

1. カーボンナノチューブ
3章 機能と応用
3節 応用技術各論
3. 光素子分野への応用

5 光ファイバー先端での単層 CNT 合成～光通信フィルタ開発への応用

山下 真司*, 丸山 茂夫**

*東京大学 大学院工学系研究科 電子工学専攻 **東京大学 大学院 工学系研究科 機械工学専攻

1. はじめに

光ファイバ通信システム・ネットワークの技術は 1990 年代前半の光ファイバ増幅器の登場と実用化に始まり急速に発展した。現在では、超長距離（～10,000km）・超高速（～40Gb/s）・波長多重（WDM, ～256 波長）伝送システムの実現が技術的には可能となっている[1]。テレコムバブル崩壊のあおりを受け、ここ数年間はこれらの大容量光ファイバ通信技術の研究が停滞しているが、最近のファイバ・トゥ・ザ・ホーム(FTTH)に代表されるブロードバンドネットワーク、無線 LAN に代表されるユビキタスネットワーク、画像・動画配信さらにはテレビ電話まで可能になった携帯電話ネットワークの最近の進展から考えると、近い将来にはバックボーンシステムにこれらの大容量光ファイバ通信技術が実用化され、その後は更なる大容量化・高速化が求められると思われる。しかしながら、現在の光ファイバ通信システムでは、ルーティングなどのネットワーク信号処理部分は、光信号を光/電気 (O/E) 変換により電気信号に変換し、半導体集積回路・電子デバイスにより電気信号処理をした後、電気/光 (E/O) 変換して光信号にして送り直している (図 1(a))。このため、ネットワーク全体で見ると、この電気信号処理回路がボトルネックとなり始めている。したがって、やがては信号処理回路にも光を用いる、いわゆるフォトニックネットワーク技術が必要とされることは間違いない (図 1(b))。

このようなフォトニックネットワークでは、再生中継器・波長変換器・波長多重分離回路などの全光処理のできる光デバイスが重要である。これまで研究が進められてきた全光処理デバイスは、主に半導体型のものと光ファイバ型のものの 2 つに分類される。いずれも半導体または光ファイバの光非線形性を利用した光デバイスである。半導体型デバイスは半導体増幅器に代表される能動素子であり、小型化・集積化に有利、閾値が低い、といった長所をもつ反面、作製が困難、速度が制限される、偏光依存性をもつ、雑音の発生、光ダメージを受けやすい、などの短所もある。光ファイバ型デバイスはループミラーなどに代表される受動素子であり、超高速で単純な構成という利点があるが、長い光ファイバが必要、それに伴う不安定性、閾値が高い、偏光依存性をもつ、などの問題がある。また、これらのデバイスはコストが高い。

我々は、半導体と光ファイバにつづく第 3 の光素子である CNT を利用した光デバイスの研究を進めている。特にその高速可飽和吸収特性は全光処理デバイスとして有用性が高い。CNT の高速可飽和吸収特性を利用したフェムト秒短パルス光ファイバレーザについての研究は本書 1 編 3 章 3 節 3 項 2 を参照されたい。本稿では、ガラス基板および光ファイバ先端での単層 CNT 直接合成、およびその光デバイスへの応用について紹介する。

2. 光ファイバ先端での単層 CNT 合成

単層 CNT のうち半導体型 CNT はバンドギャップエネルギーに相当するエネルギーをもつ光子を吸収する。我々はこの吸収が可飽和であり、さらにバンド間遷移が非常に高速(~100fs)であることを利用した光デバイスの研究を行っている[2] (詳細は本書 1 編 3 章 3 節 3 項 2 参照)。

光デバイスとしての CNT は、ガラス基板上もしくは光ファイバ端面上の厚さ数 μm 程度の CNT 薄膜として用いられている。光デバイスに用いる単層 CNT は純度が重要である。通常、CNT 光デバイス作製は以下のようなプロセスで行われる。

- ① 用いる光波長に合った直径の単層 CNT を用意する (レーザアブレーション法、HiPco 法、CVD 法など)。
- ② 遠心分離・化学処理により触媒や不純物を取り除き、高純度化する。

