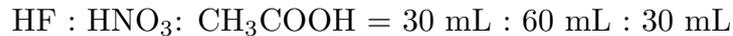
基板を溶液に入れエッチングが始まったタイミングで溶液が色づいたことから後者によるものが支配的であると考えられる。



Fig.1.5: HNA etching:the yellow color of the solution is derived from NO₂

作製結果

薬品の混合比は、本研究室の卒業生である加藤拓巳さんが2011年に卒業研究^[74]として行なったものを参考にし、



とした。加藤さんのアイデアはシリカ膜がなくなならないようにふっ化水素酸の比率を小さくするという事だった。加藤さんが示したエッチングレートが10~15 $\mu\text{m}/\text{min}$ であることから、おそらく Fig.1.4(b) の領域 II に該当するエッチングレートだと考えられる。

Fig.1.6 は直径 300 μm のパターンを形成した基板を HNA エッチングした結果である。HNA エッチングを用いてもシリカ膜を残してシリコンのアンダーカットができた。これ

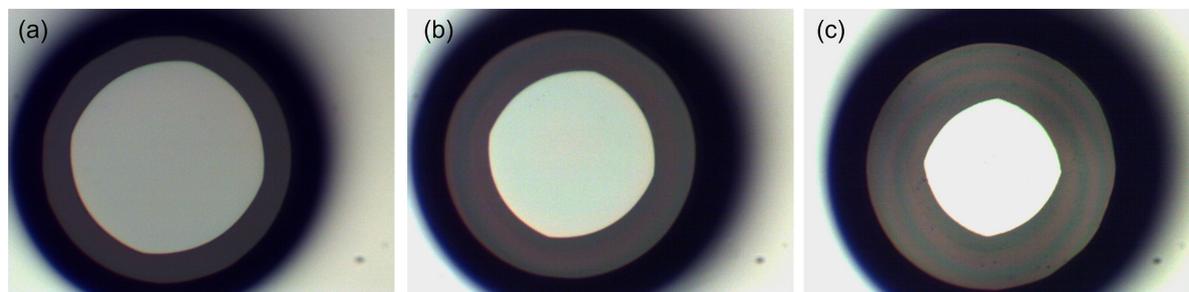


Fig.1.6: Optical microscope images of a fabricated microdisk using HNA etching according to etching time:(a)15 min. (b)20 min. (c)25 min. $D = 300 \mu\text{m}$.

はシリカ膜が熱酸化によって生成されたため、ふっ化水素酸に対して耐性があったからといえる。一方等方性であった XeF_2 エッチングとは対称的に異方性が確認された。シリカは非晶質なのでふっ化水素酸によってエッチングされるときに異方性にはならない。すなわちシリコンの酸化過程で異方性が生じていると考えられる。加藤さんの卒論では硝酸の濃度を大きくし、シリコンの酸化反応速度を上げ結晶面(結合手)の影響を小さくすることを試みたが、異方性は解決しなかった。そこでより直径の大きいパターンを用いて HNA エッチングを試みた。直径が大きければ反応するシリコンの表面積が大きくなり反応速度が向上することを期待した。

Fig.1.7 は直径 600 μm のパターンを形成した基板を HNA エッチングした結果である。

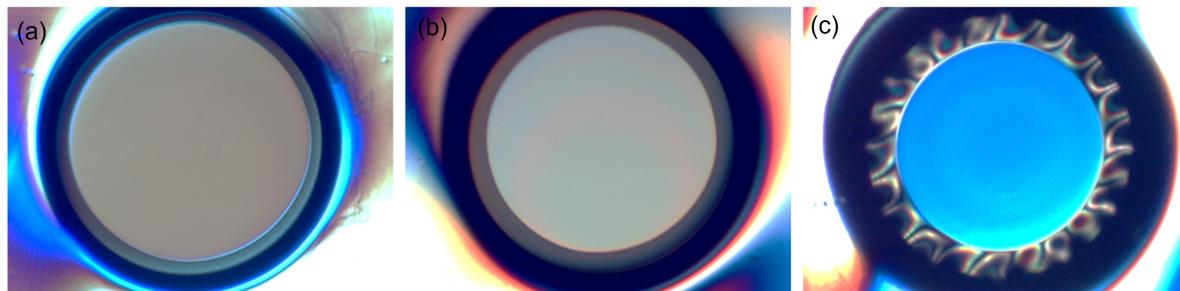


Fig.1.7: Optical microscope images of a fabricated microdisk using HNA etching according to etching time: (a)5 min. (b)10 min. (c)15 min. $D = 600 \mu\text{m}$.

