グラフェンテラヘルツ波レーザーの創出に向けて

尾辻 泰一

東北大学 電気通信研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1)

Toward the Creation of Graphene Terahertz Lasers

Taiichi OTSUJI

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

(Received March 11, 2012)

This paper reviews recent research advances toward the creation of graphene terahertz (THz) lasers. Graphene, a monolayer carbon-atomic honeycomb lattice crystal, has attracted attention due to its superior optoelectronic properties that reflect its massless and gapless energy spectrum. So far we have theoretically and experimentally revealed the occurrence of amplified stimulated THz emission due to negative dynamic conductivity in optically pumped graphene, which will lead to new types of THz lasers. Optical pumping with rather high photon energy of the order of “~eV” significantly heats the carriers, which dramatically increases the pumping threshold, preventing population inversion. Current injection pumping is the best solution because electrical pumping can serve any pumping energy, even under the order of “meV” when a p-i-n junction is formed like semiconductor laser diodes. Dual gate structures can make a p-i-n junction in the graphene channel.

Key Words: Graphene, Terahertz, Laser, Optical pumping, Current injection

1. はじめに

六員環構造でなるsp²結合した炭素原子の単層シート：グラフェンは、バンドギャップおよび有効質量が消失した特異なバンド分散とキャリア輸送特性を有することから近年注目を集めている¹⁾。筆者らは、伝導帯と価電子帯が完全対称かつ線形分散特性を示すことに着目して、光学励起もしくは電流注入励起したグラフェンがテラヘルツ (THz) 帯で反転分布・負性導電率を有することを理論解析により発見し^{2,3)}、最近、フェムト秒レーザーを用いて誘導増幅放出の観測に成功している^{4,5)}。このTHz帯での負性導電率は、グラフェンの極めて高い光学フォノンエネルギー^{6,7)}と特異な線形分散特性によってもたらされる非平衡キャリア緩和・再結合過程の特異性⁸⁻¹⁰⁾に起因している。グラフェンを活性媒質に用いるTHz波レーザーは、現時点では実現していないが、実用的なTHz帯レーザー共振器構造^{11,12)}や電流注入型レーザー素子構造についての提案と理論的な特性解析¹³⁾が進められ、THz帯レーザー発振の実現が期待されている。本稿では、グラフェンテラヘルツ波レーザーの動作原理と理論予測、および実現に向けた理論・実験研究の進展を紹介する。

2. グラフェンの非平衡キャリア緩和過程とテラヘルツ帯負性導電率

グラフェン中の電子・正孔は、線形分散かつ完全対称なディラックフェルミオンである。今、 $\hbar\Omega$ のフォトンエネルギーで光学励起した非平衡状態を考える。ポンピングで生じた光電子・正孔対は、フォノンあるいはプラズモンの放射を介したバンド内・バンド間でのエネルギー緩和もしくはバンド間での再結合により熱平衡状態に戻る。室温下や光ポンピングの強度が非常に強い場合は、光学励起キャリアの電子温度が格子温度に比べて非常に高くなる。この場合、キャリア間散乱が支配的となり、熱平衡状態でディラック点近傍に存在しているキャリアも含めて100 fs前後の非常に速い時定数でキャリア間散乱が生じ、その結果、キャリアのエネルギー分布はディラック点から光学励起したフォトンの高エネルギー側に向かって、裾を引くような擬平衡分布に生まれ変わる^{8,9)}。ここで、もともとその定義から存在確率が1/2であったディラック点の存在確率は1/2を下回ることに注意されたい。これに続いて、分布の裾野付近の高いエネルギーを持つキャリアが光学フォノンの放出によってエネルギー緩和を行い、数psの時定数でキャリア分布がディラック点の周りに集中してゆく。その際、ディラック点付近に集積したキャリアはいずれ再結合や

Fig. 1 Ultrafast carrier relaxation dynamics for graphene under optical pumping with a photon energy $\hbar\Omega$.

格子振動を介して平衡状態へと移行するが、その時定数は数十ps以上と比較的長いので、比較的強い強度でポンピングすれば、ディラック点での存在確率を1/2以上に一定期間保つことが可能と予測される^{2,10)}。これはすなわち、反転分布の実現である。

フェルミ統計に従うキャリアのバンド間遷移とバンド内遷移に基づくレート方程式から光学励起キャリアによる導電率の周波数特性を得ることができる¹⁰⁾。非平衡キャリアの濃度分布とエネルギー密度分布は、次のレート方程式によって記述できる¹⁰⁾。

