修士論文

カーボンナノチューブを用いた超 小型モード同期光ファイバレーザ の高出力化に関する研究

Research on high-power mode-locked short-cavity fiber laser using carbon nanotubes

指導教官 山下 真司 助教授

2007年2月2日 提出

東京大学大学院 工学系研究科 電子工学専攻

56460 吉田 剛士

目次

図目次4		
第1章 序論		
1.1 本論文の背景と目的		
1.2 本論文の構成	7	
第2章 カーボンナノチューブ	8	
2.1 はじめに		
2.2 カーボンナノチューブの分類と構造	8	
2.3 単層ナノチューブの構造		
2.3.1 カイラルベクトル		
2.3.2 並進ベクトル		
2.4 単層ナノチューブの電子構造		
2.4.1 グラフェンシートの電子構造		
2.4.2 単層ナノチューブの電子構造		
2.4.3 多層ナノチューブの電子構造	15	
2.5 単層ナノチューブの光物性		
2.5.1 単層ナノチューブの一次元電子状態と光学遷移	≩16	
2.5.2 光学遷移における励起子の効果		
2.5.3 光学遷移の異方性		
2.5.4 カーボンナノチューブの可飽和吸収効果		
第3章 モード同期レーザの動作原理		
3.1 はじめに		
3.2 モード同期の原理		
3.3 能動モード同期の原理		
3.4 受動モード同期の原理		
3.4.1 可飽和吸収効果		
3.4.2 受動モード同期レーザ		
第4章 カーボンナノチューブを用いたモード同期	月光ファイバレーザ33	
4.1 はじめに		
4.2 共振器長 5cm の CNT を用いた受動モード同期ファ	イバレーザのパルス発振36	
4.3 共振器長1cmのCNTを用いた受動モード同期ファ	イバレーザのパルス発振39	
4.3.1 Er:Yb 共添加リン酸ガラスファイバについて		

4.3.2	Er:Yb 共添加リン酸ガラスファイバの増幅利得の理論的検討	41
4.3.3	ベアファイバ(bare fiber)からフェルールファイバ(Ferrule fiber)への作成方法	44
4.3.4	CNT 溶液および CNT 薄膜作成方法	44
4.3.5	共振器長 1cmの CNT を用いた受動モード同期ファイバレーザの実験系	48
4.3.6	共振器長 1cm の CNT を用いた受動モード同期ファイバレーザの実験結果	49

第5章 異なる反射率(70%, 90%, 99.8%)を持つミラーを用いたパルス発振と最適 たミラー反射率 54

	12-1	及对平	
5.1	はじめに		54
5.2	異なる反射	率{70%, 90%, 99.8%}を持つミラーを用いたパルス発振	54
5.2	2.1 70%のミラ	一反射率のパルス発振	54
5.2	2.2 90%のミラ	一反射率のパルス発振	
5.2	2.3 99.8%のミ	ラー反射率のパルス発振	57
5.3	パワー特性	の実験データによる最適なミラー反射率	59

第6章 カーボンナノチューブを用いた 20GHz 短パルスファイバレーザ......61

第7	章	結論	63
7.1	本研究	究の成果	
7.2	今後の	り展望	63
本研	「究に	関する発表論文	66
謝群	<u> </u>		6 7
参考	(文献)		68

义	目	次
---	---	---

	8
Fig.2.1 Graphen sheet	9
Fig.2.2 Configuration of Carbon NanoTube (a)SWNT (b)MWNT	9
Fig.2.3 Chiral vector	
Fig.2.4 Various structures of SWNT (a) Armchair (b) Zigzag (c)Chiral	
Fig.2.5 Band structure of two-dimensional graphen sheet	
Fig.2.6 Brillouin zone of two-dimensional graphen sheet	14
Fig.2.7 Possible vectors for chiral tube	
Fig.2.8 Electronic density of states for two (n,n) zigzag tubes	
Fig.2.9 (a) structure of nanotube (b) Band structure of semiconducting nanotul	be (c) Band
structure of metallic nanotube	17
Fig.2.10 Calculation of the absorption spectrum of SWMT	19
Fig.2.11 (a) Tube axis and polarization direction (b) Polarized optical absorption	n spectrum of
SWNT distributed polymer	20
第3章 モード同期レーザの動作原理	22
Fig.3.1 Pulse train by mode-locking	
Fig.3.2 Principle of saturable absorption	
Fig.3.3 Relation between incident optical intensity and absorption	
Fig.3.4 Compression Gaussian pulse width by saturable absorption	
Fig.3.5 Pulse generation process in passive mode-locking	
第1音 カーギンナンチョップな田いたエード日田ルファノバレーボ	22
第4章 ガーホンテナチューノを用いたモード同動ルフティバレーリ Fig.4.1 Passively mode-locked laser using CNT (ring cavity)	
Fig. 4.2 Passively mode-locked laser using CNT (linear cavity)	34
	um (b) Pulse
Fig.4.3 Results of 2cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pulse spectru	
Fig.4.3 Results of 2cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pulse spectru profile (c) Pulse train	
 Fig.4.3 Results of 2cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pulse spectru profile (c) Pulse train Fig.4.4 Experimental setup of 5cm-long passively mode-locked laser using CNT. 	
 Fig.4.3 Results of 2cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pulse spectru profile (c) Pulse train Fig.4.4 Experimental setup of 5cm-long passively mode-locked laser using CNT Fig.4.5 Pulse generation by passive mode-locking 	
 Fig.4.3 Results of 2cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pulse spectru profile (c) Pulse train Fig.4.4 Experimental setup of 5cm-long passively mode-locked laser using CNT Fig.4.5 Pulse generation by passive mode-locking Fig.4.6 Results of 5cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pulse spectru 	
 Fig.4.3 Results of 2cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pulse spectru profile (c) Pulse train Fig.4.4 Experimental setup of 5cm-long passively mode-locked laser using CNT Fig.4.5 Pulse generation by passive mode-locking Fig.4.6 Results of 5cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pulse spectru profile (c) Pulse train 	
 Fig.4.3 Results of 2cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pulse spectru profile (c) Pulse train Fig.4.4 Experimental setup of 5cm-long passively mode-locked laser using CNT Fig.4.5 Pulse generation by passive mode-locking Fig.4.6 Results of 5cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pulse spectru profile (c) Pulse train Fig.4.7 Absorption and fluorescence cross section in Yb and Er 	
 Fig.4.3 Results of 2cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pulse spectru profile (c) Pulse train Fig.4.4 Experimental setup of 5cm-long passively mode-locked laser using CNT Fig.4.5 Pulse generation by passive mode-locking Fig.4.6 Results of 5cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pulse spectru profile (c) Pulse train Fig.4.7 Absorption and fluorescence cross section in Yb and Er Fig.4.8 Absorption and fluorescence cross section by doping several materials 	

Fig.4.10 Simulation results (a) Gain vs.pump power (b) Gain vs.input signal power	43
Fig.4.11 Fabrication of a ferrule fiber	44
Fig.4.12 Method of making a CNT solution	47
Fig.4.13 Experimental setup of 1cm-long passively mode-locked laser using CNT	48
Fig.4.14 Picture of Fig.4.11	48
Fig.4.15 1cm-long laser cavity	49
Fig.4.16 Experimental results of 1cm-long passively mode-locked laser using CNT (a)	Pulse
spectrum (b) Pulse profile (c) Pulse train (d) RF spectrum (e) Output power	52
Fig.4.17 Simulation results of 1cm-long cavity laser	53

第5章 カーボンナノチューブを用いたモード同期光ファイバレーザ	54
Fig.5.1 Experimental setup	54
Fig.5.2 Experimental results of 1cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pu	lse spectrum
(b) Pulse profile (c) Pulse train (70% mirror reflectivity)	56
Fig.5.3 Experimental results of 1cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pu	lse spectrum
(b) Pulse profile (c) Pulse train (90% mirror reflectivity)	57
Fig.5.4 Experimental results of 1cm-long passively mode-locked laser using CNT (a) Pu	lse spectrum
(b) Pulse profile (c) Pulse train (99.8% mirror reflectivity)	59
Fig.5.5 Average output power and pulse width vs. mirror reflectivity	60
Fig.5.6 Simulation result in optimum mirror reflectivity	60

第6章 カーボンナノチューブを用いた 20GHz 短パルスファイバレーザ

Fig.6.1 Experimental setup of 20GHz pulse laser using carbon nanotube	61
---	----

第7章	結論	63
Fig.7.1 Exp	perimental setup of BER measurement	64

第1章 序論

1.1 本論文の背景と目的

近年のデジタル技術の急速な発展によりデータ通信やインターネットが急速に拡大し、 通信トラフィックが飛躍的に増加している。それに伴い、通信や情報処理の分野に光技術 が急速に浸透し始め、国内の基幹通信網や海底通信システムに光ファイバ通信技術が導入 されていることはよく知られている。現在では各家庭にまで光ファイバが引かれ、全世界 規模の光ファイバ通信ネットワークが構築され始めている。現在、チャンネルあたりの高 速化と、信号を複数の波長に載せて多重化する波長多重(WDM : Wavelength Division Multiplexing)伝送システムの組み合わせで、大容量化が図られている。最近の研究では、一 本のファイバでの伝送容量が 10Tbps を越える大容量の WDM 伝送に成功したという報告も ある^[1]。チャンネルあたりのビットレートは、10Gbps のシステムが既に実用化され、研究 段階では1波あたり 40Gbps のデータ伝送を 44 波多重して 1.76Tbps の伝送実験も行われて いる^[2]。しかし電気による多重化は電子デバイスの性能限界である 40~80Gbps 程度までと 推定される。この先確実に増加する伝送容量の需要を支えるには更なる大容量化が必要と されており、光領域で時間多重を行う光時分割多重 (OTDM: Optical Time Division Multiplexing) 方式等も検討されている。これらのシステムを実現するためには、光路の切 り替え機能が必要であり、現在このような切り替え機能は光を電気に変換して行っている。 しかし、光通信が持つ高速、広帯域という特徴を活かすネットワークを実現するために、 光を光のまま空間的に切り替える必要がある。

このように電子デバイスの性能限界を光技術を援用して打破するフォトニックネットワークの研究が現在盛んに行われている。光ファイバ通信技術は、これまでは伝送を主体とする技術であったが、これからは光を用いた情報処理技術も重要になるのである。現在までに報告されている例を挙げると、非線形光学効果を利用した超短パルス発生^[3,4]、全光型スイッチング^[5-7]、光学的な波長変換^[8-10]などを行う様々なデバイスが研究されている。

このような全光型の光デバイスを構築する上で非常に重要になるのは、光信号が通過す る媒質の持つ非線形現象である。石英ガラス光ファイバを用いて構成される様々なファイ バ型デバイスも開発されているが、これらファイバ型のデバイスは材料である石英自体の 非線形性が大きくないため、キロメートルオーダーの相互作用長を確保する必要があるこ とが多く、デバイスの大型化、また大型ゆえの特性の不安定性が問題となる。そのため量 子井戸構造、有機材料などにおいて高速応答性と大きな3次非線形感受率を併せ持つ材料 が模索されていて、PPLN(Periodically Poled Lithium Niobate)を用いた波長変換器や、第2高 調波を発生可能な半導体型のデバイスが開発されているが、そのデバイスプロセスの複雑 性などが問題である。

このように高速応答と大きな非線形性を併せ持つ新たな材料が模索されている中で、最

近、カーボンナノチューブ(CNT: Carbon Nanotube)が光通信で利用される 1550nm 付近の帯 域において、光の吸収ピークを持つことが知られるようになった。さらに吸収ピーク波長 を制御可能であること、また可飽和吸収効果を示すこと^[11-13]、3 次の非線形定数が大きく現 れるということ^[14-19]など、カーボンナノチューブに特有の魅力的な光学的性質が次々と明 らかになり、全光型のデバイス用材料として、カーボンナノチューブが極めて有力である ことが示された^[20]。CNT の可飽和吸収効果を利用した超短時間モード同期パルスレーザー 技術^[21-23]はすでに製品化も果たしており^[24]、CNT を用いることで今までのデバイスよりも 安価・安定・コンパクトなデバイスを実現できることは、もはや疑いようがない。他にも、 CNT の光学的特性を用いた様々なデバイス応用への道が考えられ、今後この分野の研究が さらに活発化するのは確実である。

本論文では、光非線形素子として非常に注目を集めているカーボンナノチューブの可飽 和吸収効果を利用したパルスレーザの特性向上を目的とし、共振器長 1cm、繰り返し周波数 10GHz で、高出力パワー(30mW:15dBm)のパルス発振を実現した。さらに、共振器内部のミ ラー反射率を変え、各種ミラーでのパルス発振を行い、さらに、その結果より最適なミラ ー反射率を実験、理論両面より求めた。また繰り返し周波数 20GHz をもつカーボンナノチ ューブを用いた短パルスファイバレーザの実験系を提案し、構築した。