直径 $300 \mu\text{m}$ の場合と比べて、 XeF_2 エッチングの場合ほどではないが等方性が確認された。しかしながら 15 分のエッチングでバックリングが生じた。Fig.1.7(b) の状態ではポストが太くトロイドには不適であるため、さらにエッチングが必要である。直径 $600 \mu\text{m}$ の場合、直径に対してシリカ膜厚が $5 \mu\text{m}$ と薄いため、 XeF_2 エッチングの場合でもポストを細くするとバックリングが生じてしまう。そのため直径 $500 \mu\text{m}$ のパターンに対しても同様に HNA エッチングを行ない、結果を Fig.1.8 に示す。

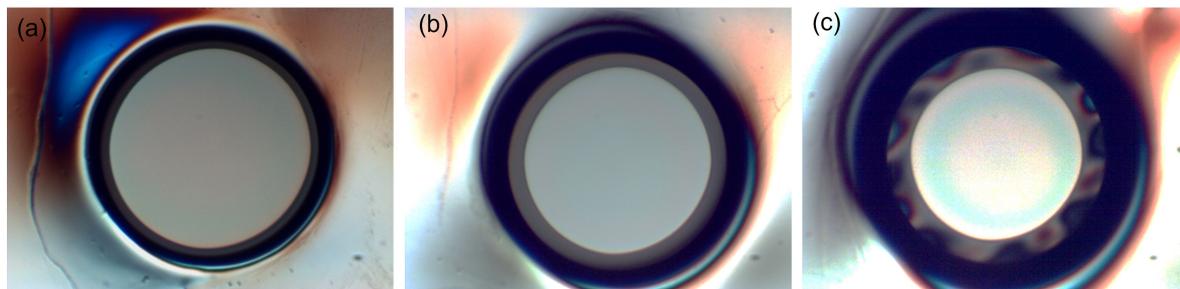


Fig.1.8: Optical microscope images of a fabricated microdisk using HNA etching according to etching time: (a)5 min. (b)10 min. (c)15 min. $D = 500 \mu\text{m}$.

通常直径 $500 \mu\text{m}$ の場合、シリカ膜厚 $5 \mu\text{m}$ であれば XeF_2 エッチングによってバックリングは生じないが、HNA エッチングの場合はバックリングが生じてしまった。これは直径を大きくしたことでシリカ膜の表面積が大きくなり、周囲のふっ化水素酸に容易に溶解してシリカ膜が薄くなったことでエッチングのストレスに耐えきれなくなったと考えられる。

新たな試みとして、酸に対して耐性のあるレジストが残った状態で HNA エッチングを行なうことでシリカ膜の溶解を防ぎバックリングが生じないことを期待したがこれまでと同様にバックリングが生じてしまった。

結論としては HNA エッチングを XeF_2 エッチングの代替とするのは非常に難しいことがわかった。ディスク直径が小さい場合はバックリングが生じなかったが等方性に問題が生じ、ディスク直径が大きい場合は等方性に問題はなかったがバックリングが生じた。エッチングレートの最適化やより熱酸化膜の厚いウェハーを使用することが有効な解決策だと推察されるが、非常に望みが薄いと感じた。

参考文献

- [1] L. Rayleigh O.M. F.R.S., “The problem of the whispering gallery,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **20**, 1001-1004 (1920)
- [2] M. L. Gorodetsky, A. A. Savchenkov, and V. S. Ilchenko, “Ultimate Q of optical microsphere resonators,” *Opt. Lett.* **21**, 453-455 (1996)
- [3] J. Braunfelds, R. Murnieks, T. Salgals, I. Brice, T. Sharashidze, I. Lyashuk, A. Ostrovskis, S. Spolitis, J. Alnis, and J. Porins, “Frequency comb generation in WGM microsphere based generators for telecommunication applications,” *Quantum Electron* **50**, 1043 (2020)
- [4] M. Sumetsky, “Whispering-gallery-bottle microcavities: the three-dimensional etalon,” *Opt. Lett.* **29**, 8-10 (2004)
- [5] J. M. Ward, Y. Yang, and S. N. Chormaic, “Glass-on-Glass Fabrication of Bottle-Shaped Tunable Microlasers and their Applications,” *Sci. Rep.* **6**, 25152 (2016)
- [6] M. Soltani, S. Yegnanarayanan, and A. Adibi, “Ultra-high Q planar silicon microdisk resonators for chip-scale silicon photonics,” *Opt. Express* **15**, 4694-4704 (2007)
- [7] J. Gu, X. Li, K. Qi, K. Pu, Z. Li, F. Zhang, T. Li, Z. Xie, M. Xiao, and X. Jiang, “Octave-spanning soliton microcomb in silica microdisk resonators,” *Opt. Lett.* **48**, 1100-1103 (2023)
- [8] D. Armani, T. Kippenberg, S. Spillane, and K. Vahala, “Ultra-high- Q toroid microcavity on a chip,” *Nature* **421**, 925-928 (2003)
- [9] K. A. Knapper, F. Pan, M. T. Rea, E. H. Horak, J. D. Rogers, and R. H. Goldsmith, “Single-particle photothermal imaging via inverted excitation through high- Q all-glass toroidal microresonators,” *Opt. Express* **26**, 47-73 (2012)

