

## 光非線形材料への展開

長岡技術科学大学 化学系

紅野 安彦・藤原 巧

### Applications of Nonlinear Optical Glass-Ceramic Materials

Yasuhiko Benino, Takumi Fujiwara

Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology

#### 1. はじめに

近年のガラス材料研究では、波長変換や光スイッチ、光変調といった本来等方的なガラス材料が有さない非線形光学的、電気光学的な機能を発現させることを目的として、多くの非線形光学結晶や強誘電性結晶に見られるような分極構造をガラス中に誘起させるいくつかの手法の開発が進められた。代表的なものは、ポーリングと呼ばれる処理であり、熱的<sup>1)</sup>あるいは紫外光照射による励起状態<sup>2),3)</sup>で電界をガラスに与え、その後、電場下での緩和過程で誘起された構造異方性を凍結することにより、光学的に利用可能な機能を保持させるものである。しかし、多くの場合、誘起された異方性の主因（ガラス局所構造の配向や空間電荷の偏りなど）が常温で有限の緩和時間を持ち、たとえ極めて高い非線形光学機能が誘起されたとしても、安定性や長期信頼性に欠くという事実も明らかとなりつつある<sup>4)</sup>。光通信ネットワークの光波制御基幹材料として実用に供せられるためには、最低でも数年の寿命、可能ならば10年以上の安

定した機能を発揮することが必要となることは容易に予想され、そのための根本的な解決が望まれている。

筆者らの研究グループでは、真の意味での半永久的な機能構造をガラスに誘起させることを目的として、光学機能を有する結晶をガラスの内部または表面に析出させる研究を進め、新規の結晶化ガラス材料の探索とその評価技術の確立を進めてきた。言うまでもなく、ガラスからの結晶析出過程は、熱力学的にエンタルピー支配の方向にあり、一旦結晶化して得られた結晶化ガラス材料が常温で過大な刺激を受けることなく常用される限り再びガラス化して機能を失うことはありえない。非線形光学結晶の析出によって誘起された光非線形性は、永久の機能を保証するものである。

本稿では、これまでの筆者らの研究グループにて行われた優れた非線形光学機能を有する結晶化ガラス材料の探索および析出形態制御の観点から、非線形光学結晶化ガラスの研究開発の状況を紹介し、機能評価手法の高度化を含めて今後の展望を論じる。

〒940-2188 長岡市上富岡町 1603-1  
長岡技術科学大学 化学系  
TEL 0258-47-9312  
FAX 0258-47-9300  
E-mail: benino@nagaokaut.ac.jp

#### 2. 光機能性結晶化ガラスの探索

非線形光学機能を発現する結晶化ガラスの探

表1 機能性結晶化ガラスの創製を目的として探索されたガラス系と析出相の一覧

	母ガラス系	析出結晶	発現する機能および引用
SiO <sub>2</sub> 系	K <sub>2</sub> O-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>	KNbSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , K <sub>3</sub> Nb <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> , KNbO <sub>3</sub>	光非線形 <sup>5)</sup>
	BaO-TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	Ba <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	透明性, 蛍光, 光非線形 <sup>6)</sup>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Bi,Ln)BO <sub>3</sub>	光非線形 <sup>7)</sup> , 光導波路 <sup>8)</sup>
	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\beta$ -BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	光非線形, 単結晶光導波路 <sup>9)</sup>
	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\beta'$ -Sm <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	光非線形 <sup>10)</sup> , 強誘電, 強弾性
	BaO-TiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaTi(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ba <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	光非線形 <sup>11)</sup>
	SrO-BaO-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Sr,Ba)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	光非線形, 強誘電
GeO <sub>2</sub> 系	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub>	LaBGeO <sub>5</sub>	光非線形 <sup>12)</sup> , 強誘電 <sup>13)</sup>
	Li <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub>	LiBGeO <sub>4</sub>	光非線形 <sup>14)</sup>
	BaO-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub>	Ba <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	光非線形 <sup>15)</sup> , 圧電
	R <sub>2</sub> O-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -GeO <sub>2</sub>	K <sub>3,8</sub> Nb <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>20,4</sub> (Na,K)NbO <sub>3</sub>	透明性 <sup>16)</sup> 光非線形 <sup>17)</sup>
	BaO-TiO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub>	Ba <sub>2</sub> TiGe <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	光非線形 <sup>18)</sup>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系	K <sub>2</sub> O-Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	KSm(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	光非線形 <sup>19)</sup>
TeO <sub>2</sub> 系	K <sub>2</sub> O-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TeO <sub>2</sub>	K[Nb <sub>1/3</sub> Te <sub>2/3</sub> ] <sub>2</sub> O <sub>4,8</sub>	透明性, 光非線形 <sup>20),21)</sup>
	BaO-Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TeO <sub>2</sub>	Ln <sub>2</sub> Te <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	透明性 (ただし, Ln が Sm 以降) <sup>22)</sup>