1.2 本論文の構成

本論文は7章から構成される。第1章では、研究の背景と目的を述べる。次の第2章で は、本研究で用いるカーボンナノチューブについて、その構造、吸収・可飽和吸収といっ た光学特性等を紹介し、特に、本研究に用いる上で重要となる半導体型のバンドギャップ に起因する可飽和吸収特性について詳しく述べる。そして第3章では、パルス発生方法と してモード同期法(能動モード同期法、受動モード同期法)について述べ、特に、受動モード 同期法について詳しく述べる。第4章では、カーボンナノチューブを用いた受動モード同 期レーザのこれまで試みられた研究について述べ、実現した共振器長1cm,繰り返し周波 数10GHz、出力パワー30mW(15dBm)の実験系、実験結果について言及する。次に、第5章 において、共振器内部のミラー反射率(70%,90%,99.8%)を変え各種ミラーでのパルス発振を 行い、その実験結果を示す。また、その結果より、最適なミラー反射率を実験的に求めた。 第6章では、繰り返し周波数20GHzをもつカーボンナノチューブを用いた短パルスファイ バレーザの実験系を提案、構築し、それについて述べる。第7章では、結論として、本研究の 成果と今後の展望を述べる。

第2章 カーボンナノチューブ

2.1 はじめに

カーボンナノチューブは、C₆₀を代表とするフラーレン (Fullerene)の大量合成法が見つ かってからわずか1年後の1991年に、黒鉛を直流アーク放電で蒸発した際の陰極堆積物の 中に偶然発見された^[25]。カーボンナノチューブは名前のように、ナノスケールの大きさを 持ち、構造もユニークで簡単である。さらにそのユニークな物性も理論的また実験的に次々 と明かされ、学際的領域にとどまらず、工業的応用面にも及び、広がり続けている。

光学的分野においても、カーボンナノチューブに関して様々な興味深い物性が報告され ている。当研究室では、光ファイバ通信システムに用いる光デバイスにカーボンナノチュ ーブを応用しようという試みが数多くなされており、カーボンナノチューブを可飽和吸吸 収体として用いた受動同期ファイバレーザ^[22,23]など、すでにいくつか実現されている。本研 究においても、カーボンナノチューブが持つ光の吸収という性質を積極的に用いるため、 本章では、カーボンナノチューブに関してその種類や構造から、本研究に用いる光物性に 至まで詳しく述べていく。

本章の構成は、まず2.2節においてカーボンナノチューブを2つに大別し、単層ナノチュ ーブと多層ナノチューブというものに関しての紹介を行う。次に、2.3節では、本研究で用 いる単層ナノチューブの構造に関して紹介し、2.4節においてカーボンナノチューブの電子 構造、特に単層ナノチューブの電子構造に関して詳しく述べる。2.5節では本研究で重要と なるカーボンナノチューブの光吸収特性に関して紹介する。

2.2 カーボンナノチューブの分類と構造

CNT (CNT: Carbon NanoTube) は、炭素だけでできた蜂の巣 (ハニカム) 構造のネットが、 ナノメートルオーダーの直径の円筒状に丸まったシームレスで中空の管 (チューブ) で、そ の中心は真空である。この炭素原子の単原子層のハニカムネットをグラフェン (graphene) 、 あるいは炭素六角網面と呼び、Fig.2.1 のような構造をしている。筒の直径はおおよそ数 nm から数十 nm の範囲の値で、長さは数µm に及ぶ。したがって、CNT は極細の炭素繊維とみ なせる点もあるし、一部の電子的性質はグラファイトのそれと似たところもある。CNT に おけるとくに興味深い点は、上述のように長さと直径の比 (アスペクト比) が 1000 程度に 及ぶので、両端の影響を事実上無視することができて、典型的ないわゆる一次元物質とし て考えられることである^[26]。

CNT は、その円筒構造を構成するグラフェンの枚数により、単層ナノチューブ (SWNT: Single-Walled NanoTube)^[27] と、多層ナノチューブ (MWNT: Multi-Walled NanoTube)^[28] の二 つに大別され、それぞれ Fig.2.2(a)、Fig.2.2(b)のような構造をしている。SWNT の直径は、 わずか 1~2nm であり、MWNT は外径が 5~50nm で、その中心空洞は直径 3~10nm である。 最近、MWNT のうち、層数の最も少ない二層ナノチューブ (DWNT: Double-Walled NanoTube) が選択的に大量合成できるようになったことから、DWNT が SWNT と MWNT の中間として分類されることもある。

また、CNT の生成時には、先端部分にフラーレンの半球のようなキャップをかぶってい ることが観測されている。このキャップは炭素五員環を含むために形成されるが、そのた めに反応性が高く、その後の精製のときに酸化されて消失してしまうことも多い。上述の ように一次元物質として考える時には、キャップの存在を無視することになる。

本研究では、主に Fig.2.2 の SWNT を用いる。これは SWNT の方が MWNT に比べて直径 の制御が容易であることが理由であり、その詳細に関しては後述する。従って、以下特に 断らないときは、CNT とは SWNT を表すものとする。



Fig.2.1 Graphen sheet



(a) SWNT:Single-Walled NanoTube (b)MWNT:Multi-Walled NanoTube Fig.2.2 Configuration of Carbon NanoTube

2.3 単層ナノチューブの幾何的構造

SWNT は、グラフェンの巻き方やチューブの直径などを変えることにより、様々な異なった性質を示すことが知られている。詳しくは後述するが、不純物などをドープしないでも、結晶構造の幾何学的な違いにより金属的にもなるし半導体的にもなるのである。このような性質は、炭素チューブ特有のものであり、他に類を見ない。

本節では、SWNT の性質を支配する幾何学的な結晶構造について説明する。2.3.1 ではカ イラルベクトルについて、2.3.2 では並進ベクトルについて述べる。

2.3.1 カイラルベクトル

単層ナノチューブの構造は、直径と螺旋の角度を決定するカイラル角 (chiral angle) およ び螺旋方向の 3 つのパラメータによって完全に指定される。しかし、重要な物理的性質の 多くは直径とカイラル角の二つのパラメータのみによって決まるので、以下の議論では螺 旋方向は無視する。直径とカイラル角はカイラルベクトル (chiral vector) によって一義的に 決まる。カイラルベクトル \mathbb{C}_h は、円筒軸に垂直に円筒面を1周するベクトル、すなわち円 筒を平面に展開したときの等価な点を結ぶベクトルである。カイラルベクトルの概念図を Fig.2.3 に示す^[35]。カイラルベクトル \mathbb{C}_h は二次元六角格子の基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1 \ge \mathbf{a}_2$ を用 いて

$$\mathbf{C}_{h} = n\mathbf{a}_{1} + m\mathbf{a}_{2} \equiv (n,m) \tag{2.1}$$

と表すことができる。ここで、 $n \ge m$ は整数である。この二つの整数の組(n,m)はカイラ ル指数 (chiral index) と呼ばれ、ナノチューブの構造を表すのに使われる。チューブの直径 d_i およびカイラル角 θ は $n \ge m$ を用いて

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$$
(2.2)

$$\theta = \tan^{-1} \left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right) \qquad \left(\left| \theta \right| \le \frac{\pi}{6} \right)$$
 (2.3)

と表される。ここで、 $a = |a_1| = |a_2| = 0.246$ nm である。 $n = m(\theta = \pi/6)$ および $m = 0(\theta = 0)$ のときには螺旋構造は現れず、それぞれ Fig.2.4 に示すアームチェアー型、ジグザグ型と呼ばれるチューブとなる^[30]。それぞれの名前は、チューブ円周に沿った原子間結合の幾何学的特長に由来する。残りの $n \neq m \neq 0$ がカイラル型と呼ばれる螺旋構造を持つ一般的なチューブである。実験的には、螺旋構造を持つチューブの存在は SWNT の発見当初から知られていたが、少なくとも、合金触媒を使って高密度に生成されたチューブには、その生成方法に限らず、アームチェアー型が多いようである。

SWNT は、グラフェンの巻き方やチューブの直径などを変えることにより、様々な異なった性質を示すことが知られている。詳しくは後述するが、不純物などをドープしないで

も、結晶構造の幾何学的な違いにより金属的にもなるし半導体的にもなるのである。この ような性質は、炭素チューブ特有のものであり、他に類を見ない。

本節では、SWNT の性質を支配する幾何学的な結晶構造について説明する。2.3.1 ではカ イラルベクトルについて、2.3.2 では並進ベクトルについて述べる。



Fig.2.3 Chiral vector^[29]



Fig.2.4 Various structures of SWNT^[30]

2.3.2 並進ベクトル

ナノチューブの軸方向の繰り返し周期を表す格子ベクトルを並進ベクトルTと呼ぶ (Fig2.3)。Tは、点OからC_hに垂直な方向に伸ばして最初に交わる格子点までを結ぶベク トルである。このベクトルは、チューブ自体の電子構造を決定するものではないが、ナノ チューブを一次元系としてとらえ、その物性を議論する場合に重要となるベクトルである。 並進ベクトルTは、式(2.1)のカイラル指数 (*n*,*m*)を用いて次のように表される。

$$\mathbf{\Gamma} = \frac{\left\{ (2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2 \right\}}{d_p}$$
(2.4)

ここで、ベクトル**T**の長さは、カイラルベクトルの長さ (つまり、チューブー周の長さ) *L*を用いれば、

$$\left|\mathbf{T}\right| = \frac{\sqrt{3}L}{d_R} \tag{2.5}$$

$$L = \left| \mathbf{C}_{h} \right| = a\sqrt{n^{2} + m^{2} + nm} \tag{2.6}$$

となる。 d_R は、 $n \ge m$ の最大公約数dを用いて、次式のように定義される整数である。

$$d_{R} = \begin{cases} d: n - m i 3 d 0 倍数でないとき\\ 3 d: n - m i 3 d 0 倍数のとき \end{cases}$$
(2.7)

つまり、Fig.2.4 に示された (5,5) アームチェアー型チューブの場合、 $d_R = 3d = 15$ 、(10,0) ジグザグ型チューブの場合、 $d_R = d = 10$ 、(4,6) カイラル型チューブの場合、 $d_R = d = 2$ となり、**T**の大きさはそれぞれ、 $a,\sqrt{3}a,\sqrt{57}a$ となる。つまり、(n,m)の組み合わせ方に より、チューブ軸方向の周期性が異なってくる。

2.4 単層ナノチューブの電子構造

ナノチューブは天然の擬一次元物質であるが、半導体ヘテロ構造で人工的に作られた量子 細線とは大きく異なっている。それは、ナノチューブが通常の量子細線とトポロジカルに 異なっていることと、二次元グラファイト上で電子が自由電子とはまるで異なった運動を することに起因する。このナノチューブの特性はその物性、特に輸送現象に興味深い形で 現れる。本節では、ナノチューブの電子状態の特徴を、グラフェンシート、単層ナノチュ ーブ、多層ナノチューブ、それぞれにおいて解説する。

2.4.1 グラフェンシートの電子構造

2次元グラファイトは Fig2.3 に示すように蜂の巣格子で特徴づけられる。炭素の価電子 は原子あたり4個で、その電子配置は (2s)²(2p)²である。sp²混成の炭素は、幾何学的には原 子が二次元の六角蜂の巣格子を組み、電子構造においては、3個の価電子が結合δ軌道を占 め、残り1個の電子がπ電子として電気的性質を支配する。このようなカーボンネットワー クでは、電子を2個収容できる結合π軌道が完全に詰まった状態にある。また、グラフェン では、結合πバンドの上のエネルギーバンドである反結合π バンドとの間にエネルギーギャ ップがないため、零ギャップ半導体となる。この様子を Fig.2.5 に示す。しかし、グラフェ ンがチューブ構造をとると、チューブ円周方向に新たな周期的境界条件が現れ、フェルミ 面でバンドギャップを持つ半導体になったり、有限の状態密度を持つ金属になったりする。 また、グラフェンシートが積み重なったグラファイトでは、層間のファンデルワールス力 による弱い相互作用によって結合πバンドと反結合πバンドとの間にわずかなエネルギー 上の重なりが生じるようになり、半導体となる。



Fig.2.5 Band structure of two dimensional graphen sheet

2.4.2 単層ナノチューブの電子構造

ナノチューブの構造は、Fig2.3、Fig2.4 に示すように、グラファイトを丸めたときに重なる格子点を結ぶカイラルベクトル C_h により決まる。円筒状に丸めたためのδ軌道との相互作用や π 軌道間の結合の変化を無視すると、電子状態は円筒の周方向に周期境界条件を課すことにより得られる。すなわち、許される波数kは次式を満足するものである。

$$\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{C}_{k}) = 1 \tag{2.8}$$

これは C_h と垂直な平行線上の波数である。また言い換えると

$$\mathbf{C}_{h} \cdot \mathbf{k} = 2\pi j$$
 (*j* は整数) (2.9)

のようになり、波数kは量子化されるが、チューブ軸方向には、式(2.4)の並進ベクトルT で表される並進対称性を持つ一次元物質となる。したがって、ナノチューブでは、これら の周期性によりグラフェンの電子構造が変調を受けた電子構造を示す。また、チューブが 曲率を持つことによって、価電子帯である結合 π バンドは δ 軌道との混成を起こすが、その 効果は小さい。つまり、ナノチューブの電子構造は、グラフェンの π バンドのエネルギー分 散 $E(k_x,k_y)$ を基本とし、チューブ軸に垂直な方向では \mathbf{k} の量子化のためにこれが離散化し、 チューブ軸方向では連続した分散のある1次元バンドの集まりとして表されるようになる。

