希土類イオン含有透明結晶化ガラスの合成とアップコンバージョン特性

高橋雅英[†]・出来 学^{*}・小路谷将範^{*}・邱 建備^{*}・河本洋二^{*}・角野広平^{**}

神戸大学ベンチャービジネスラボラトリー, 657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1

^{*}神戸大学大学院自然科学研究科分子集合化学専攻, 657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1^{**}大阪工業技術研究所光機能材料部, 563-8577 池田市緑丘 1-8-31Preparation and Upconversion Properties of Er³⁺-Doped Lead Fluorosilicate Glass-CeramicsMasahide TAKAHASHI,[†] Manabu IZUKI,^{*} Masanori SHOJIYA,^{*} Jianbei QIU,^{*}
Yoji KAWAMOTO^{*} and Kohei KADONO^{**}

Venture Business Laboratory, Kobe University, 1-1, Rokkoudai-cho, Nada-ku, Kobe-shi 657-8501

^{*}Graduate School of Science and Technology, Kobe University, 1-1, Rokkoudai-cho, Nada-ku, Kobe-shi 657-8501^{**}Osaka National Research Institute, AIST, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda-shi 563-8577

Dependence of the glass and transparent glass-ceramics forming region on the kind of rare earth fluoride in the SiO₂-Al₂O₃-PbF₂-CdF₂-LnF₃ (LnF₃: rare earth fluoride) system are clarified and optical properties of the Er³⁺-doped transparent SiO₂-Al₂O₃-PbF₂-CdF₂ glass-ceramics are investigated. Composition with heavier rare earth fluorides tends to give wider glass and transparent glass-ceramics forming region. Optical transition characteristics of Er³⁺-doped transparent glass-ceramics revealed that the inter-ionic distance of Er³⁺ in the glass-ceramics is much smaller than that in homogeneous glasses.

[Received April 19, 1999; Accepted September 14, 1999]

Key-words: Glass-ceramics, Rare earth, Optical transition, Upconversion

1. 緒 言

光アンプや近赤～紫外レーザーなどの4f軌道内電子遷移を利用したデバイス用ホスト材料としては、フッ化物ガラスや硫化合物ガラスなどの低フォノンエネルギー系が最も有望である。これらの非酸化ガラス系では希土類イオン4f電子の励起エネルギーの熱による損失を抑え、強い発光線を得ることができる¹⁾。しかし、一般に非酸化ガラスは合成、加工に困難が伴うだけでなく、耐候性も低く実用材料としての致命的な欠点も同時に有しており²⁾、安定かつ高効率な希土類イオンホストガラスの探索が続けられている。この問題点を解決する一つの方策としては、フォノンエネルギーの小さな重金属酸化ガラスを用いることであるが³⁾、最低でも800 cm⁻¹程度のフォノンエネルギーのために非酸化ガラス系ほどの高効率を得ることはできない。このことは最初の1.3 μm帯光増幅ファイバーがフッ化物ガラスファイバーにより実用化されたこと⁴⁾に象徴されている。

希土類イオンのすぐれた4f内電子遷移特性を利用するためには上述の問題を解決する必要がある。その一つの方法は、酸化フッ化物結晶化ガラスを用いることである。後述する特徴から、酸化フッ化物結晶化ガラスを用いることにより、化学的安定性と希土類イオンの発光遷移の高効率な利用が可能となる可能性がある。酸化フッ化物結晶化ガラスは1975年にAuzelらにより初めて報告された⁵⁾。酸化物(GeO₂, SiO₂, B₂O₃等)、フッ化鉛、希土類フッ化物からなるガラスを適当な条件で熱処理することにより得られた結晶化ガラスでは、希土類イオンの発光がフッ化物結晶中と同程度の高効率で観測されることを報告している。酸化物を大量に含有する系でフッ化物ホスト並の高効率な発光が得られる理由は、結晶化処理により希土類イオンを含有するフッ化物結晶が析出し、希土類イオンの局所環境

