# グラフェンを用いた超短パルスファイバーレーザー 山下真司

## **Ultra-Short Pulse Fiber Lasers Using Graphene**

Shinji YAMASHITA

One and two dimensional forms of carbon, carbon nanotube and graphene, have interesting and useful not only electronic but also photonic properties. For fiber lasers, they can very attractive passive mode lockers for ultra-short pulse generation, since they have saturable absorption with inherently fast recovery time (< 1 ps). In this report, we review the basics of photonic properties of graphene, linear and nonlinear, fiber device fabrication, and applications to ultra-short pulse mode-locked fiber lasers.

Key words: graphene, carbon nanotube, saturable absorber, mode locking, fiber laser

高速な光非線形素子はレーザー・光ファイバー通信など にとって重要である。例えば、フェムト秒領域の短パルス を容易に発生させることができる受動モード同期レーザー は、光通信用のみならず、光計測や加工用として重要であ るが、モード同期素子として高速な光非線形(可飽和吸 収)素子が必要である。光ファイバーレーザーが発振でき る近赤外波長領域(1~2 µm)での従来の可飽和吸収素子 は、おもに、半導体型可飽和吸収素子(半導体可飽和吸収 ミラー:SESAM等)と、光ファイバー型非線形素子(非 線形光ファイバーループミラーや非線形偏波回転)の2種 類が用いられていた。半導体型可飽和吸収素子は小型であ るが, 元来応答速度が遅く (100 ps 程度), それをピコ秒 以下に高速化するには種々の技術を盛り込む必要があるた め、高速な SESAM は高価である。一方で、光ファイバー 型非線形素子はガラスの非線形性を利用した光位相変化に より出力変化を実現しており、本質的に高速(数 fs 程度) であるが、光ファイバーの非線形性が小さいために、長い 光ファイバー長(数十m以上)が必要になる.

これに対し、カーボンナノチューブ (carbon nanotube: CNT) やグラフェン (graphene) といったナノカーボン材 料が,超高速かつ小型な可飽和吸収素子として注目されて いる.特にグラフェンは、波長無依存であるという大きな 特長をもっている.本稿では、グラフェンを中心にして、 その光学特性の基礎,可飽和吸収特性,光デバイス作成 法,および受動モード同期光ファイバーレーザーについ て,われわれの研究を中心に現状を報告する.

#### 1. グラフェンの光学特性と可飽和吸収特性

グラフェン (図1) は炭素の二次元のナノ構造であり, 単層グラフェンは1炭素原子の厚さで炭素原子の $sp^2$ 結合 からなる蜂の巣状の六角形格子構造をとる. グラフェンの 電気的特性は非常に独特である. グラフェンにおける炭素 の電子軌道は3つのグラフェンの面方向の $\sigma$ 軌道と面に垂 直な $\pi$ 軌道からなり, グラフェンの電気的特性はほぼ $\pi$ 電子により決まる. タイトバインディング近似によりグラ フェン $\pi$ 電子のエネルギーと波数の関係 (分散関係)を計 算すると,

$$E^{\pm}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left( 1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$
(1)

と表される<sup>1,2)</sup>. ここで、 $a = \sqrt{3} a_{CC}$ であり、 $a_{CC} = 1.42$ Åは 炭素原子間距離、 $\gamma_0$ は隣接  $\pi$  電子間の移動積分でおおよ そ 2.9~3.1 eV 程度、 $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ は第一ブリユアンゾーン の波数ベクトルである.式(1)で一が結合バンド、+が 反結合バンドを表し、それぞれが価電子帯と伝導帯に対応 する.2つのバンドは K(K)点、もしくはディラックポイ

東京大学先端科学技術研究センター(〒153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1) E-mail: syama@ee.t.u-tokyo.ac.jp



図2 グラフェンのバンド構造(a)と状態密度(b).