周期的境界条件式(3.9)を用いたチューブのエネルギーバンドの計算もすでになされてお り^[31]、Fig.2.6 に示す 2 次元グラフェンのブリユアンゾーンの結合π バンドと反結合π バンド が接する K 点($(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)/3$, \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 は逆格子ベクトル)を 1 次元バンドが横切る時は、ギャ ップがなく金属的になるが、横切らないときは、ギャップが開き半導体的になる。具体的 な条件は、次のようにして求めることができる。周期的境界条件式(2.9)を満たす波数k が、 ブリユアンゾーンの K 点を横切るときに金属的になるのだから、式(2.9) に式(2.1) と $\mathbf{k} = (\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)/3$ を代入することにより、n - m = 3qという条件が求められ、n - mが3の 倍数になる時は金属的チューブになり、そうでないときは半導体的チューブになるという ことが分かる。これを図示すると、Fig.2.7 のようになり、チューブの電気的性質はカイラ リティー、チューブの直径により周期的に変化する。もしどのようなカイラルベクトルを 持つチューブでも等確率で生成されるならば、1/3のチューブが金属的、残りの2/3のチュ ーブが半導体的性質を示すようになる。ここで、興味深いことは同程度の直径を持つチュ ーブでも、不純物などをドープしないで、結晶構造の幾何学的な違いにより金属的にもな るし、半導体的にもなるということである。このような性質は、炭素チューブ特有のもの であり、ほかに類を見ない。

Fig.2.8 にカイラルベクトルが (10,0) および (9,0) で表される2種類のジグザグ型チュー ブの電子状態密度をそれぞれ示す^[37]。図中の破線は、比較のためのグラフェンに対する状 態密度である。(a)は、エネルギー軸が零 (フェルミエネルギー) 付近でギャップが開き半導 体となっているが、一方図(b)では、フェルミエネルギーのところで有限の状態密度を持ち 金属になっていることが分かる。



Fig.2.6 Brillouin zone of two-dimensional graphen sheet



Fig.2.8 Electronic density of states for two (n,n) zigzag tubes : (a) (10,0) and (b) (9,0) ^[31]

2.4.3 多層ナノチューブの電子構造

前節では、SWNT に対する電子構造を述べた。同心構造を持つ MWNT については、層間の相互作用を取り入れなければならない。MWNT の層間距離は、グラファイトの層間距離より2~3%ほど広がっているが、層間はファンデルワールス力による弱い相互作用により結合している。このような相互作用を取り入れた計算は、二層の同軸ジグザグ型、およびアームチェアー型チューブに対して行われた^[38]。計算は同軸チューブが金属 - 金属、半導体 - 半導体、半導体 - 金属(金属 - 半導体)の組み合わせ全ての場合について行われ、いずれの場合もここのチューブの電気的性質は、それぞれのチューブが単独にある場合と変わらず、金属的な場合は金属的、半導体的な場合は半導体的な性質を保っていることが示された。この結果は、ナノメートルオーダーの太さを持つ金属 - 半導体 - 金属のような構

造を持つ同軸多層ケーブルも作製可能であることを示している点で興味深い

2.5 単層ナノチューブの光物性

本節では、1次元構造を持つ単層ナノチューブの光物性について、光学スペクトルに現 れる電子状態の1次元性について紹介する。単層ナノチューブの光吸収スペクトルには、 赤外~可視領域にナノチューブ特有の光学遷移が現れるが、その遷移には電子状態の位置 次元性が、状態密度の発散や励起子効果として現れている。これらのことは、この材料が 光学デバイス材料として有力であることを示している。

2.5.1 単層ナノチューブの一次元電子状態と光学遷移

光学遷移の大きさは、吸収係数 $\alpha(E)$ の光子エネルギー依存性、すなわち光吸収スペクト ルから分かる。価電子帯(運動量 $\hbar k_v$ 、エネルギー E_v)と伝導帯($\hbar k_c$ 、 E_c)の間の光学遷 移を考える場合には、光子エネルギーを $\hbar \omega$ として、 $\hbar \omega = E_c - E_v$ および $k_v \cong k_c$ を満たす ことが、光学遷移の前後のエネルギー、運動量の保存の条件となる。そのような始状態・ 終状態の組が単位エネルギーあたりいくつあるかをあらわす関数は、価電子帯と伝導帯の 結合状態密度あるいは対状態密度と呼ぶ。吸収係数 $\alpha(\hbar \omega)$ は、光学遷移の強さを表す振動 子強度 Fと結合状態密度 $J(\hbar \omega)$ の積に比例し

$$\alpha(\hbar\omega) \propto FJ(\hbar\omega) \tag{2.10}$$

となる。振動子強度は光学遷移の始状態 $|i\rangle$ と終状態 $|f\rangle$ の波動関数の対称性と、光電場 \vec{E} の偏りに強く依存している。電気双極子遷移では、振動子強度Fは

$$F \propto \left| \left\langle f \middle| \vec{E} \cdot \vec{r} \middle| i \right\rangle \right|^2 \tag{2.11}$$

となり、 $\left|\left\langle f \middle| \vec{E} \cdot \vec{r} \middle| i \right\rangle \right|$ の値が有限か0で、光学遷移が起こるかどうかが決まる。ナノチューブ

の光学遷移の基礎となるのは、2次元グラファイトの光学遷移である。グラファイトでは、 結合性のπ軌道と、反結合性のπ^{*}軌道間の電気双極子遷移は光学許容である。

光学吸収遷移強度を考える際には、バンド構造に加えて状態密度、および、波数ベクト ル保存を考慮した対状態密度を考慮する必要がある。ナノチューブは構造の低次元性を反 映してバンド構造の中に多くの極大や極小を持つので、多くの状態密度のピーク(van Hove 特異点)が現れる。特に、半導体ナノチューブでは、価電子バンドの上端と伝導バンドの 下端に状態密度が集中し、これらのバンド間の対状態密度が非常に大きくなり、大きな光 学吸収遷移強度を持つ。このバンドギャップエネルギーは近赤外波長域に相当するので、 半導体ナノチューブが近赤外波長域に強い吸収を持つことが理論的に予測されていたが、 実験的にも良質の薄膜資料の作成に成功したことによって初めて観測された^[32]。

ナノチューブをグラファイトの2次元シート (グラフェン) を丸めた円筒だとすれば、電 子はこの円筒表面上を運動する。したがって、ナノチューブでは、グラファイトの2次元 並進運動のうち、その量子状態はいわば、円周方向に「角運動量」をもった状態となる。 もう一つの方向の運動はチューブ軸方向への自由な運動として残り、これがナノチューブ の1次元電子状態を実現している。始状態、終状態のそれぞれの角運動量を表す量子数を*m*, *n*とすれば、光学遷移は、始状態、終状態のパリティ (π軌道かπ*か、および角運動量量子 数) と光電場の方向を考慮すれば Fig.2.9 に示すように

・光電場がチューブ軸と平行な場合 (//偏光): m = n

・光電場がチューブ軸に対して垂直な場合 (⊥ 偏光): *m* = *n*±1

に限り、0 ではない^[31]。したがって、ナノチューブの光学遷移は光電場がチューブ軸に平行 な場合、同じ角運動量を持つバンド間の特に van Hove 特異点のエネルギーで強く起こる。 一方、光電場がチューブ軸に垂直な場合は、角運動量の量子数が±1だけ変化する異なるバ ンド間で起こる。



Fig.2.9 (a) Structure of nanotube
(b) Band structure of semiconducting nanotube
(c) Band structure of metalic nanotube^[35]

Fig.2.9 では簡単のため、全てのバンドで van Hove 特異点となるエネルギー極小 (極大) 点は、同じ波数のところにあるとして描いているが、一般のカイラリティーをもつチュー ブでは、状態密度が発散するこの点は、異なる角運動量をもつバンドでは同じ波数にはな い。したがって、光電場がチューブ軸に垂直な場合の光学遷移では、偏光が平行な場合に 比べ、その強度は小さくなる。実際は、チューブ直径が極めて小さいため、外部光電場に よりチューブ上に誘起された分極により、外部電場が打ち消されるという反電場効果によ り⊥偏光の場合の光学遷移は抑えられ、光吸収がほとんど現れないと理論的に予測されて いる。

2.5.2 光学遷移における励起子の効果

1次元電子系では、2.5.1 で述べた van Hove 特異点以外に励起子効果が光学過程に重要な 役割を示す。一般に半導体では、光励起により作られた電子と正孔が励起子を形成して安 定化し、この励起子状態が半導体の光学過程や励起子状態の緩和過程を支配している。励 起子状態の束縛エネルギーは、系の次元が低いほど大きくなり、完全な1次元系では発散 する。現実の系は横方向に広がりを持つ擬1次元であり、このような発散は抑えられるが、 それでも3次元や2次元系に比べて最低状態の励起子は、より大きな結合エネルギーを持 ち安定化する。さらに励起子光学遷移の振動子強度はバンド間遷移の振動子強度をほとん ど奪い、光学スペクトルには励起子遷移のみが現れることが、理論的に予測される。単層 ナノチューブにおいても同様のことが観測されることが、理論的に予測されている。

Fig.2.10はクーロン相互作用を取り込んだ単層ナノチューブの光吸収スペクトルを計算されたものである^[34]。半導体ナノチューブでは、電子間のクーロン相互作用により励起子束 縛状態が現れる。このとき励起子状態の光学遷移は、一電子近似(非摂動系)のバンド遷移よ り高エネルギー側に位置し、電子正孔連続状態の遷移(バンド間遷移)は、さらにその高エネ ルギー側に現れる。実際の光学遷移では、ナノチューブの持つ「1次元性」のため振動子 強度は励起子に集中し、励起子遷移のみが顕著に現れる。一方、2番目の遷移は、連続状態 の高エネルギーシフトが励起子形成によるエネルギーの低下分でキャンセルし、結果とし て観測される吸収ピークのエネルギー位置は非摂動系のギャップ間遷移のエネルギーとほ ぼ同じになる。実験結果はまさに理論的予測のように、1番目の遷移は非摂動計算に比べて 高エネルギー側に観測され、2番目の遷移はほとんどシフトしていない。このことは、半導 体的なバンド構造を持つ単層ナノチューブの光学遷移には、顕著な励起子効果(クーロン効 果が)現れていることを示していると言える。また、異なった径を持つナノチューブを考え ると、小さな径を持つチューブの方がより1次元性が高くなってクーロン効果が大きくな るため、1番目の遷移はより高エネルギー側へシフトする。



Fig.2.10 Calculation of the absorption spectrum of SWNT^[34]

2.5.3 光学遷移の異方性

2.5.1 で述べたように、単層ナノチューブの基本構造は高い異方性を持っている。それが 電子構造に1次元性をもたらしているのだが、同時に光学遷移にも異方性が現れることが 期待される。Fig.2.10 は平均直径1.22nm のナノチューブをポリマー中に配向させた資料の 光吸収スペクトルの偏光依存性である^[35]。光吸収スペクトルはチューブの配向軸と入射光 電場がなす角度θに依存して変化し、吸光度はチューブ軸と入射光の電場が平行(θ=0°: //偏光)であるとき最大、垂直であるとき(θ=90°: ⊥偏光)最小となり、強い偏光依存性 を示す。これらの吸収帯は同じ円周方向の量子数を持つ状態間の遷移であり、光電場がチ ューブ軸に平行な場合、光学許容である。したがって、電場がチューブ軸に対して、角度θ で傾いているとき、その吸収の強度は電場のチューブ軸への投影 cosθの2乗に比例する。 Fig.2.11 (b) に示す実験結果はそのようになっている。

一方、チューブ軸と電場が垂直な場合 (*θ* = 90°: ⊥ 偏光)、異なる角運動量をもつバン ド間の光学遷移が光学許容となるが、実験ではそれは現れていない。このことは、理論的 に予測されているように^[35]、反電場の効果により吸収が押さえられていることを示してい る。





2.5.4 カーボンナノチューブの可飽和吸収効果

本節では、ナノチューブの持つ光吸収特性について述べているが、ナノチューブでは光 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生じることが知られており、 この可飽和吸収効果を様々な光デバイスへ応用することができる。可飽和吸収効果とは、 Fig.2.12 に示すように入射光の強度が大きくなると光吸収遷移に関与する2準位間の状態分 布の差が小さくなり光吸収係数が小さくなる現象である。遷移振動子強度が大きく、励起 状態の寿命が長い物質は吸収飽和を起こしやすい。しかし、吸収飽和が起きやすければ良 いというものではなく、用途に応じて、以下のようなパラメータがバランスよく備わって なければならない。

- · 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

可飽和吸収効果を示す材料として重要な条件は、その材料が本研究で用いる 1550nm 付近 で強い光学遷移吸収を持つことである。π共役電子の強い光学遷移を持つ有機色素の中には、 可視域から 1.1µm くらいの近赤外域の間で可飽和吸収効果を示す材料が数多く知られている。しかし、光通信で用いる 1550nm という長波長まで光学吸収がある有機色素は知られていない。また長期の耐久性が要求される光デバイスに用いるには有機色素の耐光性の脆弱さは致命的な欠点となる。したがって、1550nm 付近で大きな光学遷移吸収を持つナノチューブは、耐久性にも優れており、光通信で用いるデバイスへの応用可能性を大きく秘めていると言える。

第3章 モード同期レーザの動作原理

3.1 はじめに

ファイバレーザによって単パルスを発生する方法としては、「Q スイッチ」と「モード同 期」の2つの方法が知られている。ファイバレーザのQスイッチは、30~40nmの範囲で同 調可能な1kW以上という高いピークパワーの光を発生させるためには依然有用な方法であ る。しかし、Q スイッチは100ns 程度の比較的パルス幅の広い光を発生する。これに対し、 モード同期法では100fs以下の超短パルス光を発生できる。特に、1989年からは、光通信で の応用に有力なため1.5µm モード同期エルビウムドープファイバレーザ (Erbium-Doped Fiber Lasers : EDFLs) に関心が集中してきた。