が実質的にフッ化物結晶中と同様となるためである。この結晶化ガラスは、化学的安定性のすぐれた酸化物マトリックス中に、希土類の発光を高効率で得ることのできる希土類イオン含有フッ化物結晶が保持されている構造から、化学的安定性と希土類イオンの発光遷移の高効率な利用が両立できると期待された。しかし、この結晶化ガラスは不透明であり、反射型のデバイスでしか用いることができなかった。希土類イオンの発光特性を考慮した場合、光アンプやレーザーデバイスへの応用が最も有用であるため、実用上重要な、近赤外域から近紫外域までの光を透過するホスト結晶化ガラスの探索がその後も続けられた。1993年にWangらにより報告されたSiO₂-Al₂O₃-PbF₂-CdF₂-YbF₃-ErF₃系結晶化ガラスは、近赤外から可視光域で透明でかつ希土類イオンの発光が高効率で得ることができる⁶⁾。

この透明結晶化ガラスの構造は、酸化物ガラスマトリックス中にフッ化物ガラス結晶が析出するという点では上述のAuzelらの結果と同等であるが、析出結晶の粒径が数十nm程度であり、透明性を保持したまま希土類イオンの4f内電子遷移を有効利用できるという特徴を持つ。熱処理により析出するフッ化物微結晶中に存在する希土類イオンが高い発光効率を示すことが実験的に示されている。その後いくつかの研究がWangらの結果をもとに行われた。1.3 μm帯光増幅特性やアップコンバージョン特性においてフッ化物ガラスホストと同等あるいはそれ以上であるという報告がなされている⁷⁾。また、透明結晶化光ファイバーの作製手法の開発も行われている⁸⁾。しかし、透明結晶化ガラスは実用上有用であるために応用研究が先行し、前駆体ガラス及び結晶化ガラスに関する材料科学的な研究、即ち、前駆体ガラス及び結晶化ガラス形成範囲、結晶化ガラス中での希土類イオンの存在状態と発光特性の解明、前駆体ガラスの結晶化に伴う構造変化などはまだ報告されていない。

現在まで報告されている研究では、希土類種としてErF₃とYbF₃が共ドーピングされていたり、単一希土類種含有系であってもしその濃度は2000 ppm程度であった。希土類イオン含有透明

[†] 現在: 京都大学化学研究所, 611-0011 宇治市五ヶ庄
Present address: Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji-shi 611-0011

結晶化ガラスに関する基礎科学的知見を得るためにはより単純な希土類組成による系統的な研究が必要である。よって、本研究では、透明結晶化ガラスへの希土類イオンの溶解性を解明するために、Wang らにより報告されている $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-LnF}_3$ (Ln: 希土類イオン) 系結晶化ガラスを用いて、結晶化ガラス形成範囲だけでなく、前駆体ガラス形成範囲の希土類種依存性を明らかにした。更に、 Er^{3+} イオンを含有する透明結晶化ガラスを作製し、そのアップコンバージョン発光特性を解明した。

2. 実験方法

出発試薬として、 SiO_2 , Al_2O_3 (和光純薬工業製), PbF_2 (ナカライテスク製), CdF_2 (高純度化学研究所製), 希土類フッ化物 (セントラル硝子製) を用いた。組成比の割合でバッチが 3 g となるように原料試薬を秤量混合し、ふた付き白金のつばを用いて大気中 860°C で 10 min 熔融した。融液を約 200°C に加熱したニッケル板に流し出し、アイロンでプレスすることにより透明結晶化ガラスの前駆体ガラスを作製した。得られた前駆体ガラスを示差熱分析により求めたガラス転移温度 (T_g) で 3 h 徐冷を行った。更に、結晶化ガラスを得るために第一結晶化温度 (T_{c1}) で 3~6 h 熱処理を行った。図 1 に典型的な示差熱分析曲線を示す。第一結晶化温度 (T_{c1}) は図中に示すように、ガラス転移温度 (T_g) より高温側側に観測される最も低温の吸熱ピークと定義した。結晶相の同定は粉末 X 線回折により行った。また、目視で透明であること、粉末 X 線回折にピークが観測されることの二点により透明結晶化の確認を行った。

測定に供した試料の組成は表 1 に示している。組成 (1) により LaF_3 , SmF_3 , TbF_3 , ErF_3 含有系におけるガラス化及び結晶

Fig. 1. Typical DTA curve of precursor glass ($30\text{SiO}_2\cdot 15\text{AlO}_{1.5}\cdot 28\text{PbF}_2\cdot 22\text{CdF}_2\cdot 5\text{ErF}_3$). T_g : glass transition temperature, T_{c1} : the first crystallization temperature.