- ③ 溶液に均質に分散させる。
- ④ ガラス基板や光ファイバ端面にスプレーし、乾燥させる。
- ⑤ 必要な厚さになるまで④を繰り返す。

このプロセスにより高速可飽和吸収特性をもつCNT光デバイスが実現されており、フェムト秒短パルス光ファイバレーザや光スイッチに応用されている。しかしながら、このプロセスには時間がかかり、またスプレーの際には多量の高純度CNTが浪費されてしまうという問題がある。

これらの問題は、ガラス基板上もしくは光ファイバ端面上に高純度CNT薄膜を直接合成できれば回避できる。そのためには、ガラスに影響を与えない低温のCNT合成法である必要があり、この点でレーザアブレーション法やHiPco法は適していない。これに対し、東京大学の丸山らは、アルコールCVD(ACCVD)により世界で初めて高純度なCNT薄膜を低温(<600°C)で直接合成する技術を開発した[3]。これは低温プロセスであるため、ガラス基板上のみならず、光ファイバの端面に高純度CNTを直接合成することも可能である。

図2にACCVDによる石英ガラス基板あるいは光ファイバ端面上への高純度CNT薄膜直接合成法を示す。サンプル(石英ガラス基板あるいは光ファイバ)は触媒(モリブデンおよびコバルト)を含む溶液に浸され、毎分4cmの速度で上方に引き上げられる。その後すぐにサンプルは電気炉に入れられ400°Cまで加熱され、有機物などの不純物を取り除くとともに、モリブデン-コバルト触媒を形成させる。その後、サンプルを電気炉中の石英管の中に置き、アルゴン・水素混合ガスを供給しながら加熱し、CVD反応に必要な温度(約800度)まで加熱されたら排気する。次に、エタノール蒸気を10 mmHgで供給する。反応後、電気炉を止め、アルゴン・水素混合ガスを供給しながら室温まで冷却する。

図3(a)は石英ガラス基板上に直接合成されたCNTのSEM写真であり、厚さ200-300 nmの均質なCNT薄膜が形成できていることがわかる。図3(b)はそのサンプルの光吸収スペクトルである。CNTの光吸収スペクトルのピーク波長はCNT径により決まり、図3(b)の波長1450nmのピークは半導体型CNTの E_{11} のバンドギャップ(S_1 エキシトンのエネルギー)によるものである。これはラマン分光による測定結果とも一致している。図4は同じプロセスでCNTを光ファイバ端面に直接合成したもののSEM写真を示す。非常に密度の高いかつ均一なCNT薄膜が形成できていることがわかる。

3. モード同期光ファイバレーザへの応用

直接合成したCNT光デバイスをモード同期光ファイバリングレーザに応用した[4]。モード同期光ファイバレーザについての詳細は本書1編3章3節3項2を参照されたい。実験系を図5に示す。40cmのフッ化物ガラスエルビウム(Er)ドープ光ファイバ(EDF)を波長980nmの半導体レーザで後方励起し、光ファイバレーザの増幅媒質として用いている。フッ化物ガラスEDFは石英系ガラスEDFに比較して利得係数が高く、短い光ファイバ長で利得が得られるという特徴がある。2つのアイソレータを用いることにより反射の影響を防止し、片周りのみリング発振を得ている。EDFからの出力は光ファイバコリメータとレンズで集光され、直接合成CNTガラス基板に入射する。このときの光スポットサイズは約10 μ mであった。基板からの光はもう一組のレンズとコリメータにより再び光ファイバに集められる。コリメータには約1mの分散シフト光ファイバ(DSF)がついており、リング長は4.1mとなっている。出力光は70:30光ファイバカップラの30%ポートから取り出され、残りの70%はリングに戻される。

励起光のパワーが17mWでこのレーザはセルフスタートでパルスを発生し始め(図6(a))、その繰り返し周期はリングの周回時間に一致しており、CNT光デバイスにより受動基本モード同期がかけられていることがわかる。繰り返し周波数は50.4MHzで、平均出力パワーは約-7dBm(200 μ W)であった。出力の光スペクトルを図6(b)に示す。3dBスペクトル幅は約3.0nmであった。自己相関パルス波形を測定した結果、パルス幅はおおよそ0.9psと推定され、スペクトル幅とパルス幅の積がおおよそ0.34となっていることから、ほぼトランスフォームリミットに近い高品質なパルスが得られていることがわかる。このレーザは非常に安定であり、実験室内ではモード同期状態を維持し続けた。また、CNT光デバイスを取り除いた場合にはパルスの発生は見られなかった。光ファイバ端面に直接合成したCNTデバイスを用いてもモード同期レーザを実現することができたが、動作は不安定で、おそらく光ファイバ端面からの反射の影響があると考えられる。

