目 次

第 1 章　序論 3
1.1 はじめに . . . 3
1.2 微小光共振器 . . . 4
1.2.1 微小光共振器とは . . . 4
1.2.2 微小光共振器の応用 . . . 5
光信号処理 . . . 5
センシング . . . 5
光カーコム . . . 6
1.2.3 微小光共振器の種類 . . . 7
ファブリーペロー共振器 . . . 7
シリカトロイド共振器 . . . 7
フォトニック結晶共振器 . . . 8
結晶材料共振器 . . . 9
1.3 微小光共振器の高機能化 . . . 10
1.3.1 エルビウムドープ . . . 10
1.3.2 プラズモン共鳴の利用 . . . 11
1.4 本研究について . . . 13
1.4.1 微小光共振器とカーボンナノチューブ . . . 13
1.4.2 本研究の目的と新規性・優位性 . . . 14

第 2 章　理論 17
2.1 Q 値 . . . 17
2.2 シリカトロイド微小光共振器のモード理論 . . . 18
2.3 テーパファイバの伝搬モード . . . 20
2.4 結合モード理論 . . . 25
2.4.1 CMT によるトロイド共振器とテーパファイバの結合 . . . 26
2.5 シリカトロイド微小光共振器の光学的諸効果 . . . 28
2.5.1 熱光学効果 . . . 28
2.5.2 非線形光学効果 . . . 31

2.6 カーボンナノチューブ 31
2.6.1 カイラリティ 31
2.6.2 カーボンナノチューブの電子状態 32
グラフェンの電子状態 33
単層カーボンナノチューブの電子状態 33
2.6.3 可飽和吸収 35

第 3 章 カーボンナノチューブを成長させたシリカトロイド微小光共振器の作製 37
3.1 シリカトロイド微小光共振器の作製 37
3.1.1 フォトリソグラフィ 37
HF によるウェットエッチング 38
レジスト除去 39
3.1.2 XeF_2 ガスによるドライエッチング 39
3.1.3 CO_2 レーザーリフロー 41
3.2 カーボンナノチューブの成長 44
3.2.1 カーボンナノチューブの製法 44
3.2.2 CVD 法によるカーボンナノチューブ成長 44
3.2.3 シリカトロイド微小光共振器表面へのカーボンナノチューブ成長 46
3.2.4 カーボンナノチューブの成長量の制御 50

第 4 章 光学測定 55
4.1 テーパファイバの作製 55
4.2 Q 値測定 56

第 5 章 結果・考察 59
5.1 カーボンナノチューブ成長シリカトロイド微小光共振器の Q 値測定 59
5.2 吸収 Q 値の検討 60
5.3 可飽和吸収の検討 65
5.4 モードのパワー依存性の測定 65

第 6 章 結論 75

第1章　序論

1.1　はじめに

2015年はイブン・アル・ハイサムの工学研究から1000年，アインシュタインの相対性理論から100年，カオの光ファイバ提唱から50年と，光にとって節目である重要な年であり，国際連合 (UN) 総会第68会期 (2013年12月20日) において，光と光技術の国際年として国際光年 (IYL2015) と宣言された年である．光技術は地球規模で将来の発展において重要な役割を担っており，光技術はエネルギー，情報通信，医療，建築，天文等あらゆる分野の中核を成すものである．

特にエネルギーと情報通信の分野に関して，通信におけるエネルギー消費量は年々増加しており，通信の省エネルギー化は必須課題である．現状の通信システムには主に電気を用いており，光を用いて光ファイバで通信を行う際には光を電気に変換している．この変換にはエネルギーを必要とし，結果として損失が生じる．また，回路抵抗に電気が流れる際にも熱エネルギーの損失がある．こうした損失の問題を解決するため，信号処理に電気を用いずに全て光のみで行うという光回路の研究が進められている．信号処理を光で行う際の問題として，光の非常に速い伝搬速度から，集積し制御するのが困難であったり，その速さと損失の少なさから光と物質の相互作用が弱いという問題があり，未だ光回路の実現には至っていない．

光回路の実現に向けて，現在注目されている素子が微小光共振器である．微小光共振器は光を微小な体積内に閉じ込めることの出来る素子であり，光を閉じ込めることによって集積化が可能になるだけでなく，非線形効果と呼ばれる，強度の非常に高い光と物質の相互作用が観測出来る．本論文では微小光共振器の非線形光学効果の増強を目標として，その手段にカーボンナノチューブを用い，カーボンナノチューブを成長させた微小共振器の作製とそれを光学測定することによって観測された非線形光学効果について述べる．この研究が光回路の実現の一助となれば幸いである．

1.2　微小光共振器

1.2.1　微小光共振器とは

微小光共振器とは，光を微小体積中に一定時間閉じ込めることが出来るデバイスである．微小共振器はファブリーペロー型共振器 [1]，ウィスパリングギャラリーモード (WGM) 共振器 [2]，フォトニック結晶型共振器 [3] に大きく分けられる．ファブリーペロー型共振器は向かい合わせの 2 枚の鏡を光が反射することによって，2 枚の鏡の往復距離が波長の整数倍に等しい光を閉じ込める，という共振器である．WGM 共振器は光が共振器の円周を全反射しながら周回するようにして，円周一周の距離が波長の整数倍に等しい光を閉じ込める共振器である．フォトニック結晶型共振器ブラッグ反射を用いた共振器であり，半導体基板上に周期的な孔を設けることで屈折率の周期的な変化を与え，ブラッグ反射により特定の波長の光が存在できない領域である禁制帯を作り出し，一定領域に光を閉じ込める共振器である．微小光共振器の光の閉じ込める性能は，光をどれだけ長い時間閉じ込める

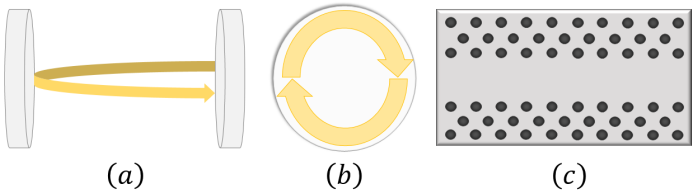


Fig. 1.2.1: Schematic illustration of (a) Fabry-Perot cavity, (b) WGM cavity and (c) photonic crystal cavity

ことが出来るかとどれだけ小さい体積に光を閉じ込められるかで決まり，その性能を評価する指標を Q 値と言う．Q 値は次のように定義されている．

$$Q = \omega_0 \times \frac{\text{共振器内に蓄えられているエネルギー}}{\text{単位時間あたりの損失エネルギー}} \tag{1.2.1}$$

ただし，ω_0 は光の共振角周波数である．すなわち，多くのエネルギーを共振器内に蓄え，共振器内から損失するエネルギー速度が小さければ，その共振器の光を閉じ込める性能は高いということになる．

また，Q 値は次のように書くことも出来る．

$$Q = \omega_0 \tau_0 \tag{1.2.2}$$

ただし，τ_0 は光子寿命であり，共振器内のエネルギーが $1/e$ となるまでの時間を表している．すなわち，より長い時間光子を共振器内に留めておくことが出来れば，性能の高い共振器ということになる．

Q 値は実際的には共振器は表面での散乱や内部での吸収，共振器と導波路の結合に効率といった要因に基づいて決定し，次のように示される．

$$Q_{all} = (Q_{\mathrm{scat}}^{-1} + Q_{\mathrm{abs}}^{-1} + Q_{\mathrm{coup}}^{-1} + Q_{\mathrm{etc}}^{-1})^{-1} \tag{1.2.3}$$

Q_{all} は実際の Q 値，Q_{scat}，Q_{abs}，Q_{coup}，Q_{etc} はそれぞれ散乱，吸収，結合，その他の損失に基づく Q 値である．この式から，高 Q 値の共振器を作製するためには，これら損失の Q 値が全て高い値をとる，すなわち共振器表面の凹凸による散乱や共振器の材料における吸収，共振器と導波路の結合等による損失が小さい共振器を作製する必要がある．

1.2.2 微小光共振器の応用

微小光共振器は，高い Q 値を持ち，小さなモード体積を持つ．このため，共振器内に閉じ込められる光の密度は非常に高くなる．その結果，光と物質の相互作用が大きく強められる (非線形光学効果)．この性質を利用することにより様々な応用が可能になる．以下ではその例を挙げる．

光信号処理

光は大きな容量の情報を遠距離でかつ高速に伝送する画期的な技術として知られているが，信号処理はその多くが電子技術により賄われている．それは光は制御するのが困難であることと，光と物質の間の相互作用が極めて小さいためである．全光信号処理が実現されれば処理の高速化や大容量化が可能となる．そこで注目されているのが微小光共振器の光信号処理への応用である．微小光共振器を用いると物質と光との相互作用が強まるため，光による信号処理が実現出来ると期待されている．シリカトロイド微小光共振器による光信号処理の応用例として，光カー効果を用いたメモリやスイッチの研究が挙げられる [4][5]．

センシング

シリカトロイド微小光共振器の応用として，高感度なセンシングがある．共振器表面に微小粒子が付着すると屈折率の変化が起こり，共振波長がシフトする．

WGM 微小光共振器であるシリカトロイドは Q 値が大きい，すなわち透過スペクトルが鋭いため微小な波長シフトも観測できる [6]．これを応用することによって共振器を分子レベルの物質を超高感度に検知することの出来るセンサーとして利用出来る．また，シリカトロイド微小光共振器をセンサーとして用いるためには，素子を自由に持ち運び可能であることが必要である．そのための，微小光共振器を光ファイバや流路とパッケージングする技術の研究も行われている [7]．

光カーコム

光カーコムとは，微小光共振器を用いて発生させた光周波数コムである．光周波数コムとは，周波数領域において一定間隔を持つ光である [8]．光周波数コムは超短光パルス光源であるモード同期レーザを用いて発生させることが出来，その周波数間隔は非常に正確であるため，周波数や時間を超高精度で測定することが出来る．このような特徴から，光周波数コムは「周波数のものさし」や「光時計」と呼ばれ，光ファイバによる大容量通信やセンシング応用，GPS の高精度化等の様々な分野への応用が期待される．光周波数コムは 2005 年に T.W.Hänsch と J.L.Hall によって発見され，ノーベル物理学賞を受賞した．

微小光共振器によって実現される光カーコムでは，四光波混合 (FWM) により入射した光とは異なる周波数を持つ光が一定の周波数間隔で観測される．光カーコムは WGM 微小光共振器で観測出来る 3 次の非線形光学効果である FWM を利用して生じさせるため，モード同期レーザを用いて発生させる光周波数コムよりも小さなパワーで発生させることが出来，装置は安価で小型というメリットがあるが，現状では安定して光カーコムを発生することが困難であるという課題もある．

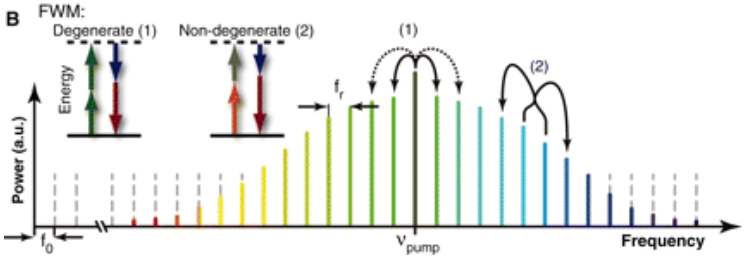


Fig. 1.2.2: The illustration of spectrum of optical frequency. The frequnecy interval is constant. (T. J. Kippenberg, "Microresonator-Based Optical Frequency Combs" Science 332, 555 (2011).)

1.2.3 微小光共振器の種類

微小光共振器とは光を閉じ込める素子であり，その閉じ込め方によって微小光共振器には幾つかの種類がある．それぞれメリットとデメリットを持つため，それに応じた異なる応用に利用されている．以下では各共振器について簡単に説明する．

ファブリーペロー共振器

ファブリーペロー共振器は，向かい合わせにした 2 枚の鏡の間で光を多重反射させ閉じ込める共振器である．歴史的には，1896 年にシャルル・ファブリーとアルフレッド・ペローによって考案され，1960 年に光波長帯で世界で初めて，誘導放出による光増幅としてレーザー発振に用いられた．高い Q 値 ($Q = 1.8 \times 10^{10}$)[9] を持っているが，サイズが大きい (共振器長 4 mm) ため，光回路素子として基板上に作製することが出来ない．応用としてはレーザー光源や重力波等の超高感度検出 [10] に用いられ，単一光子源としての応用も期待されている．

シリカトロイド共振器

シリカトロイド共振器は WGM 共振器の一種であり，シリコン (Si) の柱上に円周がドーナツ状に膨らんでいるシリカ (SiO_2) の円盤を載せた構造の共振器である．光はテーパファイバから生じるエバネッセント光が円環に入射され，入射光がガラスと空気の境界面を全反射することで光が円周を周回するように閉じ込められる．2003 年 K.J.Vahala グループによって考案された [11]．大きさは直径数百 μm 程度であり，基板上に作製が可能で，尚且つ高 Q 値 ($Q = 4.0 \times 10^8$) を持つ [12] が，共振器とテーパファイバの結合に数十 nm の精密な位置調整が要求される．応用先としては先に述べたように，光カーコム発生 [13] や微小粒子のセンシング [14] が挙げられる．

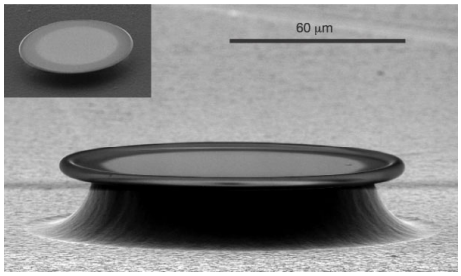


Fig. 1.2.3: Figure of a microsphere resonator.(D. K. Armani, T. J. Kippenberg, S. M. Spillane and K. J.Vahala, Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip," Nature 421, 925-928 (2003)).

フォトニック結晶共振器

フォトニック結晶共振器は，Silicon-On-Insulatior(SOI) 基盤に周期的な空孔を空けることによって空気と材料の間に周期的な屈折率変化を持たせた共振器である．基盤に平行な方向では，空孔間隔の整数倍の波長をもつ光がブラッグ反射によって共振器内に閉じ込められ，基盤に垂直な方向では基盤の材料と空気の屈折率差によって光が共振器に閉じ込められる．特定の波長の光を通さない帯をフォトニックバンドギャップと呼び，フォトニックバンドギャップを利用して光を閉じ込めるためには，2 次元構造あるいは 3 次元構造のフォトニック結晶を用いる必要がある．3 次元フォトニック結晶は構造が極めて複雑な為，実用的な性能なものの作製は困難である．また，2 次元フォトニック結晶では，3 次元構造よりは容易に加工が可能ではあるが，フォトニック結晶の構造周期が数百 nm 程度であり極めて微細な為，高精度な加工技術が要求される．現状得られている Q 値は 1.2×10^6 である [15]．主な応用先は集積能力を活かした光ネットワークや光スイッチ，フォトニック結晶レーザ [16] が挙げられる．

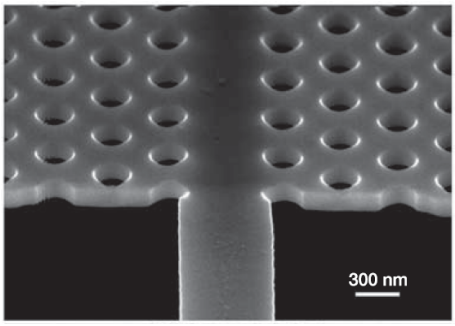
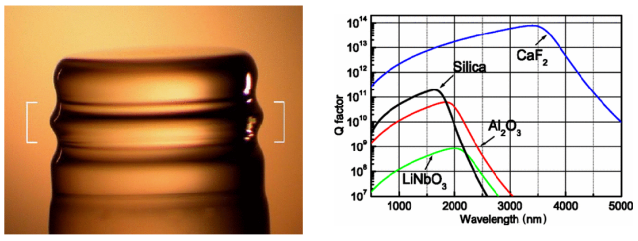


Fig. 1.2.4: Figure of a photonic Crystal fabricated with silicon. (Y. A. Vlasov, M. O'Boyle, H. F. Hamann and S. J. McNab, Active control of slow light on a chip with photonic crystal waveguides," Nature 438, (2005).).

結晶材料共振器

結晶材料共振器はWGM共振器の一種であり，フッ化カルシウム (CaF_2)，フッ化マグネシウム (MgF_2)，サファイア (Al_2O_3) などの結晶材料を用いて作製される共振器である．光の入力はシリカトロイド共振器と同様にテーパファイバによるエバネッセント光を用いる方法の他，高屈折率を持つプリズム表面での全反射によるエバネッセント光を用いる方法がある [17]．結晶材料共振器は材料による損失が非常に少ないため，高い Q 値を得ることが出来る．フッ化カルシウム (CaF_2) 結晶共振器の Q 値は 6.3×10^{10} を持ち [18]，低い入力パワーであっても非線形光学効果の観測が可能である．しかし，材料が硬く脆いため加工が難しく，作製に半導体プロセスを用いることが出来ないためチップ上に作製することが出来ず，集積性能は低い．応用としては，光カーコムの発生や光フィルタ，狭線幅レーザなど [19] が挙げられる．



(a)　　(b)

Fig. 1.2.5: (a)CaF_2 microcavity. (Ivan S. Grudinin, Vladimir S. Ilchenko, and Lute Maleki, "Ultrahigh optical Q factors of crystalline resonators in the linear regime" Phys. Rev. A, 74, 063806 (2006).)) (b) The limitation of Q factor in each material. (I. S. Grudinin, A. B. Matsko and L. Maleki,“ On the fundamental limits of Q factor of crystalline dielectric resonators," Opt. Express 15, 3390 (2007)).

1.3　微小光共振器の高機能化

1.2.3 節で紹介したように，各共振器にはデメリットがあり「完璧な共振器」というものは存在しない．そこで，そういったデメリットを補う，もしくはメリットを積極的に利用するため，近年は微小光共振器の機能化に関する研究が盛んに行われている．本章では High-Q かつ on-chip，さらに機能化との相性の良いシリカトロイド共振器を対象とし，近年の研究について概観する．

WGM 微小光共振器であるシリカトロイド微小光共振器は高い Q 値を持ち，チップ上に製作が可能という利点を持つ光学素子である [12]．その利点を生かし，シリカトロイドを用いたセンシング [14] や光カーコム [13] 等の研究が行われているが，近年ではシリカトロイド微小光共振器に別の材料を組み合わせることでシリカトロイド微小光共振器に見られる光学特性に変化を生じさせる研究も行われている．

1.3.1　エルビウムドープ

エルビウム (Er) は，0.5μm，0.6μm，0.8μm，0.98μm，1.48μm といった特定の波長を吸収する性質を持つ元素である．エルビウムが吸収したエネルギーはそれを波長が 1.5μm 帯の光のエネルギーで放出する．この性質を利用した物がエルビウムドープ光ファイバである．光ファイバにエルビウムをドープしたエルビウムドープ光ファイバは，ドープによりエルビウム元素が本来持っている性質を失

うことがなく，エルビウムの吸収波長の光を励起光源としてエルビウムドープ光ファイバに通すと，入力の光信号を増幅し出力することが出来る．これを応用した物がエルビウムドープ光ファイバ増幅器 (EDFA : Erbium Doped optical Fiber Amplifier) である [20].

シリカトロイド微小光共振器への応用としては，シリカトロイド微小光共振器に Er+ ドープした研究が報告されており，シリカトロイド微小光共振器にドープを行うことにより，低閾値なレーザを実現できる [21].

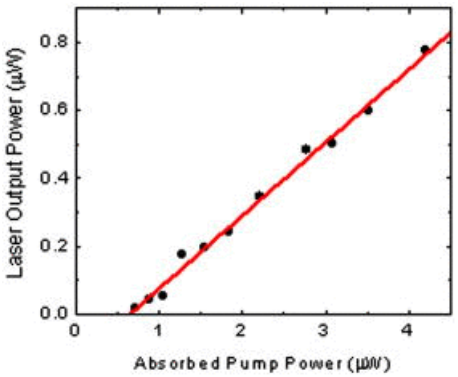


Fig. 1.3.1: Measured laser output power plotted vs the absorbed pump power for a microtoroid laser with principal diameter of 60 μ m. The lasing threshold is 660nW. (Lan Yang, Tal Carmon, Bumki Min, Sean M. Spillane, Kerry J. Vahala, "Erbium-doped and Raman microlasers on a silicon chip fabricated by the sol—gel process." Appl. Phys. Lett. 86, 091114 (2005).).