ントとよばれる点でのみ接する. ディラックポイント近傍 の低エネルギー領域では,式(1)は

$$E^{\pm}(\boldsymbol{\kappa}) = \pm \hbar v_{\rm F} |\boldsymbol{\kappa}| \tag{2}$$

と近似できる、すなわち線形な分散関係をもつことが知ら れている.ここで、 $\kappa = \mathbf{k} - \mathbf{K}$ はディラックポイント廻り の波数ベクトルで、 $v_{\rm F} = \sqrt{3} \gamma_0 a/2\hbar \approx 10^6$  m/s はグラフェ ン中での $\pi$  電子の群速度となり、非常に高速であること がわかる.式(2)は*P*を運動量とすると、 $E = v_{\rm F}P$ と書 き直せるので、エネルギーと運動量が、通常の状態では  $E = P^2/2m$ という二次の関係にあるのに対し、線形な関係 にあることを示している.このような線形関係は、非常に 高速で運動する相対論的粒子に特有な関係である.つま り、グラフェン中の $\pi$  電子は通常の状態とは異なり、光 速の300分の1で運動する質量ゼロのフェルミ粒子(もし くは擬似的な光子)として振る舞う.ディラックポイント 廻りのバンド構造は図2のようになり,線形な分散関係に よる円錐状の価電子帯と伝導帯がディラックポイントで交 わり,それより下を価電子帯,上を伝導帯とするゼロバン ドギャップ物質(あるいは半金属)とみなせる.

この特異なπ電子の振る舞いにより、グラフェンは非 常に有用な電子特性, すなわち, 10<sup>6</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> にも上る 超高移動度,ゼロキャリア密度での4e<sup>2</sup>/hの最小電気伝導 度,異常量子ホール効果などをもち,超高周波でも動作す るグラフェン FET などさまざまな電子デバイスへの応用 が期待されている<sup>1,2)</sup> さらに、グラフェンの光学特性も 独特である。単層グラフェンは1原子層厚しかないにもか かわらず,価電子帯と伝導帯間での大きな共鳴吸収をも つ. 微細構造定数  $\alpha$  ( $\alpha = e^2/\hbar c \sim 1/137$ )を用いて, 共鳴吸 収率は $\pi\alpha \sim 2.3\%$ と表される。この吸収は図2に示すよう に線形なバンド構造での吸収であるため、波長に対してほ ぼ無依存であり、また層数に比例して大きくなることが知 られている (図 3)<sup>3)</sup> 逆にいえば、単層グラフェンは 97.7% の透過率(反射はほぼ無視できる)をもちながら電子移動 度が非常に高いため、タッチパネルや太陽電池のための透 明電極としての応用が盛んに研究されている。

ちなみに、グラフェンを筒状に丸めて一次元化したもの が単層 CNT である。単層 CNT の構造は、グラフェンをど の方向に丸めたかで決定され、カイラルベクトル (n, m) (n, m は整数) で指定される。CNT の場合には円筒廻りの 周期的境界条件により、 $\pi$  電子の波数ベクトルは離散化さ れるため、そのバンド構造はグラフェンのバンド構造を許 容される波数ベクトルの方向(カッティングライン)に切 り出したものとなる(zone-folding 近似)<sup>4</sup>.カッティング ラインがディラックポイントを含んでいる場合、CNT は



図3 グラフェンにおける光吸収. (a) 光吸収プロセス, (b) 透過スペクトル<sup>3)</sup>, (c) 単層および2層グ ラフェンの光学顕微鏡写真<sup>3)</sup>. ((b), (c) は文献<sup>3)</sup>より許可を受けて転載)



図 4 グラフェンの可飽和吸収. (a) 非飽和吸収, (b) 飽和吸収, (c) 種々の層数のグラフェンの可飽和吸収特性<sup>5</sup>, (d) 吸収の時間応答<sup>5</sup>. ((c), (d) は文献<sup>51</sup>より許可を受けて転載)

金属的となり,含まない場合にはバンドギャップが生じて 半導体型となる.このバンドギャップエネルギーはカイラ ルベクトルにより決まるが,CNT 径に反比例することが 知られている<sup>4)</sup>,つまり,CNT 径によりバンドギャップを 制御できる.