化ガラス化範囲の解明、組成 (2) により希土類イオンの含有性、組成 (3) により結晶化ガラス中の Er^{3+} イオンのアップコンバージョン特性について解明した。

アップコンバージョン発光スペクトルは、励起光源として AlGaAs 半導体レーザー (ソニー製、発振波長 802 nm , 出力強度 152 mW) を用いた。発光強度のモニターは日立製作所製、F-3010 蛍光分光光度計を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 ガラス化範囲及び結晶化ガラス化範囲

組成 (1) におけるガラス化範囲及び結晶化ガラス化範囲を図 2 (a)~(d) に示す。軽希土類フッ化物から重希土類フッ化物と希土類種の変化に伴い、ガラス化範囲及び透明結晶化ガラスが得られる範囲が増大している。 LaF_3 系 (図 2(a)) では透明結晶化ガラスを得ることができなかった。また、図 2(a)~(d) に示されているように希土類フッ化物を全く含まない組成では、前駆体ガラスは得られるものの結晶化ガラスは得られなかった。図 3 に X 線回折パターンの一例を $\beta\text{-PbF}_2$, CdF_2 結晶の回折パターンとともに示す。析出結晶は Wang らにより報告されている、 Er-Yb 共ドーブ系と同じ蛍石型構造であった⁶⁾。すべての希土類イオンで析出結晶系は同一であった。よって、本研究における単独希土類添加組成においても、析出結晶は $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2\cdot \text{Ln}^{3+}$ (Ln^{3+} : 希土類イオン) 固溶体である。図 4 に、 $30\text{SiO}_2\cdot 15\text{AlO}_{1.5}\cdot 28\text{PbF}_2\cdot 22\text{CdF}_2\cdot 5\text{ErF}_3$ 組成の前駆体ガラスにおける熱処理時間と析出結晶粒径の関係を示す。熱処理温度 (T_{c1}) は 438°C である。それぞれ図 3 中に●で示したピークに関して、Debye-Scherrer の式を用いて結晶の粒径を計算した。算出した結晶の粒径はすべての回折ピークではほぼ同じ熱処理時間依存性を示し、結晶が等方的に成長していることが分かる。また、熱処理初期段階で約 20 nm の結晶粒が形成され、4 h 以降 12 h まで結晶の粒径は約 30 nm で一定である。

前駆体ガラスの第一結晶化温度とガラス転移温度の差と希土類フッ化物添加量との間に相関が観測された。図 5 中の●は前駆体ガラスは得られるが結晶化ガラスの得られなかった試料、○は前駆体ガラス及び結晶化ガラスともに得られた試料を示す。 $T_{c1}-T_g$ が $60\sim 70$ 度以上になると透明結晶化ガラスが得られない。第二結晶化温度 (ガラス転移点より高温側に観測される二つ目の吸熱ピーク) では明確な希土類種依存性が観測されなかった。一般に、第一結晶化温度は結晶核生成に、第二結晶化温度は結晶成長に対応すると考えられている⁹⁾。 $T_{c1}-T_g$ が $60\sim 70$ 度以上の領域では第一結晶化温度と第二結晶化温度の差が小さく、熱処理により生成した結晶核の成長が促進され、

Table 1. Composition of Glasses and Glass-Ceramics (mol%)

(1)	$x/45 \cdot (30\text{SiO}_2\cdot 15\text{AlO}_{1.5}) \cdot y/50(28\text{PbF}_2\cdot 22\text{CdF}_2) \cdot z\text{LnF}_3$
$x+y+z=100$, Ln = La, Sm, Tb, Er
(2)	$30\text{SiO}_2\cdot 15\text{AlO}_{1.5}\cdot 28\text{PbF}_2\cdot 22\text{CdF}_2\cdot 5\text{LnF}_3$
Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
(3)	$30\text{SiO}_2\cdot 15\text{AlO}_{1.5}\cdot 28\text{PbF}_2\cdot 22\text{CdF}_2\cdot (5-x)\text{GdF}_3\cdot x\text{ErF}_3$
$x = 0.3, 0.7, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0$