1.3.2 プラズモン共鳴の利用

金属のナノ粒子に光を当てると，光の持つ電界により金属の自由電子の動きに影響を与えることが出来る．金属粒子に光を当てることによって，金属内部電子が揺さぶられ振動する，つまり，電荷を持った粒子が飛び回っている状態となる．この状態をプラズモンと呼ぶ．金属粒子の場合，プラズモンは物質表面でのみ見られるため，表面プラズモンとも呼ばれる．金属の表面には偏った自由電子による強い電場が生じる．さらに，プラズモンはある決まった波長の光と共鳴する，共鳴を起こすと光のエネルギーが金属に吸収される現象が起こる．このプラズモンを応用して，バイオセンシング [22] や発光 (PL : Photo Luminescence) 増強 [23] といった研究が行われている．

近年ではシリカトロイド微小光共振器とプラズモン共鳴を組み合わせた研究が多数報告されている．その一例として，金ナノロッドをシリカトロイド微小光共振器にコーティングすることによりレーザとして動作したものが挙げられる [24].

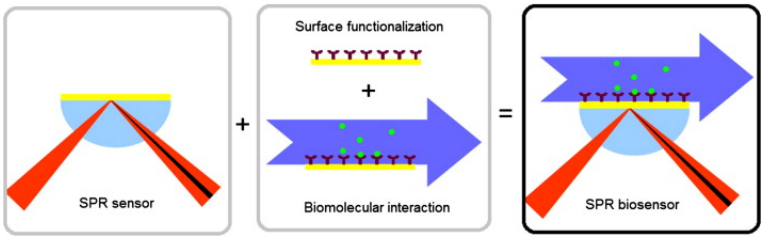


Fig. 1.3.2: The illustration of surface plasmonresonance-based biosensor. (Wijaya, E.; Lenaerts, C.; Maricot, S.; Hastanin, J.; Habraken, S.;Vilcot, J.-P.; Boukherroub, R.; Szunerits, S. "Surface plasmonresonance-based biosensors: from the development of different SPR structures to novel surface functionalization strategies." Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2011, 15, 208-224.)

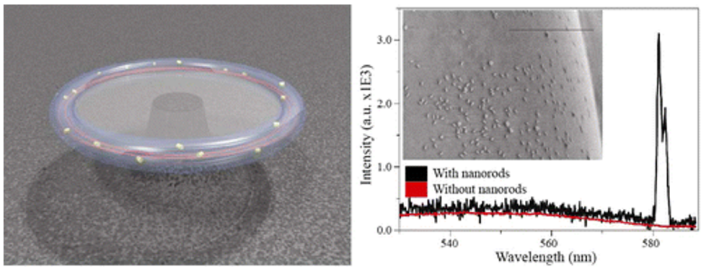


Fig. 1.3.3: (a) Toroidal resonant cavity coated with gold nanorods. (b) Lasing spectra and (inset) threshold data of the gold nanorod-coated microtoroid cavity. (Ce Shi, Soheil Soltani, Andrea M. Armani, "Gold Nanorod Plasmonic Upconversion Microlaser." Nano Lett., 2013, 13 (12), 5827—5831).

1.4 本研究について

本節では，本研究の立ち位置，目的について説明する．前節では高機能化について述べたが，本研究ではカーボンナノチューブによる微笑光共振器の高機能化について検討を行う．カーボンナノチューブを用いることにより非線形性の増強や発光の増強，可飽和吸収等の応用が期待され，世界的にも研究が盛んである．

1.4.1 微小光共振器とカーボンナノチューブ

カーボンナノチューブ (CNT : carbon nanotube) は炭素 (C) によって作られる六員環ネットワーク (グラフェンシート) が単層 (SWNT) あるいは多層 (MWNT) の同軸管状になった物質である．カーボンナノチューブは巻き方によりその性質が金属や半導体になるという性質を持つ．特に半導体カーボンナノチューブは光と相性が良く，可飽和吸収特性や非線形光学特性，PL 増強等を観測することが出来，通信，光計測，計量，医療，加工，ディスプレイ応用といった幅広い分野での応用が期待されている．さらに，カーボンナノチューブの応用上の強みとして，シリコン基板上での合成が可能であるため，微小光共振器との相性が良いことが挙げられる．カーボンナノチューブとフォトニクスを組み合わせた研究として，カーボンナノチューブでコーティングした光ファイバの非線形性増強 [25] や，カーボンナノチューブを可飽和吸収体として利用した受動モードロックレーザ [26] 等が挙げられる．

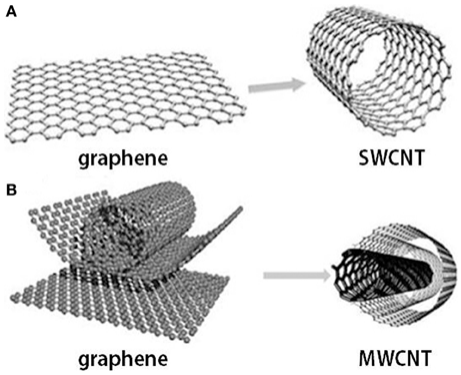


Fig. 1.4.1: Graphene and carbon nanotubes as (A) single wall carbon nanotube (SWCNT) and (B) multi-wall carbon nanotube (MWCNT) structures. (Vidu R, Rahman M, Mahmoudi M, Enachescu M, Poteca TD, Opris I, "Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation." Front Syst Neurosci. (2014))

1.4.2　本研究の目的と新規性・優位性

シリカトロイド微小光共振器の材料として用いられているシリカ (SiO_2) は非線形性が小さい材料である．大きな非線形性持つということは低いパワーで顕著な非線形光学効果の観測が出来るということであり，全光型デバイスの実現において重要である．カーボンナノチューブはシリカ基板上に直接合成出来るため，シリコンフォトニクスと相性が良く，カーボンナノチューブのフォトニクス応用として，光導波路や光ファイバとカーボンナノチューブを組み合わせた研究が先行研究として行われている [27][28]．

また，微小光共振器とカーボンナノチューブを組み合わせた研究も報告されており，先行研究ではシリコンマイクロディスク共振器表面にカーボンナノチューブを華僑させ，発光を制御させるという研究が行われている [29]．シリコンマイクロディスク共振器はシリカトロイド微小光共振器と同じ WGM 微小光共振器の一種であり，シリコン (Si) で出来た円盤形状をした共振器である [30]．シリコンマイクロディスク共振器は Q 値が低いという問題があるため，本研究ではシリコンマイクロディスク共振器に比べて Q 値が高く，共振器表面に直接カーボンナノチューブを合成できるという優位点を持つシリカトロイド微小光共振器とカーボンナノチューブを組み合わせる．更に本研究では，先行研究で行われている PL ではなく，非線形性の増強 [31] や可飽和吸収 [32] といったアプリケーションに注目していく．

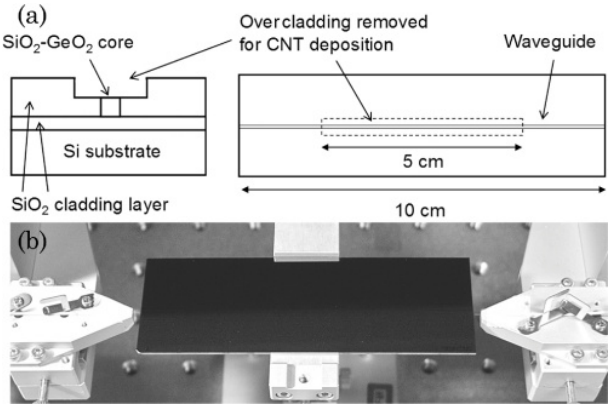


Fig. 1.4.2: (a) Schematic illustration of planar lightwave circuit (PLC) waveguide with overcladding removed for CNT deposition in cross view (left) and top view (right). (b) Photo of CNT-deposited PLC waveguide with fiber coupling. (K. K. Chow, S. Yamashita, S. Y. Set, "Four-wave-mixing-based wavelength conversion using a single-walled carbon-nanotubedeposited planar lightwave circuit waveguide," Opt. Lett. 35, 2070-2072 (2010).)

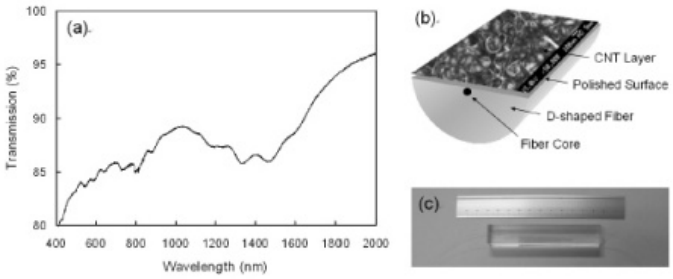


Fig. 1.4.3: (a) Schematic illustration of D-shaped fiber with single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) deposited on the polished surface (SEM image: magnification 50K); (b) absorption spectrum of the deposited SWCNTs measured by a spectrophotometer; and (c) photo of the finished SWCNT-deposited D-shaped fiber in a V-grooved block with single-mode fiber pigtails. (K. K. Chow, S. Yamashita, "Four-wave mixing in a single-walled carbon-nanotube-deposited D-shaped fiber and its application in tunable wavelength conversion," Opt. Exp. 17, 15608-15613 (2009).)

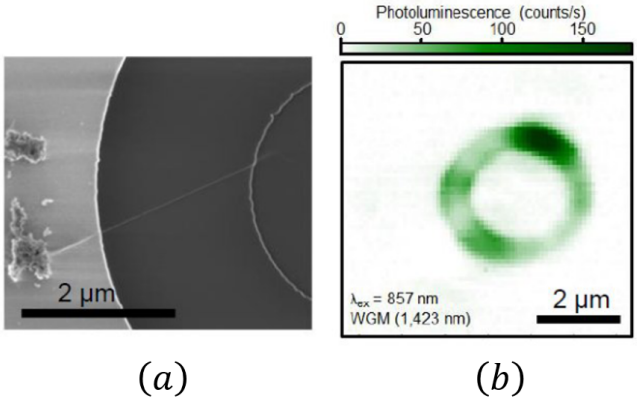


Fig. 1.4.4: (a) Scanning electron micrograph of a suspended nanotube attached to a microdisk. (b) A PL image of CNT emission coupled to a WGM. (S. Imamura, R. Watahiki, R. Miura, T. Shimada, Y. K. Kato, "Optical control of individual carbon nanotube light emitters by spectral double resonance in silicon microdisk resonators" Appl. Phys. Lett.102, 161102 (2013).)

本研究は，カーボンナノチューブをシリカトロイド微小光共振器の表面に成長させることで，その非線形性を増強させることにより高いQ値と大きな非線形性を持つデバイスの実現を大目標とし，本論文では小目標として，シリカトロイド微小光共振器へのカーボンナノチューブの成長の制御を行い，カーボンナノチューブの量の違いにおけるQ値や吸収の変化や，光学測定によって観測出来る可飽和吸収特性について検討を行う．

第2章　理論

2.1　Q 値

序論において，光共振器の Q 値は式 (1.2.1) 式のように定義され，Q 値は共振器に蓄えられているエネルギーと共振器内外の損失で規定されることが分かる．つまり Q 値は損失が小さければ小さいほど大きくなるという事であり，損失の代表的な原因を共振器の表面粗さによる散乱損失，共振器材料による吸収損失，導波路との結合による結合損失とし，式 (1.2.3) のように Q 値を記述した．式 (1.2.3) では各損失を Q 値の形で用いているが，これらの損失の大きさを定量的に表現する際には光子寿命の形式が取られることが多い．散乱損失による光子寿命を τ_{scat}，吸収損失による光子寿命を τ_{abs}，結合損失による光子寿命を τ_{coup}，その他の損失による光子寿命を τ_{etc} すると，それぞれの損失の Q 値は

$$Q_{\mathrm{scat}} = \omega_0 \tau_{\mathrm{scat}} \tag{2.1.1}$$

$$Q_{\mathrm{abs}} = \omega_0 \tau_{\mathrm{abs}} \tag{2.1.2}$$

$$Q_{\mathrm{coup}} = \omega_0 \tau_{\mathrm{coup}} \tag{2.1.3}$$

$$Q_{\mathrm{etc}} = \omega_0 \tau_{\mathrm{etc}} \tag{2.1.4}$$

$$\tag{2.1.5}$$

となる．よって共振器の全 Q 値は光子寿命を用いて

$$Q = \omega_0 \times \left(\frac{1}{\tau_{\mathrm{scat}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{abs}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{coup}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{etc}}}\right)^{-1} \tag{2.1.6}$$

と表現出来る．

ここで，各損失について説明を加える．まず散乱損失についてであるが，これは光が共振器表面状態によって決まる損失である．全反射によって光を閉じ込める場合，臨界角以上で入射した光については理論的には無損失で反射するはずだが，表面にわずかな凹凸や散乱体があると散乱によって損失が生じる．

次に吸収損失であるが，これは吸収係数 α で特徴づけられる材料固有の損失であり，$\tau_{\mathrm{abs}} = n/\alpha c$ で表現される．ただし，c は光速である．材料を選択した時点でこの損失は決定してしまうため，使用する波長帯における吸収係数が小さな材料を選ぶ必要がある．そのため，光ファイバを構成するシリカ（SiO_2）の吸収係数が最小となる帯域である 1550 nm 帯が光回線の通信波長帯として用いられている．

最後に結合損失であるが，これは外部との結合によって生じる損失である．例えば共振器に導波路を近接させると，共振器と導波路の間でエネルギーのやり取りが生じる．これは「共振器からのエネルギーの漏れ」と解釈することが出来，結合損失として捉えられる．吸収損失，散乱損失は材料と構造によって決まるため共振器作製後は調整することはできないが，結合損失は導波路をどの程度近づけるか，すなわち，どの程度のエネルギーのやり取りを行わせるかによって調整が可能な損失である．

2.2　シリカトロイド微小光共振器のモード理論

シリカトロイド微小光共振器のような円盤形状の微小光共振器に対して，円周に沿うように光を入射するとウィスパリングギャラリーモード (Whispering Gallery Mode:WGM) という特殊なモードが励起される．これは幾何光学的には以下の Fig. に示すように，共振器表面を浅い角度で反射しながら伝搬するモードであるので，共振器の表面構造が粗いと散乱による大きな損失が生じることになる．シリカトロイド共振器の表面は表面張力で成形されており非常に滑らかな表面を持っているため，表面散乱が小さく，非常に高い Q 値を実現することができる．本節ではシリカトロイド微小光共振器のモード分布を定量的に解析する方法について論じる．

シリカトロイド微小光共振器のモード分布において，変数分離できる座標が 1 つしかないため，モード分布を理論的に解析するのは難しい [33]．したがって，マクスウェル方程式を有限要素法を適用できる形まで変形・整理し，その式を計算機を用いて計算するのが一般的である．そこで，シリカトロイド微小光共振器型共振器のモード分布について有限要素法を適用できる形まで変形・整理し，その式を計算機を用いて得られた結果を示す．WGM を求めるために，まずマクスウェルの方程式に立ち返る．

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \varepsilon \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} \tag{2.2.1}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\mu \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t} \tag{2.2.2}$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon \boldsymbol{E}) = 0 \tag{2.2.3}$$

(2.2.1)，(2.2.2)，(2.2.3) を組み合わせることで式 (2.2.4) を得る．

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} = -\nabla \left(\frac{1}{\varepsilon} \mathrm{E} \cdot \nabla \varepsilon \right) \tag{2.2.4}$$

ここで，シリカトロイド微小光共振器は回転対称性をもっているので，xyz 座標系より円筒座標系（H_r，H_ϕ，H_z，E_r，E_ϕ，E_z）を用いる方が適当である．たとえば電界は次のように表すことができる．

$$\mathbf{E}(r, \phi, z, t) = \mathrm{Re}[\mathbf{E}(r, \phi, z) \mathrm{e}^{j\omega t}] \tag{2.2.5}$$

なお，各座標の方向は Fig. 2.2.1 のようにとった．次に，共振器中の誘電率が一

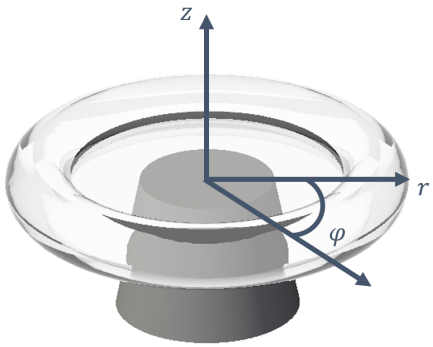


Fig. 2.2.1: Schematic illustration of the coordinate system of toroid cavity.

様だと仮定すると，(2.2.4) の右辺が 0 となるので，(2.2.5) と組み合わせることで (2.2.6) のような波動方程式を得る．

$$\left(\nabla^2 + \mu\varepsilon\omega^2 \right) \boldsymbol{E} = 0 \tag{2.2.6}$$

ここで，共振器中の屈折率が一様であり，共振器中を伝わる WGM の偏光が保存されるならば (2.2.6) は各座標ごとに扱うことができる．また，$\mu\varepsilon = \mu_0\varepsilon_0 n^2 = n^2/c^2$

であるので，(2.2.6) を次のように変形できる（ヘルムホルツ方程式）．

$$\left(\nabla^2 + \frac{\omega^2 n^2}{c^2}\right) E = 0 \tag{2.2.7}$$

(2.2.7) の解として，TE モードと TM モードの 2 通りが存在する．光が ϕ 方向に伝搬すると考えると，TE モードは電界ベクトルが伝搬方向と垂直な面内（つまり (r, z) 面内）に存在するモードであるので $E_\phi = 0$，TM モードは磁界ベクトルが伝搬方向と垂直な面内に存在するモードであるので $H_\phi = 0$ である．さらに，TE モード・TM モードいずれもマクスウェル方程式から得られる関係式により，1 方向の電磁界成分が分かるとすれば他の 4 つの成分を求めることができる．そこで，ここでは TM モードに関して E_ϕ を考える．(2.2.7) に E_ϕ を代入し，ラプラシアンを展開すると次のようになる．

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial}{r\partial r} + \frac{\partial^2}{r^2\partial\phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\omega^2 n^2}{c^2}\right] E_\phi = 0 \tag{2.2.8}$$

次に，l を角度方向のモード番号とし，電界を $E_\phi = E_\phi(r, z)\mathrm{e}^{\pm jl\phi}$ と変数分離することで (2.2.8) を次のように書き換えることができる．

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial}{r\partial r} - \frac{l^2}{r^2} + \quad \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\omega^2 n^2}{c^2}\right] E_\phi(r, z) = 0 \tag{2.2.9}$$

(2.2.9) を有限要素法に適した形に書き直し，計算機を用いて計算した結果が Fig. 2.2.2 となる．

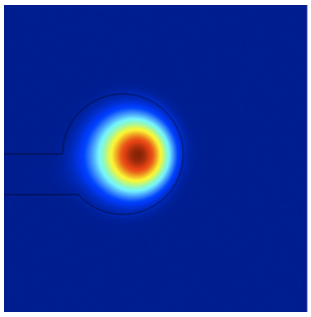


Fig. 2.2.2: The electric feld intensity profle of toroid calculated by COMSOL simulation.