モード同期には、モードロッカーとして外部変調器を用いる能動モード同期と、モード ロッカーに可飽和吸収体や非線形ループミラー (Nonlinear Optical Loop Mirror: NOLM^[36], Nonlinear Amplifying Loop Mirror: NALM^[37])を構成する、といった受動素子を用いる受動モ ード同期、さらには能動モード同期と、受動モード同期を併用したハイブリッドモード同 期の3種類がある。本研究ではカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube: CNT)を用いた受 動モード同期に注目し、実験を行った。この章では、まず、3.2 節において、モード同期に おける基本的原理を数学的な側面から紹介・説明し、3.3 節において、モード同期のうちの 能動モード同期に関して紹介する。次に、3.4 節で本研究において利用する受動モード同期 の原理、ここでは特に可飽和吸収体を用いた受動モード同期に関して述べる。

3.2 モード同期の原理

モード同期を達成するためには、多数の縦モードを位相コヒーレンスをもって発振させ なければならない。エタロンのような波長選択素子がなければ、ファイバレーザは多数の 共振器縦モードで同時に発振する。このモードの周波数間隔は

$$\Delta v = c/L_{opt} \tag{3.1}$$

で与えられる^[38]。ここで、 L_{opt} は共振器を1往復するときの光路長である。リング共振器の 場合は、 \tilde{n} を有効モード屈折率、Lをファイバの長さとすると、 $L_{opt} = \tilde{n}L$ であるが、ファ ブリペロー共振器では、 L_{opt} は $2\tilde{n}L$ となる。多モード発振は、利得帯域幅がこの縦モード間 隔 ($\Delta v \approx 10MHz$)より大きいとき起こる。利得曲線の中には数 1000 のモードが入る ので、利得ピーク付近のモードは同じ利得を得るため同時に閾値に達することになる。 全体の光電場は

$$E(t) = \sum_{m=-M}^{M} E_m \exp(i\phi_m - i\omega_m t)$$
(3.2)

と書かれる。ここで, E_m , f_m , ω_m はm番目のモードの振幅、位相、周波数である。整数mは縦モードにつけた番号であり、2M+1はその合計を表す。全てのモードがお互い独立に発振し、決まった位相関係を持たないとすると、全強度 $|E(t)|^2$ の中の干渉項は消えて、全強度の時間依存性がなくなる。これが多モード連続発振レーザの状態である。

モード同期は各縦モードの位相が同期し、任意の隣り合う2つのモードの位相差が一定値**¢** に同期されるとき起こる。

$$\phi_m - \phi_{m-1} = \phi \tag{3.3}$$

この位相関係の影響を見るため、 $\phi_m = m\phi + \phi_0$ が式(3.3)の解であることに注意する。これ よりモード周波数 ω_m は $\omega_m = \omega_0 + 2m\pi\Delta v$ と書くことができる。この関係を式(3.2)に使い、 簡単のためすべてのモードが同じ振幅 E_0 を持つと仮定すると、和は解析的に実行されて、 強度は

$$|E(t)|^{2} = \frac{\sin^{2}[(2M+1)\pi\Delta vt + \phi/2]}{\sin^{2}(\pi\Delta vt + \phi/2)}E_{0}^{2}$$
(3.4)

となる。単一モードの強度 E_0^2 にかかる係数は時間依存性があり、この係数は、周期 $\tau_r = 1/\Delta v$ の周期関数である。式(3.1)を使って分かるように、 τ_r はレーザ共振器を1往復する時間である。このように、レーザ出力はパルス間隔 τ_r のパルス列の形となる。この結果を簡単に解釈すると、1つのパルスがレーザ共振器中を巡回し、そのパルスが出力用結合器にあたる毎にそのパルスエネルギーの一部がレーザから放出されることになる。

式(3.4) からパルス幅も $\tau_n = [(2M+1)\Delta \nu]^{-1}$ として与えられる。 $(2M+1)\Delta \nu$ は(2M+1)個の縦

モードの全体帯域幅を表すので、パルス幅は利得帯域幅 $\Delta \nu_g$ の逆数に比例する。実際、 $\Delta \nu_g^{-1}$

は大抵のモード同期レーザのパルス幅の大体の目安となる。正確な関係は利得スペクトルの形と利得幅広がりの性質(均一か不均一か)に依存する。定性的に言うと、パルス幅は、 多数の縦モードの位相が同期できる叛意のスペクトル帯域幅の逆数に比例する。



Fig.3.1 Pulse train by mode-locking

	モード同期の方法
能動モード同期	音響光学(Acousto-Optic)、電気光学(Electro-Optic)変調
	利得変調
受動モード同期	可飽和吸収体
	「非線形光学ループミラー(Nonlinear Optical Loop
	Mirror:NOLM)、非線形光学増幅ループミラー
	(Nonlinear Amplifier Loop Mirror:NALM)
	非線形偏光回転(Nonlinear Polarization Rotation)

Table.3.1 Active mode-locking vs. passive mode-locking^[40-42]

モード同期には、後に述べる能動モード同期、受動モード同期、さらにはそれらをあわせ たハイブリッドモード同期がある。

能動モード同期、受動モード同期を起こす方法は各種あるが、表にすると Table3.1の様に示される。

3.3 能動モード同期の原理

能動モード同期では、共振器内の光電場の振幅か周波数(または位相)を、縦モード間隔 $\Delta \nu$ (またはその整数倍)に等しい周波数 f_m で変調する必要がある。振幅変調か周波数変 調かに応じて AM (振幅変調)モード同期、または FM (周波数変調)モード同期と呼ばれる。 能動モード同期の理論は良く知られたものであり、このレーザの発振機構は、定性的には 次のように理解できる。AM と FM どちらの場合でも変調周波数 f_m の間隔の変調側波帯が 発生する。 $f_m = \Delta \nu$ の場合には、その側波帯は隣り合ったモードと重なり合う。1つのモ ードの位相情報が変調側波帯を通じて隣のモードに引き渡されるので、この重なり合いに より全体の位相同期が起こる。

パルス形成過程を時間軸で理解することもできる。共振器損失が周波数 Δν で変調される。 レーザは損失が最小のとき、強い光を発生するので、共振器内の光電場、そしてその結果 レーザ出力も同じ周波数で変調される。この小さな強度の差は光が共振器内を巡回するう ちに増大し、定常状態ではこのレーザはモード同期パルス列を放射する。言い替えると、 このときの有効共振器損失は連続発振に対する場合よりパルス発振に対する場合のほうが 低い。これは、共振器内光強度が損失の低い時にだけ、存在するからである。これにより パルス発振のレーザ閾値が下がる。その結果、このレーザは連続出力の代わりにパルス列 を放出する。FM モード同期も同じように動作する。

音響光変調器と電気光変調器のどちらもが能動モード同期に使われてきた。しかし、これらの変調器は普通大きく、その大きさと結合損失のためファイバレーザには適さない。 例外として LiNbO3 電気光変調器があり、これはファイバ共振器の中に比較的小さい結合損 失で集積化できる。この電気光変調器では、広い変調帯域幅をもつものを作ることができ る。このため LiNbO3 電気光変調器は、ファイバレーザの能動モード同期のモードロッカー として例外なく使用されている。

3.4 受動モード同期の原理

受動モード同期は、非線形効果を利用して、超短パルスを発生するレーザを作る方法で、 能動モード同期レーザのように、レーザ共振器内に電気光変調器や音響光変調器のような 能動的部品を必要としない。この方法は、入射光に対して強度依存性のある応答をする非 線形素子を用いることにより、光の周期的パルス列を得る手法である。

3.4.1 可飽和吸収効果

可飽和吸収効果とは、Fig.3.2 に示すように、入射光の強度が大きくなると光吸収遷移に 関与する 2 準位間の状態分布の差が小さくなり、光吸収係数が小さくなる (吸収が飽和す



Fig.3.2 Principle of saturable absorption

る)現象である。遷移振動子強度が大きく、励起状態の寿命(失活時間)が長い物質は、吸 収飽和を起こしやすい。

今、準位 1(下準位)、準位 2(上準位)からなる 2 準位系の物質を考え、各準位にある系の数 を N_1, N_2 とし、系の総数を $N = N_1 + N_2$ とする^[43]。準位 2 からは、自然放出などによっ て、時定数 T_1 で、準位 1 へと緩和起きているとする。すなわち、光などとの相互作用を考 慮しない場合に、

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -\frac{N_1}{T_1}$$
(3.5)

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \frac{N_1}{T_1}$$
(3.6)

が成り立つとする。そこに、この系と共鳴する光が入射するものとし、その強度を I とする。 この光による吸収及び誘導放出の遷移速度が光の強度に比例するとすると、各準位の占有 数の時間変化は、

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -\frac{N_1(t)}{T_1} + aI[N_2(t) - N_1(t)]$$
(3.7)

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \frac{N_1(t)}{T_1} - aI[N_2(t) - N_1(t)]$$
(3.8)

のように表せる。光強度 I が時間的に一定だとして、これを解くと、定常状態の解として

$$N_2 - N_1 = \frac{1}{1 + 2aT_2I}N$$
(3.9)

が得られる。この系による光吸収の強さは、 $N_1 - N_2$ に比例するので、吸収は光強度が増加するにしたがって、減少することになる。その原因は、強い光によって上準位に多くの系が移り、また、下準位の系が減少したことにある。この様な現象を可飽和吸収という。系の吸収係数を光強度の関数として

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s}}$$
(3.10)

の形に表したとき、 I_s ほ飽和強度(Saturation intensity)という。可飽和吸収は、3 次の非線光 学効果の一例である。この式より吸収と光強度の関係を模式的に示すと Fig.3.3 になる。



Optical power intensity

Fig.3.3 Relation between incident optical intensity and absorption

可飽和吸収効果を発現する材料の特性としては、吸収飽和が起きやすければ良いという ものではなく、用途に応じて、以下のようなパラメータがバランスよく備わってなければ ならない。

- 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

材料の探索指針としてまず重要なのは、その材料が当該波長(本研究では 1.55µm 付近) で強い光学遷移吸収を持つことである。π共役電子の強い光学遷移をもつ有機色素の中には、 可視域から 1.1µm くらいの近赤外域の間で、可飽和吸収効果を示す材料が数多く知られて いる。しかし、1.55µm 付近という長波長まで光学吸収がある有機色素分子を得るのは困難 である。また、光通信デバイスという長期耐久性を求められるデバイスに用いる材料とし ては、有機色素の耐光性の脆弱さは致命的な欠点となってしまう。したがって、従来の有 機色素よりも長波長側に光吸収を持ち、かつ耐久性に優れた新材料の開拓が必要であった。

3.4.2 受動モード同期レーザ

可飽和吸収は、1970年以来受動モード同期に使われてきたが、基本的考え方は、高速可 飽和吸収体を考えると容易に理解できる。高速可飽和吸収体とは光に対する応答時間が極 めて短く、光透過特性が入射光パルス強度に十分追随できるような吸収体のことをさす。

光パルスがこの吸収体中を伝搬する時、パルスの中央部が十分強くて吸収体が飽和する と、パルスの両翼は中央部より強い吸収を受ける。その結果、パルスがこの吸収体を通過 すると幅が短くなる。可飽和吸収体における短パルス化の程度は次式のように定義される ^[39]

 $\ln(P_{out}/P_{in}) + (P_{out} - P_{in})/P_s + \alpha_0 l_a = 0$

ここで、 α_0 は可飽和吸収体の小信号吸収係数であり、 $P_{in} \ge P_{out}$ は入力パワーと出力パワー、 P_s は飽和パワー、 l_a は可飽和吸収体の長さである。高速応答可飽和吸収体の場合、式(3.5)は パルスのどの部分でも成立し、これにより与えられた入射パルス波形 $P_{in}(t)$ に対する出力波

形 $P_{out}(t)$ を求めることができる。Fig.3.4 に $P_{in}(t) = P_0 \exp(-t^2/T_0^2)$, $\exp(-\alpha_0 l_a) = 0.001$,

 $P_0/P_s = 100$ として入射パルスと出力パルスを示した。強度が低い両翼の吸収のため出力パルスが入射パルスよりも狭くなっている。



Fig.3.4 Compression of Gaussian pulse width by saturable absorber

受動モード同期レーザのパルス形成過程は非常に複雑である。自然放出光の入射光の揺 らぎは、共振器を巡回するほどに強いパルスとなる。このパルスはスペクトル幅が利得幅 を越えるまで短くなり続ける。ファイバレーザの場合、郡速度分散 (Group Velocity Dispersion: GVD) と自己位相変調 (Self Phase Modulation: SPM) もモード同期パルスの発 展に重要な役割を演じる。それゆえ、受動モード同期の動作理論はドーパントの有限の利 得帯域幅と可飽和吸収体としてのモードロッカーのパワーに依存する損失の2つの要素を 含めて一般化した非線形シュレディンガー方程式に基づく。そのため、受動モード同期フ ァイバレーザはチャープソリトンの形のパルスを放出し、その振幅は

$$u_s(\tau) = N_s [\sec h(p\tau)]^{1+iq}$$
(3.11)