Fig. 2. Glass and transparent glass-ceramics forming region of $(30\text{SiO}_2 \cdot 15\text{AlO}_{1.5}) \cdot (28\text{PbF}_2 \cdot 22\text{CdF}_2) \cdot 5\text{LnF}_3$ system: Ln = (a) La, (b) Sm, (c) Tb and (d) Er. $\triangle$ Glass but no transparent glass-ceramics, $\circ$ Glass and transparent glass-ceramics, $\bullet$ no glass formation. $[\text{SiO}_2\text{-AlO}_{1.5} = 30\text{SiO}_2 \cdot 15\text{AlO}_{1.5}, \text{PbF}_2\text{-CdF}_2 = 28\text{PbF}_2 \cdot 22\text{CdF}_2]$.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of crystalline $\beta\text{-PbF}_2$, CdF_2 and transparent glass-ceramics $(30\text{SiO}_2 \cdot 15\text{AlO}_{1.5} \cdot 28\text{PbF}_2 \cdot 22\text{CdF}_2 \cdot 5\text{ErF}_3)$.

Fig. 4. Dependence of crystal diameters in $30\text{SiO}_2 \cdot 15\text{AlO}_{1.5} \cdot 28\text{PbF}_2 \cdot 22\text{CdF}_2 \cdot 5\text{ErF}_3$ glass-ceramics on the heating time at 438°C .

Fig. 5. Correlation between $T_{\text{Cl}} - T_{\text{g}}$ and LnF_3 content. (Ln=rare earth element)

失透してしまうと考えられる。また、希土類添加量の増大に伴い、透明結晶化ガラスの得られる領域が拡大している。

表1中の組成(2) $30\text{SiO}_2 \cdot 15\text{AlO}_{1.5} \cdot 28\text{PbF}_2 \cdot 22\text{CdF}_2 \cdot 5\text{LnF}_3$ は、図2において最も結晶化ガラス形成範囲の狭い SmF_3 添加組成でも透明結晶化ガラスの得られた組成である。組成(2)に関する実験より、軽希土類フッ化物である LaF_3 , CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 を含有する組成では透明結晶化ガラスは得られなかつ

た。このことは図2(a)~(d)に示したように、軽希土類フッ化物ほど結晶化ガラス形成範囲が狭くなることと対応している。また、重希土類フッ化物である LuF_3 を含む組成も透明結晶化ガラスを得ることはできなかった。

3.2 Er^{3+} アップコンバージョン発光特性

透明結晶化ガラス中の Er^{3+} アップコンバージョン発光（励起光：802 nm）の熱処理時間依存性、 ErF_3 濃度依存性について明らかにした。まず、アップコンバージョン特性の熱処理時間依存性について報告する。

実験に用いた結晶化ガラスは、表1中の組成(3)のうち、 $30\text{SiO}_2 \cdot 15\text{AlO}_{1.5} \cdot 28\text{PbF}_2 \cdot 22\text{CdF}_2 \cdot 3\text{GdF}_3 \cdot 2\text{ErF}_3$ を用いて行った。図6にアップコンバージョン発光スペクトルの熱処理時間変化を示す。まず、前駆体ガラスの結晶化に伴う発光の変化について議論する。前駆体ガラスでは、測定可能範囲ではほとんどアップコンバージョン発光が観測されないのに対し、透明結晶化ガラスでは、550 nm 及び660 nm 付近に強い発光バンドが観測される。また、図6中挿入図に示しているように、380, 410, 450, 490 nm 付近にもはっきりとアップコンバージョン発光バンドが観測される。それぞれの発光遷移の帰属を図7に示す¹³⁾。380, 450, 490 nm のピークはフッ化物ガラスホスト中ではほとんど観測されない^{10)~12)}。それは、直下準位とのエネルギー差が小さく、380, 450, 490 nm の発光準位はただちに下準位へ多フォノン緩和し、発光の量子効率がほぼゼロとなるためである。しかし、塩化物や臭化物ガラス等のフォノンエネルギーが100~300 cm^{-1} 程度のホスト中ではこれらのピークが観測されること¹³⁾から、本研究で対象とした透明結晶化ガラ

Fig. 6. Dependence of upconversion spectra of $30\text{SiO}_2 \cdot 15\text{AlO}_{1.5} \cdot 28\text{PbF}_2 \cdot 22\text{CdF}_2 \cdot 3\text{GdF}_3 \cdot 2\text{ErF}_3$ glass-ceramics on the duration of heat treatment.