2.3　テーパファイバの伝搬モード

WGM 微小光共振器の共振モードを励起させるためにはエバネッセント波を用いることが必要である．また，エバネッセント波を励起させるためには一般に用

いられている光ファイバを細く引き伸ばして作製されるテーパファイバを用いることが殆どである[34]．エバネッセント光によるテーパファイバとWGM微小光共振器の結合には，テーパファイバから漏れ出す光の伝搬定数とWGM微小光共振器内で共振する光の伝搬定数とが一致することが重要となる．したがって，本節ではまず一般の光ファイバ内を伝搬するモードについて考察を行う．[35] まず，光ファイバは非磁性体であり，絶縁体であることから以下の条件を仮定する．

$$\mu = \mu_0 \tag{2.3.1}$$

$$\sigma = 0 \tag{2.3.2}$$

また，誘電率を屈折率で表すと次のようになる．

$$\varepsilon = \varepsilon_0 n_i^2 \ (n = 1, 2) \tag{2.3.3}$$

さらに，電界と磁界の時間依存性を次のように仮定する．

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}^0(x, y, z)\mathrm{e}^{j\omega t} \tag{2.3.4}$$

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}^0(x, y, z)\mathrm{e}^{j\omega t} \tag{2.3.5}$$

(2.3.4)，(2.3.5) をマクスウェルの方程式に代入することで，(2.3.6)，(2.3.7) を得る．

$$\nabla \times \boldsymbol{E}^0 = -j\omega\mu_0\boldsymbol{H}^0 \tag{2.3.6}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H}^0 = j\omega\varepsilon_0 n_i^2\boldsymbol{H}^0 \tag{2.3.7}$$

(2.3.6)，(2.3.7) を変形することで以下の波動方程式が得られる．

$$\nabla^2\boldsymbol{E}^0 + \omega^2\varepsilon_0\mu_0 n_i^2\boldsymbol{E}^0 = -\nabla\left(\frac{\nabla \cdot n_i^2}{n_i^2}\boldsymbol{E}^0\right) \tag{2.3.8}$$

$$\nabla^2\boldsymbol{H}^0 + \omega^2\varepsilon_0\mu_0 n_i^2\boldsymbol{H}^0 = -\left(\frac{\nabla \cdot n_i^2}{n_i^2}\right) \times (\nabla \times \boldsymbol{H}^0) \tag{2.3.9}$$

(2.3.8)，(2.3.9) において，コアとクラッドの屈折率差が数%と小さいときには右辺の項は影響が無視できるくらいに小さく，0 に近似することができ，以下のようになる．

$$\nabla^2\boldsymbol{E}^0 + \omega^2\varepsilon_0\mu_0 n_i^2\boldsymbol{E}^0 = 0 \tag{2.3.10}$$

$$\nabla^2\boldsymbol{H}^0 + \omega^2\varepsilon_0\mu_0 n_i^2\boldsymbol{H}^0 = 0 \tag{2.3.11}$$

これまでは xyz 座標系を用いていたが，光ファイバの断面は円形であるので円筒座標系を用いて表現する方が扱いやすい．したがって，次に先に求めた式を円

筒座標系で表現することを考える．xyz 座標系と円筒座標系の関係式は次のようになる．

$$\begin{cases} E_x = \cos\theta E_r - \sin\theta E_\theta \\ E_y = \sin\theta E_r + \cos\theta E_\theta \\ E_z = E_z \end{cases} \tag{2.3.12}$$

これらの関係を用いて波動方程式の z 方向成分を円筒座標系で書き直すと次のようになる．

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial^2 r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial E_z}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 E_z}{\partial^2 \theta^2} + (k_0^2 n^2 - \beta^2)E_z = 0 \tag{2.3.13}$$

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial^2 r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial H_z}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 H_z}{\partial^2 \theta^2} + (k_0^2 n^2 - \beta^2)H_z = 0 \tag{2.3.14}$$

また，(2.3.13)，(2.3.14) において屈折率分布を次のように表す．

$$n^2 = \begin{cases} n_1^2 & (r \le a) \\ n_2^2 = n_1^2\left[1 - \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2}\right] & (r > a) \end{cases} \tag{2.3.15}$$

これらを用いて E_z と H_z の導波モードの解を求めると以下のようになる；

コア内（$r \le a$）

$$E_z = A_l J_l(\kappa r)\cos(l\theta + \phi_l) \tag{2.3.16}$$

$$H_z = B_l J_l(\kappa r)\cos(l\theta + \psi_l) \tag{2.3.17}$$

クラッド内（$r > a$）

$$E_z = A_l \frac{J_l(\kappa a)}{K_l(\gamma a)} K_l(\gamma r)\cos(l\theta + \phi_l) \tag{2.3.18}$$

$$H_z = B_l \frac{J_l(\kappa a)}{K_l(\gamma a)} K_l(\gamma r)\cos(l\theta + \psi_l) \tag{2.3.19}$$

ただし，$\kappa^2 = k_0^2 n_1^2 - \beta^2$，$\gamma^2 = \beta^2 - k_0^2 n_2^2$ で表される．また，$J_l(x)$ はベッセル関数，$K_l(x)$ は第 2 種変形ベッセル関数であり，それぞれ振動，減衰項を表す．さらに，l は角度 θ 方向のモード番号を表す．

ここで，コアとクラッドの境界条件（境界面での接線成分が連続）は次式で表せる．

$$E_\theta(r \longrightarrow a_{+0}) = E_\theta(r \longrightarrow a_{-0}) \tag{2.3.20}$$

$$H_\theta(r \longrightarrow a_{+0}) = H_\theta(r \longrightarrow a_{-0}) \tag{2.3.21}$$

(2.3.18)，(2.3.19) より A_l，B_l についての 2 元同次連立方程式が得られ，得られた方程式の係数の行列式が 0 でないという条件より次の方程式が得られる．

$$\frac{k_0^2\left[\frac{J_l'(\kappa a)}{\kappa a J_l(\kappa a)}+\frac{K_l'(\gamma a)}{\gamma a K_l(\gamma a)}\right]\left[n_1^2\frac{J_l'(\kappa a)}{\kappa a J_l(\kappa a)}+n_2^2\frac{K_l'(\gamma a)}{\gamma a K_l(\gamma a)}\right]}{l^2\beta^2\left(\frac{1}{(\kappa a)^2}+\frac{1}{(\gamma a)^2}\right)^2} = -\frac{\sin(l\theta+\phi_l)\sin(l\theta+\psi_l)}{\cos(l\theta+\phi_l)\cos(l\theta+\psi_l)} \tag{2.3.22}$$

また，(2.3.22) はコアとクラッドの境界面 $r=a$ に対し全ての θ で成り立つ必要があるので，$\phi_l-\psi_l=\pm\pi/2$ が成り立つ（つまり電界と磁界が直行する）．この条件を代入することで次のように θ に依存せず β を含む式に書き換えることができる．

$$\left[\frac{J_l'(\kappa a)}{\kappa a J_l(\kappa a)}+\frac{K_l'(\gamma a)}{\gamma a K_l(\gamma a)}\right]\left[\frac{J_l'(\kappa a)}{\kappa a J_l(\kappa a)}+\left(1-\frac{n_1^2-n_2^2}{n_1^2}\right)\frac{K_l'(\gamma a)}{\gamma a K_l(\gamma a)}\right] = \left(\frac{l\beta}{k_0 n_1}\right)^2\left(\frac{1}{(\kappa a)^2}+\frac{1}{(\gamma a)^2}\right)^2 \tag{2.3.23}$$

() は屈折率分布がコア内で一様な円筒光ファイバの固有値方程式となる．ここで，V パラメータと規格化伝搬定数 b を以下のように定義する．

$$\kappa a = V\sqrt{1-b} \tag{2.3.24}$$

$$\gamma a = V\sqrt{b} \tag{2.3.25}$$

$$(\kappa a)^2+(\gamma a)^2 = V^2 \tag{2.3.26}$$

また，固有値方程式においてコアとクラッドの屈折率差が非常に小さい場合弱導波近似が成り立つ．このとき

$$\frac{n_1^2-n_2^2}{2n_1^2} \simeq \frac{n_1-n_2}{n_1} \ll 1 \tag{2.3.27}$$

$$\beta \simeq k_0 n_1 \tag{2.3.28}$$

が成り立つので，次のように固有値方程式を簡単にすることができる．

$$\left[\frac{J_l'(\kappa a)}{\kappa_a J_l(\kappa a)}+\frac{K_l'(\gamma a)}{\gamma_a K_l(\gamma a)}\right] = \chi l\left(\frac{1}{(\kappa a)^2}+\frac{1}{\gamma a}^2\right) \quad (\text{ただし}\chi=\pm 1) \tag{2.3.29}$$

それぞれの χ について解くと次のように書き直すことができる．

- $\chi = 1$ のとき（HE モード）

$$\frac{J_{l-1}(\kappa a)}{\kappa a J_l(\kappa a)} - \frac{K_{l-1}(\gamma a)}{\gamma a K_l(\gamma a)} = 0 \tag{2.3.30}$$

- $\chi = -1$ のとき（EH モード）

$$\frac{J_{l+1}(\kappa a)}{\kappa a J_l(\kappa a)} + \frac{K_{l+1}(\gamma a)}{\gamma a K_l(\gamma a)} = 0 \tag{2.3.31}$$

次に光ファイバのモードについての分類を行う．3 次元平板導波路とは異なり，光ファイバはマクスウェル方程式を各座標成分に分解した段階で 6 つの電磁界成分が全て結びつきを持っている．よって TE モードと TM モードに分解することができない．このように 6 つの電磁界成分を全て持つようなモードをハイブリッドモードと呼ぶ.

HE モード：$\chi = -1$ で $l \geq 1$ の場合

モード番号を $\nu = l - 1$ と置き，固有値方程式を変形すると次のようになる.

$$\frac{J_{\nu-1}(\sqrt{1-b}V)}{J_\nu \sqrt{1-b}V} \cdot \frac{K_{nu}(\sqrt{b}V)}{K_{\nu-1}(\sqrt{b}V)} = -\sqrt{\frac{b}{1-b}} \tag{2.3.32}$$

この固有値方程式を解いて得られる固有値 b を大きい固有値から順に $m = 1, 2, \cdots$ と番号をふると，この番号は半径 r 方向のモード番号となっている．このモードは方位角 θ 方向と半径 r 方向のモード番号が必要であるため，$\mathrm{HE}_{\mathrm{l,m}}$ モードと呼ぶ.

TE モードと TM モード：$l = 0$ の場合

固有値方程式は次のように変形できる.

$$\frac{J_0\left(\sqrt{1-b}V\right)}{J_1\sqrt{1-b}V} \cdot \frac{K_1\left(\sqrt{b}V\right)}{K_{01}\left(\sqrt{b}V\right)} = -\sqrt{\frac{b}{1-b}} \tag{2.3.33}$$

z 方向の電磁界分布の式において $\phi_l = \pi/2$ とすると $E_z = 0$ となることから TE モードが，$\phi_l = 0$ とすると $H_z = 0$ となることから TM モードが導出できることがわかる.

EH モード：$\chi = 1$ で $l \geq 1$ の場合

モード番号を $\nu = l + 1$ と置き，固有値方程式を変形すると次のようになる.

$$\frac{J_{\nu-1}\left(\sqrt{1-b}V\right)}{J_\nu\sqrt{1-b}V} \cdot \frac{K_{nu}\left(\sqrt{b}V\right)}{K_{\nu-1}\left(\sqrt{b}V\right)} = -\sqrt{\frac{b}{1-b}} \tag{2.3.34}$$

(2.3.32)，(2.3.33)，(2.3.34) の 3 つの固有値方程式はいずれも同じ形をしていることがわかる．つまり，方位角方向のモード番号 l を変換して

$$\nu = \begin{cases} l-1 & : \mathrm{HE}_{l,m}\text{モード} \\ l+1 & : \mathrm{TE}_{0,m},\, \mathrm{TM}_{0,m},\, \mathrm{EH}_{l,m}\text{モード} \end{cases} \tag{2.3.35}$$

とすると，同じ ν をもつ $\mathrm{HE}_{\nu+1,\mathrm{m}}$ モードと $\mathrm{EH}_{\nu-1,\mathrm{m}}$ モードは伝搬定数が等しくなるということがわかる．これらの固有モードを組み合わせると横方向断面内で一方向に直線偏光したモードを作ることができる．これを LP モードと呼び，$\mathrm{LP}_{\nu,\,\mathrm{m}}$ と表現する．$\mathrm{LP}_{\nu,\,\mathrm{m}}$ モードの固有値方程式を解いて分散曲線を描くと Fig. のようになる．$\mathrm{LP}_{0,\,1}$ モードが基本モード，基本モードの次の高次モードは $\mathrm{LP}_{1,\,1}$ であることがわかる．したがって，光ファイバの単一モード条件は「$\mathrm{LP}_{1,\,1}$ モードのカットオフ V 値より小さい」である．つまり次のように表される．

$$V \leq 2.405 \tag{2.3.36}$$

$V = k_0 n_1 a\sqrt{\left(n_1^2 - n_2^2\right)/n_1^2}$ であることからこれを変形すると，光ファイバの単一モード条件は次のようになる．

$$a \leq \frac{2.405}{k_0 n_1 \sqrt{\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2}}} \tag{2.3.37}$$

ここで，テーパファイバは光ファイバを引き延ばして作製することからコアとクラッドが一体となっている構造になっている．したがって，単一モードとなるテーパファイバの半径を $n_1 = 1.44$，$n_2 = 1$ として計算することで $a \leq 0.57\,\mu\mathrm{m}$ と求めることができる．

2.4 結合モード理論

共振器と導波路の結合における電界分布は非常に複雑であり，正確な解を得るためには FDTD による数値解析が必要となる．しかし，共振器を時間振動子とみなして解く結合モード理論（CMT: Coupled Mode Theory）を用いることで議論の簡単化が可能となり，FDTD と比べて非常に短時間にかつ十分な精度を保って計算をするこができる [36]．またＣＭＴを用いることにより，Q 値を求めるために必要となる透過率や結合効率を解析することも可能である [37][38]．本節では，実際に解析に用いた方程式を導くため，電気回路と光共振器系との類似を用いながら CMT の基礎的な考え方について説明する．

2.4.1　CMT によるトロイド共振器とテーパファイバの結合

ここで，CMT によるトロイド共振器とテーパファイバの結合について考える．トロイド共振器はリング共振器やディスク共振器と同じ進行波共振器であり，トロイド共振器とテーパファイバが結合している部分においてはテーパファイバの太さは一様と仮定し，Fig. 2.4.1 のようなリング共振器と導波路のモデルで考える．まず透過率 T の導出を行う [39][40]．振幅に関する微分方程式は次のように表

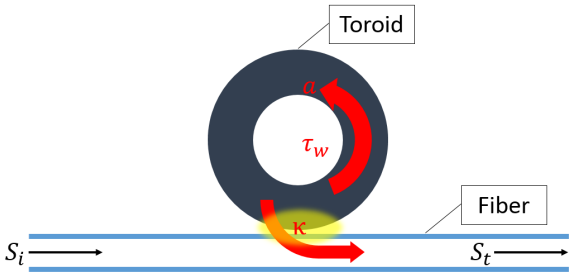


Fig. 2.4.1: A ring resonator with optical waveguide.

せる．

$$\frac{da}{dt} = (j\omega_0 - \frac{1}{\tau_i} - \frac{1}{\tau_w})a + \sqrt{\frac{2}{\tau_w}}s_i \tag{2.4.1}$$

$$s_t = s_i - \sqrt{\frac{2}{\tau_w}}a \tag{2.4.2}$$

ただし，上式において $Q_i = \omega_0\tau_i/2$（Q_i : 共振器の固有 Q 値），$Q_w = \omega_0\tau_w/2$（Q_w : 共振器と導波路の結合 Q 値）である．これらの式を組み合わせることにより共振器透過振幅を次のように求めることができる．ただし，$1/Q_t = 1/Q_i + 1/Q_w$ である．

$$t = \frac{s_t}{s_i} = \frac{j(\frac{\omega-\omega_0}{\omega_0}) + \frac{1}{2Q_t} - \frac{1}{2Q_w}}{j(\frac{\omega-\omega_0}{\omega_0}) + \frac{1}{2Q_t} + \frac{1}{Q_w}} \tag{2.4.3}$$

$$\tag{2.4.4}$$

したがって，強度透過率は次のように求めることができる．

$$T = |t|^2 = tt^* = 1 - \frac{\frac{\omega_0}{2Q_w}\left(\frac{\omega_0}{2Q_i} + \frac{\omega_0}{2Q_w}\right)}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{\omega_0}{2Q_i} + \frac{\omega_0}{2Q_w}\right)^2} \tag{2.4.5}$$

(2.4.5) で求められる強度透過率 T をグラフに描くとディップ型の関数となる．次に，共振器と導波路の結合効率 κ とし，これについて導出を行う．一般的な結合効率 κ の式は次のようになる．

$$\begin{aligned} \kappa_{ab} &= \frac{\omega\varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty}(N^2 - N_b^2)E_a^* \cdot E_b dx}{\int_{-\infty}^{\infty} u_z \cdot (E_a^* \times H_a + E_a \times H_a^*)dx} \\ &= \frac{\omega^2\varepsilon_0\mu_0(n_a^2 - n_0^2)\int_{-w_1}^{w_1} E_{1y}^* \cdot E_{2y} dx}{2\beta \int_{-\infty}^{\infty} |E_{1y}|^2 dx} \end{aligned} \tag{2.4.6}$$

ただし，$N = N(x, z)$ はモデル全体の屈折率分布を，N_j はそれぞれの導波路の屈折率分布を表す．また，κ の添え字である $(a, b) = (1, 2)or(2, 1)$ は導波路 b から導波路 a が結合しているということを示す．さらに，分極を考慮することで $N^2 - N_b^2 = n_a^2 - n_0^2$（$n_a$ は導波路 a の屈折率，n_0 は基盤の屈折率）となる．

ここで本節では TE モードについて考える．まず，結合していない状態での導波路の電界は次のように表せる．

$$E_{1y} = \begin{cases} A\cos(k_{x1}x) & (|x| \le w_1/2) \\ A\cos(k_{x1}w_1/2)\exp[-\alpha_1(|x| - w_1/2)] & (|x| > w_1/2) \end{cases} \tag{2.4.7}$$

$$E_{2y} = A\cos(k_{x1}w_2/2)\exp[\alpha_2(x - 2s_0 + w_2/2)] \quad (|x| \le w_1/2) \tag{2.4.8}$$

ただし，k_{x1}，k_{x2} はそれぞれ導波路 1，2 の横伝搬係数であり，$k_{xi} = (n_i^2k^2 - \beta_i^2)$ を満たす．また，α_1，α_2 は振幅の横減衰係数であり，$\overline{\alpha_i} = (\beta_i^2 - n_0^2k^2)^{1/2}$ を満たす．これらの式を用いることで，結合効率 κ_{12} は次のようになる．

$$\begin{aligned} \kappa_{12}(s_0) &= \frac{\omega^2\varepsilon_0\mu_0(n_1^2 - n_0^2)\cos(k_{x2}w_2)\exp[a_2(w_2 - 2s_0)]}{\beta_1(k_{x1}^2 + \alpha_2^2)(w_1 + 1/\alpha_1)} \\ &\times \quad [\alpha_2\cos(k_{x1}w_1)\sinh(\alpha_2w_1)] + k_{x1}\sin(k_{x1}w_1)\cosh(\alpha_2w_1) \end{aligned} \tag{2.4.9}$$

(2.4.9) を用いることにより 2 つの平板導波路の結合効率を計算することができる．

次に先に求めた式を WGM 共振器にも適用できるような形に変形することを考える．Fig. 2.4.2 のようにパラメータを定義することで次の関係式を得る．

$$\kappa = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa[s(z)]\exp(-j\Delta\beta)dz \tag{2.4.10}$$

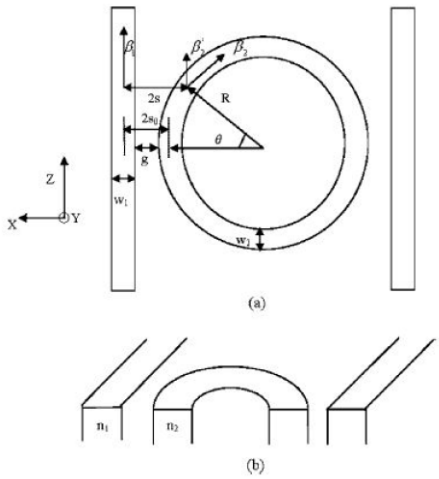


Fig. 2.4.2: Schematic of a waveguide coupled a microcavity, (a) top and (b) cross-sectional views.