4. 直接合成による垂直配向単層CNT薄膜とその応用

前節の直接合成CNT薄膜では、個々のCNTは図3(a)からもわかるようにスパゲッティ状にランダムに

配向している。最近、ほぼ同じ ACCVD プロセスで、合成条件をすこしだけ変えることにより、CNT が垂直に配向した CNT 薄膜が合成できることが東京大学の丸山らにより示された。図 7 に直接合成による垂直配向 CNT 薄膜の SEM 写真を示す。

このような垂直配向 CNT 薄膜は光デバイス応用においても重要である。CNT の光吸収には偏光依存性、つまり、光電界が CNT 軸と垂直であるときはほとんど吸収されず、光電界が CNT 軸と平行である場合に吸収を受けるという特性が知られている。ランダム配向 CNT 薄膜の場合には偏光依存性は平均化され見えなくなるが、このような垂直配向 CNT 薄膜の場合には、基板に対して垂直に光を入射した場合にはほとんど光吸収がおこらず、基板を傾けて光を入射した場合には偏光の CNT 軸と平行である成分のみが吸収されることになる。従って、CNT による光吸収量を基板の傾きにより制御できることとなり、可変の可飽和吸収素子として用いることができる。

垂直配向 CNT 薄膜の光吸収スペクトルの測定を行った結果、垂直入射では光吸収が現れず、基板の傾きを大きくすることにより波長 1000nm~1600nm の間において光の吸収が現れることが観測された。さらに、この垂直配向 CNT 薄膜基板を前節と同様のモード同期光ファイバリングレーザに応用した[5]。基板の傾きを 10° にした場合、セルフスタートでモード同期パルスを安定に発生させることができ、平均出力パワー-16.6dBm、繰り返し周波数は 6.62MHz、パルス幅は 1.14ps であった。さらに、基板の傾きを変化させて出力パワーとパルス幅の変化を調べたところ、このサンプルでは傾き約 30° で出力パワー最大(約-16dBm)でパルス幅最小(約 1.0ps)となることがわかった。

このような垂直配向 CNT 薄膜はモード同期レーザへの応用だけでなく、偏光素子や光スイッチなどの光通信デバイスへの応用が期待できる。

5. おわりに

ACCVD 法を用いたガラス基板および光ファイバ先端での単層 CNT 直接合成、およびその光デバイスへの応用について紹介した。ここでは受動モード同期光ファイバレーザの可飽和吸収素子としての応用を中心に紹介したが、CNT の可飽和吸収(光強度により吸収が変化する)特性は、必ず屈折率の変化を伴う(Kramers-Kronig の関係式)。我々は、この効果を利用した光スイッチなどの全光処理デバイスの研究をすすめており、CNT 直接合成法はそのような全光処理光デバイスを大量生産するために重要な方法であると考えている。

参考文献

- [1] 山下, イラスト・図解 光ファイバ通信のしくみがわかる本, 技術評論社, 2002.
- [2] S. Y. Set, H. Yaguchi, Y. Tanaka, and M. Jablonski, "Laser mode locking using a saturable absorber incorporating carbon nanotubes," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 22, no. 1, pp.51-56, Jan. 2004.
- [3] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 360, no. 3-4, pp. 229-234, 2002.
- [4] S. Yamashita, S. Maruyama, Y. Murakami, Y. Inoue, H. Yaguchi, M. Jablonski, and S.Y.Set, "Saturable absorbers incorporating carbon nanotubes directly synthesized onto substrates/fibers and their application to mode-locked fiber lasers," *OSA Optics Letters*, vo.29, no.14, pp.1581-1583, July 2004.
- [5] S. Yamashita, Y. Inoue, S. Maruyama, Y. Murakami, H. Yaguchi, T. Kotake, and S. Y. Set, "Mode-locked fiber lasers using adjustable saturable absorption in vertically aligned carbon nanotubes," *Japanese Journal of Applied Physics (JJAP)*, vol.45, no.1, pp. L17-L19, 2006.