吸収飽和は、高強度の光により媒質が透明化する、 つま り吸収が減少する現象であり、このような媒質を可飽和吸 収体 (saturable absorber; SA) とよぶ. グラフェン, およ び半導体型 CNT の光吸収はバンド間の共鳴吸収であり、 高強度の光により飽和する (図4(a), (b)). 重要なの は、いずれの材料でも非常に高速(<1ps)な飽和回復時 間をもつことである.これは、CNTの場合には金属型 CNT を通じての緩和、グラフェンの場合には高速なバン ド内緩和によるものと考えられている4) ただし、高速な 飽和回復時間は高い飽和強度を意味するが、グラフェンお よび CNT は大きな吸収断面積をもつため、高速回復時間 と低飽和強度が両立できる。図4(c),(d)にグラフェン の可飽和吸収特性と時間応答の例を示す5). このようにグ ラフェン/CNTは、レーザーのモード同期素子として適し ている、さらに、グラフェンは上述のように光吸収が波長 無依存であるという特長があり、どの波長でも使えるモー ド同期素子として注目されている。

また,グラフェンおよび CNT は,飽和回復と同程度の 高速な応答時間で大きな非線形屈折率変化をもつことも知 られている.これは炭素ネットワーク中のπ電子の非線 形分極によるものであり,同時に大きな吸収飽和 ( $\infty \equiv 次非線形感受率の虚部$ )がクラマース・クローニッヒの関係により大きな非線形屈折率変化 ( $\infty = 次非線形感受率$ の実部)を生むためである.非線形屈折率変化の大きさ $n_2$ はグラフェンおよび CNT のいずれの場合にも 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/W 程度であり,例えば石英ガラスと比較して 10<sup>8</sup> 程度大き いことが知られている<sup>4)</sup>.このような高速応答する非線 形屈折率変化は,自己位相変調 (SPM),相互位相変調 (XPM),四光波混合 (FWM)などを利用した光信号処理 デバイスの実現のために重要である.

#### 2. グラフェン光デバイス

数層もしくは単層のグラフェンを得る最も簡便な方法 は、グラファイトからの粘着テープを用いて機械的に剥離 する方法、いわゆるスコッチテープ法である。グラファイ トを粘着テープに挟んでの剥離を繰り返し、それを基板に 移すだけである(図5(a)).液相での超音波によっても、 グラファイトからの機械的な剥離は可能である。これらの 機械的な剥離法では高品質のグラフェンが得られるが、サ イズは通常数 mm 角と小さい。特に大面積を要求される透 明電極応用のために、CVD 法でグラフェンを基板上に直 接合成する研究が盛んに行われている。

モード同期素子としての応用を考えた場合,大面積は必要なく,ビームサイズ程度で十分である.光ファイバー レーザーの場合にはコアを覆う程度でよい.このときグラ



図5 グラフェン光デバイス.(a)スコッチテープ法によるグラファイトからのグラフェン薄膜とその光ファイバーコネクター端への移植,(b)光堆積法により光ファイバーコネクター端に形成したグラフェン薄膜<sup>6)</sup>,(c)Dシェイプ光ファイバーを用いたエバネ セント結合グラフェン光デバイス<sup>8)</sup>.((c)は文献<sup>8)</sup>より許可を受けて転載)

フェンは連続した膜ではなく小片の集まりでもよく、また 単層ではなく数層のものであってもよい.また、グラフェ ンをポリマーに閉じ込めたグラフェン-ポリマーコンポ ジット薄膜が用いられることもある.コンポジット薄膜は 扱いやすいという特長がある.