- [10] J. Wang, T. Zhan, G. Huang, P.K. Chu, and Y. Mei, “Optical microcavities with tubular geometry: properties and applications,” *Laser & Photonics Reviews* **8**, 521-547 (2014)
- [11] Y. Liu, H. Yang, Y. Lu, K. Di, and J. Guo, “A whispering gallery mode strain sensor based on microtube resonator,” *Optoelectron. Lett.* **17**, 199-204 (2021)
- [12] T. Herr, V. Brasch, J. D. Jost, C. Y. Wang, N. M. Kondratiev, M. L. Gorodetsky, and T. J. Kippenberg, “Temporal solitons in optical microresonators,” *Nat. Photon.* **8**, 145–152 (2014)
- [13] M. C. Collodo, F. Sedlmeir, B. Sprenger, S. Svitlov, L. J. Wang, and H. G. L. Schwefel, “Sub-kHz lasing of a CaF₂ whispering gallery mode resonator stabilized fiber ring laser,” *Opt. Express* **22**, 19277-19283 (2014)
- [14] H. Wang, B. Duan, K. Wang, X. Wu, Y. Gao, B. Lu, D. Yang, and C. Wang, “Direct tuning of soliton detuning in an ultrahigh-*Q* MgF₂ crystalline resonator,” *Nanophotonics* **12**, 3757-3765 (2023)
- [15] W. Bogaerts, P. D. Heyn, T. V. Vaerenbergh, K. D. Vos, S. K. Selvaraja, T. Claes, P. Dumon, P. Bienstman, D. V. Thourhout, and R. Baets, “Silicon microring resonators,” *Laser & Photon. Rev.* **6**, 25020-25030 (2018)
- [16] S. Schuler, J. E. Muench, A. Ruocco, O. Balci, D. V. Thourhout, V. Sorianello, M. Romagnoli, K. Watanabe, T. Taniguchi, I. Goykhman, A. C. Ferrari, and T. Mueller, “High-responsivity graphene photodetectors integrated on silicon microring resonators,” *Nat. Commun.* **12**, 3733 (2021)
- [17] T. Barwicz, Miloš A. Popovic, P. T. Rakich, M. R. Watts, H. A. Haus, E. P. Ippen, and H. I. Smith, “Microring-resonator-based add-drop filters in SiN: fabrication and analysis,” *Opt. Express* **12**, 1437-1442 (2004)
- [18] J. S. Levy, A. Gondarenko, M. A. Foster, A. C. Turner-Foster, A. L. Gaeta, and M. Lipson, “CMOS-compatible multiple-wavelength oscillator for on-chip optical interconnects,” *Nature Photon.* **4**, 37–40 (2010)
- [19] Y. Xie, J. Li, Y. Zhang, Z. Wu, S. Zeng, S. Lin, Z. Wu, W. Zhou, Y. Chen, and S. Yu, “Soliton frequency comb generation in CMOS-compatible silicon nitride microresonators,” *Photon. Res.* **10**, 1290-1296 (2022)
- [20] H. Weng, A. A. Afridi, J. Liu, J. Li, J. Dai, X. Ma, Y. Zhang, Q. Lu, W. Guo,