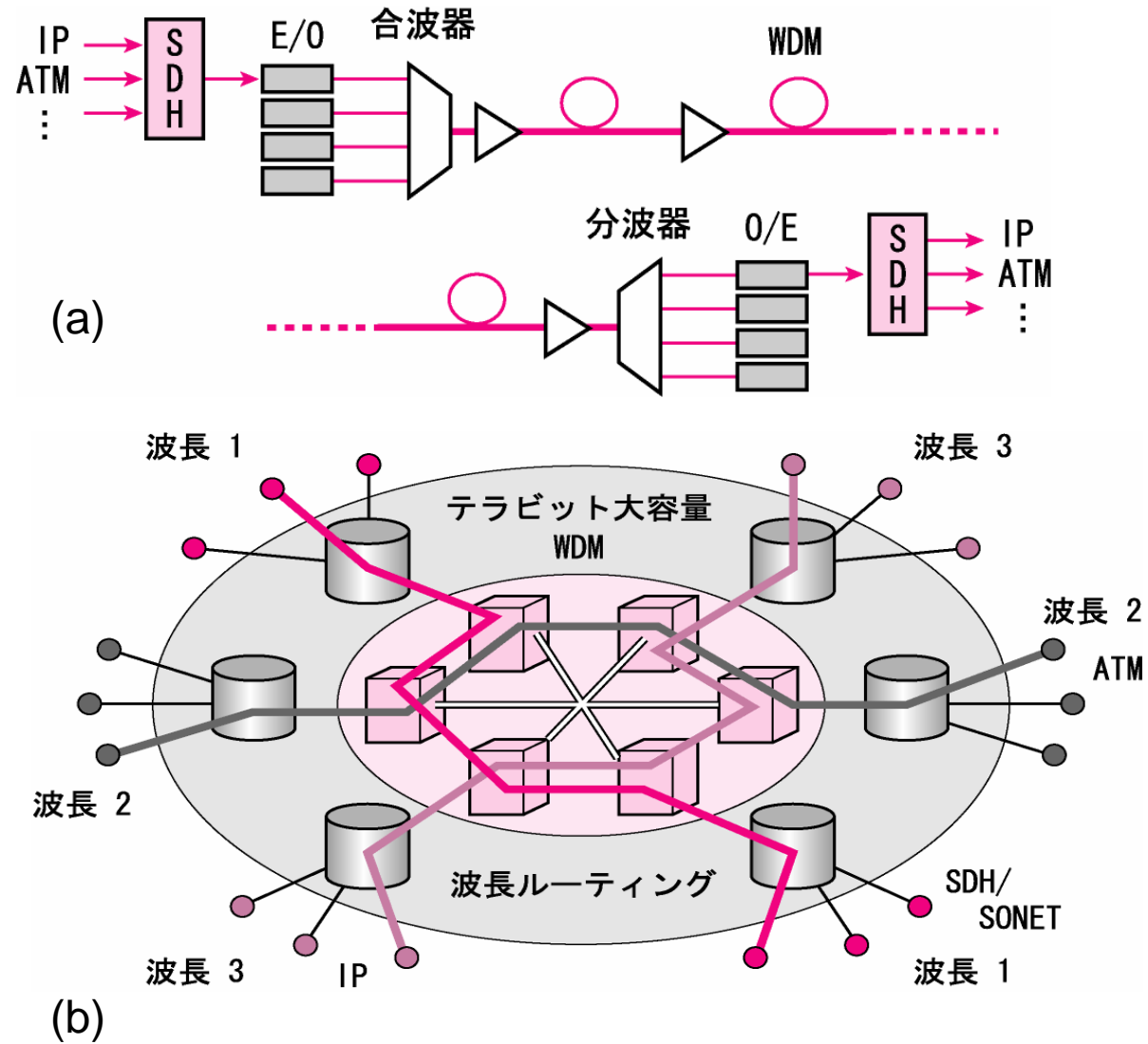


図1 従来の光ファイバ通信ネットワーク(a)とフォトニックネットワーク(b).