ここで，導波路と共振器の間の距離は次のように表せる．

$$2s = 2s_0 + (R - \sqrt{R^2 - z^2}) \simeq 2s_0 + z^2/2R \tag{2.4.11}$$

また，伝搬係数の平行成分 β_2' は次のように与えられる．

$$\beta_2'(z) = \cos(\arcsin\theta) \cdot \beta_2 \simeq (1 - z^2/2R^2) \cdot \beta_2 \tag{2.4.12}$$

さらに，位相不整合性は次のように定義される．

$$\Delta\beta(z) = \beta_1 - \beta_2' \tag{2.4.13}$$

以上の関係を用いることにより導波路と共振器の結合効率は

$$\kappa_{12} = \kappa_{12}(2s_0) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{\alpha_2}{2R}z^2 - j\left(\beta_1 z - \beta_2 z + \frac{z^3}{2R^2}\beta_2\right)\right] dz \tag{2.4.14}$$

となる．ただし，$\kappa_{12}(2s_0)$ は $2s_0$ だけ離れた 2 つの平板導波路の結合効率である．(2.4.14) を用いて計算することで結合効率を求めることができる．

2.5　シリカトロイド微小光共振器の光学的諸効果

2.5.1　熱光学効果

熱光学効果 (Thermo-optic effect) とは，物質の屈折率がその温度変化に依存して変化する効果のことである．その変化の度合いは物質の持つ熱光学係数 dn/dT

に依存し，SiO_2 では，$dn/dT = 1.2 \times 10^{-5}\ \mathrm{K}^{-1}$ である [41]．SiO_2 は正の熱光学係数を持つため，共振器の温度が上昇すると屈折率も上昇し，共振器中の光の一周に相当する光路長が長くなることため，共振波長は長波長側にシフトする．

ここで，シリカトロイド微小光共振器の光吸収について考える．シリカトロイド微小光共振器に入力するパワーを大きくしていくとシリカの屈折率変化により共振波長が長波長側にシフトする熱光学効果が見られるが，このとき共振器に入力された光は共振器に吸収され，熱となって温度変化を起こす．この時の入力パワー P_{in} と共振器に蓄えられているエネルギー U_{cavity} の関係を CMT により導出する．

(2.4.1) のテーパファイバとシリカトロイド微小光共振器の結合のモード振幅に関する微分方程式を用いると

$$\frac{da}{dt} = (j\omega_0 - \frac{1}{\tau_{\mathrm{int}}} - \frac{1}{\tau_{\mathrm{coup}}})a + \sqrt{\frac{2}{\tau_{\mathrm{coup}}}}s_{\mathrm{in}} \tag{2.5.1}$$

τ_{int}，τ_{coup} はそれぞれ吸収，結合による損失の光子寿命であり，s_{in} は共振器に入ってくる単位時間当たりのエネルギーの流れである．このときモード振幅 a と s_{in} を定常状態と考えると

$$a = A\exp(j\omega t) \tag{2.5.2}$$

$$s_{in} = S_{in}\exp(j\omega t) \tag{2.5.3}$$

と書ける．(2.5.2)，(2.5.3) を (2.5.1) に代入し整理すると以下の式になる．

$$A = \frac{-\sqrt{\frac{2}{\tau_{\mathrm{coup}}}}}{j(\omega_0 - \omega) - (\frac{1}{\tau_{\mathrm{int}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{coup}}})}S_{\mathrm{in}} \tag{2.5.4}$$

この式を 2 乗することで共振器のエネルギーと入力パワーの関係が導かれる．

$$U_{\mathrm{cavity}} = |A|^2 = \frac{\frac{1}{\tau_{\mathrm{coup}}}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{4}(\frac{1}{\tau_{\mathrm{int}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{coup}}})^2}P_{\mathrm{in}} \tag{2.5.5}$$

更に，$\omega = \omega_0$(共振) かつ $1/\tau_{\mathrm{int}} = 1/\tau_{\mathrm{coup}}$(クリティカルカップリング) の時，

$$\frac{1}{\tau_{\mathrm{load}}} = \frac{1}{\tau_{\mathrm{int}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{coup}}} \tag{2.5.6}$$

となる．ただし τ_{load} は共振器の光子寿命である．これにより (2.5.5) は次のように書ける．

$$U_{\mathrm{cavity}} = 2\tau_{\mathrm{load}} P_{\mathrm{in}} = \frac{2Q_{\mathrm{load}}}{\omega_0} P_{\mathrm{in}} = \frac{\lambda_0 Q_{\mathrm{load}}}{\pi c} P_{\mathrm{in}} \tag{2.5.7}$$

また，透過率は完全に 0 とはならず，最もディップが深くなる条件で測定したと仮定すると（）式は

$$U_{\mathrm{cavity}} = (1-T)\frac{\lambda_0 Q_{\mathrm{load}}}{\pi c} P_{\mathrm{in}} \tag{2.5.8}$$

と表せる．ただし T はモードの透過率である．

こうして入力パワー P_{in} と共振器の内部エネルギー U_{cavity} の関係を CMT により導出することが出来た．次に，この関係式と温度変化と波長シフトの関係から吸収による損失 Q_{abs} を求める．まず，温度変化 ΔT と共振器の内部エネルギー U_{cavity} の間には次の関係が成り立つ．

$$\Delta T = \frac{C_{\mathrm{heat}}}{\tau_{\mathrm{abs}}} U_{\mathrm{cavity}} \tag{2.5.9}$$

$$C_{\mathrm{heat}} = \frac{\tau_{\mathrm{relax}}}{C\rho V} \tag{2.5.10}$$

ここで，C は熱容量，ρ は密度，V は共振器の体積であり，τ_{relax} は熱緩和時間，τ_{abs} は吸収損失の光子寿命である．更に，熱光学効果による波長シフトと温度変化の関係は以下のように表せる．

$$\delta\lambda_{\mathrm{TO}} = \lambda_0 \xi \Delta T \tag{2.5.11}$$

ただし，λ_0 は共振波長，ξ は熱光学係数である．(2.5.8) と (2.5.11) で求めた値をそれぞれ (2.5.9) に代入することで ΔT と U_{cavity} の線形な関係を得る．子の直線の傾きが $C_{\mathrm{heat}}/\tau_{\mathrm{abs}}$ であり，C_{heat} を実験とシミュレーションにより求めることで τ_{abs} を得る．そして次式より Q_{abs} が求まる．

$$Q_{\mathrm{abs}} = \omega_0 \tau_{\mathrm{abs}} \tag{2.5.12}$$

2.5.2 非線形光学効果

非線形光学効果とは，非常に大きい強度の光と物質との相互作用によって起こる，光の電磁場に比例しない効果のことである．物質に電界 E が印加された時，物質に誘起される分極 P の大きさは以下の式で表される．

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \cdots \tag{2.5.13}$$

ここで，ε_0 は真空の誘電率，$\chi^{(1)}$，$\chi^{(2)}$，$\chi^{(3)}$ はそれぞれ線形感受率，2 次の非線形感受率，3 次の非線形感受率と呼ばれる．非線形感受率は線形感受率に比べ，非常に小さい値であるため，通常は電界 E を印加しても E^2，E^3 の項は分極 P にほとんど影響を及ぼさず，分極 P と電界 E は線形の関係にあるとみなすことが出来る．しかし，非常に強い光では電界 E の値も非常に大きくなるため，E^2，E^3 を含む非線形項が無視出来なくなり，分極 P は電界 E に対して非線形な応答を示すことになる．シリカトロイド微小光共振器を用いると，微小体積に光が閉じ込められ光の強度が局在的に大きくなることにより様々な非線形光学効果が観測される．電界の 3 乗である E^3 に比例する非線形光学効果は光カー効果と呼ばれる．

2.6 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブは炭素原子の同素体であるグラフェンシートを円筒状に巻いたものであり，光と相性の良い半導体的性質を持つことが出来る物質である．現在光デバイスへの様々な応用が期待され，研究が盛んに行われている材料である．本節では文献 [42] を参考とし，その性質について述べる．

2.6.1 カイラリティ

単層カーボンナノチューブ（SWNT）はグラフェンシートの巻き方や円筒直径により様々な異なる性質を示す．結晶構造の違いにより金属的な性質を持つことや半導体的な性質を示す．これはカーボンナノチューブ特有の性質である．SWNT の性質を決定するものは結晶構造であり，幾何学的に求めることが出来る．その構造は円筒直径と螺旋角（カイラル角）によって決まり，この 2 つのパラメータはカイラルベクトルによって一義的に求めることが出来る．カイラルベクトルはグラフェンシートに平面展開したときの等価な点を結ぶベクトルである．Fig. 2.6.1 にカイラルベクトルの概念図を示す．

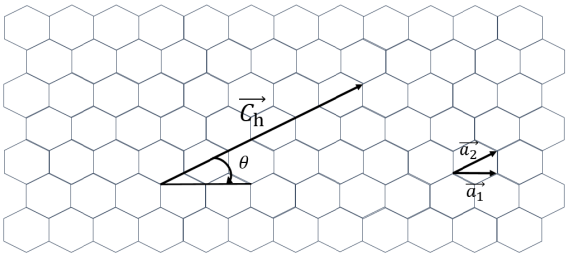


Fig. 2.6.1: Schematic of the chiral vector.

ここで，カイラルベクトル $\vec{C}_h$ は二次元六角格子の基本並進ベクトル $\vec{a}_1$，$\vec{a}_2$ を用いて

$$\vec{C_h} = n\vec{a_1} + m\vec{a_2} \equiv (n, m) \tag{2.6.1}$$

と表すことが出来る．カイラルベクトルは整数 n，m によって決まり，この 2 つの整数の組（n, m）はカイラリティ（カイラル指数）と呼ばれる．また，SWNT の直径 d_l，カイラル角 θ は

$$d_l = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \tag{2.6.2}$$

$$\theta = \tan^{-1}(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}) \tag{2.6.3}$$

と表される．カイラル指数のとりかたは対称性により，ともに正として $n \geq m$ 場合を考えれば十分であり，様々な（n, m）に対応する幾何学構造の SWNT が考えられる．

2.6.2　カーボンナノチューブの電子状態

SWNT が金属的な性質を示すか半導体的な性質を示すかはその電子の状態によって決まる．SWNT の電子状態を考えるために，まずグラフェンの電子状態を

考え，それを円筒状に丸めることによってできるSWNTでは，電子の波動関数に周方向の周期境界条件を課すことでSWNTの電子状態を近似を用いて求めることが出来る．

グラフェンの電子状態

グラフェンシートはFig．2.6.1に示したように，二次元的なハニカム構造をしており，炭素原子の価電子は4個で，その電子配置は$(2s)^2(2p)^2$である．sp^2混成の炭素は幾何学的には原子が二次元ハニカム格子を組み，電子構造において3個の価電子が結合軌道を占めており，残りの1個の電子がπ電子として電気的性質を支配する．2つの炭素原子からなる分子であれば，2pz軌道の重なりをHÃijckel近似により結合性のπ軌道と反結合性のπ^*軌道を求めることが出来る．グラフェンは周期的な構造（単位胞）をもつことから，π電子の波動関数を波数$\mathbf{k} = (\mathrm{k_x}, \mathrm{k_y})$の平面で展開しタイトバインディング法で表現すると，グラフェンのエネルギーE_Gは波数$\mathbf{k}$の関数として

$$E_G^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2\mathrm{p}} \pm \gamma_0 \mathrm{w}(\mathbf{k})}{\mathbf{1} \mp \mathbf{s}\mathrm{w}(\mathbf{k})} \tag{2.6.4}$$

$$\mathrm{w}(\mathbf{k}) = \sqrt{|\mathrm{f}(\mathbf{k})|^{\mathbf{2}}} = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}\mathrm{k_x a}}{2}\cos\frac{\mathrm{k_y a}}{2} + 4\cos^2\frac{\mathrm{k_y a}}{2}} \tag{2.6.5}$$

で表せる．ここで$\varepsilon_{2\mathrm{p}}$は$2\mathrm{p_z}$軌道のエネルギー，$\gamma_0$は最近接炭素の相互作用，sは重なり積分，aは格子定数である．また，複合$(\pm)$は＋がπバンド，－がπ^*バンドであり，炭素2原子の分子の結合性π軌道と反結合性π^*軌道がそれぞれ波数$\mathbf{k}$の関数として分散したと考えることが出来，その分散関係をFig．2.6.2に示す．

平面波の高波数の上限はπ/aで表せ，このような上限波数範囲を逆格子空間（波数空間）で表したものをブリルアン領域と呼ぶ．グラフェンのπバンドとπ^*バンドはフェルミエネルギーが0であるK点で接する．すなわちグラフェンにはπバンドとπ^*バンドとの間にエネルギーギャップがない．このため，グラフェンはゼロギャップ半導体と呼ばれている．

単層カーボンナノチューブの電子状態

グラフェンが円筒状に巻かれSWNTとなると周期境界条件が課せられ，グラフェンのブリルアン領域内の限られた波数ベクトルの波動関数だけが存在を許されることになり，波数$\mathbf{k}$は次式を満たすものとなる．

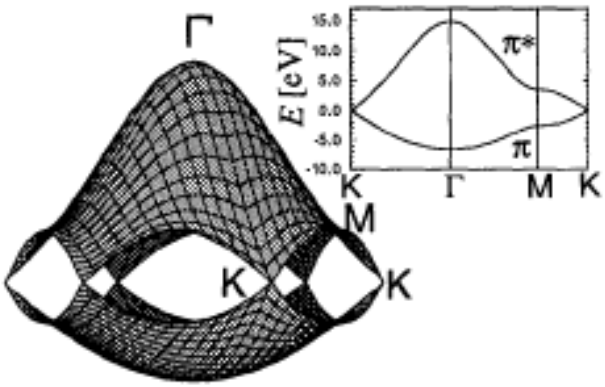


Fig. 2.6.2: The energy dispersion relations for 2D graphite are shown throughout the whole region of the Brillouin zone. [R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes." London: Imperial college press, Vol**35**, pp77-81 (1998).]

$$\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{C_h}) = \mathbf{1} \tag{2.6.6}$$

これは $\mathbf{C_h}$ と垂直な平行線上の波数であり，形を変えると

$$\mathbf{k}\cdot\mathbf{C}_\mathrm{h} = \mathbf{2}\pi\mathrm{j} \quad (\mathrm{j}\text{ は整数}) \tag{2.6.7}$$

となり波数 $\mathbf{k}$ は量子化される．また，円筒軸方向には並進対称性を持つ一次元物質となる．この波数ベクトルとブリルアン領域を図示したものを Fig. 2.6.3 に示す.

この図の $\mathbf{K_2}$ と平行な線分群（カッティングライン）上の波数ベクトルが周期境界条件を満たしている．ここで，波動関数がどのような波数ベクトルを取りうるかはカイラリティ（n, m）によって異なり，この波数ベクトルのカッティングラインが SWNT の電子状態を決定する．SWNT の電気伝導性を決めるのはカッティングラインが K 点を横切るかどうかである．カッティングラインが K 点を横切らなければ Fig. の K 点で接しているエネルギーギャップが開き半導体的になり，K 点を横切るとギャップがなくなり金属的になる．すなわち SWNT が金属的な性質を持つか半導体的な性質を持つかはカイラリティによって決まることになり，次のようになる．2n+m が 3 の倍数のとき金属的になり，3 の倍数でないとき半導体的になる．更に、SWNT の電子状態密度はカッティングラインに沿ってエネルギー分散を積分することによって求まる.

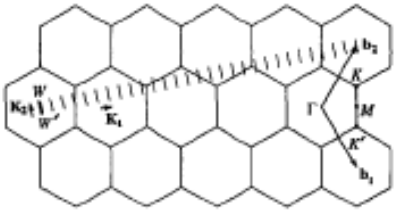


Fig. 2.6.3: The Brillouin zone of a carbon nanotube. [R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes." London: Imperial college press, Vol**35**, pp77-81 (1998).]

2.6.3 可飽和吸収

カーボンナノチューブの光吸収特性として，カーボンナノチューブには光学遷移が起こる際に可飽和吸収効果と呼ばれる吸収飽和現象が起きる．可飽和吸収とは，強度の小さい光では吸収されていた光が，強度を大きくするとその吸収能力が飽和し，透過パルスが鋭くなる現象である．一般的な物質の吸収特性は線形である (吸収係数が一定)．しかし可飽和吸収特性を持つ物質に光を伝搬させると光強度の大きいパルスレーザー状態において損失の小さいパルス発振が促進される．Fig. 2.6.4 に可飽和吸収特性の概念図を示す．

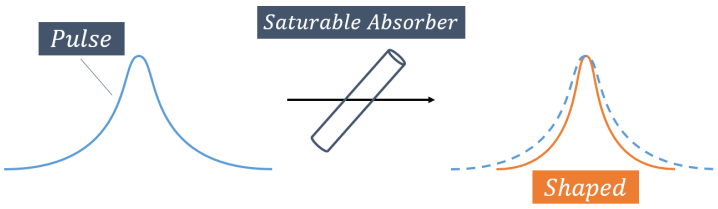


Fig. 2.6.4: Shematic image of Saturable Absorption.

カーボンナノチューブのような可飽和吸収特性を示すものを可飽和吸収体と呼び，強度の小さい光に対しては吸収体として働き，強度の大きい光に対しては透過する透明体になる，といった性質を持つ物質である．可飽和吸収体の動作原理と

しては，光強度の大きいパルスの中心部分では可飽和吸収体を透過するが、光強度の小さいパルスの両端では大きな吸収を受けるため短パルス化が起こる．可飽和吸収では吸収断面積が大きく，上準位の緩和時間が短いことが重要であり，飽和光強度，飽和回復時間，透過率の変化幅，スペクトル変化といったパラメータがカーボンナノチューブの可飽和吸収特性に影響する．可飽和吸収の応用例としては，可飽和吸収体の回復時間が共振器内を光が往復する時間に比べて長い場合は受動 Q スイッチ，短い場合は受動モード同期レーザーとしての応用が可能である．また，可飽和吸収体の種類としては単層カーボンナノチューブの他に，レーザー共振器のミラーと一体化して使用される可飽和吸収ミラー (SAM : Saturable Absorber Mirror) やガラスの非線形性を利用する非線形偏波回転 (NPR : Nonlinear Polarization Rotation) が挙げられる．

第3章　カーボンナノチューブを成長させたシリカトロイド微小光共振器の作製

3.1　シリカトロイド微小光共振器の作製

シリカトロイド微小光共振器は基板上に作製できる共振器であり，その作製はフォトリソグラフィ，XeF_2 ガスによるドライエッチング，CO_2 レーザリフローのプロセスを経て作製される．シリカトロイド微小光共振器の作製概要を示す．

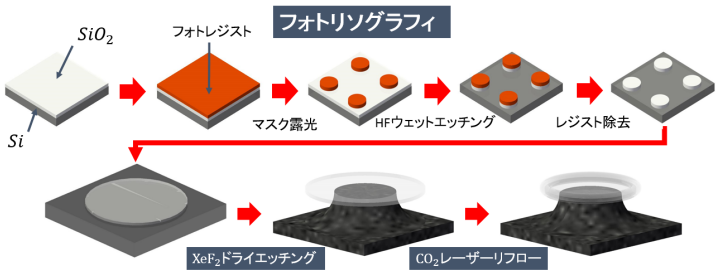


Fig. 3.1.1: Schematic illustration of fabrication process of silica troid microcavity.

3.1.1　フォトリソグラフィ

フォトリソグラフィとは基板上にある特定の形をしたパターンを成形するプロセスである．ここで，フォトリソグラフィを行う前段階の処理として，シリコンウェハ基板表面の洗浄と基板表面とレジストとの密着性を高めるための前処理を

行う．その後，フォトレジストと呼ばれる感光性の液体を基板に塗布させ,，ベークと呼ばれる熱処理を行うことでフォトレジストの密着性を高める．塗布したフォトレジストに所望のパターンが描かれたフォトマスクを通して紫外線を照射する（露光）とフォトレジストが感光する．この状態で現像液を通すと感光した部分のフォトレジストのみが溶解あるいは残存する（現像）．これにより，フォトレジストにパターンを転写することが出来る．再びベーク処理を行うことで，現像の際に残ったフォトレジストの基板への密着性が高められ，HF エッチングを行う際のマスクとなる．

HF によるウェットエッチング

基板に転写されたパターンの形状を成形するため，HF によるエッチングを行う．HF エッチングはウェットエッチングと呼ばれる，薬品を用いて材料を腐食・溶解させるエッチングである．エッチングにはウェットエッチングと先述したドライエッチングがあり，近年はドライエッチングが多くなっている．ウェットエッチングを行うメリットとしては，一度に大量の基板を処理できる，装置や薬液コストが低い，エッチングされる基板に与える影響が少ないといった点が挙げられるため，ウェットエッチングでは難しいものをドライエッチングで処理するということが一般的である．更に，ウェットエッチングには等方性エッチングと異方性エッチングがある．等方性エッチングは表面に対して垂直方向だけではなく横方向にも同じ速度でエッチングが進むためマスクの下部も削ることが出来る．

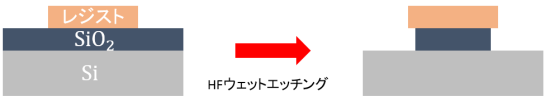


Fig.　3.1.2: Schematic image of HF etching process.