索の第1段階は、目的機能を有する結晶の選択とそれを析出可能な母ガラス組成の決定にある。非線形光学結晶をはじめとする機能性結晶の研究は、同組成を有するガラスの研究よりも先行している場合が多いと言ってよく、世によく知られた非線形光学結晶や強誘電結晶を目的結晶相とし、ガラスから析出させて結晶化ガラスを得ることが近道といえる。勿論、未知の機能性結晶相を発見し、あるいはガラス融液からしか析出しない特異な結晶相（状態図に現れないという意味での準安定相）を見出すといった冒険的探索法も極めて有効な研究手法である。析出結晶と同組成、つまり化学量論組成がガラスを形成する場合は比較的容易で、そのガラスから目的結晶が単独で析出する可能性が極めて高い。化学量論組成は、状態図上の共晶組成でないことから液相温度が高くガラスが比較的不安定となり均一核形成による体積結晶化を生じる傾向にある。したがって、得られる結晶化ガラス中で結晶の占める体積分率も高く（つまり、残留するガラス相を少なく）できる。一方、目的結晶の化学量論組成でガラス化しない

場合であっても、必要最小限のガラス形成酸化物を添加することにより母ガラス組成の有力な候補となり、運が良ければ、目的結晶相を単独で析出させることが可能である。目的機能を有する結晶化ガラスが得られるかどうかのすべてが運に左右されるわけではないが、特に、状態図が入手できないような析出結晶相調査の不十分なガラス組成系では、かなり根気の必要な仕事となる。

表1はこれまでの研究で調査されたガラス系と析出結晶相を一覧している。発現する機能については、筆者らのグループで物性測定を行ったものを中心に記述したため、他の報告例や未知の機能がこれに加えられるかもしれない。また、透明性と記したのは後述する体積結晶化による透明結晶化ガラスの生成を意味しており、表面のみが結晶化して結晶層厚さが薄いことによる透明結晶化とは区別している。表1のように探索の対象は多様なガラス系にわたっているが、ガラス形成酸化物を含む結晶相が目的結晶として選択されていることに気付くかもしれない。これは、結晶組成単独でのガラス化

を極力意識して目的結晶を選択し、母ガラス組成を決定した結果である。

### 3. 析出形態の制御

ガラスからの結晶析出メカニズムは核形成過程と結晶成長過程に分けて説明され、いずれも結晶化ガラスにおける析出形態の制御に重要な要素である。機能性結晶を析出させた結晶化ガラスを作製する場合においても、その機能と役割を果たすには、その析出形態を制御することが欠かせない。特に非線形光学材料としての利用では、高い透明性、対応する単結晶材料に限りなく近い物性が求められ、加えて単結晶材料を超える新しい機能創出のために結晶化による高次構造形成を含め、結晶析出形態の意図的な制御技術が必要となっている。これを実現するためには、従来通り個々のガラス系に特有の結晶化挙動を丹念に調査することが必要とされているが、ここでは、筆者らの判断で新旧を分類し、従来からの方法として体積結晶化による透明結晶化ガラスの作製、表面結晶化による配向結晶の作製を挙げ、さらに最近の新しい取り組みとして、レーザー集光照射による位置選択的結晶化、光照射による結晶化周期構造の形成について紹介する。