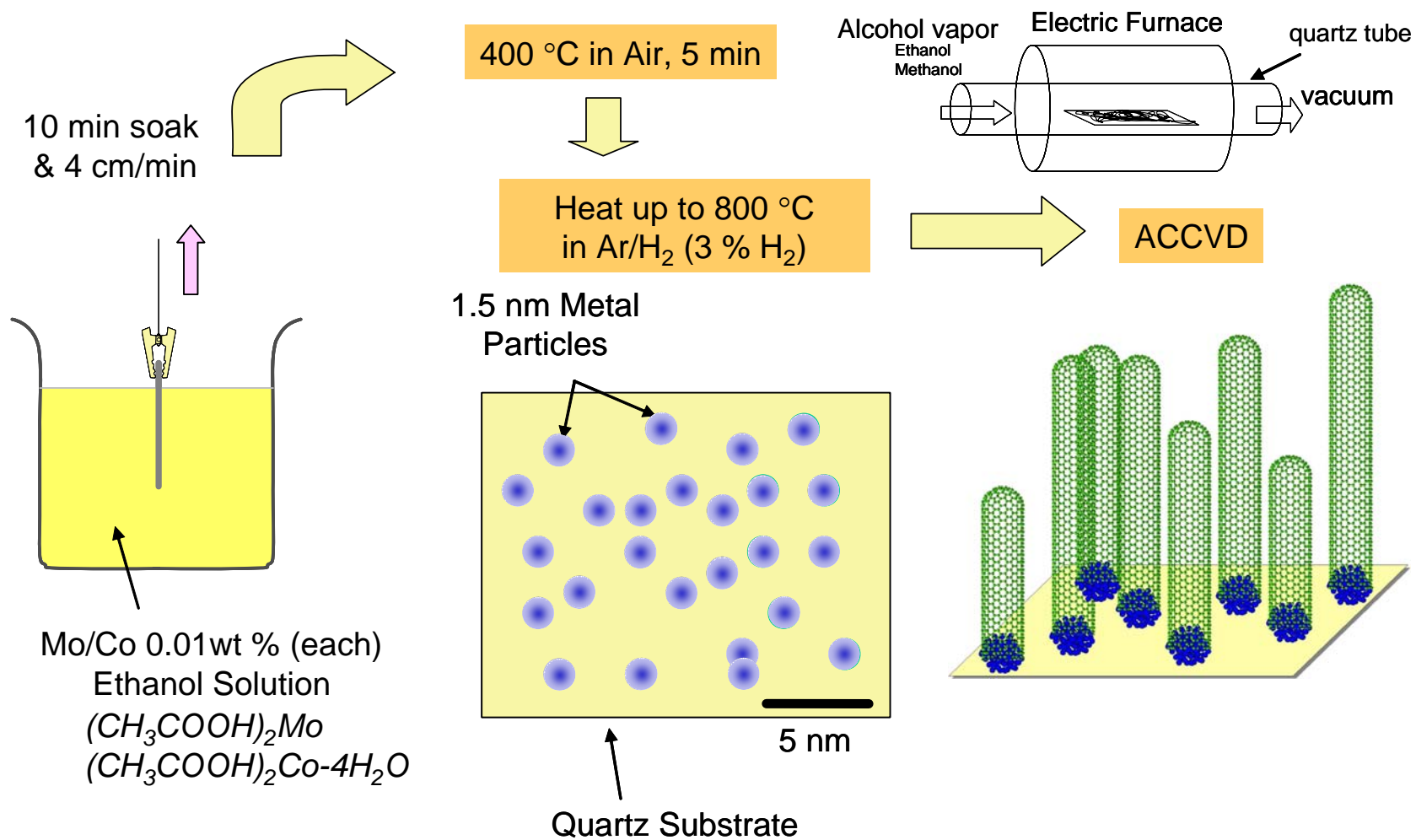
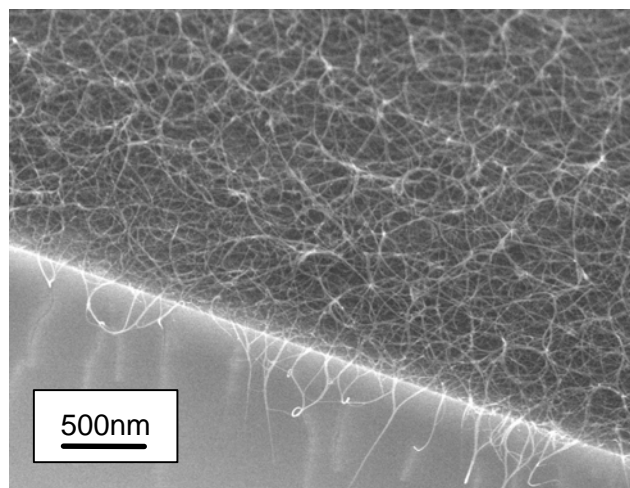
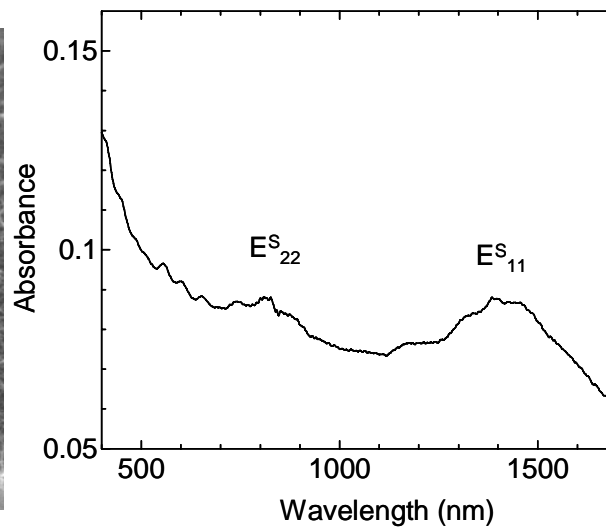