今回行った HF エッチングは等方性エッチングであり．等方性エッチングにより基板上にディスク形状のパターンが成形される．一方，異方性エッチングは Si 結晶面におけるエッチング速度の違いを利用する方法であり，V 字型や台形のくぼみといった形状を作ることができる．異方性エッチングに用いられる代表的な薬品としては KOH が挙げられる．

レジスト除去

HF エッチングにより成形されたシリカディスクのパターン上に残るレジストの除去を行う．レジスト除去の方法には，液体の薬品を用いるウェットプロセス，プラズマによる O_2 アッシング，硫酸と過酸化水素水の混合物を用いたピラニア洗浄がある．ウェットプロセスでは，液体の薬品によってレジストを溶解することでレジストを除去する．この方法では基板を殆ど傷つけることなくレジスト剥離を行うことが可能であるが，ドライエッチングにより変性したレジストなどを除去することは困難である．一方，プラズマによる O_2 アッシングではレジストを二酸化炭素と水に分離することでレジスト除去を行うが，問題として基板を傷つける恐れがある．プラズマによる O_2 アッシングでもレジストの除去が困難である場合にはピラニア洗浄を用いるが，この方法は強力な酸を用いるため，アッシング以上に基板を傷つけてしまう恐れがあり，レジストが厚い場合に用いる方法となっている．

3.1.2 XeF_2 ガスによるドライエッチング

レジストを除去することにより，基板上にはシリカのディスクが残ることになる．次に，Si 基板を削るために XeF_2 ガスによるドライエッチングを行う．XeF_2 ドライエッチングは等方性エッチングであり，化学反応により Si の結晶面 $< 100 >$，$< 110 >$，$< 111 >$ 面を等方的に削ることが出来る．XeF_2 が Si 表面で Xe と F に分離し，フッ素ラジカルが Si に作用する形で Si と XeF_2 の反応が進行する．その化学反応式は以下のようになる．

1. 非解離吸着反応

$$CF_3(\mathrm{gas}) + \mathrm{Si} \rightarrow CF_3(\mathrm{abs}) + \mathrm{Si} \tag{3.1.1}$$

2. 解離吸着反応

$$CF_3(\mathrm{abs}) + \mathrm{Si} \rightarrow \mathrm{C(abs)} + 3\mathrm{F} + \mathrm{Si} \tag{3.1.2}$$

3. 生成物形成反応

$$4\mathrm{F(abs)} + \mathrm{Si} \rightarrow SiF_4(\mathrm{abs}) \tag{3.1.3}$$

4. 生成物脱離反応

$$SiF_4(\mathrm{abs}) \rightarrow SiF_4(\mathrm{gas}) \tag{3.1.4}$$

5. 残留物除去反応

$$\mathrm{C(abs)} + 4\mathrm{F(abs)} \rightarrow \mathrm{CF_4(gas)} \tag{3.1.5}$$

これらの式により Si と XeF_2 の全体の反応式は

$$2\mathrm{XeF_2} + \mathrm{Si} \rightarrow 2\mathrm{Xe} + \mathrm{SiF_4} \tag{3.1.6}$$

となる．

次に，本研究で行った XeF_2 ガスドライエッチングの方法について述べる．XeF_2 ガスドライエッチング装置としては samco の VPE-4F を用いた．チャンバー内に XeF_2 ガスを供給し，一定時間置いた後，換気するという一連のプロセスを繰り返すことで Si 基板をエッチングする仕組みとなっている．Fig. 3.1.3 に XeF_2 ガス

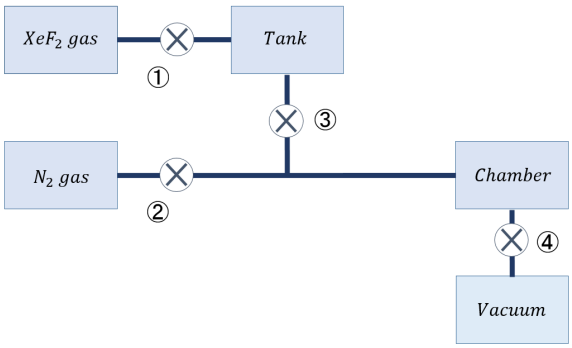


Fig. 3.1.3: Schematic diagram of XeF_2 dry etching.

ドライエッチング装置の系を示す．ドライエッチング装置の設定パラメータとしては XeF_2 ガスのタンク内充填圧力，一回のエッチング時間，エッチングの回数等がある．ガスタンクの充填圧力を大きくするとエッチング時の反応室内のガスの圧力が高くなるため，より Si をエッチングすることになり，一回のエッチング時間を長くすれば，より多くの気体分子が Si をエッチングすることになる．本研究で設定した 3 秒という時間は全てのガスが反応するのに十分な時間となっている．またエッチング回数を多くすれば，より多く Si がエッチングされ，Si のエッチングは基本的にエッチング回数を変えることによって行う．以下に実際に行った XeF_2 ガスドライエッチングの行程を述べる．

1. クリーンルームの換気を行った．なお，クリーンルームに入る際はエアシャワーにより埃などを注意深く払った．

2. ドライエッチング装置につなぐ排気栓（Fig.）を開いた.
3. 窒素ガスの栓を開け，コンプレッサの準備をした.
4. XeF_2 ガスドライエッチング装置を起動した.
5. チャンバーに基板をセットした.
6. XeF_2 ガスドライエッチング装置を操作し，栓（Fig.）を開けてチャンバー内を真空にした.
7. XeF_2 ガスの圧力，ガスとチャンバーを繋ぐ充填時間，ガスを基板と触れさせるエッチング時間，エッチング回数をパラメータとして入力した.
8. XeF_2 ガスの栓を開けエッチングを開始した.
9. エッチング終了後は基板からチャンバーから取り出し XeF_2 ガスの栓を閉めた.
10. エッチング装置の立ち下げを行った.
11. コンプレッサを停止し，窒素ガスの栓を閉めた.
12. 排気栓を閉め，換気をやめた.

以上の手順により XeF_2 ガスドライエッチングを行った後のシリカディスクを Fig. 3.1.4 に示す.

3.1.3 CO_2 レーザーリフロー

XeF_2 ガスドライエッチングにより Si の柱にシリカディスクが乗っているような構造が成形される．シリカディスクの上から CO_2 レーザーを照射することによりシリカディスクのエッジ部分が溶解しトロイド形状になる．リフローはシリカとシリコンの吸収性と熱伝導性の違いを利用している．CO_2 レーザの波長帯は 10.6μm であり，この波長帯において吸収性はシリカの方がシリコンより高い材料であるため，シリカ層に殆どの熱が溜まることになる．また，シリコンはシリカよりも熱伝導性が高い材料であるため，シリカディスクの中心部で接しているシリコン支柱へ熱が逃げやすく，シリカディスクの外縁部には熱が溜まる．これらの理由によりシリカディスクの外縁部のみが融点に達し，表面張力によって外縁部が丸まりトロイド形状が成形される.

以下に実際に行った CO_2 レーザーリフローの行程を述べる.

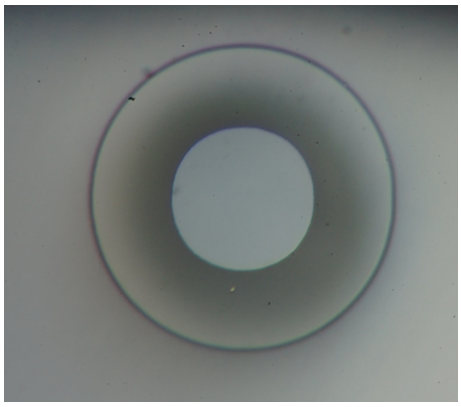


Fig. 3.1.4: Microscope image of silica disk after XeF_2 etching.

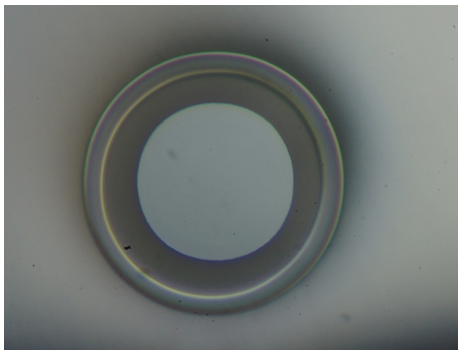


Fig. 3.1.5: A microscope image of silica toroid maicrocavity.

1. CO_2 レーザは使用に大量の熱を放出するため，冷却装置を立ち上げた．
2. CO_2 レーザのシャッタが閉じていることを確認し CO_2 レーザの電源を入れた．また，CO_2 レーザの電源を入れる前に安全のため保護眼鏡を装着した．
3. アライメント用レーザの光路を塞ぐ位置にパワーメータ (Fig.) を置き，CO_2 レーザのシャッタをき出力光強度を確認した．このとき，パワーメータに表示される値が 40〜60 mW になるように強さを調節した．調整後，シャッタを閉じ，パワーメータを光路から外した．
4. 試料台に感熱紙を乗せ，バキュームで固定した．
5. ステージの XYZ 軸操作により感熱紙に焦点を合わせた．
6. CO_2 レーザのシャッタを開き，感熱紙に数回出射し焦げた部分にディスプレイ上の的を合わせ，CO_2 レーザの当たる位置を特定した．
7. 感熱紙を取出し，リフローを行うチップをプレパラート上に乗せて試料台にセットした．
8. ステージの XYZ 軸操作によりディスプレイ上の的がシリカディスクの中心に来るように位置と焦点を合わせた．
9. アライメント用レーザの光路を塞ぐ位置にパワーメータを置き，CO_2 レーザのシャッタを開きアッテネータで出力光強度を調整した．このとき，パワーメータに表示される値が 1.5〜2.0 W 程度になるようにした．調整後，シャッタを閉じパワーメータを光路から外した．
10. CO_2 レーザのシャッタを開き，アッテネータで出力光強度を徐々に上げることでリフローを行った．
11. CO_2 レーザのシャッタを閉め，チップを取出した．
12. CO_2 レーザの出力光強度を最小にし，レーザの電源を切った．
13. CO_2 レーザにたまった熱を逃がすため，30 分以上冷却してから冷却装置を断ち下げた．

以上の手順によりリフローが行われ，シリカトロイド微小光共振器が作製される．

3.2　カーボンナノチューブの成長

カーボンナノチューブは円筒状の形を持っており，平坦な炭素面が積層したグラファイトとは異なり通常の合成化学的な方法で作るのは困難である．カーボンナノチューブの基本的な製法としては，原料である炭素を高温にすることで炭素原子を一度溶融あるいは気化させ，これが凝縮するときに準安定状態であるフラーレンやCNTの形状を成形するプロセスが採用される．

3.2.1　カーボンナノチューブの製法

カーボンナノチューブはグラフェンの一枚面（グラフェンシート）を巻いた中空の筒形状を持っており，その直径は数nmから数十nmの範囲にある．またカーボンナノチューブの長さは数十μmにおよび，直径の長さの1000倍程度となるために両端の影響を事実上無視することが出来，典型的な1次元物質と考えることが出来る．カーボンナノチューブの初めての発見は，1991年にアーク放電法によりフラーレンを作製した際の炭素電極の中から単層カーボンナノチューブ（SWNT）が見つかったことが始まりである[43]．その後1993年に金属微粒子を触媒として加えた炭素電極によるアーク放電の煤中に単層カーボンナノチューブ（SWNT）が生成されていることが発見された．[44] このようにアーク放電によりカーボンナノチューブを生成する方法をアーク放電法と呼ぶ．

さらに，1996年には金属微粒子を触媒として加えた炭素棒にレーザーを照射して炭素蒸発によってSWNTを作製するレーザーアブレーション法が発表された[45]．また，1998年には金属触媒を用いた気相成長法（CVD法）によるSWNTの作製が発表され，SWNTの大量合成が可能となった．

3.2.2　CVD法によるカーボンナノチューブ成長

CVD法はアーク放電法やレーザーアブレーション法に比べて大量合成が可能であり，半導体基板上で作製が出来るという利点を持つ．CVD法によるカーボンナノチューブの合成において最も重要なものは触媒であり，その種類とサイズの選定，反応管への注入方式，被毒の避け方などによって生成されるカーボンナノチューブの純度に大きく関わることになる．CVD法には，触媒と原料気体をどのように触れさせるかにより大きく3種類に分けられる．1つ目は固定層型CVD法（基板成長法）と呼ばれる成長法であり，固定基板を用い，その表面に触媒を載せておくことで基板からCNTを成長させることが可能な成長法である．また，こ

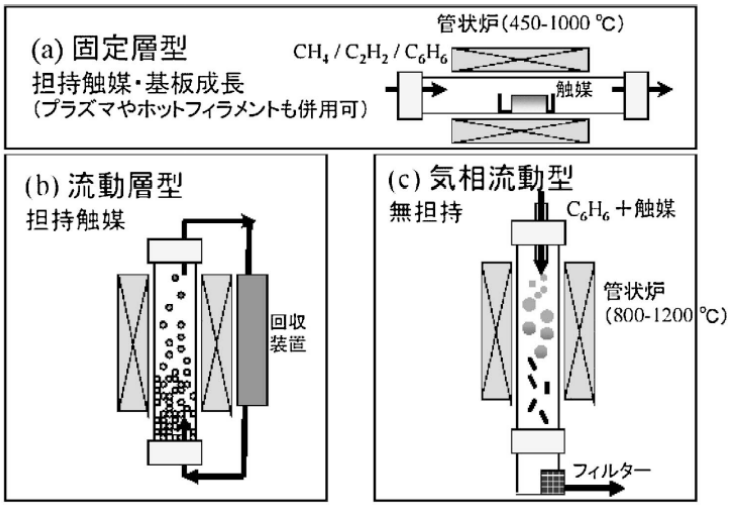


Fig. 3.2.1: Typical CVD method. (a) utilizes a substrate on which the catalyst is placed. Neither (b) nor (c) are equipped with the substrate, and the catalyst is introduced into the reaction vessel with spraying or mixing in a source gas.(田中 一義, "カーボンナノチューブの製法の進展と成長機構," 真空, 51, 4, 235-239 (2008).)

の方法の延長上にはアルコール CVD 法 [46][47] 及びスーパーグロース法 [48] などがある．アルコール CVD 法ではエタノールを原料ガスとして Mo - Co 触媒を用いて基板に垂直配向した SWNT が合成が可能であり，スーパーグロース法では，微量の水分を原料ガスに添加することにより純度 99.98%で長さ 2.5mm の SWNT の合成に成功している．しかしスーパーグロース法は高純度で長い SWNT が合成可能であるが大量合成出来ないという欠点がある．

2 つ目は流動層型 CVD 法と呼ばれる成長法である．これは，細孔を有するアルミナ，マグネシア，ゼオライト，シリカなどの触媒金属を固定させる土台とさせる物質（担特体）に，ナノ微粒子として調製した金属触媒である Fe, Co, Ni, Mo などを付着させる（担特）反応系を用いるもので，担持体によって触媒の安定性が図れるなどの特徴がある．特にマグネシアを高温にして Co などの触媒ナノ微粒子を安定化させることにより，触媒調製と CNT 生成反応が容易に行える．この方法により不純物の少ない SWNT や二層 CNT(DWNT）が高効率で作製可能である．

最後は相流動型 CVD 法と呼ばれる成長法であり，この成長法ではトルエン，ベンゼン，メタンなどの反応ガスと共に触媒も同時に導入する方式である．このときの反応ガスは条件によって触媒の溶媒ともなり，触媒の分散性を良好にすることが出来る．この気相流動型の合成法の中でも典型的なものが高圧 CO 不均化反応（HiPCO 法）である．この方法は高圧の一酸化炭素と鉄カルボニル触媒の蒸気

を瞬時に反応させるものであり，世界的な標準CNT試料として多用されているが，不純物（鉄ナノ粒子）が多く付着してしまう欠点がある．この欠点を補うため，気相流動型の発展型として直噴熱分解合成法と呼ばれる作製法が開発されている[49]．これは触媒（Fe - Mo - Li 系）と反応促進剤を含む原料をスプレー噴霧して高温の加熱炉に導入しSWNTを合成するという方式であり，触媒利用効率を高めると同時に，合成されたSWNTの構造欠陥や触媒混入が少なくなるという利点がある．

3.2.3　シリカトロイド微小光共振器表面へのカーボンナノチューブ成長

ここまでで述べてきたように，シリカトロイド微小光共振器はシリコン基板上に作製されたシリカでできた共振器である．よってカーボンナノチューブをシリカトロイド表面に成長させるためには，シリカ上で成長可能な方法を用いなければならない．そこで本研究ではカーボンナノチューブをシリカトロイド微小光共振器表面上に成長させるため，前節で紹介した固定層型CVD法（基板成長法）を用いた．カーボンナノチューブの成長は同大学物理情報学科牧研究室の実験室にて行った．以下に実際にカーボンナノチューブを成長させる際の手順を説明する．

蒸着の手順

1. タングステンボートの上にCoを置き，蒸着器に設置した．
2. デバイスを試料台に固定し，蒸着器の上側にさかさまにおいた．
3. 冷却水を流した．
4. 真空引きをした．
5. ブレーカーをonにした．
6. 出力設定器により，電流をタングステンボートに流した(80 A程度)．
7. Coが飛び始めたらシャッターを開け，水晶振動子によりデバイスに蒸着した．
8. シャッターを閉め，出力設定器を下げた．
9. 蒸着器を自然冷却した．
10. 真空解放し，デバイスを取出して蒸着器内部を掃除した．

11. 真空引きして立ち下げを行った.

CVD 法の手順

1. エタノールが Ar/H_2 のパイプよりも十分高い位置まで入っていることを確認した．入っていなければエタノールを補充する.
2. 各種バルブの開閉を確認した.
3. ウォーターバスに水を入れウォーターバスの電源を入れた．この時，水温を 25 ℃に設定した.
4. リボンヒーターのコンセントを挿し，120 ℃に設定した.
5. ブレーカーを ON にした.
6. ロータリーポンプを用いてフラスコのゲージが 50 Torr になるまで引いた.
7. Ar/H_2 のボンベの元栓を開け，フラスコ内にガスが流れるようにバルブを開けた．この際，ガスの流量を 100 sccm 程度にしておいた.
8. フラスコのゲージが 400 Torr になったところでガスが流れないようにバルブを閉めた.
9. ロータリーポンプを用いてフラスコのゲージが 50 Torr になるまで引いた.
10. 8，9 を再度繰り返す.
11. フラスコ内に Ar/H_2 ガスを流し，フラスコのゲージが 200 Torr になったところでバルブを閉めた．この際に直前に流量を 20 sccm にした.
12. ロータリーポンプを用いて石英管内を真空にした．ピラニゲージで 0.02 Torr 以下になるまで待った.
13. Ar/H_2 ガスを用いて石英管内を 20 kPa にすした．各種バルブを開閉し，ニードルバルブの値を記録した.
14. 石英管内をロータリーポンプを用いて 0.02 Torr 程度になるまで引いた.
15. 石英管内を大気解放した.
16. サニメントをつけてサンプル導入部のクイックカップルを外した．この際，石英管に負荷をかけないよう注意した.

17. スライドガラスを中央に移動した.

18. キムタオルを水で濡らし，石英管の両端につけた.

19. 炉のふたを閉め，熱電対が石英管に接していることを確認した.

20. 温度設定器を ON にし，900 ℃に設定した．900 ℃になったところで 30 分間空焼きし，石英管内の不純物やエタノールを取り除いた.

21. 温度設定器を 0 ℃に設定し，300 ℃まで下がったら温度コントローラーの電源を切ってふたを開けた.

22. フレキチューブを動かし，試料をケースの上に置き針金を用いて石英管の中央に移動させた.

23. サンプル導入部のクイックカップルを負荷がかからないようにして付けた.

24. ロータリーポンプを用いて石英管内を 0.02 Torr 以下まで引いた.

25. 石英管内に Ar/H_2 を満たし，昇温圧力である 40 kPa にした.

26. 熱電対が石英管に接していることを確認し，温度コントローラーの電源をつけて 870 ℃に設定し，温度が安定するまで待った.