-
- and J. F. Donegan, “Near-octave-spanning breathing soliton crystal in an AlN microresonator,” *Opt. Lett.* **46**, 3436-3439 (2021)
- [21] L. Chang, W. Xie, H. Shu, Q. Yang, B. Shen, A. Boes, J. D. Peters, W. Jin, C. Xiang, S. Liu, G. Moille, S. Yu, X. Wang, K. Srinivasan, S. B. Papp, K. Vahala, and J. E. Bowers, “Ultra-efficient frequency comb generation in AlGaAs-on-insulator microresonators,” *Nat. Commun.* **11**, 1331 (2020)
- [22] X. Jiang, A. J. Qavi, S. H. Huang, and L. Yang, “Whispering-Gallery Sensors,” *Matter* **3**, 371-392 (2020)
- [23] L. Xu, X. Jiang, G. Zhao, D. Ma, H. Tao, Z. Liu, F. G. Omenetto, and L. Yang, “High- Q silk fibroin whispering gallery microresonator,” *Opt. Express* **24**, 20825-20830 (2016)
- [24] T. Carmon, L. Yang, and K. J. Vahala, “Dynamical thermal behavior and thermal self-stability of microcavities,” *Opt. Express* **12**, 4742-4750 (2004)
- [25] T. Ioppolo, M. Kozhevnikov, V. Stepaniuk, M. V. Ötügen, and V. Shevcherev, “Micro-optical force sensor concept based on whispering gallery mode resonators,” *Appl. Opt.* **47**, 3009-3014 (2008)
- [26] J. Zhu, S. K. Ozdemir, Y. Xiao, L. Li, L. He, D. Chen and L. Yang, “On-chip single nanoparticle detection and sizing by mode splitting in an ultrahigh- Q microresonator,” *Nat. Photon.* **4**, 46-49 (2010)
- [27] W. Kim, S. K. Ozdemir, J. Zhu, F. Monifi, C. Coban, and L. Yang, “Detection and size measurement of individual hemozoin nanocrystals in aquatic environment using a whispering gallery mode resonator,” *Opt. Express* **20**, 29426-29446 (2012)
- [28] L. Shao, X. Jiang, X. Yu, B. Li, W. R. Clements, F. Vollmer, W. Wang, Y. Xiao, Q. Gong, “Detection of Single Nanoparticles and Lentiviruses Using Microcavity Resonance Broadening,” *Adv. Mater.* **25**, 5616-5620 (2013)
- [29] T. J. Kippenberg, J. Kalkman, A. Polman, and K. J. Vahala, “Demonstration of an erbium-doped microdisk laser on a silicon chip,” *Phys. Rev. A* **74**, 5616-5620 (2006)
- [30] T. Udem, J. Reichert, R. Holzwarth, and T. W. Hänsch, “Accurate measurement of large optical frequency differences with a mode-locked laser,” *Opt. Lett.* **24**,

- 881-883 (1999)
- [31] D. J. Jones, S. A. Diddams, J. K. Ranka, A. Stentz, R. S. Windeler, J. L. Hall, and S. T. Cundiff, “Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis,” *Science* **288**, 635–639 (2000)
- [32] K. Zhang, W. Sun, Y. Chen, H. Feng, Y. Zhang, Z. Chen, and C. Wang, “A power-efficient integrated lithium niobate electro-optic comb generator,” *Commun. Phys.* **6**, 17 (2023)
- [33] P. Del’ Haye, A. Schliesser, O. Arcizet, T. Wilken, R. Holzwarth, and T. J. Kippenberg, “Optical frequency comb generation from a monolithic microresonator,” *Nature* **450**, 1214–1217 (2007)
- [34] V. Brasch, T. Herr, M. Geiselmann, G. Lihachev, M. H. P. Pfeiffer, M. L. Gorodetsky, T. J. Kippenberg, “Photonic chip based optical frequency comb using soliton induced Cherenkov radiation,” *Science* **351**, 357-360 (2014)
- [35] X. Yi, Q. Yang, K. Y. Yang, M. Suh, and K. Vahala, “Soliton frequency comb at microwave rates in a high- Q silica microresonator,” *Optica* **2**, 1078-1085 (2015)
- [36] I. Coddington, N. Newbury, and W. Swann, “Dual-comb spectroscopy,” *Optica* **3**, 414-426 (2016)
- [37] L. Lars, M. Karlsson, A. Lorences-Riesgo, M. Mazur, V. Torres-Company, J. Schröder, and P. A. Andrekson, “Frequency Comb-Based WDM Transmission Systems Enabling Joint Signal Processing,” *Applied Sciences* **8**, 718. (2018)
- [38] B. Wang, J. S. Morgan, K. Sun, M. Jahanbozorgi, Z. Yang, M. Woodson, S. Estrella, A. Beling, and X. Yi, “Towards high-power, high-coherence, integrated photonic mmWave platform with microcavity solitons,” *Light Sci. Appl.* **10**, 4 (2021)
- [39] H. Guo, M. Karpov, E. Lucas, A. Kordts, M. H. P. Pfeiffer, V. Brasch, G. Lihachev, V. E. Lobanov, M. L. Gorodetsky and T. J. Kippenberg, “Universal dynamics and deterministic switching of dissipative Kerr solitons in optical microresonators,” *Nature Phys.* **13**, 94-102 (2017)
- [40] X. Wang, W. Wang, P. Xie, Y. Wang, S. T. Chu, B. E. Little, W. Zhao, W. Zhang, “Avoided mode-crossing assisted single soliton formation,” *Optics & Laser Technology* **161**, (2023)