光ファイバーレーザー用のモード同期素子としては、グ ラフェン(もしくはコンポジット薄膜)を光ファイバーコ ネクター間に挟み込んだデバイスがよく用いられる。光 ファイバーコネクター端面へのグラフェン薄膜形成には, 図5(a)のようにスコッチテープ法によるグラフェンを光 ファイバーコネクター端面に移す方法,あるいは図5(b) のように、液相での超音波機械的剥離によるグラフェン小 片を光堆積法により光ファイバー端面のコア部分のみに集 める方法<sup>6)</sup>などがある。光堆積法とは、光ファイバー端 面をマイクロサイズの粒子を含む液体に浸して高強度の光 をファイバーから出射させることで、おもに熱泳動(thermophoresis)により粒子をコア部分にのみ堆積させること ができる方法である.この方法は光ファイバー端面に CNT を堆積させる際にも用いることができる. CVD 法で 作製したグラフェンを光ファイバーコネクター端面に移 す,もしくは光ファイバーコネクター端面上に直接形成す ることも可能である。

グラフェンや CNT といったナノカーボンモード同期素

子で問題となるのが、高強度の光が入射するとCNT/グラ フェンが燃えてしまうという光ダメージである.これは特 に、光強度が高くなる光ファイバー型デバイスで顕著とな る.一般的には、コンポジット薄膜よりも、純粋なグラ フェン薄膜のほうが光ダメージ閾値は高い.われわれはス コッチテープ法と光堆積法によるグラフェン光ファイバー デバイスの光ダメージの比較を行い、スコッチテープ法の ほうがはるかに光ダメージ閾値が高いことを示してい る<sup>6)</sup>.これは、スコッチテープ法のほうが、欠陥が少ない グラフェンが得られるためだと考えている.また、われわ れは窒素パージによりナノカーボンモード同期素子の光ダ メージ閾値を上げることができることも示している<sup>7)</sup>.

光ダメージ閾値を上げるためのもうひとつの方法として は、上述のようにナノカーボン薄膜に対して垂直に光を入 射する代わりに、ナノカーボン薄膜を導波路の上部に配置 して導波路からのエバネセント波を利用する方法がある. エバネセント波結合光デバイスとしては、光ファイバーを コア付近まで D 型研磨した D シェイプ光ファイバー(図 5 (c))<sup>8</sup>、上部クラッドのない平面光導波路、テーパー状 に加工したテーパー光ファイバーなどを用いたものがあ る<sup>4</sup>. なお、前述の光照射法による薄膜作製は、エバネセ ント波でも可能である<sup>9</sup>.



図6 グラフェンを用いた 10 GHz 繰り返しモード同期光ファイバーレーザー<sup>12)</sup>. (a) レーザー構成, (b) 光スペクトラム, (c) 自己相関波形.

### 3. グラフェンモード同期光ファイバーレーザー

可飽和吸収素子としてのグラフェンや CNT といったナ ノカーボンの特長として,個々の CNT の配列を制御する 必要がない,小型(薄さ1µm 程度の薄膜),化学的・物理 的な高安定性,光ファイバーとの整合性(光ファイバーコ ネクター間に挟むだけでも使える),などが挙げられる. さらにグラフェンの場合には,その波長無依存性が挙げら れる.グラフェンの光吸収率は上述のように一層あたり 2.3% であり,モード同期素子としては数層から10層程度 のものが用いられている.可飽和吸収量は層数により異な り,10~50%程度とされている<sup>5</sup>.

CNT を可飽和吸収素子として用いた受動モード同期 Er 添加光ファイバーレーザーは,2003 年に初めて報告され た<sup>10)</sup>.以来,種々の CNT モード同期レーザーが世界中の 研究機関から報告されている<sup>4)</sup>.一方,グラフェンによる モード同期光ファイバーレーザーは2009 年に初めて報告 され<sup>2,5)</sup>,その後,短期間の間にいくつかのグループが同 様の結果を報告している<sup>4)</sup>.