#### 3-1 従来法による析出形態制御

核形成過程は、均一核形成と不均一核形成に大別される。母ガラスの結晶化に対する安定性が比較的低い場合、バルクガラス全体の各部位から一斉に結晶核が生成し、特に理由がない限り結晶核は均一に分布する。このような結晶化挙動をとるのは、ガラスの短範囲構造が析出結晶のそれと類似している場合に多いと考えられる。核形成時に結晶成長を阻止することが可能であれば、単位体積中の結晶核の数を増加させ、粗大な結晶成長を抑えることが可能となる。また、均一核形成では、表面や外場による影響が無い限り結晶子は無配向に析出することから、等方的なバルク材料を得ることができる。表1

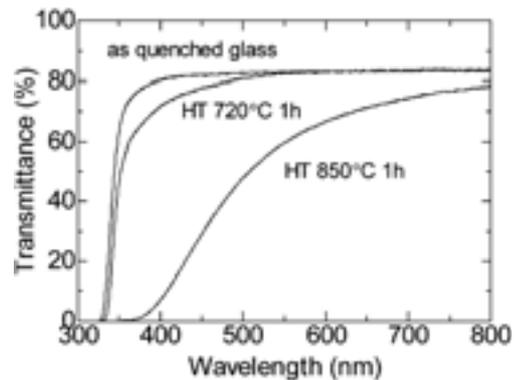
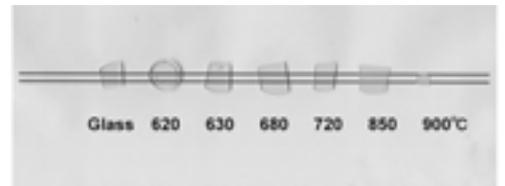


図1 K<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-GeO<sub>2</sub>系結晶化ガラスの優れた透明性。

中の K<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-GeO<sub>2</sub> 系<sup>16)</sup>, K<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> 系<sup>21)</sup>などにみられる透明結晶化ガラスは、最適な熱処理温度において均一核形成が十分進行し、結果として、可視域波長の光を散乱しないほどに十分微小な結晶が無配向に析出し、等方的で結晶含有率の高い結晶化ガラスが得られる(図1)。GeO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>等を主成分としていることから、残留ガラス相の屈折率が比較的高く、結晶相との界面での散乱が起こりにくいことも透明性の向上に寄与している。しかし残念なことに、これらの透明結晶化ガラスには2次の光非線形性がまったく無い、もしくは、極めて小さいというのが共通して見られる特徴である。高い透明性と非線形光学機能を両立する結晶化ガラスについては、その組成探索と熱処理条件設定の両面から現在も継続して研究を進めている。

ガラスバルク全体が結晶化する体積結晶化と違って、表面の不均一核のみが成長する表面結晶化には、結晶方位を特定の方向に配向させるメカニズムが備わっている場合がある。ガラス

表面の結晶核が、均一核の場合と同様に一定の結晶学的方位に優位性が無く無配向に生成したとしても、結晶成長段階でのマクロスケールな成長前面は常に表面と平行であり、成長方向はその面に垂直でなければならない。個々の結晶の成長面に注目すると、最も成長速度の速い結晶面だけが周囲の結晶成長による阻害を受けず、逆に成長速度の遅い結晶面は周囲の速い結晶成長に阻害されて生き残ることができない。これを幾何学的選択過程として説明され<sup>23)</sup>、外場を利用することなく高い配向性を有する結晶化ガラスを得る優れた方法のひとつである。特に、非線形光学の観点から興味深い異方性結晶では、結晶方位によって結晶成長速度が異なることがほとんどで、針状や板状などその結晶特有の結晶癖面や形態をとることが多い。さらに、結晶核を十分な数密度で発生させるための二段階熱処理、超音波表面処理<sup>24)</sup>等の手法を用いることにより、結晶成長のごく初期段階で優位面の選択を完了させることが可能である。図2には、BaO-TiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>系ガラス表面に析出したフレズノイト型結晶層の断面SEM写真とX線回折パターンを示した。厚さ数 $\mu\text{m}$ の最表面を除いて(002)面配向が高度に制御されており、析出相の光学的・誘電的性質を利用する際に好都合であると同時に、高精度の非線形光学定数評価も可能となり $d_{33} = 22 \text{ pm/V}$ という単結晶に劣らない物性値を見出した<sup>25)</sup>。