で与えられる。ここで、パルスパラメータ N_s , p, qをソリトンの幅 T_s , ピークパワー P_s , 周波数チャープ $\delta \omega$ に関係づけると、

$$T_s = T_2 / p \tag{3.12}$$

$$P_{s} = \left|\beta_{2}\right| N_{s}^{2} / \left(\gamma T_{2}^{2}\right)$$
(3.13)

$$\delta\omega = q \tanh(p\tau)/T_s \tag{3.14}$$

となる。

遅い可飽和吸収体によるモード同期においては光パルスの形成は可飽和吸収体と利得媒質 自身の飽和特性との両方の作用によって達成されるため、Fig.3.4 のような直感的な説明は 厳密には成り立たない。遅い可飽和吸収体によるモード同期における光パルスの形成機構 は次のように説明される。光パルスが光共振器内を往復または周回するときに、光パルス の前縁は吸収飽和が起きる以前の可飽和吸収体によって部分的に吸収される。一方、光パ ルスの中心部は利得媒質で増幅されることによって利得 (反転分布)をいわば「食い尽く」 していく。利得や共振器のパラメータを適当に選ぶことによって、光パルスの後縁部に対 しては共振器内部での損失を上回るまでに増幅するだけの利得 (反転分布) はもはや残さ れていないようにすることができる。その結果、光パルスの前縁部と後縁部は吸収と飽和 利得によって圧縮され、中心部は増幅される。半導体レーザのモード同期はこのような遅 い可飽和吸収体によるモード同期に属する。

以下に、分散がない時の遅い可飽和吸収体による受動モード同期を解析的に紹介する^[38]。 簡単のため、可飽和吸収体と利得媒質は密着して存在し、かつ両者は1箇所に集中して存 在していると仮定する。光共振器中を往復または周回する光パルスは可飽和吸収体による 損失を飽和にむかわせ、その結果光パルスのピーク部分は正味の利得を感じるに至る。一 方、光パルスは増幅されると同時に利得を飽和しつつ前進するから、利得は光パルスの後 方に向かって飽和していくことになり、光パルスの後縁部は正味の損失を感じることにな る。利得も損失も光パルスが再び戻ってくるまでに回復に向かうが、その光パルスの到着 以前に雑音光による別の発振が起こらないためには光パルス到着直前では損失が利得を上 回っていなくてはならない。すなわち損失の回復時間は利得の回復時間より短くなくては ならない。あるいは、そのように設計されねばならない。また、利得飽和によるパルスの 先鋭化によって大きなエネルギーの光パルスを得ようとするならば、光共振器往復・周回 時間は活性媒質の回復時間と同程度であるべきことが分かる。

光パルス到着直前における規格化された利得と損失の初期値をそれぞれ $g^{(i)}$, $1+q^{(i)}$ として、規格化された利得gと損失1+qの時間依存をそれぞれ、

$$g = g^{(i)} \exp\left\{-\int^{t} |v|^{2} dt / E_{L}\right\}$$
(3.15)

$$1 + q = 1 + q^{(i)} \exp\left\{-\int^{t} |v|^{2} dt/E_{A}\right\}$$
(3.16)

のようにモデル化する。ただし、 $E_L \ge E_A$ はそれぞれ利得媒質と可飽和吸収体の飽和エネ ルギーを表す。利得が時間とともに変化するので能動モード同期のように利得媒質の帯域 幅帯域幅の効果を取り入れることはできないが、その代わりに帯域幅 ω_c のフィルタが挿入 されたとして、その効果を拡散演算子 $(1/\omega_c^2)(d^2/dt^2)$ によってモデル化する。これらをモー ド基本方程式に代入し、さらに指数関数を2次までのべき級数展開で近似して方程式

$$\left[\left(g^{(i)} - 1 - q^{(i)} \right) - \left(\frac{g^{(i)}}{E_L} - \frac{q^{(i)}}{E_A} \right) E + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{g^{(i)}}{E_L} \right)^2 - \left(\frac{q^{(i)}}{E_A} \right)^2 \right\} E^2 - \frac{\Delta}{\omega_L} \frac{d}{dt} + \frac{1}{\omega_c^2} \frac{d^2}{dt^2} \right] v = 0$$
(3.17)

が導かれる^[40]。ここで、 $E \equiv \int |v|^2 dt$ であり、式(3.17) は

$$v = V_0 / \cosh(t/\tau_p) \tag{3.18}$$

の形の解を持つことが知られている。式(3.18) を方程式(3.17) に代入し、 $V_0^2 \tau_p \equiv E_p$ で定義 される量 E_p を導入し、双曲線関数のおのおののべきの項の係数をそれぞれ 0 に等しいとす ることで、各パラメータの間の関係式が導かれる。

パルス幅は実数でなければならないという要請から可飽和吸収体は利得媒質よりも容易 に飽和しなければならないということに対応する条件

$$g^{(i)} (E_p / E_L)^2 \le q^{(i)} (E_p / E_A)^2$$
 (3.19)

が得られる。また、パルス幅は活性媒質や可飽和吸収体の緩和時間によって制限はされない。 $\Delta = 0$ の場合に対して、

$$g^{(i)} - 1 - q^{(i)} + 1 / \left(\omega_c^2 \tau_p^2 \right)$$
(3.20)

が得られ、これから初期利得は初期損失を下回らねばならないという定常パルス解に対す る必要条件

$$g^{(i)} \le 1 + q^{(i)} \tag{3.21}$$

が導かれる。

遅い可飽和吸収体によるモード同期においてより高い性能を引き出すための工夫として 衝突パルスモード同期 (Colliding Pulse Mode-locking:CPM) という方法がある。これはリン グ構成の光共振器を用いるなどして共振器中を互いに反対方向に伝播する 1 対のパルスが ちょうど可飽和吸収体の中で衝突するようにしたものである。2 個の光パルスが同時かつ コヒーレントに足し合わさって作用するので可飽和吸収体の飽和効果は $2\sqrt{2}$ 倍に増大し、 より鋭い光パルスが得られる。

大部分の固体レーザでは、可飽和吸収体として有機色素を使っている。ファイバレーザ の場合は、多重量子井戸または超格子構造の形の半導体吸収物質を使うほうが適している。 また、半導体レーザ増幅器も、閾値以下にバイアスして可飽和吸収体として使われる。こ れを使うと、自動開始受動モード同期エルビウムドープファイバレーザを作ることができ、 このレーザは、増幅器のバイアス電流を変えるだけで、モード同期動作と連続発振動作を 切り替えることができる。

また、パルス波形の形成過程を Fig.3.5 に示す(以下①、②は Fig.3.5 の中の数字を示す。)^[4447] 過程①:Fig.3.5(a)において、二つのミラーによって構成された共振器の中で発生したランダムなパ ルス光のうち、パルスエネルギーの最も大きいパルスが、可飽和吸収体による損失が最 も小さくなるため、可飽和吸収体を選択的に通過する(パルス波形は変形される)。すなわ ちこの時、パルス先端部は吸収され、(Fig.3.5(b), (c), (d))、変動部は平滑化され、パルス の中心から後部では可飽和吸収により透過される。従って、パルスが共振器内を多数回 往復して可飽和吸収体を多数回通過すると、パルス先端部が急峻化されパルス幅は狭 くなる。単位面積当たりのパルスエネルギーが大きくなると、可飽和吸収体の単位面積当 たりの飽和エネルギー $E_{SA} = \hbar \omega_0 / \sigma_A T_A (\omega_0 はレーザパルス中心周波数)を超えた可$ $飽和吸収点(Fig.3.4(c)の <math>\alpha$)が速く現れ、この現象はより急激に生じる。

過程②:次にパルスが利得媒質を通過するとき(Fig.3.5(e), (f), (g))を考える。励起レーザパワ ーは、パルス先端から中心部までのパルスエネルギーで利得媒質の単位面積当たり の飽和エネルギー $E_{sG} = \hbar \omega_0 / \sigma_G T_G (\sigma_G は誘導放出断面積)を超える様に合わされ$ ている。このため、通過するパルスの中心部は増幅されるが、パルス後部では、完全に利得が消失しており、増幅されない。従って、増幅利得を多数回通過すると、パルス後部が相対的に急峻になる。





Fig.3.5 Pulse generation process in passive mode-locking

第4章 カーボンナノチューブを用いたモード同

期光ファイバレーザ

4.1 はじめに

従来の光通信技術の中ではそれほど注目されてこなかったが、近年 WDM システムの広 大域化・高密度化に伴い、今後、積極的に利用することが期待されるものとして。非線形光 学効果がある。現在の光通信システムでは、コア径 10µm 程度か、それ以下のシングルモー ドファイバに 1W 程度の光パワーを入力する場合は、電力密度は 1MW/cm³にも及ぶ。この 様に非常に大きいパワーが光ファイバのコア部には集中する為、石英ファイバと石英ファ イバの間に非線形性の大きい媒質を用いた非線形光デバイスを挿入しておけば、色々な使 い道があると期待される。

非線形光学効果には色々な物がある。挙げればきりが無いが、たとえば、非線形分極に おけるポッケルス効果(Pockels effect)、カー効果(Kerr effect)、四光波混合(Four wave-mixing)、 誘導ラマン散乱(Stimulated Raman Scattering)、誘導ブリルアン散乱(Stimulated brillouin scattering)がある。これらの非線形光学効果を利用した光デバイスも数多く取り組まれてい る。中でも可飽和吸収効果という共鳴効果を用いた非線形光学効果を利用すると、様々な 非線形光通信デバイスを製作することが出来る。近年、カーボンナノチューブがナノテク ノロジーの代表的な物質としてさまざまな分野で研究開発が急速に進められている。これ までは CNT の光学特性はそれほど注目されてこなかったが、CNT 薄膜が光ファイバ通信で 用いられる波長 1.55µm 帯で超高速(ps 以下)な可飽和吸収特性を持つことから雑音抑圧効果 をもち、さらに光ファイバレーザ中に用いることで受動モード同期によりパルス発振する



Fig.4.1 Passively mode-locked laser using CNT(ring cavity)^[+0]

ことが示された。

Fig4.1 にあるように、この実験系はリング型共振器でファイバ長が長くなってしまうため 繰り返し周波数が数 MHz 程度と遅い物であった。この欠点を克服する為に、本研究の先行 研究として、Fig4.2 にあるようなリニア型共振器のファイバレーザが示された。



Fig.4.2 Passively mode-locked laser using CNT(linear cavity)^[49]





(a) Pulse spectrum(3dB width:4.7nm)(b) Pulse profile(pulse width:0.68ps)(c) Pulse trainFig.4.3 Results of 2cm-long passively mode-locked laser using CNT

このレーザ系で共振器長 L=2cm のものが実現され、繰り返し周波数は *f* = *c*/2*nL* より、 5.1GHz のものが実現された。しかし、この CNT を用いた受動モード同期ファイバレーザに おいて出力パワーがポンプパワー100mW で-7dBm(0.2mW)程度と小さく、そのため、安定し た出力が出ないという問題があった。そのため、本研究では、出力を改善すると共に、さ らなる短共振器化 1cm を目指し取り組んだ。

4.2 共振器長 5cm の CNT を用いた受動モード同期ファイバレ

ーザのパルス発振

本研究の先行研究として共振器長 2cm のファイバレーザが実現されているが、出力の不 安定さから一旦は発振したものの、その後、出力しなくなるという事になった。そのため、 提案されている Fig.4.2 の様な実験系で発振が起こるのか確認するため Fig.4.4 のように共振 器長 5cm で実験系を組み発振を行った(ここで、5cm の共振器長、つまり、5cm のゲインフ ァイバを用いた理由は、繰り返し周波数は 2cm の場合と比べて小さくなるが、出力をより 大きくする為にこの共振器長を選択した)。



Fig.4.4 Experimental setup of 5cm-long passively mode-locked laser using CNT

実験系は Fig.4.4 となる。詳しく述べると、波長 980nm のポンプレーザ(Laser Diode:LD) から出力される光が WDM カプラを通る。ここで、ポンプレーザの出力をより大きく調節 できるように偏波コントローラ(Polarization Controller:PC)を挿入してある。WDM カプラを 通った波長 980nm のポンプ光は右端の高反射率ミラー(High Reflecton mirror:HR)を通り、増 幅媒質である Yb(Ytterbium)、Er(Erbium)ドープファイバを周回し、共振器長 L によって決ま るこの間隔で発振する。共振器長 L=5cm であるため、2GHz の間隔で発振する。共振器の 左端は単層ナノチューブ(SWNT)薄膜(~1µm)がスプレー散布された高反射率ミラーとなっ

ている。この SWNT が可飽和吸収体の役割を果たし、ポンプレーザからのポンプパワーを 増加させていくことで、あるところで受動モード同期がかかり、パルスが発生する。パル ス発生の過程をもう少し詳しく述べると、レーザ共振器中に可飽和吸収体を入れると、 Fig4.5 に示すように、種となる自然放出による光ノイズのうち比較的光強度が大きい成分が 可飽和吸収によりさらに大きくなり、何度も共振期中を周回するうちにクリーンな光パル スへと成長する。このプロセスは光スペクトル上で考えると、可飽和吸収体がない場合の 多モード発振での縦モード間の位相関係を揃えて同期させるということになる。出力され る光パルス幅は主に可飽和吸収体の応答時間と増幅媒質の帯域で決まる。また、出力パル スが共振器中に反射して戻ってくることを避けるため、出力にはアイソレータを挿入して いる。