当然, グラフェンと CNT のどちらがモード同期素子と して優れているかが問題となる.われわれは, グラフェン と CNT のモード同期素子としての比較を初めて報告し た<sup>5)</sup>. CNT およびグラフェンは,前述の光堆積法により光 ファイバー端面に堆積させた.このとき,どちらのサンプ ルともに非飽和吸収量が 50%程度になるようにした.可 飽和特性の測定の結果,飽和強度は CNT のほうが低かっ た.これらのサンプルを用いてモード同期光ファイバーリ ングレーザーの実験を行った結果,どちらのサンプルでも 繰り返し周波数 50 MHz 程度でパルス幅約 0.8 ps の安定な モード同期動作をすることがわかったが,モード同期閾値 励起光パワーが CNT では約20 mW であるのに対し,グラ フェンでは約80 mW であった.これは上述の飽和強度の 違いに起因するものと考えている.この違いの理由として は,グラフェンの飽和回復が CNT よりも高速であるこ と,またサンプルに不純物(多層グラフェンおよび微小グ ラファイト)が混入していることが考えられる.

このような従来のモード同期光ファイバーレーザーのほ とんどは共振器が長い(数m以上)ため、繰り返し周波数 は高くても 100 MHz 程度である。これに対して、ギガヘ ルツ以上の繰り返し周波数のパルス光源は光ファイバー通 信や光計量・計測に有用である。われわれは、CNT やグ ラフェンの小型可飽和吸収素子という長所を生かし、共振 器長を短くした高繰り返しモード同期光ファイバーレー ザーの研究を進めている 6-8). ギガヘルツ以上の高繰り返 しモード同期光ファイバーレーザーを実現するためには. 共振器長を数 cm 以下にする必要があり、高い利得をもつ 利得光ファイバーと、小型で高速、しかも低損失な可飽和 吸収素子が必要である。CNT やグラフェンは先に述べた ように小型で高速であり、モード同期のために必要な光吸 収は非常に小さい。われわれは先に、利得の高い Er:Yb 添 加光ファイバー(長さ2cm)と高反射(>99%)光ファイ バーミラーを組み合わせることにより, 高繰り返し周波数 (~5 GHz) CNT モード同期光ファイバーレーザーを実現 した<sup>11)</sup>」さらに最近、グラフェンを用いたリン酸ガラス系 Er:Yb 添加光ファイバー1 cm による 10 GHz モード同期光 ファイバーレーザーと、それを利用した広帯域スーパーコ ンティニウム (SC) 光発生も実現している<sup>12)</sup>. 図6にその



図7 グラフェンを用いた散逸ソリトンモード同期光ファイバーレーザー<sup>14)</sup>. (a) レー ザー構成, (b) 光スペクトラム, (c) 自己相関波形 (文献<sup>14)</sup> より許可を受けて転載).

構成と出力スペクトル,自己相関波形を示す.繰り返し周 波数9.67 GHz でパルス幅865 fs,平均出力パワー2 dBmの 安定なパルス列が得られている. CNT でも,同様の 10 GHz モード同期光ファイバーレーザーが実現できること も示している<sup>13)</sup>.

さらに、高出力光ファイバーレーザーへの応用も進めら れている。通常用いられる異常分散領域でのソリトンモー ド同期光ファイバーレーザーでは高出力化が難しいが、最 近は、正常分散を利用したシミラリトンおよび散逸 (dissipative) ソリトンモード同期光ファイバーレーザー が, 高出力で安定なチャープパルスを生成する方法として 注目されている。このパルスは線形チャープであるため 圧縮可能であり、高エネルギー(>10 nJ)かつ短パルス (<100 fs)を実現することができる. これらのレーザーで は可飽和吸収素子が通常のソリトンモード同期よりも重要 になるが、CNT やグラフェンは両者とも使えることが示 されている. 図7はグラフェンによる散逸ソリトンモード 同期光ファイバーレーザーの例であり、 散逸ソリトンモー ド同期に特有の方形の広帯域(~7.2 nm)スペクトルと, パルスエネルギーが 2.3 nJ で 49 ps 程度の広帯域チャープ パルスが得られている<sup>14)</sup>

上述のレーザーは Er 添加光ファイバーを用いた波長 1.55  $\mu$ m 帯であるが、グラフェンの波長無依存性を生か し、波長 1  $\mu$ m 帯および 2  $\mu$ m 帯レーザーも実現されてい るほか、光ファイバーレーザーのみならず固体レーザーの モード同期にも用いられている<sup>4)</sup>. さらに、可飽和吸収素 子は Q スイッチパルスレーザーにも用いることができる ため, グラフェンを Q スイッチ光ファイバーレーザーに 用いる研究も盛んである.