### 3-2 析出形態制御に関する最近の取り組み

近年、Sm<sup>3+</sup>を含有するガラスにNd:YAGレーザーを照射することにより、ガラス表面の照射部が加熱されて熱履歴の変化領域が形成するだけでなく、結晶化を誘起させることが可能であることが見出された<sup>26)</sup>。これはSm<sup>3+</sup>によるレーザー光吸収( ${}^6\text{F}_{9/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ )と熱エネルギーへの変換が効率よく局所的に行われた結果であり、希土類イオンの発光効率向上では避ける必要があった非輻射緩和プロセスを逆手に利用した点が注目すべきところである。集光位置における最高到達温度で分類すると、ガラス

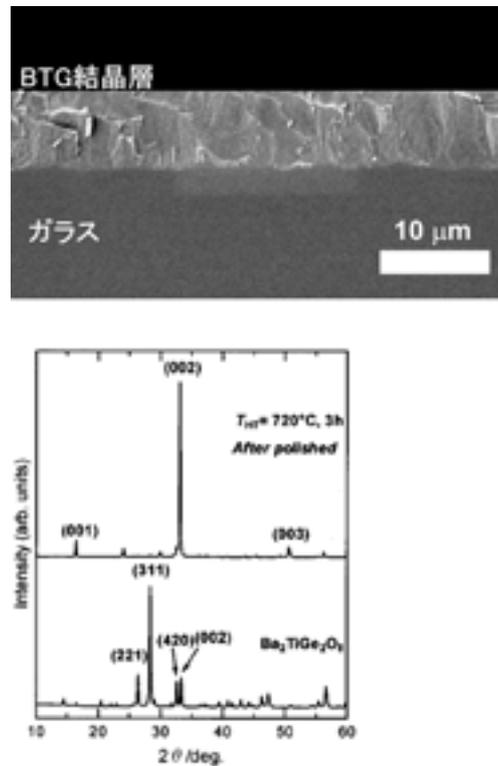


図2 フレスノイト型Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub>表面結晶化ガラスの断面SEM像と表面XRDパターン。比較のため粉末XRDパターン(下)も示した。

転移温度、軟化温度、結晶化温度まで昇温した領域は、それぞれ屈折率(仮想温度)変化、表面形状変化、結晶化によるガラス表面に形成したパターンとして観察することが可能である。本間らは、10 mol%程度のSm<sup>3+</sup>を含有したSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系およびSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスにおいて通常熱処理による結晶化とYAGレーザー集光照射による局所結晶化の挙動を詳細に調査した結果、照射条件(レーザー強度、開口数、焦点位置、集光位置走査速度など)を選択することにより、単一分域の結晶ラインパターンが形成することを確認した<sup>9)</sup>。図3の偏光顕微鏡写真は、析出結晶は、 $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>( $\beta$ -BBO)という実用的な非線形光学結晶であり、波長変換機能を有した光導波路として利用の可能性を示している。光導波路として実用材

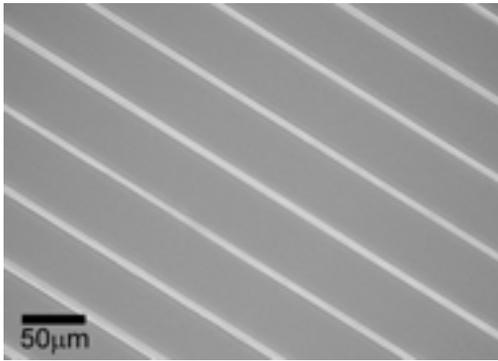


図3  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶ラインによるガラス表面の結晶化パターンニング。

料に供するには、熱源イオン ( $\text{Sm}^{3+}$ ) の低濃度化、導波路断面形状の制御、析出結晶の分極制御など克服すべき課題も多いが、新しい結晶化ガラス作製手法として通常熱処理では得られなかった結晶成長のダイナミックスに関する多くの知見を提供している。