27. 温度が上昇したところで記録したニードルバルブの値に設定し，圧力が安定するまで待った.

28. エタノールを導入し，成長時間を測った．この際，ニードルバルブで圧力を調整した.

29. 所定時間後，バルブを閉め石英管内をロータリーポンプを用いて真空に引いた.

30. Ar/H_2 の元栓を閉めた.

31. 温度コントローラーを 0 ℃に設定し，300 ℃まで下がったところで温度コントローラーの電源を切り 15 分間待った.

32. リボンヒーターのコンセントを抜いた.

33. ウォーターバスの電源を切り，水を抜いた.

34. 石英管内を大気解放し，サンプル導入部のクイックカップルを外した.

35. フレキチューブを動かし，針金とピンセットを用いてデバイスを取り出した．

36. サンプル導入部のクイックカップルをつけた．

37. 石英管内を真空引きした．

38. 各種バルブを開閉した．

39. ブレーカーを OFF にした．

以上の手順によりカーボンナノチューブを成長させた後のシリカトロイド微小光共振器の SEM 画像を Fig. 3.2.2 に示す．

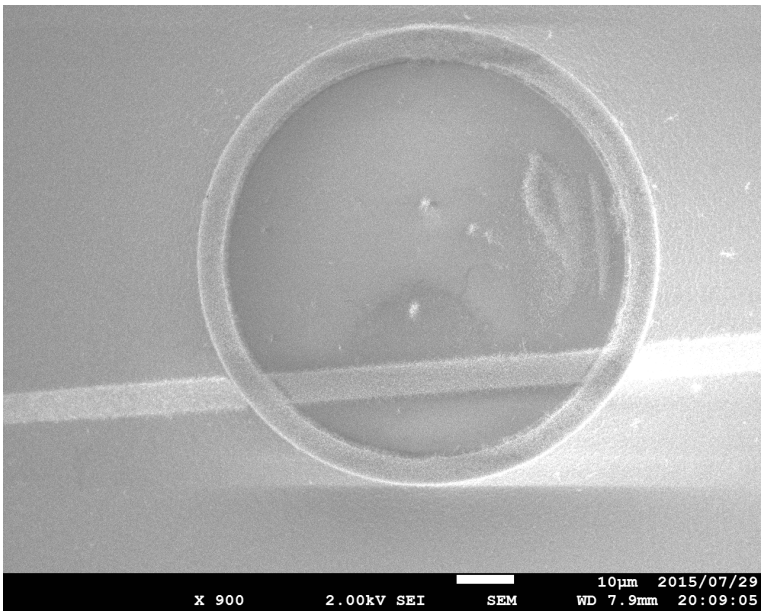


Fig. 3.2.2: SEM image of toroid grown CNTs.

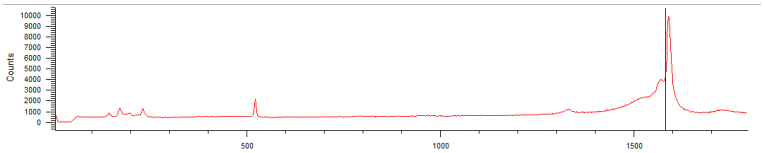


Fig. 3.2.3: Raman spectrum of CNTs.

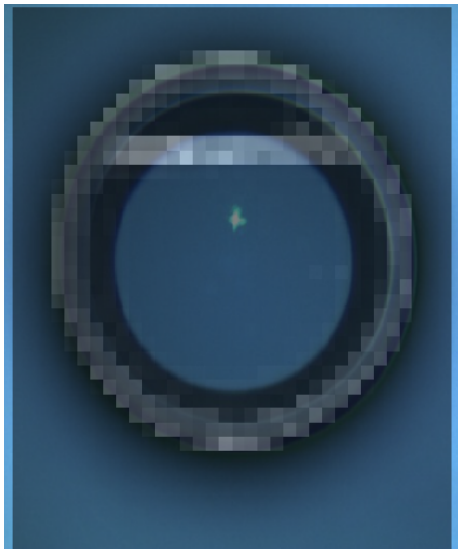


Fig.　3.2.4: Mapping image of raman spectrum of CNTs.

また，Fig. 3.2.3 カーボンナノチューブ由来のラマン発光スペクトルのグラフであり，Fig. 3.2.4 はカーボンナノチューブ由来のラマン発光スペクトルをマッピングしたものである．シリカトロイド微小光共振器の円環部分と円盤部分の一部分（電子線描画部分）に強度の高い分布が見られることから，カーボンナノチューブがシリカトロイド微小光共振器表面上に成長されたことが分かる．

3.2.4　カーボンナノチューブの成長量の制御

さて，前節ではシリカトロイド微小光共振器にカーボンナノチューブを成長させる手順を述べ，実際に成長させることが出来た．Fig. 3.2.2 ではカーボンナノチューブがシリカトロイド微小光共振器の円環部分全面に成長していることが分かる．しかし，具体的な結果は後に述べるがカーボンナノチューブを全面に成長させるとカーボンナノチューブの量が多すぎて Q 値が大きく低下してしまうという問題が生じた．そのため，本節ではカーボンナノチューブの量を減らすため，カーボンナノチューブ成長量の制御について述べる．

まずは膜厚についてであるが，CVD 法により 石英基板に垂直配向単層カーボンナノチューブを合成する場合には，レーザー光の吸収による CVD 中の膜厚変化測定が容易に可能であり，その膜厚 L は以下の式のようになる [50]．

$$L = \gamma_0 \tau (1 - \exp(-\frac{\gamma}{\tau})) \tag{3.2.1}$$

ここで，γ_0 は初期成長速度，τ は時定数である．また，成長速度 γ は以下の式で表される．

$$\frac{d\gamma}{dt} = -\frac{\gamma}{\tau} \tag{3.2.2}$$

すなわちカーボンナノチューブの成長速度は経過時間により指数関数的に減少する．したがって膜厚は時間によって制御することが可能である．

次に，カーボンナノチューブをシリカトロイド微小光共振器表面に成長させる面積であるが，これは次の概念図に示すようなプロセスにてカーボンナノチューブを部分的に成長させることが可能である．

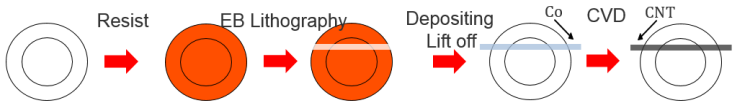


Fig. 3.2.5: Shematic image of growing CNTs partialy.

まずスピンコートによりレジストを塗布する．次に電子線描画により直線状に成長させる型を描く．次にコバルトを描画された部分に蒸着させレジストを剥離する．そして CVD によりカーボンナノチューブが部分的に成長される．しかしこのようにカーボンナノチューブを部分的に成長させようとすると，レジストを塗布する段階でスピンコートにより円環部分に塗布されたレジストがはがれてしまうという問題が生じた．スピンコートの速度を遅くする，あるいはレジストの粘性を上げるなどを試みたが上手くレジストを塗布することが出来なかった．そこで，リフローを行う前のディスク状態のシリカトロイド微小光共振器に先にカーボンナノチューブを成長させ，その後リフローを行った結果，レーザーのパワーを上げていきシリカが溶け，円環形状をとる前に Fig. 3,2,6 のようにトロイドが壊れてしまった．次に，シリカトロイド微小光共振器の作製プロセスにおける XeF_2 ドライエッチングでのエッチング回数を減らしマイナー半径を小さくすることでレジストを塗布することが出来た．これによりカーボンナノチューブを部分的に成長させたシリカトロイド微小光共振器の図を示す．

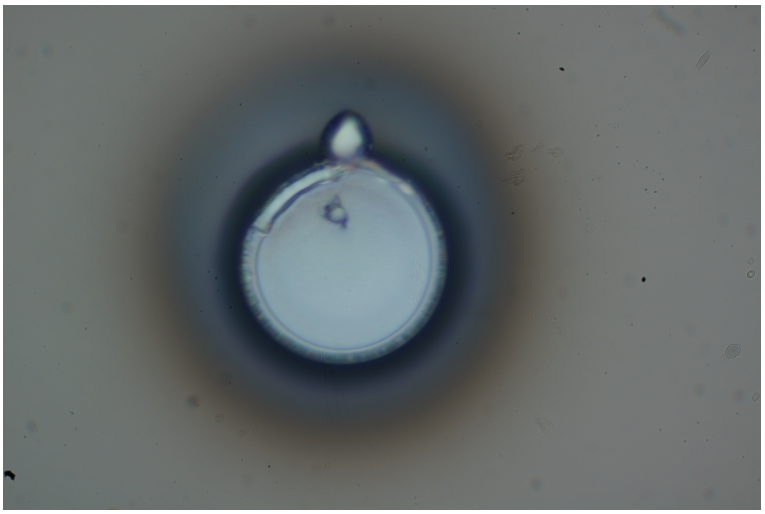


Fig. 3.2.6: Microscope image of silica micro toroid failing growing CNTs.

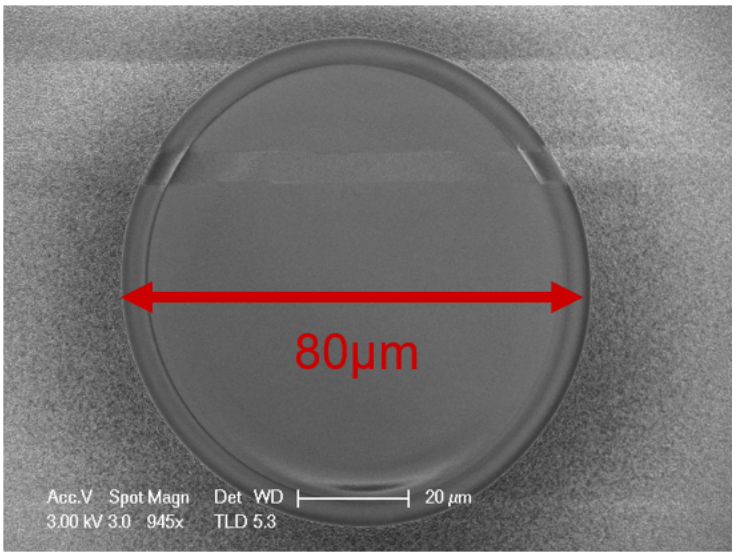


Fig. 3.2.7: SEM image of silica micro toroid grown CNTs partialy.

Fig. 3.2.8: Mapping image of raman spectrum of CNTs.

第4章　光学測定

4.1　テーパファイバの作製

シリカトロイド微小光共振器のウィスパリングギャラリーモードを励起するためには，序論で述べたようにエバネッセント波が必要である．エバネッセント波は一般的な通信波長帯の光ファイバを細くしたテーパファイバからの光の漏れ出しによって生じる局在する光である．テーパファイバは，固定ホルダーが置かれたステージによって固定した光ファイバを左右に加熱しながら左右に引き伸ばしていくことで非常に細いファイバを作製することが出来る．

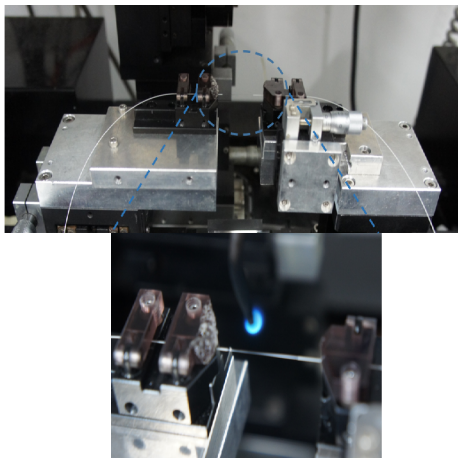


Fig.　4.1.1: Experimental setup of fabrication of tapered fiber.

Fig. 4.1.1 にテーパファイバ作製装置を示す．PC に Swing speed，Swing width，Pulling speed，LP gas pressure，LP gas flow rate，O_2 gas pressure，O_2 gas flow rate のパラメータを入力することでテーパ部分の長さの調整やテーパ径の調整を行う．テーパファイバを引く際にどれだけの時間加熱し引っ張るかは，固定されたファイバの片側にレーザ，もう片側にパワーメータを接続し，変化するファイバの透過率を確認することで判断する．Fig. 4.1.2 に実際にテーパファイバを作製した際の透過スペクトルの変化の様子を示す．この図から分かるように，初め

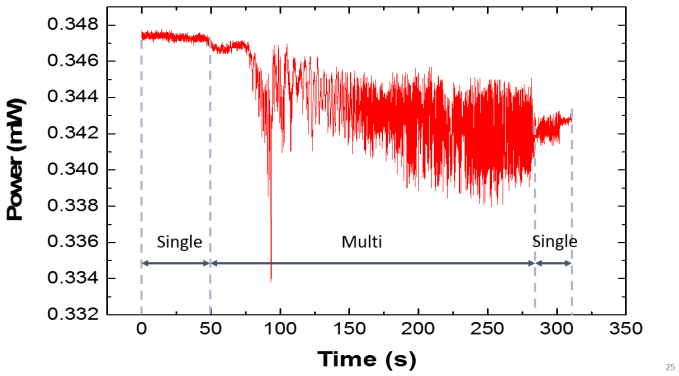


Fig. 4.1.2: Experimental setup of fabrication of tapered fiber.

は光がコア内に存在し，コアとクラッドとで全反射している通常のシングルモードの状態であることが分かるが，ファイバが引っ張られることでコアが潰れ，クラッドとファイバの外の空気とで全反射するマルチモードの状態となる．さらにファイバを引っ張るとマルチモードの状態よりさらにファイバが細くなるため存在できるモードが 1 つとなり，再びシングルモードとなっている．

4.2　Q 値測定

テーパファイバ作製装置にて作製したテーパファイバを用いて Q 値の測定を行う．測定系でのシリカトロイド微小光共振器の測定の様子を Fig. 4.2.1 に示す．

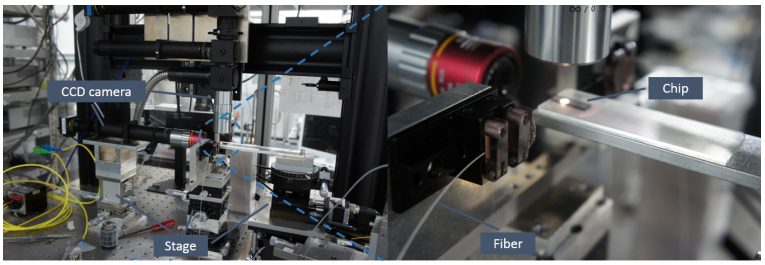


Fig. 4.2.1: Experimental setup of measurement of silica toroid microcavity.

Q 値測定は，テーパファイバとシリカトロイド微小光共振器の位置を確認できるように，上と横に取り付けた 2 つの CCD カメラで観察しながら行う．測定の際，2 つの CCD カメラおよびテーパファイバの位置調整マイクロメータを操作す

ることで XYZ 軸を調整する (ただし，上カメラの Z 軸制御に関しては 10 nm のフィードバック制御ステージにより高精密に調節が可能である)．更にシリカトロイド微小光共振器の位置調整に関しては，XYZ 軸の 10 nm フィードバック制御ステージにより高精密に調整が可能である．

Fig. 4.2.2 に Q 値測定の実験セットアップを示す．

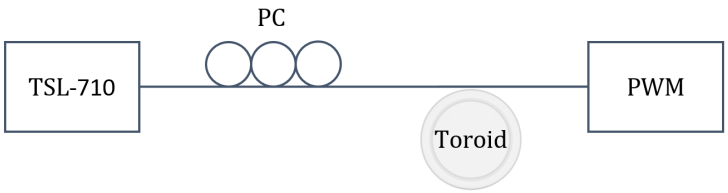


Fig. 4.2.2: Experimental setup of measurement of Q-factor.

ここで，TSL - 710 は実験で使用した波長可変レーザであり，PC は偏波コントローラ，PWM はパワーメータである．測定方法は波長可変レーザの波長 (線幅 200 kHz) を掃引しながら透過率をパワーモニターで測り，透過率を測定する．このセットアップにて，本研究で行った Q 値測定の方法について以下に述べる．

1. テーパファイバ作製系から治具を取り外し，測定系に移動しセットし，レーザのスイッチを入れた．
2. 上カメラと横カメラをマイクロメータで位置調整することでファイバが見えるようにした．
3. シリカトロイド微小光共振器のチップを台に載せ，xy ステージと z ステージを用いてシリカトロイド微小光共振器とテーパファイバが近づくまで移動させた．
4. ステージ制御プログラムを用いてシリカトロイド微小光共振器とテーパファイバをさらに近づけ，微調整した．
5. レーザスキャンプログラム (パワーメータ) を用いて透過スペクトルを測定し，モードを探した．
6. パワーメータを観察しながら偏波コントローラを操作することで偏波を合わせ，モードのディップが一番深くなるところで再び測定し Q 値を得た．

以上の方法で測定し透過スペクトルが得られる．また，Q 値はローレンツ関数をフィッティングさせることで得られる．測定した透過スペクトルを Fig. 4.2.4 に示す．このモードにおける Q 値は $Q = 5.6 \times 10^6$ であった．

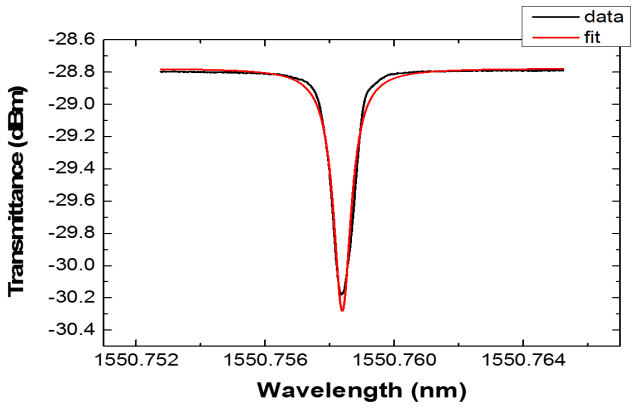


Fig. 4.2.3: Transmittance spectrum and its lorentzian fit at resonant wavelength.

第5章　結果・考察

5.1　カーボンナノチューブ成長シリカトロイド微小光共振器のQ値測定

本節ではカーボンナノチューブを成長させたシリカトロイド微小光共振器のQ値を測定する．カーボンナノチューブを生やす前と後のQ値を比較することでカーボンナノチューブににによる吸収などの損失を検討する．Fig. 5.1.1 にカーボンナノチューブを全面に成長させたシリカトロイド微小光共振器の成長前後の透過スペクトルを示す.

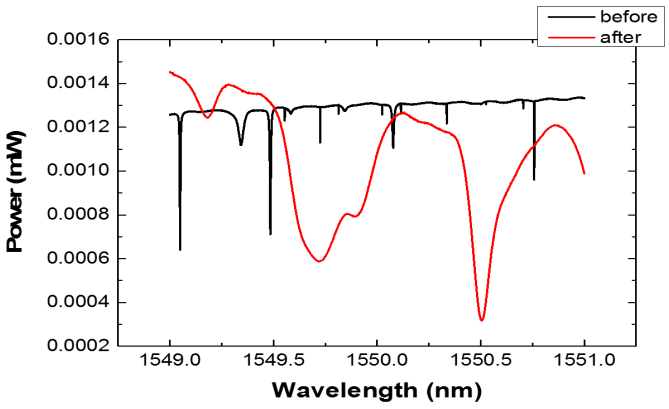


Fig. 5.1.1: Transmittance spectrum of silica microtoroid grown CNTs on the all surface.

黒い線が成長前の透過スペクトル，赤い線は成長後の透過スペクトルであり，そ

れぞれ Q 値は 2.00×10^6，成長後の Q 値は 1.15×10^4 となり，Q 値は 1/100 に落ちた．

次にカーボンナノチューブを部分的に成長させたシリカトロイド微小光共振器の成長前後の透過スペクトルを示す．黒い線が成長前の透過スペクトル，赤い線

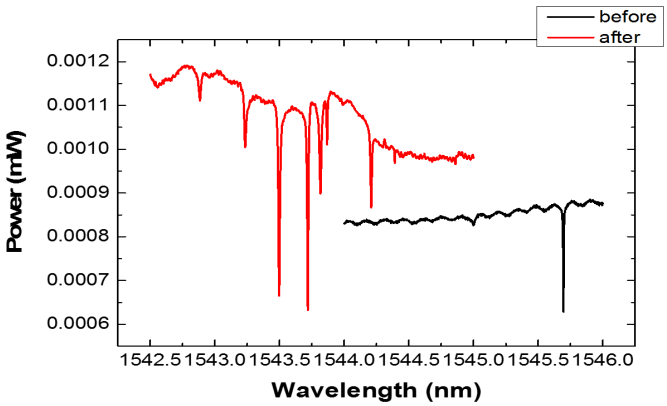


Fig. 5.1.2: Transmittance spectrum of silica microtoroid grown CNTs on the part of the surface.