-
- [41] D. C. Cole, E. S. Lamb, P. Del' Haye, S. A. Diddams, and S. B. Papp, "Soliton crystals in Kerr resonators," *Nature Photon* **1**, 671–676 (2017)
- [42] M. Karpov, M. H. P. Pfeiffer, H. Guo, W. Weng, J. Liu, and T. J. Kippenberg, "Dynamics of soliton crystals in optical microresonators," *Nat. Phys.* **15**, 1071–1077 (2019)
- [43] Z. Lu, Y. Wang, B. Zhao, M. Liu, and W. Wang, "Perfect soliton crystal in a microcavity via sub-harmonic phase-modulation scheme," *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 060903 (2020)
- [44] Z. Wu, Y. Gao, T. Zhang, J. Dai, and K. Xu, "Switchable perfect soliton crystal microcombs based on controllable mode coupling," 2021 Asia Communications and Photonics Conference (ACP) (2021)
- [45] S. A. Miller, Y. Okawachi, S. Ramelow, K. Luke, A. Dutt, A. Farsi, A. L. Gaeta, and M. Lipson, "Tunable frequency combs based on dual microring resonators," *Opt. Express* **23**, 21527-21540 (2015)
- [46] A. Nakashima, S. Fujii, R. Imamura, K. Nagashima, and T. Tanabe, "Deterministic generation of a perfect soliton crystal microcomb with a saturable absorber," *Opt. Lett.* **47**, 1458-1461 (2022)
- [47] Y. Arosa, and R. Fuente, "Refractive index spectroscopy and material dispersion in fused silica glass," *Opt. Lett.* **45**, 4268-4271 (2020)
- [48] K. Luke, Y. Okawachi, M. R. E. Lamont, A. L. Gaeta, and M. Lipson, "Broadband mid-infrared frequency comb generation in a Si_3N_4 microresonator," *Opt. Lett.* **40**, 4823-4826 (2015)
- [49] Q. Zheng, X. Wang, and D. Thompson, "Temperature-dependent optical properties of monocrystalline CaF_2 , BaF_2 , and MgF_2 ," *Opt. Mater. Express* **13**, 2380-2391 (2023)
- [50] Y. Wang, X. Ma, C. Li, Z. Zhang, B. Zhang, and Z. Zhang, "A Passively Mode-Locked Diode-End-Pumped Nd:YAG Laser with a Semiconductor Saturable Absorber Mirror Grown by Metal Organic Chemical Vapour Deposition," *Chinese Phys. Lett.* **20**, 1960 (2003)
- [51] T. R. Schibli, K. Minoshima, H. Kataura, E. Itoga, N. Minami, S. Kazaoui, K. Miyashita, M. Tokumoto, and Y. Sakakibara, "Ultrashort pulse-generation by