Fig. 7. Scheme of Er^{3+} energy level, assignment of upconversion emission bands, and proposed mechanisms of upconversion process of 550 and 660 nm bands.

スは、上記のフッ化物以外のハライドガラスより、高効率あるいは同等のアップコンバージョン特性を示すことが分かる。このことは、ホストガラスに SiO_2 などのフォノンエネルギーの大きな構造を有するにもかかわらず、希土類イオンの4f電子遷移と結合しているフォノンエネルギーが極めて低いことを示している。前述した、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2 : \text{Ln}^{3+}$ 固溶体の振動エネルギーは、ラマン測定の結果、約200 cm^{-1} であるので¹⁴⁾、析出結晶中に固溶している希土類イオンが、 SiO_2 などにより形成されているガラス骨格とは相互作用せず、高い発光特性に寄与していることは明らかである。以降は、フッ化物ガラスホスト等で発光機構が報告されている550 nm 及び660 nm 付近の発光バンドについて議論する。

熱処理時間の増大に伴い、660 nm 付近の発光は増大するにもかかわらず、550 nm 付近の発光バンドの強度はほとんど変化しない。それぞれの発光バンドに関して報告されているアップコンバージョン機構に基づいて考察する¹⁵⁾。アップコンバージョン機構のモデル図を図7に発光遷移の帰属とともに示している。660 nm 付近のアップコンバージョン発光は、隣接した励起 Er^{3+} 間のエネルギー移動により多段階励起する。このため、 Er^{3+} 間相互作用の大きな高濃度領域でアップコンバージョン効率が増大する。フッ化物ガラス中では、660 nm の発光バンドは ErF_3 濃度が10%以上まで濃度消光が観測されない¹⁶⁾。それに対し、550 nm の発光バンドは励起状態吸収機構により発現するために、アップコンバージョン効率は ErF_3 濃度に依存しない。同濃度の ErF_3 を含有するフッ化物ガラスホストにおけるスペクトル¹⁷⁾と比べて、透明結晶化ガラス中では550 nm の発光に対する660 nm の発光強度が極めて大きい。このことはマトリックス中に均一に Er^{3+} イオンが分散した場合（フッ化物ガラスなど）と比べて、 Er^{3+} 間距離が短いことを示している。660 nm 発光バンドは熱処理時間の増大に伴い強度が増加する。光吸収スペクトル中に観測される吸収バンドの吸収強度は熱処理時間依存性が観測されないために、660 nm の発光遷移の線強度が変化しているとは考えにくい。このことから透明結晶化ガラス中の660 nm 発光遷移に関与する Er^{3+} 間距離が熱処理時間の増大に伴い減少していることが示唆される。

次にアップコンバージョン特性の ErF_3 濃度依存性について考察する。図8にアップコンバージョン発光強度の ErF_3 濃度依存性を示す。 ErF_3 濃度が1 mol%付近ではガラスは目視で

Fig. 8. ErF_3 -content dependence of upconversion emission intensity in 550 and 660 nm bands (The compositions of glass-ceramics are $30\text{SiO}_2 \cdot 15\text{AlO}_{1.5} \cdot 28\text{PbF}_2 \cdot 22\text{CdF}_2 \cdot (5-x)\text{GdF}_3 \cdot x\text{ErF}_3$).

緑の発光を示すのに対し、5 mol%付近では赤く発光する。図8に示した点線は、550 nmの発光と660 nmの発光でそれぞれ傾きが1及び2である。すなわち、低 ErF_3 濃度領域では550 nmバンドの発光強度は、 ErF_3 濃度にはほぼ比例して増大する。このことはアップコンバージョン過程に Er^{3+} 間相互作用が関与していないことを示しており、上述した励起状態吸収機構を裏付けている。 ErF_3 含有量が1 mol%以上で濃度消光が観測される。550 nmの発光始準位である $^4\text{S}_{3/2}$ 準位は多くの交差緩和過程が存在し¹⁵⁾、比較的低濃度で濃度消光が観測されることが考えられる。一方、低 ErF_3 濃度領域で660 nmバンドの発光強度が、 ErF_3 濃度の二乗に比例して増大することは、 Er^{3+} 間相互作用によりアップコンバージョンが発現していることを示唆しており、結晶化ガラス中の Er^{3+} の660 nmアップコンバージョン発光がエネルギー移動機構で発現することを示している。660 nmバンドの発光強度が ErF_3 濃度5 mol%まで増大することは、 Er^{3+} イオンの増大により平均 Er^{3+} 間距離が減少しエネルギー移動効率が増大したためと考えられる。また、フッ化物ガラスホストと比べて濃度消光が低濃度（～5 mol%）から発現するが、この事実も透明結晶化ガラス中で Er^{3+} 間距離が小さいことを示している。