Fig.4.5 Pulse generation by passive mode-locking

実験結果を、Fig.4.6 にしめす。ポンプパワー120mW で出力パワーは-3dBm、スペクトルの 3db 幅は 2.14nm、パルス幅は、2.04ps となり、提案されている実験系でカーボンナノチュー ブを用いた受動モード同期ファイバレーザのパルス発振を行うことを確認した。





(a) Pulse spectrum (3dB width:2.14nm) (b) Pulse profile(pulse width:2.04ps) (c) Pulse train(2.04GHz)
 Fig.4.6 Results of 5cm-long passively mode-locked laser using CNT

4.3 共振器長 1cm の CNT を用いた受動モード同期ファイバレ

ーザのパルス発振

共振器長 5cm の CNT ファイバレーザのパルス発振が確認された。これにより先行研究で 達成されている共振長 2cm を超えて、さらなる特性向上として、共振器長 1cm の CNT ファ イバレーザに取り組んだ。先行研究の 2cm より短い共振器、つまり、増幅利得では出力パ ワーが従来のままの増幅媒質では小さくなってしまい、パルス発振が上手くいかなくなる と考えられる。そこで、短いゲインファイバ長でも利得を多く得られる Er:Yb の bare fiber(ア リゾナ大学 Dr.Polynkin 氏より)^[59]を入手し、実験を行うことにした。この Er:Yb ファイバは、 ホストガラスとしてシリカではなく、リン酸ガラス(Phosphate glass)を用いている。このフ ァイバについては、4.3.1 で述べる。したがって、このゲインファイバを用いることで、短 いファイバ長でも増幅利得大きく得ることが可能となる。また、このゲインファイバはど れくらいの増幅利得を持つのか理論的にシミュレーションを行った。

4.3.1 Er:Yb 共添加リン酸ガラスファイバについて

本研究では、増幅媒質として、Er:Yb 共添加リン酸ガラスファイバを用いている、このフ ァイバについてこの節では述べたい。まず、Er:Yb の共添加ドープファイバを用いる理由と しては、増感作用及び濃度消光の防止の2つのメリットがある^[50-58]。

- ②濃度消光の防止:Er³⁺を高濃度添加する場合、ガラス中に Er の塊(クラスタ)が生成され濃度消光の原因になるが、Yb³⁺を共添加する事で、これを防ぐ事が可能である。Yb³⁺は、Er³⁺と同程度のイオン半径を持つため、Er³⁺の代わりにクラスタの中に入る。この結果、Er³⁺1つに対して複数のYb³⁺が対となったクラスタが生成されることになる。これにより、Er³⁺同士を遠ざける事が出来るため、Er³⁺の濃度消光を防ぐことが出来、かつ、Yb³⁺が Er³⁺周辺に存在する事から、効率の良いエネルギー伝達が行われる。

Fig.4.7 に Yb、Er の吸収断面積を示してあるが、見て分かる様に、Er より Yb の方が、吸収に関する波長が、広がっている事がわかる。

また、ホストガラスに P₂O₅(5 酸化 2 リン)を添加することにより、蛍光スペクトルをやや 変化させることが可能であり(Fig.4.8)、前述した様な、Er イオンのクラスタ化を防ぐ効果が ある。これにより、さらに Er の添加が可能になり、より高い増幅利得を得ることが可能に なる。従って、本研究で使用した Er:Yb 共添加リン酸ガラスファイバの様に、短いファイバ 長でも高い増幅利得を発生させることが可能となっている。



Fig.4.7 Absorption and fluorescence cross section in Yb and Er



Fig.4.8 Fluorescence cross section by doping several materials

4.3.2 Er:Yb 共添加リン酸ガラスファイバの増幅利得の理論的検討

まず、Er:Ybのエネルギーダイアグラムとして Fig.4.9 に示す。



Fig.4.9 Er:Yb energy level diagram

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 - 2C_{up}N_2^2 + N_1\sigma_{sa}\phi_s - N_2\sigma_{se}\phi_s + \gamma_{32}N_3$$

$$\frac{dN_4}{dt} = C_{up}N_2^2 - \gamma_{43}N_4$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -N_3\sigma_{pe}\phi_p + N_1\sigma_{pa}\phi_p + KN_6N_1 - K'N_3N_5 - \gamma_{32}N_3 + \gamma_{43}N_4$$

$$\frac{dN_5}{dt} = -KN_6N_1 + K'N_3N_5 - N_5\sigma'_{pa}\phi_p + N_6\sigma'_{pe}\phi_p + A_{65}N_6$$

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = N_{Er} \qquad N_5 + N_6 = N_{Yb}$$

(4.1)

この様なレート方程式を定常状態で解き、N₁~N₆の値が求まる。また、この時の Er:Yb ゲインファイバから出る 1550nm の波長の信号光 S(S はパワーの値)のファイバ内の局所的 なパワーは以下の様になる。

$$\frac{dS}{dz} = -S \iint_{A} [(N_{Er} - N_2)\sigma_{sa} - N_2\sigma_{se}]\overline{\Psi_s} dxdy$$
(4.2)

ここで $\overline{\Psi}$ は規格化されたモード包絡線。また、用いたパラメータとして、以下の物を示す(σ

は吸収及び放出断面積、Nはイオン濃度)^[60-62]。

$$\begin{aligned} \sigma_{se} &: 2.6 \times 10^{-25} m^2 & \sigma_{sa} : 5.5 \times 10^{-25} m^2 \\ \sigma_{pe} &: 5.0 \times 10^{-25} m^2 & \sigma_{pa} : 5.5 \times 10^{-25} m^2 \\ \sigma_{pe}' &: 1.5 \times 10^{-24} m^2 & \sigma_{pa}' : 2.0 \times 10^{-24} m^2 \\ N_{Er} &: 1.1 \times 10^{26} ions / m^3 & N_{Yb} : 8.6 \times 10^{26} ions / m^3 \end{aligned}$$

これらの関係式、パラメータから、増幅利得を求める。式(4.1)より、

$$N_2 = \frac{N_{Er}(\sigma_{sa}\phi_s + \sigma_{pa}\phi_p + KN_6)}{A_{21} + \sigma_{se}\phi_s + \sigma_{sa}\phi_s + \sigma_{pa}\phi_p + KN_6}$$
(4.3)

$$N_{6} = \frac{\phi_{p} N_{Yb} \sigma_{pa}}{\sigma_{pa} \phi_{p} + \sigma_{pe} \phi_{p} + A_{65} + K(N_{Er} - N_{2})}$$
(4.4)

 $(A_{21}:1.72 \times 10^{3}[s^{-1}], A_{65}:4.55 \times 10^{3}[s^{-1}], \phi_{s}, \phi_{p}$ は photon densities)。ここで、S,P[W]は photon densities に起因する信号光パワー,ポンプ光パワー。この微分方程式を解き、また、L[m]の ゲインファイバの長さにおいて、L=0 の時の S を S_{in}、L=L の時の S を S_{out} とし、利得 G の 関係式は式(4.5)の様になる。

$$G = 10 \operatorname{Log}_{10}(\frac{S_{out}}{S_{in}})$$
(4.5)

この様に、式(4.2)-式(4.5)より、増幅利得を算出することが出来る。

この信号光より、ポンプパワーを変えて信号光の利得を取ったのが Fig.4.10 である。 Fig.4.10 から分かるように、このゲインファイバを使用した 1cm の Er-Yb ファイバはポンプ パワー100mW 以上で 4dB 程度の利得が得られることが分かった。これは、パルス発振をす る上で十分な利得を得ることが出来ると考えられ、このゲインファイバを使用し、短共振 器化を行った。



(a) Gain vs.pump power (b) Gain vs. input signal power Fig.4.10 Simulation results

4.3.3 ベアファイバ(Bare fiber)からフェルールファイバ(Ferrule fiber)への作成方法

アリゾナ大学より頂いた Er:Yb リン酸ガラスファイバはベアファイバというむき出しの ファイバなので、これをフェルールに挿入することによりフェルールファイバにする。そ の方法を Fig.4.11 に示す。まず、ジルコニアフェルールを用意し、そのコアにエポキシを注 射器でコアの部分に隅々まで行き渡らせる。その後ベアファイバをコア部分に挿入し、電 熱器で 80℃,30 分間加熱。フェルールよりはみ出たベアファイバを切断し、フェルールの両 端を研磨機により研磨し、完成となる



Fig.4.11 Fabrication of a ferrule fiber

4.3.4 CNT 溶液および CNT 薄膜作成方法

ファイバミラー端面に CNT 薄膜をスプレー散布する為には、CNT 溶液を作成する必要がある。その作成方法を Fig.4.12 に示す。







遠心分離機 (Centrifugal separator) 4000Gで5分かける。

CNT(SWNT)溶液











Fig.4.12 Method of making CNT solution

4

先ず、本研究で使用する粉末状の単層カーボンナノチューブ(SWNT)を用意する。次に、溶媒 としてジメチルホルムアミド(Dimethylformamide:DMF)に SWNT を溶かす(工程①)。溶媒として DMFを使用する理由としては、カーボンナノチューブは軸の方向と直径方向の比(アスペクト比)が 1000:1 となっている為、ナノチューブ同士が非常に絡まりやすく、これでは、十分有効に光特性を 発現させることが難しくなる。DMF には、個々のナノチューブを溶液中で分散させる作用があるの で本研究で使用している。次に、ナノチューブを溶液中に均一に溶解させる為に、超音波振動器 (Supersonic agitator)と遠心分離機(Centrifugal separator)を用いる(工程②~③)。超音波振動器は 10 分間行う。これによって CNT の絡まりをとる。遠心分離機は、4000G で 5 分間かける。遠心分離 機を使用することで、不純物を下に沈殿させることができる。遠心分離機をかけた溶液の上澄みを とり、これが CNT が均一に溶解した溶液となる。上澄みを採った、残りの溶液に、DMF を足し、超 音波振動機、遠心分離機の工程②~③を3回程度繰り返すことで、ある程度の量の CNT が均一 に溶解した溶液を作製することができる。この溶液をもとに CNT の溶液をエアブラシに注ぎ、ファイ バミラーにスプレーすることにより、ファイバミラー上に CNT の薄膜を作製することができる(④)。ま た、スプレーの際には、なるべく、ファイバミラーの中心部(つまり、共振器を構成した時に、ファイバ のコアに相当する部分)に CNT が付着する様に、エアブラシの角度、距離、発射の強さ、ファイバミ ラーの配置に工夫をした。

4.3.5 共振器長 1cm の CNT を用いた受動モード同期ファイバレーザの実験系



Fig.4.13 Experimental setup of 1cm-long passively mode-locked laser using CNT



Fig.4.14 Picture of Fig.4.13



Fig.4.15 1cm-long laser cavity

前述

した様な方法で、Er:Ybリン酸ガラスファイバのフェルールファイバ及び、CNT 薄膜が散布されたフ ェルールミラーを作製し、Fig.4.13 の実験系を構築した。この実験系において、出力パワーをより多 く外に取り出すために、共振器右端のミラーの反射率を従来の99.8%から50%にして実験を行った。 また、この実験系は、LDドライバ、LD の温度コントローラを小さなチップにすることにより、Fig.4.14 の様に縦 20cm、横 40cm 程度のボックスの中に収める事が可能になる。また Fig.4.15 にパルス発 振時の共振器の写真を載せたが、980nmのポンプ光が、1550nmの出力光として出てくるその差の 波長 570nm(緑色)の光が出ている為、この様に緑色に光っている。また、CNT 薄膜を作る為に 2.5mlを1単位として、CNT 溶液を4回スプレーし、CNT が付着したファイバミラーを作製した。

4.3.6 共振器長 1cm の CNT を用いた受動モード同期ファイバレーザの実験結果

Fig.4.16 に実験結果を示す。3dB スペクトル幅は 0.436nm、中心波長は 1534.6nm となった。 スペクトルの wavelength separation は 10GHz に相当する 0.08nm である。autocorrelation によ って sech² としてフィッティングを行った時のパルス幅は 4.07ps、繰り返し周波数は 9.69GHz となった。ポンプ光 300mW で十分なパルス発振を行い、出力パワー30mW(15dBm)が得ら れた。共振器長 2cm、繰り返し周波数 5GHz のものより、より短共振器(より高い繰り返し 周波数)で出力パワーの大きい(22dB 改善)、カーボンナノチューブを用いたパルスレーザを 実現した。















さらに、この実験に関して、4.3.2において理論的にEr:Ybゲインファイバの増幅利得を求めたが、 これを更に進めて、共振器長 1cm の CNT をスプレー散布していない CW(Continuous Wave)発振 での実験結果と理論結果を Fig.4.17 に示す。Fig.4.15 から、理論、実験結果は、ほぼ一致している ことが分かる。理論曲線(赤線)より、共振器長 1cm の CW レーザの閾値は 50mW, スロープ効率 η_s は 26%であることが分かった。



Fig.4.17 Simulation result of 1cm-long cavity laser

第5章 異なる反射率(70%,90%,99.8%)を持つ ミラーを用いたパルス発振と最適なミラ ー反射率

5.1 はじめに

4.3.4 では、共振器の左端のミラー反射率を 99.8%、右側(出力側)の反射率を 50%にしてパルス 発振を行ったが、より最適なミラー反射率の組み合わせを求める為に、これを、さらに右側(出力側) のミラー反射率を 70%, 90%, 99.8%の 3 種類のミラーを使用しパルス発振を行った。また、この実験 結果より、高出力のパワーを得られるミラー反射率を実験求め、シミュレーションより理論的にも求 めた。この実験系を Fig.5.1 に示す。基本的な構成は、4.3.4 と変わりはないが、共振器の出力側の ミラー反射率を 70%、90%、99.8%に変えて系を構成した。