図2 ACCVDによるガラス基板あるいは光ファイバ端面上への高純度CNT薄膜直接合成法



(a)



(b)

図3 ガラス基板上に直接合成されたCNT薄膜

(a)SEM写真 (b) 光吸収スペクトル

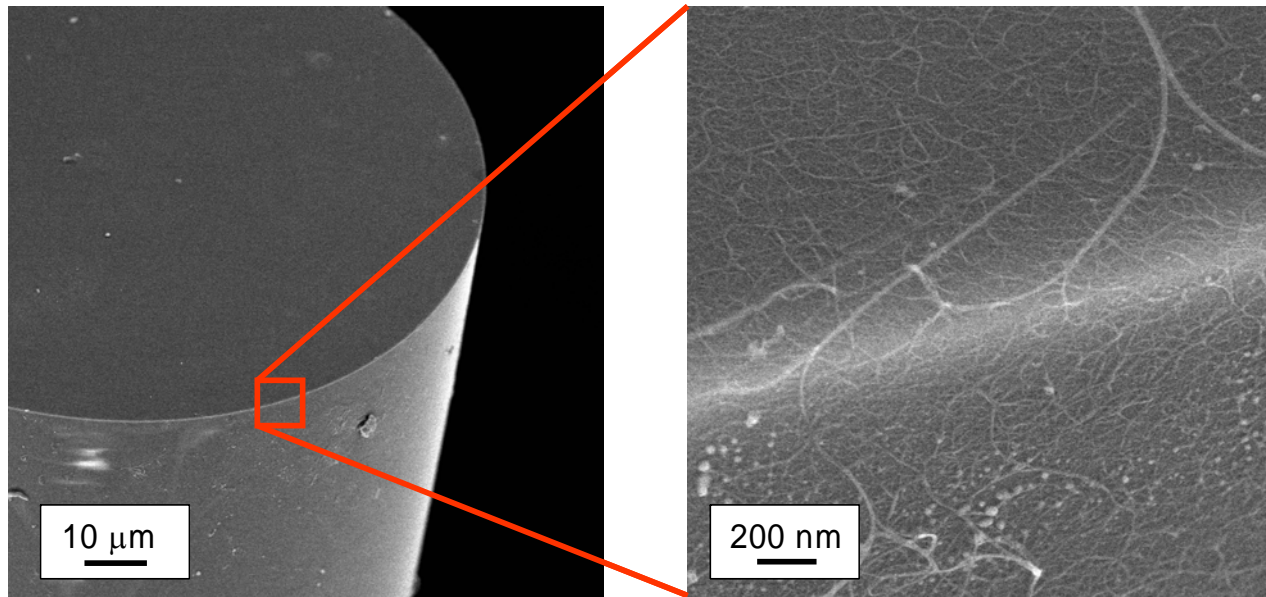