$\text{Sm}^{3+}$  のように意図的に混入させたイオンの吸収バンドを利用する方法とは別に、紫外吸収端への励起による表面改質に関する研究も盛んに行われているが、さらに物質移動が生じる熱的励起を経て表面に結晶が生成するならば、新たな結晶化ガラスの作製手法となる。特にレーザー光を用いる利点として、空間選択的な微細構造を形成できる点が挙げられる。光ファイバグレーティング形成に利用されている位相マスクを介して紫外レーザー光を  $\text{TeO}_2$  系ガラス表面に照射することで、干渉パターンがガラス表面へのナノ結晶生成パターンとして転写されることを見出した。図4のAFM像によると、周期400 nmの凹凸によるグレーティングが形成し、さらに凹部には40–70 nmの粒子径を有するナノ粒子が規則的に整列している。この構造から第二高調波発生を確認し、光非線形性を有するナノ結晶粒子であることを明らかにしたが、生成メカニズムおよび光学的特性、応用の面に未知な部分が多く、重点的な調査研究を進めている段階にある。

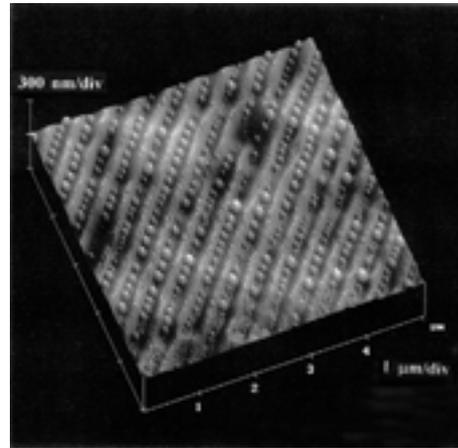


図4 XeCl エキシマレーザー干渉照射により15K<sub>2</sub>O-15Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15TeO<sub>2</sub> ガラス表面に形成した結晶化周期構造のAFM像。

#### 4. 光非線形性評価技術の高度化と将来展望

以上のように、非線形光学機能を半永久的に保持させるという目的でガラス中に目的結晶を析出させた結晶化ガラスは、その組成、作製手法、形態などが多岐にわたっている。これらの材料開発には、広範囲な材料探索だけでなく析出形態制御を考慮した作製条件の丹念な最適化作業が必須であった。なぜなら、得られた材料の光非線形性を評価する際にも析出形態が特に重要となるからである。現在、筆者らは第二高調波強度を測定する場合に、対象となる結晶化ガラスの光学的な質に応じて2つの評価手法、Maker フリンジ法と粉末法を使い分けているが、可能ならば前者のような、適切な解析により多くの光学情報が得られる手法を適用したいのは当然である。先に示した Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 表面結晶化ガラスのように、高度な析出形態制御から高精度の非線形光学定数評価に成功する例ばかりでなく、結晶ガラス界面での光散乱、低い非線形光学定数、不均一な析出など第二高調波強度解析を困難にする要素を克服した評価技術の高度化が望まれている。

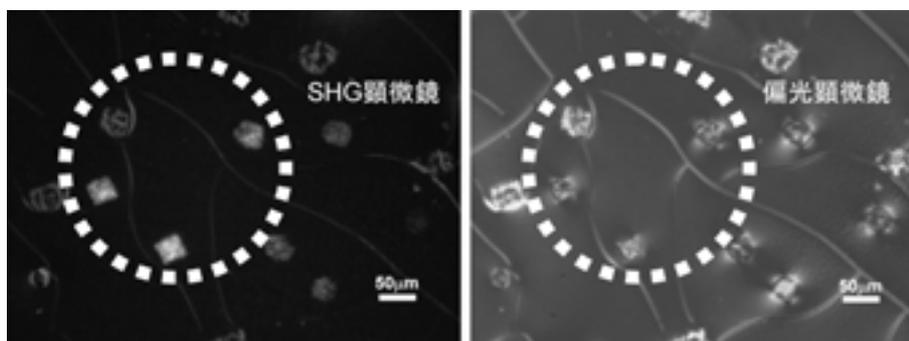


図5 SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> スパッタ膜表面に析出した結晶の第二高調波顕微鏡観察。偏光顕微鏡観察で周囲に応力領域のある結晶にSHGが見られる。