Fig.5.1 Experimental setup

5.2 異なる反射率(70%,90%,99.8%)を持つミラーを用いたパ

ルス発振の実験結果

5.2.1 70%のミラー反射率のパルス発振

70%のミラー反射率のパルス発振の実験結果を Fig.5.2 に示す。3dB スペクトル幅は 0.743nm、 autocorrelation によって sech² としてフィッティングを行った時のパルス幅は 3.04ps、出力パ ワーは 16.9dBm となった。







(a) Pulse spectrum (b) Pulse profile (c) Pulse train

Fig.5.2 Experimental results of 1cm-long passively mode-locked laser using CNT(70% mirror reflectivity)

5.2.2 90%のミラー反射率のパルス発振

90%のミラー反射率のパルス発振の実験結果を Fig.5.3 に示す。3dB スペクトル幅は 1.08nm、 autocorrelation によって sech² としてフィッティングを行った時のパルス幅は 3.42ps、出力パ ワーは 5.61dBm となった。





(a) Pulse spectrum (b) Pulse profile (c) Pulse trainFig.5.3 Experimental results of 1cm-long passively mode-locked laser using CNT(90% mirror reflectivity)

5.2.3 99.8%のミラー反射率のパルス発振

99.8%のミラー反射率のパルス発振の実験結果を Fig.5.4 に示す。3dB スペクトル幅は 0.44nm、 autocorrelation によって sech² としてフィッティングを行った時のパルス幅は 4.39ps、出力パ ワーは-10.6dBm となった。パルススペクトルはややきれいではないが、これは出力パワー が小さい為と考えられる。





(b) Pulse spectrum (b) Pulse profile (c) Pulse train Fig.5.4 Experimental results of 1cm-long passively mode-locked laser using CNT(99.8% mirror reflectivity)

5.3 出力パワーを最大にする最適なミラー反射率

5.2 より異なったミラー反射率によるパルス発振を行ったが、この実験結果から、より高いパワーを 得られる最適なミラー反射率を実験的に求めた。また、短パルス発生のレーザという観点からパル ス幅の実験結果の比較も行った。そのグラフは、Fig.5.5.の様になった。黒点が出力パワーの測定 値で黒線が測定値のフィッティング曲線である。赤四角の点がパルス幅の測定値で、赤線が測定 値のフィッティング曲線である。Fig.5.5 より、最も出力パワーを得られる、ミラー反射率は、64%で、 この時、出力パワーは 18.6dBm(72mW)となる。また、パルス幅が最小になるのは、ミラー反射率 73%で、この時、2.96psとなる。この2つのパルスレーザのパラメータから、出力側のミラー反射率を 65%~75%にする事で、出力パワーが 15~18dBm の高出力で、なおかつ、パルス幅が 2.9~3.0ps の 短パルスを発生させることが可能になることがわかる。従って、ミラー反射率を能動的に選ぶことに より、特性の良いパルス発振を行うことが出来ると考えられる。

また、4.3.2 の Er:Yb リン酸ガラスファイバの増幅利得のシミュレーションを進めて、この 10GHz ファイバレーザのパワー特性の最適なミラー反射率をシミュレーションの結果より求めた。結果は Fig.5.6 となる。この場合、出力パワーを最大にするミラー反射率は、67%であり、この時の出力パワーは 17.4dBm(55mW)となる。最適ミラー反射率および、シミュレーション曲線共に、実測値とほぼ 近いものとなった。



Fig.5.5 Average output power and pulse width vs. mirror reflectivity



Fig.5.6 Simulation result in optimum mirror reflectivity

第6章 カーボンナノチューブを用いた 20GHz 短パルスファイバレーザ

4.3.4 で共振器長 1cm で繰り返し周波数 10GHz の短パルスファイバレーザを実現したが、このパルスレーザの出力は 15dBm 程度とかなり大きなものであるので、カーボンナノチューブを共振器の 片方だけでなく、両方につけたとしても、出力パワーはそれほど弱まらず、発振可能な出力を得ら れるのではないかと考え、共振器の増幅利得を可飽和吸収体としてカーボンナノチューブを両面 に付着させる実験系を提案した。この系は Fig.6.1 の様になる。光が共振器内を1周する間に可飽 和吸収体であるカーボンナノチューブを2回通過するので、共振器の片方にカーボンナノチュー ブを付着させた時の繰り返し周波数の倍、つまり、この系だと、20GHz になる。また、出力側のミラ ー反射率は最適なミラー反射率(64%)に最も近い 70%の反射率を持つミラーを用いた。



Fig.6.1 Experimental setup of 20GHz pulse fiber laser using carbon nanotube

出力パワーは 13.6dBm となった。この構成の 10GHz の場合出力パワーは、16.9dBm なので、そ の差 3dB 程度は出力側に付いたカーボンナノチューブの損失と考えられる。光スペクトラムアナラ イザ(OSA)によって出力スペクトルにおいて wavelength separation が 20GHz に相当する 0.16nm で あるがどうかを調べた。しかし、wavelength separation は 0.08nm であり、10GHz のスペクトルとなり、 20GHz での発振はしていないと考えられる。原因としては、出力側のミラーにあるカーボンナノチュ ーブの可飽和吸収効果がパルス形成に寄与していないと考えられる。カーボンナノチューブは、よ り多くミラーにスプレーすると、可飽和吸収効果は大きくなり、一方、カーボンナノチューブ自体の 損失が大きくなってしまうというトレードオフがあるが、この実験系の場合、出力パワーは 13.6dBm と 高いもの得られているので、出力側のスプレー回数を増やし(8,10 回等)、損失が大きくなっても、ま だ、出力パワーは十分なもの得られると考えられる。本研究では、両方のカーボンナノチューブの スプレー回数は 4 回であるが、今後、回数を回数を増やした CNT 薄膜ファイバミラーを使用し(出 カ側 CNT8 回、反対側 4 回等)、より大きく可飽和吸収効果が生じるように実験を行う必要があると 考えられる。また、このカーボンナノチューブを用いた 20GHz ファイバレーザを数個使用し、多重 化を行うことにより 40Gbps 伝送のパルス光源として利用できると考えられる。見て分かる様に、この レーザは簡易な方法、構成でパルス列を発生させることが出来るので、従来のパルスレーザよりも 簡単な構成で、高速な通信伝送に耐えうる、有用なものになると言える。

第7章 結論

7.1 本研究の成果

本論文で述べた研究は、カーボンナノチューブを用いた短パルス光ファイバレーザに関 するものである。このコンパクトで、高い出力を有する安定的なパルス光源は、近い将来 実現するであろう全光型光ファイバ通信技術で必要となる光源の中核的な役割を担うのに 大きな可能性をもつものと考えられる。また、光通信のみならず、分光計測や3次元の光 計測等へも大きなポテンシャルをもつといえる。今後は、この様な Telecom 以外の用途への 応用も目指して更なる特性向上が望まれる。以下に本研究で得られた成果をまとめる。

・カーボンナノチューブを用いたモード同期 10GHz 短パルス光ファイバレーザ の実現

CNT が光通信で用いられる波長 1550nm 帯において吸収ピークを持ち、さらに入力パワ ーを上げると吸収が飽和する可飽和吸収特性を示すことが知られている。この CNT の吸収 特性を利用し、また Er:Yb リン酸ガラスファイバを用いて、繰り返し周波数 10GHz、出力 パワー15dBm のパルス発振を実現した。繰り返し周波数、出力パワー共に特性を向上した。

・異なるミラー反射率を用いたパルス発振を行い、より高い出力パワーを得ら れる最適なミラー反射率を実験、理論両面から求めた。

カーボンナノチューブを用いた 10GHz のパルスレーザの共振器内のミラー反射率を変え て(70%, 90%, 99.8%)発振を行った。また、この実験結果から、より高い出力、また短パルス を得られるミラー反射率を、実験的に求め、また、Er:Yb リン酸ガラスファイバの増幅利得 から始めて、レーザの出力パワー特性までシミュレーションし、理論的にも求め、実験結 果とほぼ近いものとなった。

・繰り返し周波数 20GHz のカーボンナノチューブを用いたモード同期短パルス ファイバレーザの提案

第6章で述べたが、カーボンナノチューブをスプレーしたミラー2つでゲインファイバを 挟み込むことにより繰り返し周波数 20GHz を得られる、カーボンナノチューブを用いたモ ード同期短パルスファイバレーザの実験系を提案し、構築した。

7.2 今後の展望

今後の展望として以下の様な取り組みが考えられる。

・通信用光源への応用として符号誤り率(Bit Error Rate)を測定する。

カーボンナノチューブを用いた 10GHz パルスレーザを実際に通信用光源として用いる為 に、Bit Error Rate を測定する必要がある。通信用光源としては,BER の値として、光ファイ バ通信システムでよく用いられる指標としては 10⁻⁹、つまり 10 億ビットに 1 ビットの誤り を含むと言うレベルである。また、アイパターンにより、雑音と伝送波形劣化の影響の度 合いを可視化して検証する必要もある。BER 測定の実験系を Fig.7.1 に示す。



Fig.7.1 Experimental setup of BER measurement

・繰り返し周波数を通信のビットレートに乗せるために、PLL(Phase Lock Loop)
 を用いて、正確に SDH(Synchronous Digital Hierarchy)周波数(10GHz SDH 周波数:9.95328GHz)でパルス発振させる。

現在の、カーボンナノチューブを用いた10GHzパルスレーザの繰り返し周波数は9.69GHz となっており、これは、こちらで制御出来ないものとなっている。しかし、通信用光源と して通信システムに組み込む為には、SDH 周波数で正確に発振する必要がある。10GHz SDH 周波数は9.95328GHz である。その為、PLL の構成で繰り返し周波数を正確に制御可能 な実験系を構築し、発振させる必要がある。

・繰り返し周波数 20GHz のカーボンナノチューブを用いたモード同期短パルス ファイバレーザの発振を実現する。 本研究では、実験系の提案と構築に留まったが、今後、この実験系を用いて、パルス発振を実現させ、スペクトラム、パルス波形、パルス列を測定する必要がある。この場合、パルススペクトラムの wavelength separation は 20GHz に相当する 0.16nm になると考えられる。

本研究に関する発表論文

[1] <u>吉田剛士</u>,山下真司, S.Y.Set, P.Polynkin, N.Peyghambarian,
 "カーボンナノチューブを用いた受動モード同期 10GHz Er:Yb 共添加リン酸ガラスファイバレーザ",電子情報通信学会ソサエティ大会,金沢,2006 年 9 月

[2] S.Yamashita, T.Yoshida, S.Y.Set, P.Polynkin, N.Peyghambarian

"Passively Mode-Locked Short-Cavity 10GHz Er:Yb-codoped Phosphate-Fiber Laser using Carbon Nanotubes", SPIE Photonic West, California, USA, Jan. 2007

[3] 吉田剛士,山下真司, S.Y.Set, P.Polynkin, N.Peyghambarian,

"カーボンナノチューブを用いた受動モード同期 10GHz Er:Yb 共添加リン酸ガラスファイバレーザ",電子情報通信学会光エレクトロニクス研究会(OPE),東京,2007年2月

謝辞

本論文を執筆するにあたり、多くの方々の御支援、御協力を頂きましたことを、この場 を借りて心より深く感謝申し上げます。

山下真司助教授には、研究者としての心構えを始めとして、終始懇切丁寧な御指導を賜 りましたことを深く感謝致します。カーボンナノチューブというやりがいに満ちた研究テ ーマを提案して頂くとともに、私が光デバイスの知識に関して無知だったにもかかわらず、 本研究の細部に至るまで数々の御助言、丁寧なご指導を頂きました。

また、保立和夫教授には研究に関する御助言だけでなく、日頃から叱咤激励して頂き、 心から感謝致します。何祖源助教授、岸眞人助手には研究面の御助言、実験機材の手配な ど、様々な面で御世話になったことに、この場で感謝の意を表します。

アルネアラボラトリの S. Y. Set 氏、小竹智治氏には、カーボンナノチューブのサンプル 作製、ファイバ研磨等に協力して頂き、お世話になりましたことをこの場を借りて感謝致 します。

また、アリゾナ大学 Polynkin 助教授、Peyghambarian 教授にはゲインファイバを提供して 頂き、心より感謝申し上げます。

保立・山下研究室の皆様には大変お世話になりました。秘書の増原迪子様、若林紀江様、 水野典子様、町田薫様には、経理面、生活面で大変お世話になりました。研究室での楽し く快適な生活環境を与えて頂いた事に心から厚く御礼申し上げます。

博士課程、修士課程、卒論生の皆様には、研究に関しての議論を通じて様々なアドバイス・アイデアを頂き、さらに、共に楽しい研究室の雰囲気を構成することが出来まして、 非常に有意義な研究室生活を送ることが出来ました。