は成長後の透過スペクトルであり，それぞれ Q 値は 2.87×10^5，成長後の Q 値は 1.43×10^5 となり，Q 値は全面に成長した場合の 1/2 となった．この結果から，予想の通りカーボンナノチューブの量が損失に影響していることが分かる．ただし，ここで用いた部分的成長前後のトロイドは同一のものではなく同形のものであり厳密な比較ではないが，妥当な比較だといえる．また，全面成長トロイドと部分的成長トロイドの Q_{before} を比較したとき，全面成長トロイドの方が Q 値が高いが，これはカーボンナノチューブを部分的に成長させるシリカトロイド微小光共振器を作製する際にトロイドの径が大きいものを作製したためであると考えられる．

5.2　吸収 Q 値の検討

前節でカーボンナノチューブを成長させることにより Q 値が下がることが分かった．これはカーボンナノチューブの吸収によるものと考えられる．そこで本

節ではカーボンナノチューブの吸収がどれほど Q 値を制限するのか，吸収 Q 値を求めることで検討する．吸収 Q 値は，入射パワーを上げることによる共振モードの波長のシフト (熱光学効果) より求めた．Fig. 5.2.1，Fig. 5.2.2 にカーボンナノチューブを全面に成長させたシリカトロイド微小光共振器と部分的に成長させたシリカトロイド微小光共振器の透過スペクトルのパワー依存性を示す．

ここで，入力パワーは 1 $mathrm{\mu W}$ から 5dB ずつパワーを上げていき 1 mW まで測定した．共振モードの波長のシフトから吸収 Q 値を求めると，全面成長シリカトロイド微小光共振器は 6.36×10^5，部分的成長シリカトロイド微小光共振器は 3.67×10^7 となった．ここで，実際の Q 値と吸収の Q 値の関係は (2.1.5) にあるように，実際の Q 値 Q_{load} に近い値の Q 値に制限される．したがって，全面に生やした場合と部分的に生やした場合では全面に生やした場合の方が吸収 Q 値の値である Q_{abs} が Q_{load} に近く，吸収の影響が大きいことが分かる．これは，全面に生やした場合の方がカーボンナノチューブの量が多いことからも妥当であると考えられる．

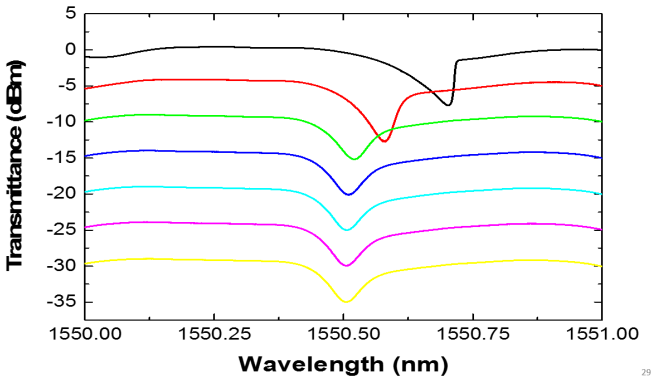


Fig. 5.2.1: Power dependence of silica microtoroid grown CNTs on the all surface.

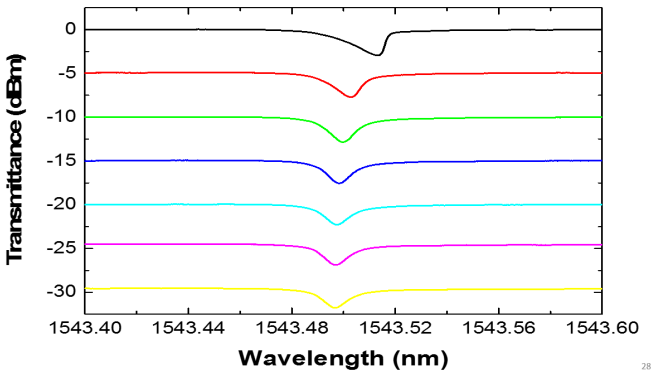


Fig. 5.2.2: Power dependence of silica microtoroid grown CNTs on the part of the surface.

次に，カーボンナノチューブの Q 値 Q_{CNT} を求め，Q_{abs} と比較し理論検討を行う．まず，次のようなカーボンナノチューブの薄膜に光を入射するモデルを仮定する．ここで，I_0 は入射強度，T は透過率，d はカーボンナノチューブの膜厚で

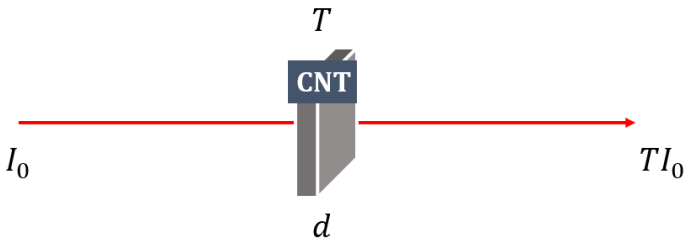


Fig. 5.2.3: Schematic image of theoretical study of CNT absorption.

ある．入射強度 I はカーボンナノチューブの吸収係数 α とすると以下の式のようになる．

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z) \tag{5.2.1}$$

よって吸収された光強度は

$$I(0) - I(z) = I_0\{1 - \exp(-\alpha z)\} \tag{5.2.2}$$

$$1 - \exp(-\alpha z) = \frac{I(0) - I(z)}{I_0} \tag{5.2.3}$$

となる．$z = d$ のとき，

$$1 - \exp(-\alpha d) = 1 - T \tag{5.2.4}$$

$$\exp(-\alpha d) = T \tag{5.2.5}$$

$$-\alpha d = \log T \tag{5.2.6}$$

$$\alpha = -\frac{1}{d}\log T \tag{5.2.7}$$

となる．これにより求められる α をカーボンナノチューブを成長させたシリカトロイド微小光共振器に適用すると，光子寿命 τ は

$$\tau = \frac{n}{\alpha \eta_{CNT} c} \tag{5.2.8}$$

となる．ここで η_{CNT} はシリカトロイド微小光共振器表面上でのモードとのオーバーラップ割合である．これにより Q_{CNT} は

$$Q_{\mathrm{CNT}} = \omega_0 \tau_{CNT} = \frac{\omega_0 n}{\alpha \eta_{CNT} c} \tag{5.2.9}$$

と求まる．

次に，実際に Q_{CNT} を求める．全面にカーボンナノチューブを成長させた場合において，T = 0.05 とし，d = 10　μm としたときの α は 2.23×10^3 となり，η_{CNT} を COMSOL シミュレーションにより求めたところ 0.0039 となった．これにより Q_{CNT} は 6.73×10^5 となり，Q_{abs} と同程度の値となった．この値を 50 倍すると部分的成長トロイドの Q_{abs} と同程度になる．したがって部分的成長トロイドのカーボンナノチューブ量は全面成長の 1/50 程度であると推測される．また，Fig. 5.2.4 にカーボンナノチューブを全面に成長させたシリカトロイドと部分的に成長させたシリカトロイドの SEM 画像とラマン分光法によるスペクトルのマッピングの図を示し，カーボンナノチューブ量を比較すると，部分的に成長させたものは全面に成長させたもののおよそ 10%程度である．この割合と先ほど求めた理論的な割合とでは誤差が生じているが，この誤差の原因は 2 つのシリカトロイド共振器に成長しているカーボンナノチューブの膜厚が異なり，部分的に成長しているものの方が膜厚が厚いためであると考えられる．

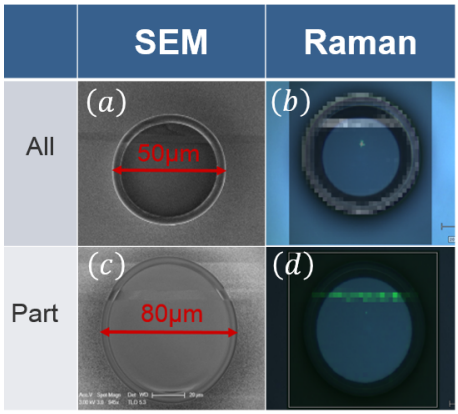


Fig. 5.2.4: (a)SEM image of the all surface. (b)Raman mapping image of the all surface. (c)SEM image of the part of the surface. (d)Raman mapping image of the part of the surface.

5.3 可飽和吸収の検討

さて，ここまでの議論はパワー増加により共振モードのディップの深さ，すなわち透過率が一定の下で計算を行っている．しかしカーボンナノチューブには強度大きい光に対して透明体として働き，吸収飽和による透過率の増加を引き起こす可飽和吸収体としての性質を持つ．そこで，本節ではカーボンナノチューブを成長させたシリカトロイド微小光共振器の可飽和吸収を検討する．

5.4 モードのパワー依存性の測定

WGM 微小光共振器に入射する光の強度を大きくしていくと，共振波長が長波長側にシフトする熱光学効果という現象が見られる．また，カーボンナノチューブと光の強度の依存性には，強度を大きくするとカーボンナノチューブの吸収が飽和し，透過率が大きくなるという，可飽和吸収特性が見られることが知られている．本研究では次の図のような実験セットアップによりカーボンナノチューブを成長させたシリカトロイド微小光共振器のパワー依存性を測定した．

レーザーのパワーを EDFA(エルビウム・ドープ・ファイバ増幅器) により増幅させ，VOA(可変光減衰器) でパワーを制御し，EDFA により加わるノイズを BPF(バンドパスフィルタ) にてカットし共振器へ入射する．パワーメータにてパワーを観測する際，高パワーの光を測定するとパワーレンジを振り切ってしまうので VOA にてパワーメータに入る光のパワーを調節しながら測定した．

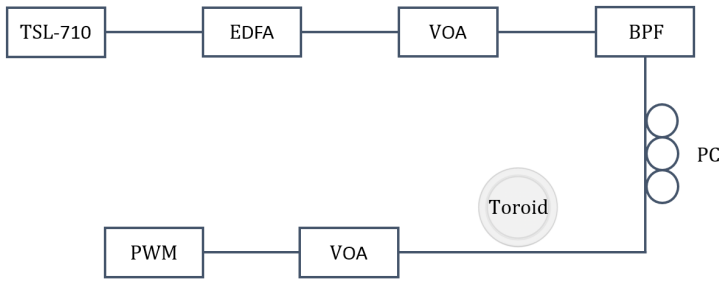


Fig. 5.4.1: Schematic image of measurement of power dependence.

Fig. 5.4.1 の実験セットアップにてカーボンナノチューブを生やさない場合，全面に生やした場合，部分的に生やした場合で測定を行ったところ，次のような結果が得られた．

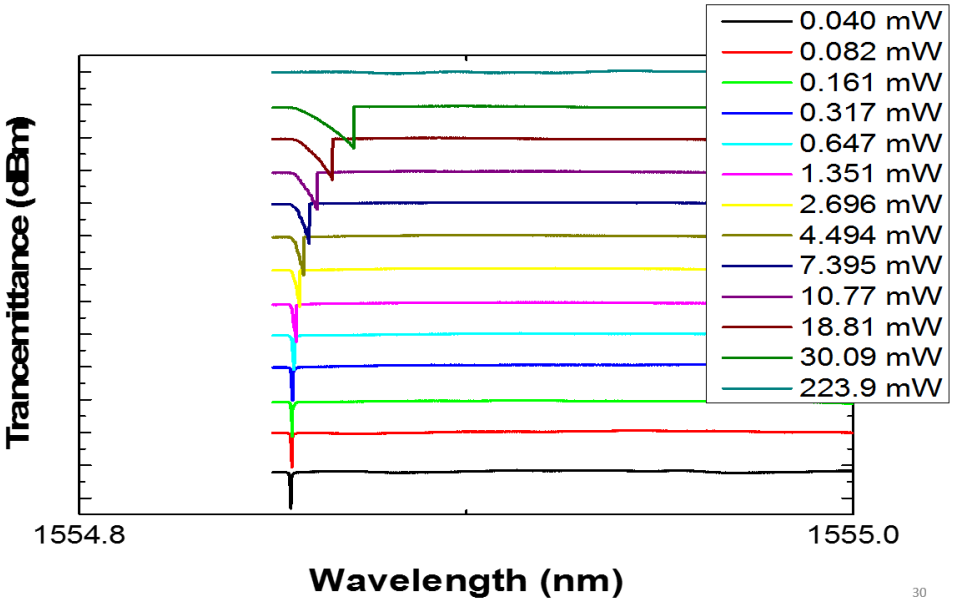


Fig. 5.4.2: Saturable absorption of silica microtoroid having no CNTs.

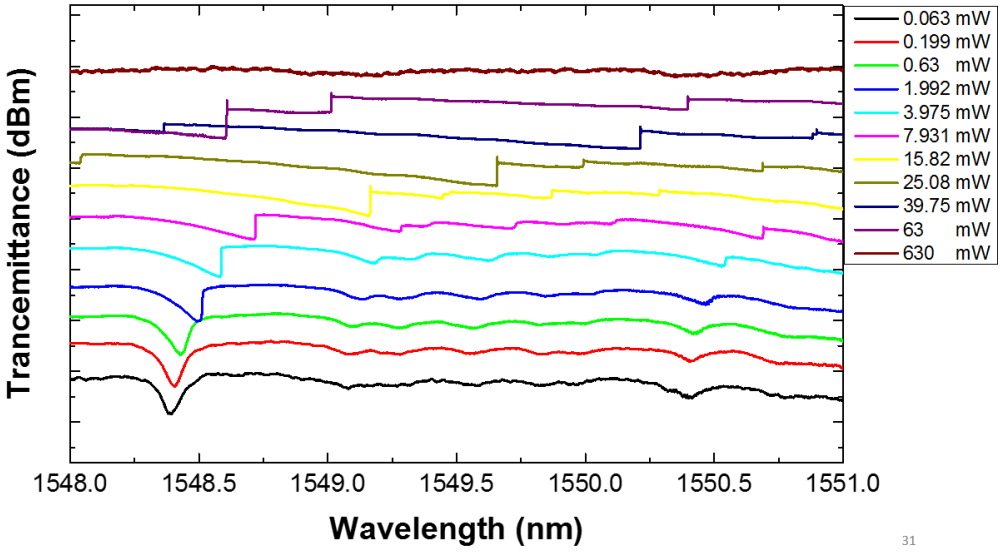


Fig. 5.4.3: Saturable absorption of silica microtoroid having CNTs on the all surface.

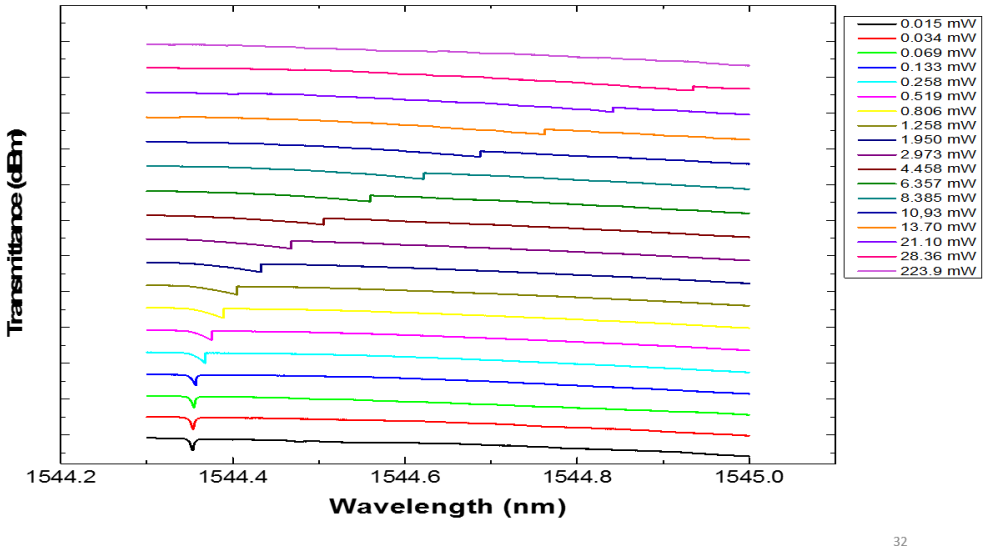


Fig. 5.4.4: Saturable absorption of silica microtoroid having CNTs on the part of the surface.

ここで，それぞれのグラフの一番上の線が VOA による減衰前の入力パワーのスペクトルである．それぞれの場合において，共振波長のシフト量と共振器への入力パワーの関係をグラフにしたところ次のような結果が得られた．

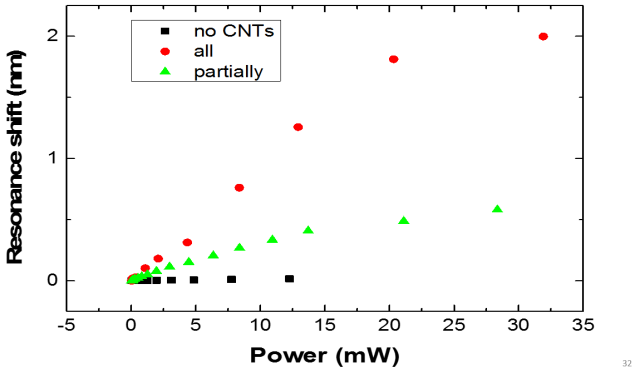


Fig. 5.4.5: Power dependence of resonance shift.

Fig. 5.4.5 において，黒色のプロットがカーボンナノチューブを生やす前，赤色のプロットがカーボンナノチューブを全面に生やしたもの，緑色のプロットがカーボンナノチューブを部分的に生やしたものの結果である．この図を見ると，共振波長はカーボンナノチューブの量が多いものほど大きくシフトしており，カーボンナノチューブが生えているものと生えていないものとを比べるとカーボンナノチューブによる吸収が顕著に出ていることが分かる．更に，それぞれの場合における透過率のパワー依存性を求めると次のようになった．Fig. 5.4.6 において，黒

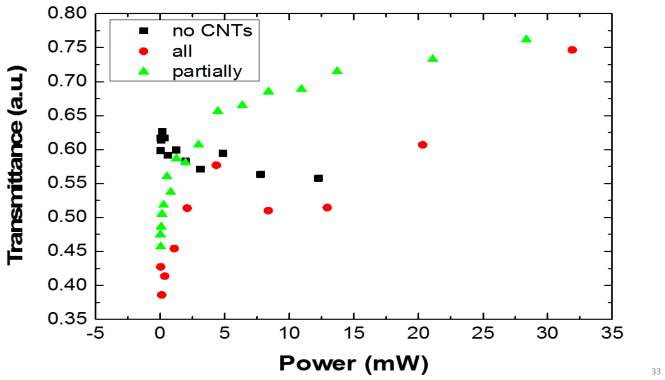


Fig. 5.4.6: Power dependence of transmittance.