以上述べたように、結晶化ガラス中の Er^{3+} のアップコンバージョン挙動は、 Er^{3+} イオンがフォノンエネルギーの小さな析出フッ化物結晶中に取り込まれること、及び Er^{3+} イオン間距離が小さいことにより特徴付けされている。アップコンバージョン機構はフッ化物ガラス中の Er^{3+} イオンに対して報告された機構で説明することができる。しかし、 Er^{3+} イオン間距離が小さいために、エネルギー移動過程が顕著に発現し、この結晶化ガラスのアップコンバージョン特性を規定していること（強い660 nm発光及び550 nm発光の濃度消光）が明らかになった。

4. 結 言

希土類イオンを含有し $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$ を主成分とする透明結晶化ガラス形成系のガラス及び透明結晶化ガラス形成範囲を明らかにした。重希土類イオンを含有する系ほどガラス形成範囲及

び透明結晶化ガラス形成範囲が広いことが明らかになった。更に、発光中心イオンとして Er^{3+} イオンを含有する透明結晶化ガラスを作製し、そのアップコンバージョン特性を調べた結果、結晶化ガラス中の Er^{3+} イオンはフッ化物ガラス等と比べて希土類イオン間の平均距離が短く、エネルギー移動過程が顕著に発現していることが明らかになった。

文 献

- 1) R. S. Quimby, "Fluoride Glass Fiber Optics," Academic Press, New York (1991) Chap. 9, pp. 351-96.
- 2) A. B. Seddon, "Fluoride Glasses," John Wiley & Sons, Chichester (1989) Chap. 7, pp. 157-84.
- 3) S. Tanabe, K. Hirao and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **122**, 79-82 (1990).
- 4) M. Yamada, M. Shimizu, T. Kanamori, Y. Ohishi, Y. Terunuma, K. Oikawa, H. Yoshinaga, K. Kikushima, Y. Miyamoto and S. Sudo, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **7**, 869-71 (1995).
- 5) F. Auzel, D. Pecile and D. Morin, *J. Electrochem.*, **122**, 101-07 (1975).
- 6) Y. Wang and J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3268-70 (1993).
- 7) P. A. Tick, N. F. Borrelli, L. K. Cornelius and M. A. Newhouse, *J. Appl. Phys.*, **78**, 6367-74 (1995).
- 8) P. A. Tick, *Opt. Lett.*, **23**, 1904-05 (1998).
- 9) R. H. Doremus, "Glass Science," John Wiley & Sons, New York (1973) p. 74.
- 10) M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto, S. Tanabe and K. Hirao, *J. Non-Cryst. Solids*, **168**, 137-43 (1994).
- 11) M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto, S. Tanabe and K. Hirao, *Mater. Res. Bull.*, **28**, 557-63 (1993).
- 12) Y. Kawamoto, R. Kanno, R. Yokota, M. Takahashi, S. Tanabe and K. Hirao, *J. Solid State Chem.*, **103**, 334-40 (1993).
- 13) M. Shojiya, M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto and K. Kadono, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2453-55 (1995).
- 14) Y. Kawamoto, R. Kanno and J. Qiu, *J. Mater. Sci.*, **33**, 63-67 (1998).
- 15) M. Takahashi, M. Shojiya, R. Kanno, Y. Kawamoto, K. Kadono, T. Ohtsuki and N. Peyghambarian, *J. Appl. Phys.*, **81**, 2940-45 (1997).
- 16) M. Takahashi, Bachelor's Thesis, Kobe University (1991).
- 17) M. Takahashi, M. Izuki, R. Kanno and Y. Kawamoto, *J. Appl. Phys.*, **83**, 3920-22 (1998).