参考文献

- K.Fukuchi, T.Kasamatsu, M.Morie, R.Ohhira, T.Ito, K.Sekiya, D.Ogasawara, and T.Ono, "10.92-Tb/s (273/spl times/40-Gb/s) triple-band/ultra-dense WDM optical-repeatered transmission experiment," Optical Fiber Communication Conference and Exhibit, 2001. OFC 2001, PD 24-P1-3 vol. 4, March, 2001.
- [2] "http:pr.fujitsu.com/jp/news/2002/10/17-1.html"
- [3] S.V.Chernikov, J.R.Taylor, and R.Kashyap, "Experimental demonstration of step-like dispersion profiling in optical fibre for soliton pulse generation and compression", Electronics Letters, vol. 30, no. 5, pp. 433-435, 1994.
- [4] S.V.Chernikov, D.J.Richardson, E.M.Dianov, and D.N.Payne, "Picosecond Soliton Pulse Compressor Based on Dispersion Decreasing Fiber", Electronics Letters, vol. 28, no. 19, pp. 1842-1844, 1992.
- [5] K.Uchiyama, H.Takara, S.Kawanishi, T.Morioka, and M.Saruwatari, "Ultrafast Polarisation Independent All-Optical Switching Using A Polarisation Diversity Scheme in The Nonlinear Optical Loop Mirror", Electronics Letters, vol. 28, no. 20, pp. 1864-1866, 1992.
- [6] K.Uchiyama, S.Kawanishi, H.takara, T.Morioka, and M.Saruwatari, "100Gbit/s to 6.3Gbit/s demultiplexing experiment using polarization-independent nonlinear optical loop mirror", Electronics Letters, vol. 30, no. 11, pp. 873-875, 1994.
- [7] P.A.Andrekson, N.A.Olsson, J.R.Simpson, D.J.Digiovanni, P.A.morton, T.Tanbun-Ek, R.A., and K.W.Wecht, "64Gbps All-Optical Demultiplexing with the Nonlinear Optical-Loop Mirror", Optics Letters, vol. 4, no. 6, pp. 644-647, 1992.
- [8] T.Morioka, H.Takara, S.Kawanishi, T.Kitoh, and M.Saruwatari, "Error-free 500Gbit/s all-optical demultiplexing using low-noise, low-jitter supercontinuum short pulse", Electronics Letters, vol. 32, no. 9, pp. 833-834, 1996.
- [9] Takashi Hasegawa, Kyo Inoue, and Kazuhiro Oda, "Polarization Independent Frequency Conversion by Fiber Four-Wvae Mixing with a Polarization Diversity Technique", IEEE Photonics Technology Letters, vol. 5, no. 8, pp. 947-949, 1993.
- [10] P.A.Anderson, N.A.Olsson, J.R.Simpson, T.Tanbun-Ek, R.A.Logan, and M.Haner, "16Gbit/s All-Optical Demultiplexing Using Four-Wave Mixing", Electronics Letters, vol. 27, no. 11, pp. 922-924, 1991.
- [11] S.Set, H.Yaguchi, M.Jablonski, Y.Tanaka, Y.Sakakibara, A.Rozhin, M.Tokumoto, H.Kataura, Y.Achiba, and K.Kikuchi, "A Noise Suppressing Saturable Absorber at 1550nm Based on Carbon Nanotube Technology", Optical Fiber Communication Conference and Exhibit, 2003. OFC 2003 Technical Digest, pp. 723-725, March 2003.

- [12] Y.Sakakibara, A.G.Roshin, H.Kataur, Y.Achiba, and M.Tokumoto, "Carbon Nanotube-Polymer Composite Saturable Absorber for ASE Noise Suppression in Optical Amplifiers", European Conference on Optical Communication (ECOC2003), Postdeadline Papers, September, 2003.
- [13] Youichi Sakakibara, Satoshi Tatsuura, Hiromichi Kataura, Masoka Tokumoto, and Yohji Achiba, "Near-Infrared Saturable Absorption of Single-Wall Carbon Nanotubes Prepared by Laser Ablation Method", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 5A, no. 1, May, 2003.
- [14] Xuchun Liu, Jinhai Si, Baohe Chang, Gang Xu, Qiguang Yang, Zhengwei Pan, Sishen Xie, Peixian Ye, Junhua Fan, and Meixiang Wan, "Third-order optical nonlinearity of the carbon nanotubes", Applied Physics Letters, vol. 74, no. 2, pp. 164-166, January, 1999.
- [15] Zujin Shi, Yongfu Lian, Xihuang Zhou, Zhennan Gu, Yaogang Zhang, Sumio Iijima, Qihuang Gong, Hongdong Li, and Shu-Lin Zhang, "Single-wall carbon nanotube colloids in polar solvents", Chemical Communications, no. 6, pp. 461-462, 2000.
- [16] Rui-Hua Xie and Jie Jiang, "Nonlinear optical properties of armchair nanotube", Applied Physics Letters, vol. 25, no. 8, August, 1997.
- [17] Sean M. O'Flaherty, Stephanie V. Hold, Margaret E. Brennan, Martin Cadek, Anna Drury, Jonathan N. Coleman, Werner J. Blau, "Nonliner optical response of multiwalled carbon-nanotube dispersions", Journal of Optical Society of America B, vol. 20, no. 1, pp. 49-58, January, 2003.
- [18] L.Vivien, D.Riehl, F.Hache, and E.Anglaret, "Nonlinear Scattering Origin in Carbon Nanotube Suspensions", Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, vol. 9, no. 3, 2000.
- [19] Zhaoxia Jin, Xuan Sun, Guoqin Xu, Suat Hong Goh, and Wei Ji, "Nonlinear optical properties of some polymer/multi-walled carbon nanotube composites", Chemical Physics Letters, vol. 318, pp. 505-510, March, 2000.
- [20] Y.-C.Chen, N.R.Raravikar, L.S.Schadler, P.M.Ajayan, Y.-P.Zhao, T.-M.Lu, G.-C.Wang, and X.-C.Zhang, "Ultrafast optical switching properties of single-wall carbon nanotube polymer composites at 1.55µm", Applied Physics Letters, vol. 81, no. 6, pp. 975-977, August, 2002.
- [21] S.Y.Set, H.Yaguchi, Y.Tanaka, M.Jablonski, Y.Sakakibara, A.Rozhin, M.Tokumoto, H.Kataura, Y.Achiba, and K.Kikuchi, "Mode-locked Fiber Lasers based on a Saturable Absorber Incorporating Carbon Nanotube", Optical Fiber Communication Conference and Exhibit, 2003, OFC2003 Postdeadline Papers, pp. PD44-1, March, 2003.
- [22] S.Yamashita, Y.Inoue, Y.; Hsu, K.; Set, S.Y.; Jablonski, M.; Yaguchi, H.;Kotake, T.; Sato, K.,
 "A 2cm-longfiber fabry-perot mode-locked laser incorporating carbon nanotubes", Lasers and Electro-Optics, 2004. (CLEO). Conference on, vol. 1, pp. 464-465, May, 17-19, 2004
- [23] S.Y.Set, S.Yamashita, H.Kevin, K.H..Fong, Y.Inoue, K.Sato, "10GHz Short-Cavity Fiber Pulsed Laser Passively Mode-Locked Using Carbon Nanotube", The Optoelectronics and Communications Conference/ The Conference on Optical Internet (COIN) (OECC/COIN2004), pp. 778-779, July, 12-16, Yokohama, Japan, 2004

- [24] http://www.alnair-labs.com/
- [25] S. Iijima, "Helical microtubeles of graphitic carbon", Nature, 345, pp.56-58, 1991
- [26] 齋藤弥八, 坂東俊治. "カーボンナノチューブの基礎"コロナ社, 1998.
- [27] "http://www1.accsnet.ne.jp/~kentaro/yuuki/nanotube/nanotube.html"
- [28] "http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/agallery/nanotubes/mwnt.gif"
- [29] "http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/index-j.html"
- [30] 齋藤弥八, "カーボンナノチューブの材料科学入門", コロナ社, 2005.
- [31] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S Dresselhaus, "Electronic structure of chiral graphene tubules", Applied Physics Letters, vol. 60, no. 18, pp. 2204-2206, May, 1992.
- [32] Riichiro Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhausd, "Electronic structure of double-layer graphene tubules", Journal of Applied Physics, vol. 73, no. 2, pp. 494-500, May, 1993.
- [33] H.Kataura, Y.Kumazawa, Y.Maniwa, I.Umezu, S.Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, "Optical properties of single-wall carbon nanotubes", Synthetic Metals, vol. 103, pp. 2555-2558, 1999.
- [34] シーエムシー編集部, "カーボンナノチューブー期待される新材料ー",株式会社シーエムシー,2001
- [35] 齋藤理一郎, 篠原久典, "カーボンナノチューブの基礎と応用", 培風館, 2004.
- [36] N.J.doran and David Wood, "Nonlinear-optical loop mirror", Optics Letters, vol. 13, no. 1, pp. 56-58, 1988.
- [37] M.E.Fermann, F.Haberl, M.Hofer, and H.Hochreiter, "Nonlinear amplifying loop mirror", Optics Letters, vol. 15, no. 13, pp. 752-754, 1990.
- [38] Govind P. Agrawal. "Nonlinear Fiber Optics 3rd ed.". ACADEMIC PRESS, 2001.
- [39] 齋藤冨士郎, "超高速光デバイス", 共立出版, 1998.
- [40] 小林哲郎, "レーザ研究", vol. 15, no. 11, 832, 1987
- [41] 小林哲郎, "電子情報通信学会誌", vol. 72, no. 2, 171, 1989
- [42] 小林哲郎, 森本朗裕, vol. 15, no. 4, 286, 1986
- [43] P. N. Butcher and D. Cotter, "The elements of nonlinear optics", Cambridge studies in modern optics 9, 1990
- [44] J. A. Valdmanis, R. L. Fork and J. P. Gordon, Opt. Lett, vol. 10, 131, 1985
- [45] J. Herrmann and B. Wilhelmi, "Lasers of Ultrashort Light Pulses", North-Holland, p.159, 1987
- [46] R. L. Fork, B. T. Greene, and C. V. Shank, Appl. Phys. Lett, vol. 38, 197, 1981
- [47] 山下幹雄, "応用物理", vol. 56, 235, 1987
- [48] Set.Y Sze, et al, Journal of Lightwave Technology, vol. 22, no. 1, January 2004
- [49] S.Yamashita, et al, IEEE Photonics Technology Letters, vol. 17, no. 4, April 2005
- [50] E. Snitzer and R. Woodcock, "Yb³⁺-Er³⁺ Glass Laser", Appled. Physics Lett, vol. 6, pp.45-46, 1965

- [51] J. E. Townsend , W. L. Barners, K. P. Jedrzejewski, and S. G. Grubb, "Yb³⁺ sensitized Er³⁺ Doped Silica Optical Fiber with Ultrahigh Transfer Efficiency and Gain", Electron. Lett, vol. 27, pp.1958-1959, 1991
- [52] S. G. Grubb, W. F. Humer, R. S. Cannon, S. E. Vendetta, K. L. Sweeney, P. A. Leilabady, M. R. Kuer, J. G. Kwasegroch, T. C. Munks and D. W. Anthon, "+24.6 dBm Output Power Er/Yb Codoped Optical Amplifier Pumped by Diode-Pumped Nd:YLF Laser ", Electron. Lett, vol. 28, no. 13, pp.1275-1276, 1992
- [53] S. G. Grubb, D. J. Digiocanni, J. R. Simpson, W. Y. Cheung, S. Sanders, D. F. Welch and Ben Rockney, Sweeney, "Ultrahigh Power Diode- Pumped 1.5µm Fiber Amplifiers", Tech. Digest of OFC'96, paper Tuj2, 1995
- [54] P. R. Morkel, "Modeling Erbium/Ytterbium-Doped Fiber Amplifiers", Proc. OAA'92, Paper FD2, pp.206-207, 1992
- [55] X. Zou and T. Izumitani, "Excitation Energy Transfer of Nd³⁺-Yb³⁺-Er³⁺ in Several Glasses", J. Ceramic Society of Japan, vol. 101, pp.84-88, 1993
- [56] X. Zou and T. Izumitani, "Spectroscopic and Dynamic Characteristic of Energy Transfer of Nd³⁺→Yb³⁺ and Yb³⁺→Er³⁺ in Alumiante Glasses", J. Ceramic Society of Japan, vol. 101, pp89-94, 1993
- [57] O. Lumholt, T.Rasmussen and A. Bjarklev, "Modeling of Extremely High Concentration Erbium –Doped Silica Waveguide", Electron. Lett, vol. 29, no. 5, pp495-496, 1993
- [58] C. Lester, A. Bjarklev, T. Rasmussen and P. G. Dinsen, "Modeling of Yb3+-Sensitized Er3+-Doped Silica Waveguide Amplifiers", J. Lightwave Technol., vol. 13, no. 5, pp.740-743, 1995
- [59] P. Polynkin, A. Polynkin, D. Panasenko, N. Peyghambarian, M. Mansuripur, and J. Moloney, "All-fiber passively mode-locked laser oscillator at 1.55µm with watts-level average output power and high repetition rate ", Optics Letters, vol.31, no.5, pp.592-594, 2006[60] F. Di Pasqual and M. Federighi, "Improved Gain Characteristics in High-concentration Er³⁺/Yb³⁺ Codoped Glass Waveguide Amplifiers", IEEE Journal of quantum electronics, vol. 30, no.9, 1994
- [61] E. Desurvire, "Erbium-Doped fiber Amplifiers", A Wiley-Interscience Publication, 1994
- [62] S. Yamashita and J. Nishijima, "Gain and Noise Performance of a L-Band Erbium-Doped Fiber Amplifier Incorporating an Inline C-band Fiber Gating Laser", OECC/IOOC, 2001