図4 光ファイバ端面に直接合成されたCNT薄膜のSEM写真

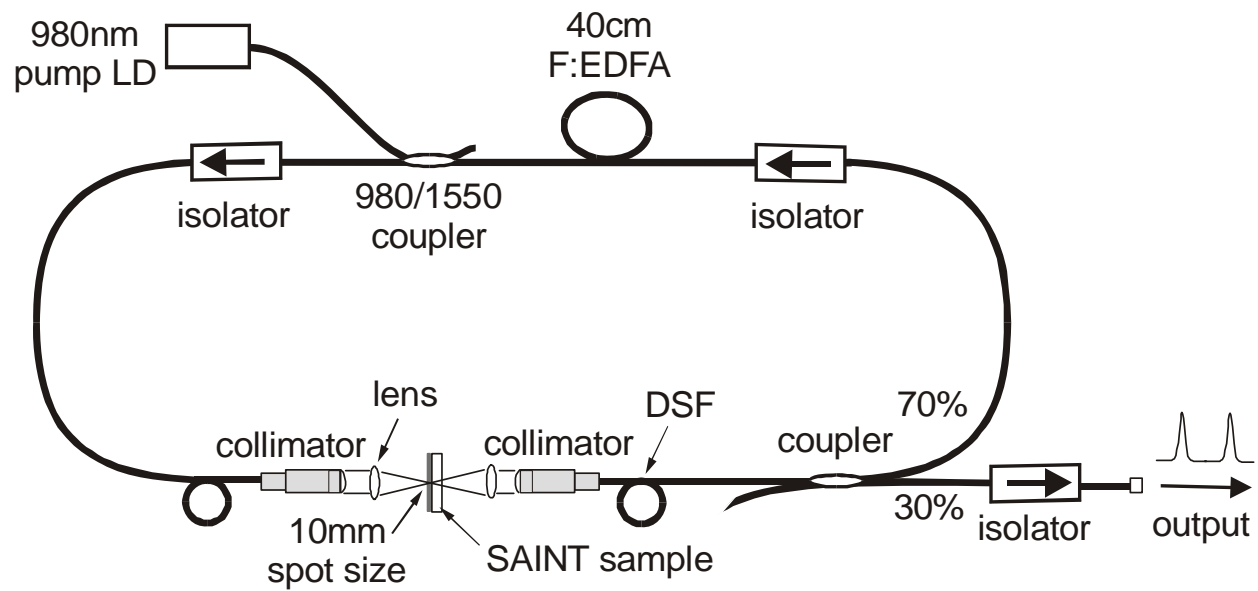
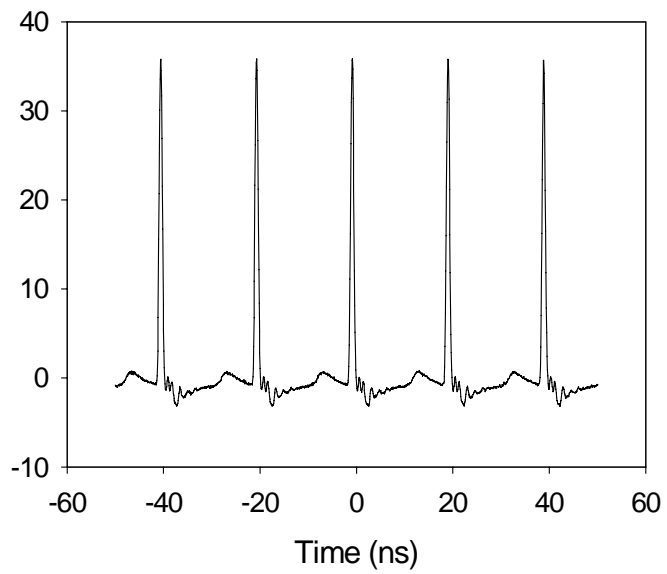
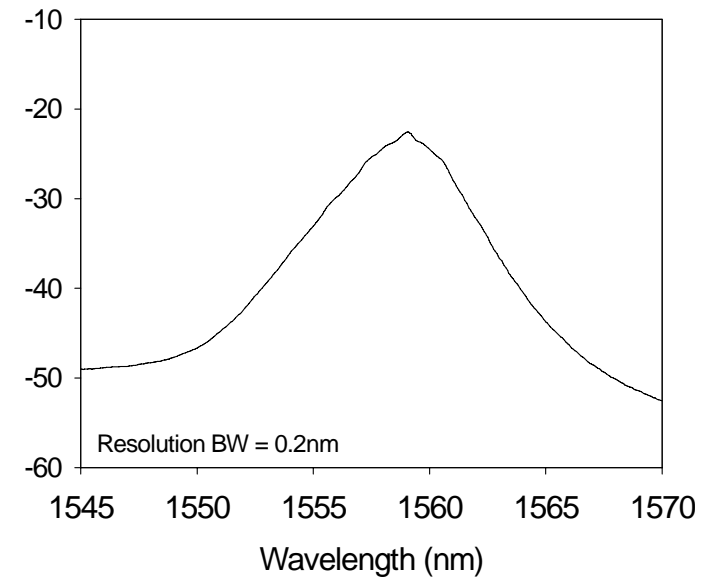