グラフェンの可飽和吸収特性と、その受動モード同期光 ファイバーレーザー応用についての研究を紹介した.前述 のようにグラフェンは、小型で安定、高速、波長無依存、 さらに光ファイバーとの整合がよい、という特長をもつ可 飽和吸収素子であり、光ファイバーレーザーに限らず各種 のモード同期レーザーに応用が可能であるため、通信の分 野のみならず計測や加工の分野でも活用が期待されている. さらに、可飽和吸収のみならず波長変換素子などの非線形 デバイスとしての応用も期待できる.

#### 文 献

- A. K. Geim and K. S. Novoselov: "The rise of graphene," Nat. Mater., 6 (2007) 183–191.
- F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari: "Graphene photonics and optoelectronics," Nat. Photonics, 4 (2010) 611– 622.
- R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim: "Fine structure constant defines visual transparency of graphene," Science, 320 (2008) 1308.
- S. Yamashita: "A tutorial on nonlinear photonic applications of carbon nanotube and graphene (invited tutorial)," J. Lightwave Technol., **30** (2012) 427–447.
- 5) Q. Bao, H. Zhang, Y. Wang, Z. Ni, Y. Yan, Z. X. Shen, K. P. Loh and D. Y. Tang: "Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers," Adv. Functional Materials, **19** (2009) 3077–3083.
- 6) A. Martinez, K. Fuse, B. Xu and S. Yamashita: "Optical deposition of graphene and carbon nanotubes in a fiber ferrule for passive mode-locked lasing," Opt. Express, 18 (2010) 23054–

23061.

- A. Martinez, K. Fuse and S. Yamashita: "Enhanced stability of nitrogen-sealed carbon nanotube saturable absorbers under high-intensity irradiation," Opt. Express, 21 (2013) 4665–4670.
- Y. W. Song, S.-Y. Jang, W.-S. Han and M.-K. Bae: "Graphene mode-lockers for fiber lasers functioned with evanescent field interaction," Appl. Phys. Lett., 96 (2010) 051122.
- K. Kashiwagi and S. Yamashita: "Deposition of carbon nanotubes around microfiber via evanascent light," Opt. Express, 17 (2009) 18364–18370.
- S. Y. Set, H. Yaguchi, Y. Tanaka and M. Jablonski: "Ultrafast fiber pulsed lasers incorporating carbon nanotubes," J. Sel. Top. Quantum Electron., 10 (2004) 137–146.
- 11) S. Yamashita, Y. Inoue, K. Hsu, T. Kotake, H. Yaguchi, D.

Tanaka, M. Jablonski and S. Y. Set: "5 GHz pulsed fiber Fabry-Perot laser mode-locked using carbon nanotubes," Photonics Technol. Lett., **17** (2005) 750–752.

- A. Martinez and S. Yamashita: "10 GHz fundamental mode fiber laser using a graphene saturable absorber," Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 041118.
- A. Martinez and S. Yamashita: "Multi-Gigahertz repetition rate passively modelocked fiber lasers using carbon nanotubes," Opt. Express, 19 (2011) 6156–6163.
- 14) H. Zhang, D. Tang, R. J. Knize, L. Zhao, Q. Bao and K. P. Loh: "Graphene mode locked, wave-length-tunable, dissipative soliton fiber laser," Appl. Phys. Lett., 96 (2010) 111112.

(2013年5月27日受理)