- saturable absorber mirrors based on polymer-embedded carbon nanotubes,” *Opt. Express* **13**, 8025-8031 (2005)
- [52] Q. Bao, H. Zhang, Z. Ni, Y. Wang, L. Polavarapu, Z. Shen, Q. Xu, D. Tang and K. P. Loh, “Monolayer graphene as a saturable absorber in a mode-locked laser,” *Nano Res* **4**, 297–307 (2011)
- [53] A. Q. Wu, X. Xu, R. Venkatasubramanian, “Ultrafast dynamics of photoexcited coherent phonon in Bi_2Te_3 thin films,” *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011108 (2008)
- [54] Q. Wang, S. Ge, X. Li, J. Qiu, Y. Ji, J. Feng, and D. Sun, “Valley Carrier Dynamics in Monolayer Molybdenum Disulfide from Helicity-Resolved Ultrafast Pump–Probe Spectroscopy,” *ACS Nano* **7**, 11087–11093 (2013)
- [55] V. V. Mayoral, D. Vella, T. Borzda, M. Prijatelj, I. Tempra, E. A. A. Pogna, S. D. Conte, P. Topolovsek, N. Vujicic, G. Cerullo, D. Mihailovicabf, and C. Gadermaier, “Exciton and charge carrier dynamics in few-layer WS_2 ,” *Nanoscale* **8**, 5428–5434 (2016)
- [56] Y. Wang, G. Huang, H. Mu, S. Lin, J. Chen, S. Xiao, Q. Bao, and J. He, “Ultrafast recovery time and broadband saturable absorption properties of black phosphorus suspension,” *Appl. Phys. Lett.* **107**, 5428–5434 (2016)
- [57] R. Chen, X. Zheng, and T. Jiang, “Broadband ultrafast nonlinear absorption and ultra-long exciton relaxation time of black phosphorus quantum dots,” *Opt. Express* **25**, 7507-7519 (2017)
- [58] R. Niug, S. Wan, Z. Wang, J. Li, W. Wang, W. Zhang, G. Guo, C. Zou, and C. Dong, “Perfect Soliton Crystals in the High- Q Microrod Resonator,” *IEEE Photonics Technology Letters* **33**, 091905 (2015)
- [59] T. Tan, Z. Yuan, H. Zhang, G. Yan, S. Zhou, N. An, B. Peng, G. Soavi, Y. Rao, and B. Yao, “Multispecies and individual gas molecule detection using Stokes solitons in a graphene over-modal microresonator,” *Nat Commun* **12**, 6716 (2021)
- [60] J. Ma, X. Jiang, and M. Xiao, “Kerr frequency combs in large-size, ultra-high- Q toroid microcavities with low repetition rates [Invited],” *Photon. Res.* **5**, B54-B58 (2017)
- [61] 榎 敏明ら (2012). “グラフェンが拓く材料の新領域－物性・作製法から実用化まで－” 株式会社エヌ・ティー・エス

-
- [62] C. Vallés, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux, and A. Pénicaud, “Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons,” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15802–15804 (2008)
- [63] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, and P. M. Ajayan, “New insights into the structure and reduction of graphite oxide,” *Nature Chem* **1**, 403–408 (2009)
- [64] X. Yi, Q. Yang, K. Y. Yang, and K. Vahala, “Active capture and stabilization of temporal solitons in microresonators,” *Opt. Lett.* **41**, 2037-2040 (2016)
- [65] P. T. Guerreiro, S. Ten, N. F. Borrelli, J. Butty, G. E. Jabbour, and N. Peyghambarian, “PbS quantum-dot doped glasses as saturable absorbers for mode locking of a Cr:forsterite laser,” *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1595–1597 (1997)
- [66] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature* **354**, 56–58 (1991)
- [67] S.Y. Set, H. Yaguchi, Y. Tanaka, and M. Jablonski, “Ultrafast fiber pulsed lasers incorporating carbon nanotubes,” in *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **10**, 137-146 (2004)
- [68] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science* **306**, 666-669 (2004)
- [69] 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,” *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3077-3083 (2009)
- [70] C. Zhao, H. Zhang, X. Qi, Y. Chen, Z. Wang, S. Wen, and D. Tang, “Ultra-short pulse generation by a topological insulator based saturable absorber,” *Appl. Phys. Lett.* **101**, 211106 (2012)
- [71] H. Xia, H. Li, C. Lan, C. Li, X. Zhang, S. Zhang, and Y. Liu, “Ultrafast erbium-doped fiber laser mode-locked by a CVD-grown molybdenum disulfide (MoS_2) saturable absorber,” *Opt. Express* **22**, 17341-17348 (2014)
- [72] Y. Chen, G. Jiang, S. Chen, Z. Guo, X. Yu, C. Zhao, H. Zhang, Q. Bao, S. Wen, D. Tang, and D. Fan, “Mechanically exfoliated black phosphorus as a new saturable absorber for both Q-switching and Mode-locking laser operation,” *Opt. Express* **23**, 12823-12833 (2015)
- [73] A. A. Hamzah, N. A. Aziz, B Y. Majlis, J. Yunas, C. F. Dee, and B. Bais,

- “Optimization of HNA etching parameters to produce high aspect ratio solid silicon microneedles,” *J. Micromech. Microeng.* **22**, 095017 (2012)
- [74] T. Kato, “シリカトロイド微小光共振器の多角形状化の提案とその作製に関する研究,” (Keio University), Bachelor thesis (2011)