図5 直接合成されたCNT薄膜を用いたモード同期光
 ファイバリングレーザ



(a)



(b)

図6 レーザ出力 (a)パルス列 (b)光スペクトラム

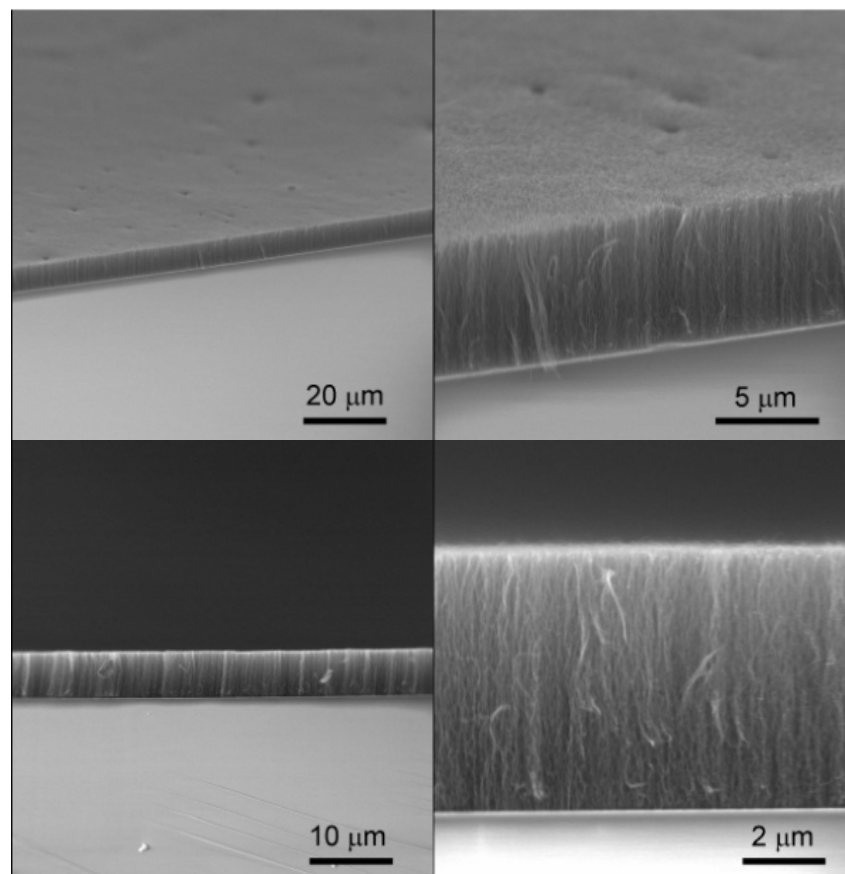


図7 直接合成による垂直配向CNT薄膜のSEM写真