最近、筆者らは結晶化ガラスにおける光非線形相を特定する目的で第二高調波顕微鏡を導入した。図5はSiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>系スパッタ薄膜に析出した結晶を同顕微鏡で観察した結果<sup>26)</sup>であるが、熱履歴に起因すると考えられる応力歪の存在する結晶のみに第二高調波が観察されており、光非線形性の起源特定に重要な役割を果たした。さらに、第二高調波像の定量的な取扱いへの展開により、測定評価に適した析出形態制御に苦勞することなく $d$ 値を微視的に見積もることが可能になるかもしれない。新規作製手法により得られた光導波路型結晶化ガラスや光ファイバー形態を有する結晶化ガラスにおいても顕微鏡を用いた評価技法が適用可能であり、新しい評価手法のさらなる発展が期待される。

## 5. さいごに

本稿執筆中に半導体集積回路を発明したキルビー氏死去のニュースに触れた。エレクトロニクスや情報技術の礎を築いた「半導体の父」の偉業には変わりなく、特許紛争で日本企業を苦しめた時期があったのも確かであるが、電子回路から光回路への時代の変り目を予感させる。非線形光学結晶化ガラスを利用した新しい機能素子開発が新時代の担い手になり、筆者らの研究が少なからず貢献できることを期待する。

## 謝 辞

本稿で紹介した内容は、高橋儀宏氏（物質・材料研究機構 ICYS 研究員）および本間剛氏（三菱電機株式会社先端技術総合研究所研究員）をはじめ、多くの学部学生、大学院生による成果である。最後に、彼らの研究に対する熱意と努力に謝意を表します。

## 参考文献

- 1) R. A. Myers, N. Nukherjee and S. R. J. Brueck, *Opt. Lett.* 16, 1732 (1991).
- 2) T. Fujiwara, D. Wong, Y. Zhao, S. Fleming, S. Poole and M. Sceats, *Electron. Lett.* 31, 573 (1995).
- 3) T. Fujiwara, M. Takahashi and A. J. Ikushima, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1032 (1997).
- 4) T. Fujiwara, S. Matsumoto, M. Ohama and A. J. Ikushima, *J. Non-Cryst. Solids* 273, 203 (2000).
- 5) H. Tanaka, M. Yamamoto, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *Opt. Mater.* 22, 71 (2003).
- 6) Y. Takahashi, K. Kitamura, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *Appl. Phys. Lett.* 86, 091110 (2005).
- 7) R. Ihara, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *Opt. Mater.* 27, 403 (2004).
- 8) T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu and R. Sato, *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 989 (2005).
- 9) T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu

- and R. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2796 (2003).
- 10) M. Abe, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu and R. Sato, *J. Appl. Phys.* 97, 123516 (2005).
  - 11) S. Kosaka, Y. Benino, T. Fujiwara, V. Dimitrov and T. Komatsu, *J. Solid Stat. Chem.* 178, 2067 (2005).
  - 12) Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *J. Appl. Phys.* 89, 5282 (2001).
  - 13) Y. Takahashi, A. Iwasaki, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 3771 (2002).
  - 14) Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, K. B. R. Varma and T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 110, 22 (2002).
  - 15) Y. Takahashi, K. Saitoh, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 112, 61 (2004).
  - 16) K. Narita, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, T. Hanada and Y. Hirotsu, *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 113 (2004).
  - 17) K. Narita, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *Opt. Mater* 25, 393 (2004).
  - 18) Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *J. Non-Cryst. Solids* 316, 320 (2003).
  - 19) M. Saito, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *Solid Stat. Sci.* 6, 1013 (2004).
  - 20) K. Shioya, T. Komatsu, H. G. Kim, R. Sato and K. Matusita, *J. Non-Cryst. Solids* 189, 16 (1995).
  - 21) R. Sakai, Y. Benino and T. Komatsu, *Appl. Phys. Lett* 77, 2118 (2000).
  - 22) Y. Fujimoto, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato and T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 109, 466 (2001).
  - 23) A. B. Rodriguez-Navarro, *Thin Solid Films* 389, 288 (2001).
  - 24) Y. Ding, A. Osaka and Y. Miura, *J. Non-Cryst. Solids* 176, 200 (1994).
  - 25) Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *J. Appl. Phys.* 95, 3503 (2004).
  - 26) T. Fujiwara, T. Sawada, T. Honma, Y. Benino, T. Komatsu, M. Takahashi, T. Yoko and J. Nishii, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, 7326 (2003).