色のプロットがカーボンナノチューブを生やす前，赤色のプロットがカーボンナノチューブを全面に生やしたもの，緑色のプロットがカーボンナノチューブを部分的に生やしたものの結果である．この結果によると，カーボンナノチューブが

生えていないシリカトロイドでは透過率が5 %程度下がっているのに対し，カーボンナノチューブが部分的に生えたシリカトロイドでは30 %程度，全面に生えたシリカトロイドでは37 %程度大きくなっていることが分かる．前述したように，カーボンナノチューブ量は全面と部分的とでは50倍の違いがあると推測され，Fig. からも明らかな量の違いが見られるのに対し，2つの間の透過率の増加率差は7 %と大きな差は見られなかった．

次に，可飽和吸収による透過率の変化があるものとしてQ_{int}を求める．CMTによると，モードの透過率は次のように書ける．

$$T = \frac{(\omega-\omega_0)^2 + \frac{1}{4}(\frac{1}{\tau_{\mathrm{int}}} - \frac{1}{\tau_{\mathrm{coup}}})^2}{(\omega-\omega_0)^2 + \frac{1}{4}(\frac{1}{\tau_{\mathrm{int}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{coup}}})^2} \tag{5.4.1}$$

ここで，$\omega = \omega_0$とし，$(\tau_{\mathrm{load}})^{-1} = (\tau_{\mathrm{int}})^{-1} + (\tau_{\mathrm{coup}})^{-1}$の関係を用いると透過率$T$は，

$$\pm\sqrt{T} = \frac{\frac{1}{\tau_{\mathrm{int}}} - \frac{1}{\tau_{\mathrm{coup}}}}{\frac{1}{\tau_{\mathrm{int}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{coup}}}} \tag{5.4.2}$$

となる．したがってQ_{int}はτ_{int}を求めることにより次のように書ける．

$$\tau_{\mathrm{int}} = \frac{2\tau_{\mathrm{load}}}{1 \pm \sqrt{T}} \tag{5.4.3}$$

$$Q_{\mathrm{int}} = \omega_0\tau_{\mathrm{int}} = \frac{2\omega_0\tau_{\mathrm{load}}}{1 \pm \sqrt{T}} \tag{5.4.4}$$

ここで，$\pm$はそれぞれアンダーカップルとオーバーカップルの条件に対応している．求めた式からカーボンナノチューブが生えていない場合，全面に生えている場合，部分的に生えている場合のQ_{int}のパワー依存性を求めるとそれぞれ次のようになった．

更に，Q_{int}のパワーが一番小さい時のに対するQ_{int}の比を求め，その変化をそれぞれ求めた．ここで，カーボンナノチューブQ_{int}はカーボンナノチューブによる吸収が見られているこの状態ではQ_{abs}と同じものと考える．Fig. 5.4.10において，黒色のプロットがカーボンナノチューブを生やす前，赤色のプロットがカーボンナノチューブを全面に生やしたもの，緑色のプロットがカーボンナノチューブを部分的に生やしたものの結果である．カーボンナノチューブが生えていないシリカトロイドではQ_{int}にはほとんど変化は見られず，カーボンナノチューブを生やしたシリカトロイドでは2.5倍程度まで増えていることが分かり，可飽和吸収と思われる吸収の変化が見えた．

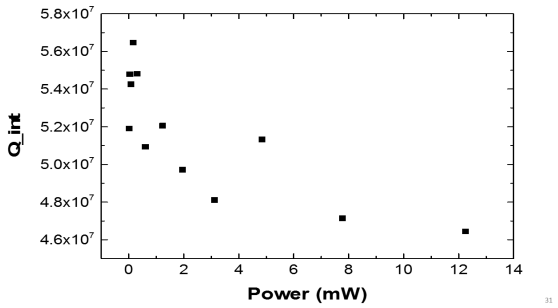


Fig. 5.4.7: Power dependence of Q intrinsic of silica microtoroid having no CNTs.

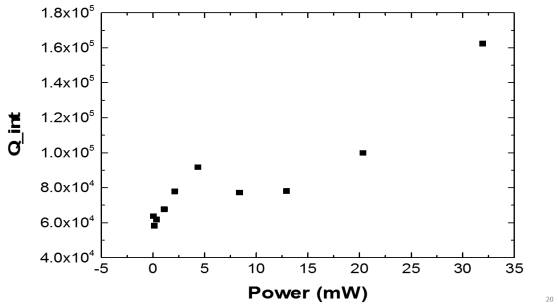


Fig. 5.4.8: Power dependence of Q intrinsic of silica microtoroid having CNTs on the all surface.

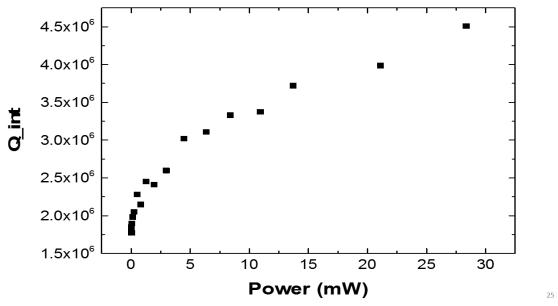


Fig. 5.4.9: Power dependence of Q intrinsic of silica microtoroid having CNTs on the part of surface.

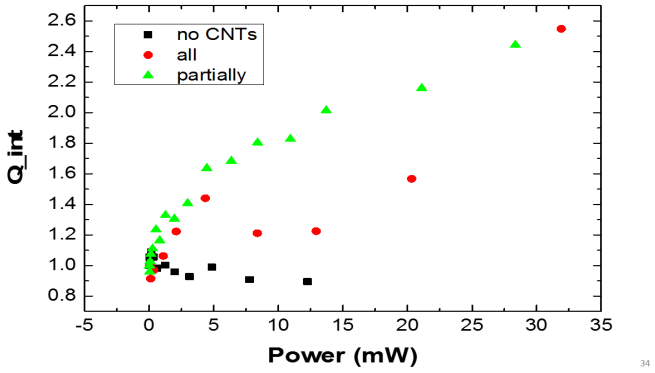


Fig. 5.4.10: Power dependence of Q intrinsic.

次に文献値[51]と比較し，可飽和吸収の検討を行う．

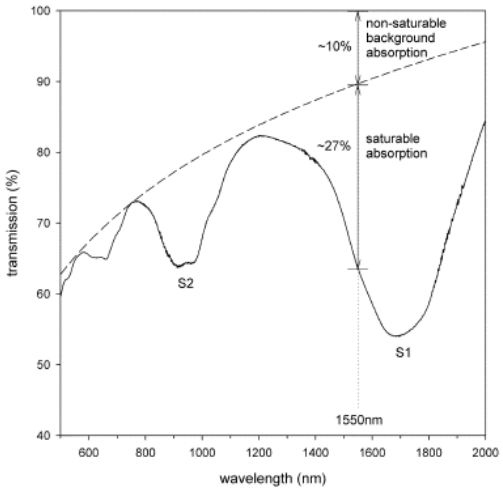


Fig. 5.4.11: Transmission spectrum of Saturable Absorber (solid line) showing the saturable absorption and the nonsaturable loss (dashed line). (S. Y. Set, Yaguchi. H, Y. Tanaka and M. Jablonski, Ultrafast fiber pulsed lasers incorporating carbon nanotubes. Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of, **10**(**1**), 137-146 (2004).)

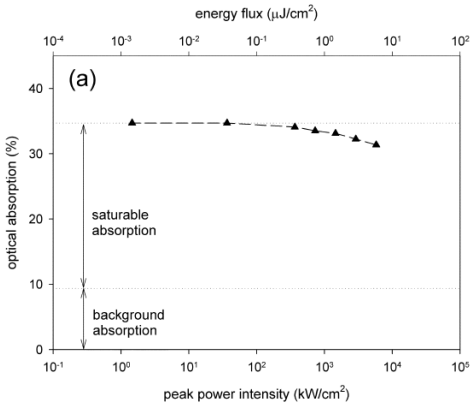


Fig. 5.4.12: Saturable absorption characteristics of Total optical absorption versus pulse energy density and peak power intensity. (S. Y. Set, Yaguchi. H, Y. Tanaka and M. Jablonski, Ultrafast fiber pulsed lasers incorporating carbon nanotubes. Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of, **10**(**1**), 137-146 (2004).)

文献値との比較を行うため，入力のピークパワーを求める．まず，シリカトロイド微小光共振器のエネルギー密度を $u_{\mathrm{cavity}}(\mathrm{r,\ z})\ \mathrm{J/m^2}$ とすると，

$$u_{\mathrm{cavity}}(r,z) = \frac{U_{\mathrm{cavity}}}{2\pi R}\tilde{I}(r,z) \tag{5.4.5}$$

となる．ここで $\tilde{I}(r,z)$ はモードの分布であり，正規化を行うことで求められる．

$$\tilde{I}(r,z) = \frac{I(r,z)}{\iint I(r,z)drdz} \iint I(r,z)drdz = 1 \tag{5.4.6}$$

これにより $P_{\mathrm{cavity}}\ \mathrm{W}/m^2$ は，

$$P_{\mathrm{cavity}} = u_{\mathrm{cavity}}\frac{c}{n} \tag{5.4.7}$$

であり，P_{cavity} の最大値がピークパワーとなる．$\tilde{I}(r,z)$ の算出はCOMSOLシミュレーションにより行い，ピークパワー $P_{\mathrm{cavity}}^{\mathrm{CNT}}$ は全面に生えているシリカトロイドでは 287 $\mathrm{kW/cm^2}$，部分的に生えているシリカトロイドでは 4000 $\mathrm{kW/cm^2}$ と求まり，理論的にもパワー密度のオーダーは妥当であることが分かった．ここで，Figにおいて，ピークパワーの値が 4000 $\mathrm{kW/cm^2}$ ではトータルの吸収が 35 % 程度であるのに対し，本研究の結果では全面，部分的両方とも吸収は 25 % となっており，文献値より小さい値である．すなわち本研究の方が透過率が高いことになる．ここで，文献値 [51] ではピークパワーのレンジが $1\text{〜}10^4$ $\mathrm{kW/cm^2}$ で吸収が数 % 程度下がっているのに対し，本研究では同等のレンジで 30 % 以上下がっているという結果が得られ，可飽和吸収の変化量が理論と比べて大きすぎる．したがって，本結果の再現性については今後再検討する必要がある．特に共振器作製に関して，部分的に成長させたトロイドについてはサンプルの準備の関係から台つきのトロイドを用いる他なく，測定が難しかった．今後は通常のトロイドに成長させて再測定する．

第6章　結論

カーボンナノチューブを成長させたシリカトロイド微小光共振器の作製
フォトリソグラフィ，XeF_2 ガスドライエッチング，リフローのプロセスにてシリカトロイド微小光共振器を作製し，CVD 法によりカーボンナノチューブの成長を行うことでシリカトロイド微小光共振器表面上にカーボンナノチューブを成長することが出来た．また，トロイドのマイナー半径を小さくすることによりカーボンナノチューブを部分的に成長することが出来た．しかしマイナー半径の小さいトロイドは Q 値が 10^5 と小さくなってしまうため，より高 Q 値のトロイドにカーボンナノチューブを部分的に成長させることが今後の課題である．

カーボンナノチューブを成長させたシリカトロイド微小光共振器の吸収評価
作製したカーボンナノチューブ成長トロイドの光学測定を行い，カーボンナノチューブの吸収により Q 値が下がることが分かった．更に入射パワーが 0.001〜1 mW の範囲でパワー依存性を調べることにより吸収の評価を行い，部分的に成長させたトロイドと全面に成長させたトロイドとでは全面成長トロイドの方が吸収による影響が大きいこと分かった．今後，カーボンナノチューブの量を正確に制御できれば Q 値の向上が見込まれる．さらに大きなパワーの範囲で透過率のパワー依存性を調べたところ，パワーがあがるにつれて透過率が増加する可飽和吸収と思われるものが見られた．今後の課題としてはこの透過率の変化が本当に可飽和吸収によるものであるか様々な要因に対して考察し検討することが挙げられる．

参考文献

[1] 大津元一，現代光科学 I，(朝倉書店，1994).

[2] V. Braginsky, M. Gorodetsky, and V. Ilchenko, "Quality-factor and nonlinear properties of optical whispering-gallery modes," Physics Letters A **137**, 393-397 (1989).

[3] T. Tanabe, M. Notomi, E. Kuramochi, A. Shinya, and H. Taniyama, "Trapping and delaying photons for one nanosecond in an ultrasmall high-Q photonic-crystal nanocavity," Nature Photonics **1**, 49-52 (2006).

[4] 吉岐航, "シリカトロイド微小光共振器における光カー効果を用いた双安定メモリに関する研究," 学士論文， 慶應義塾大学 (2011).

[5] W. Yoshiki, and T. Tanabe, "All-optical switching using Kerr effect in a silica toroid microcavity," Opt. Express. **22**, 24332-24341 (2014).

[6] F. Vollmer, and S. Arnold, "Whispering-gallery-mode biosensing: labelfree detection down to single molecules," Nature Methods **5**, 591-596 (2008).

[7] J. Nishimura, M. Kobayashi, R. Saito, and T. Tanabe, "NaCl ion detection using a silica toroid microcavity," Appl. Opt.**58**, 6391-6396 (2015).

[8] S. A. Diddams, D. J. Jones, J. Ye, S. T. Cundiff, J. L. Hall, J. K. Ranka R. S. Windeler, R. Holzwarth, T. Udem, and T.W. H änsch , "Direct Link between Microwave and Optical Frequencies with a 300 THz Femtosecond Laser Comb," Physical Review Letters **84**,5102-5105 (2000).

[9] G. Rempe, R. Thompson, and H. Kimble, "Measurement of ultralow losses in an optical interferometer," Opt. Lett. **17**, 363-365 (1992).

[10] M. Rakmanov, "Dynamics of Laser Interferometric Gravitational Wave Detectors," PhD thesis, California In-stitute of Technology (2000).

[11] D. Armani, T. Kippenberg, S. Spillane, and K.Vahala, "Ultra-hight-Q toroid microcavities on chip," Nature **421**, 925-928 (2003).

[12] T.J. Kippenberg, S.M. Spillane, D.K. Armani, and K.J. Vahala, "Ultralow-threshold microcavity Raman laser on a microelectronic chip," Opt. Lett. **29**,11 (1 June 2004).

[13] 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 (2007).

[14] X. Zhang, and A.M. Armani, "Silica microtoroid resonator sensor with monolithically integrated waveguides," Opt. Exp. **21**, 23592-23603 (2013).

[15] T. Tanabe, M. Notomi, E. Kuramochi, A. Shinya, and H. Taniyama, "Trapping and delaying photons for one nanosecond in an ultrasmall high-Q photonic-crystal nanocavity," Nat. Photonics **1**, 49-52 (2007).

[16] K. Hirose, Y. Liang, Y. Kurosaka, A. Watanabe, T. Sugiyama, and S. Noda, "Watt-class high-power, high-beam-quality photonic-crystal lasers," Nat. Photonics **8**, 406-411 (2014).

[17] G. Lin, S. Diallo, R. Henriet, M. Jacquot, and Y.K. Chembo, "Barium uoride whispering-gallery-mode disk-resonator with one billion quality-factor," Opt. Lett. Vol.**39**, 20 (2014).

[18] 工藤寛史, "レーザ溶融ペデスタル法を用いたウィスパリングギャラリーモード共振器の作製に関する研究," 学士論文, 慶應義塾大学 (2012).

[19] Y. Deng, F. Liu, Z.C. Leseman, M. Hossein-Zadeh, "Thermo-optomechanical oscillator for sensing applications," Opt. Express. **21**, 4, 4653 (2013).

[20] E. Desurvire, J.R. Simpson, and P.C. Becker, "High-gain erbium-doped traveling-wave fiber amplifier," Opt. Lett. **12**, 888-890 (1987).

[21] L. Yang, T. Carmon, B. Min, S. M. Spillane, K. J. Vahala, "Erbium-doped and Raman microlasers on a silicon chip fabricated by the sol—gel process," Appl. Phys. Lett. **86**, 091114 (2005).

[22] E. Wijaya, C. Lenaerts, S. Maricot, J. Hastanin, S. Habraken, J. P. Vilcot, R. Boukherroub, and S. Szunerits, "Surface plasmonresonance-based biosensors: from the development of different SPR structures to novel surface functionalization strategies," Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **2011**, 15, 208-224.

[23] S.L. Smithaa, K.M. Nissamudeena, D. Philipb, and K.G. Gopchandrana, "Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles," Spectrochim Acta Part A **71**, 186—190 (2008).

[24] C. Shi, S. Soltani, A.M. Armani, "Gold Nanorod Plasmonic Upconversion Microlaser," Nano Lett., **2013**, 13 (12), 5827—5831.

[25] S.Y. Set, H. Yaguchi, Y. Tanaka, and M. Jablonski, "Ultrafast fiber pulsed lasers incorporating carbon nanotubes," IEEE J Select. Top. Quantum Electron. **10**, 137-146 (2004).

[26] B. Xu, M. Omura, M. Takiguchi, A. Martinez, T. Ishigure, S. Yamashita, and T. Kuga, "Carbon nanotube/polymer composite coated tapered fiber for four wave mixing based wavelength conversion," Opt. Express. **21**, 3651-3657 (2013).

[27] K.K. Chow, S. Yamashita, S.Y. Set, "Four-wave-mixing-based wavelength conversion using a single-walled carbon-nanotubedeposited planar lightwave circuit waveguide," Opt. Lett. **35**, 2070-2072 (2010).

[28] K.K. Chow, and S. Yamashita, "Four-wave mixing in a single-walled carbon-nanotube-deposited D-shaped fiber and its application in tunable wavelength conversion," Opt. Exp. **17**, 15608-15613 (2009).

[29] S. Imamura, R. Watahiki, R. Miura, T. Shimada, and Y. K. Kato, "Optical control of individual carbon nanotube light emitters by spectral double resonance in silicon microdisk resonators," Appl. Phys. Lett.**102**, 161102 (2013).

[30] 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).

[31] P.H. Tan, A.G. Rozhin, T. Hasan, P. Hu, V. Scardaci, W.I. Milne, and A.C. Ferrari, "Photoluminescence Spectroscopy of Carbon Nanotube Bundles : Evidence for Exciton Energy Transfer," Phys. Rev. Lett. **99**, 137402 (2007).

[32] S.Y. Set, H. Yaguchi, Y. Tanaka, and M. Jablonski, "Laser Mode Locking Using a Saturable Absorber Incorporating Carbon Nanotubes," Journal of Lightwave Technology, **22**, 51- (2004).

[33] E. P. Ostby,"Photonic whispering-gallery resonators in new environments,"PhD. Thesis (2009).

[34] K. Karapetyan, " Single optical micro

bre-based modal interferometer, " PhD. Thesis (2012).

[35] 國分泰雄, " 光波光学, " 共立出版株式会社 (1999).

[36] B. E. Little, S. T. Chu, H. A. Haus, J. Foresi, and J. P. Laine, "Microring resonator channel dropping filters," IEEE Journal of Lightwave Technology **15**, 998-1005 (1997).

[37] Q. Li, T.Wang, Y. Su, M. Yan and M. Qiu, "Coupled mode theory analysis of mode-splitting in coupled cavity system," Optics Express 18, 8367-8382 (2010).

[38] Y. Liu, T. Chang, and A. E. Craig, "Coupled mode theory for modeling microring resonators, " Optical Engineering **44**(**8**), 084601 (2005).

[39] B. E. Little, S. T. Chu, H. A. Haus, J. Foresi, and J. P. Laine, "Microring resonator channel dropping filters, "IEEE Journal of Lightwave Technology **15**, 998-1005 (1997).

[40] Q. Li, F. Liu, Z. Zhang, M. Qiu, and Y. Su, "System performances of on-chip silicon microring delay line for RZ, CSRZ, RZ-DB and RZ-AMI signals," Journal of Lightwave Technology **26**, 3744-3751(2008).

[41] L. He, Y.-F. Xiao, J. Zhu, S. K. Ozdemir, and L. Yang, "Oscillatory thermal dynamics in high-Q PDMS-coated silica toroidal microresonators," Opt. Express **17**, 9571 (2009).

[42] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes." London: Imperial college press, Vol**35**, pp77-81 (1998).

[43] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," Nature, **354**(**6348**), 56-58 (1991).

[44] S. Iijima, and I. Toshinari, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," Nature, **363**, 603 - 605 (1993).

[45] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide," Chem. Phys. Lett, **313**(**1**), 91-97, (1999).

[46] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami and T. Edamura, "Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes," Chem. Phys. Lett, **403**(**4**), 320-323 (2005).

[47] E. Einarsson, Y. Murakami, M. Kadowaki and S. Maruyama, "Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from in situ measurements. Carbon," **46**(**6**), 923-930 (2008).

[48] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo and S. Maruyama, "Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy," Chem. Phys. Lett, **385**(**3**), 298-303 (2004).

[49] T. Saito, S. Ohshima, W.-C. Xu, H. Ago, M. Yumura and S. Iijima, "Size control of metal nanoparticle catalysts for the gas-phase synthesis of single-walled carbon nanotubes," J. Phys. Chem. B, **109** 10647 (2005).

[50] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami and T. Edamura, "Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes," Chem. Phys. Lett, **403**(**4**), 320-323 (2005).

[51] S. Y. Set, Yaguchi. H, Y. Tanaka and M. Jablonski, Ultrafast fiber pulsed lasers incorporating carbon nanotubes. Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of, **10**(**1**), 137-146 (2004).