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\Sigma}{dt} &= \frac{1}{\pi^2} \sum_{i=\Gamma, K} \int dk \left[\begin{aligned} &(1-f_{\hbar\omega_i - v_w \hbar k})(1-f_{v_w \hbar k}) / \tau_{iO, inter}^{(+)} \\ &- f_{v_w \hbar k} f_{\hbar\omega_i - v_w \hbar k} / \tau_{iO, inter}^{(-)} \end{aligned} \right] \\ \frac{dE}{dt} &= \frac{1}{\pi^2} \sum_{i=\Gamma, K} \int dk v_w \hbar k \left[\begin{aligned} &(1-f_{\hbar\omega_i - v_w \hbar k})(1-f_{v_w \hbar k}) / \tau_{iO, inter}^{(+)} \\ &- f_{v_w \hbar k} f_{\hbar\omega_i - v_w \hbar k} / \tau_{iO, inter}^{(-)} \end{aligned} \right] \\ &+ \frac{1}{\pi^2} \sum_{i=\Gamma, K} \int dk \hbar \omega_i \left[\begin{aligned} &f_{v_w \hbar k} (1-f_{v_w \hbar k + \hbar\omega_i}) / \tau_{iO, intra}^{(+)} \\ &- f_{v_w \hbar k} (1-f_{v_w \hbar k - \hbar\omega_i}) / \tau_{iO, intra}^{(-)} \end{aligned} \right] \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで、 Σ と E はそれぞれキャリア濃度とエネルギー密度、 f_E はエネルギー： E における擬似フェルミ分布関数、 $\tau_{iO, inter}^{(\pm)}$ と $\tau_{iO, intra}^{(\pm)}$ はそれぞれバンド間およびバンド内光学フォノン散乱の緩和時間でフェルミの黄金律より算出できる。 $i=\Gamma$ は Γ 点付近での光学フォノン放出でこの時の光学フォノンエネルギーは $\omega_\Gamma \approx 198$ meV、 $i=K$ は K 点付近での光学フォノン放出でこの時の光学フォノンエネルギーは $\omega_K \approx 161$ meV、また、 $+$ は吸収、 $-$ は放射を表わす。初期の緩和過程においてキャリア間散乱が支配的な場合は、キャリアの擬似フェルミ準位 ϵ_F とキャリア温度 T_c を用いて f_E をフェルミ分布関数で近似できる。こうして(1)式を解くことにより、擬似フェルミ準位 ϵ_F とキャリア温度 T_c の時間発展解を求めることができる。

$\hbar\Omega = 0.8$ eVでインパルス励起した際の電子に対する擬似フェルミ準位 ϵ_F とキャリア温度 T_c の緩和応答解析結果をFig. 2に示す¹⁰⁾。ポンピング直後に500 K~2000 Kにまで上昇したキャリア温度は、キャリア間散乱に続く光学フォノン放出によって急激に低下し、それとともに、擬似フェルミ準位が熱平衡状態(0 meV)に向かって上昇する。ここで、ポンピング強度が 10^7 W/cm²付近をしきい値として、それ以上の高強度では、ポンピングから数ps経過後に擬似フェルミ準位が正值に至ることが見て取れる。これは、熱平衡状態よりもより高エネルギー位置にキャリアがより多く分布していることを意味し、反転分布にはかならない。擬似フェルミ準位は、時定数の大きいバンド間再結合によるエネルギー緩和によって、緩や

Fig. 2 Simulated time evolution of the electron quasi-Fermi energy (left) and temperature (right) after impulsive pumping with a photon energy of 0.8 eV. (after Ref. 10.)

かに熱平衡状態に収束する。

数値解析で得られたキャリア分布関数を用いて、交流導電率： $\sigma(\omega, t)$ を求めることができる²⁾。交流導電率の実部： $\text{Re } \sigma_\omega$ は、 $\hbar\Omega$ なるフォノンの吸収に比例し、バンド間遷移に伴うキャリアの生成・消滅による成分： $\text{Re } \sigma_\omega^{\text{inter}}$ とバンド内緩和に伴う成分： $\text{Re } \sigma_\omega^{\text{intra}}$ の和として次のように与えられる²⁾。

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma_\omega &= \text{Re } \sigma_\omega^{\text{inter}} + \text{Re } \sigma_\omega^{\text{intra}} \\ &= \frac{e^2}{4\hbar} (1 - 2f_{\hbar\omega/2}) + \text{Re } \sigma_\omega^{\text{intra}} \end{aligned} \quad (2)$$

バンド内緩和に伴う成分： $\text{Re } \sigma_\omega^{\text{intra}}$ は、Drude的な周波数依存性を有し、常に損失(正值)となる。しかし、バンド間遷移に伴う成分： $\text{Re } \sigma_\omega^{\text{inter}}$ は、反転分布状態(すなわち、 $f_{\hbar\omega/2} > 0.5$)であれば負値となり、その絶対値が $\text{Re } \sigma_\omega^{\text{intra}}$ を上回れば、系全体として負性導電率が得られる。

ポンピング強度： 10^8 W/cm²において、キャリア運動量緩和時間 τ_m を1 psおよび10 psと仮定した場合の $\text{Re } \sigma(\omega, t)$ をFig. 3に示す¹⁴⁾。結晶品質の高いグラフェンで期待される $\tau_m = 10$ psの場合では、広いTHz帯で負性導電率が得られており、THzレーザーの実現が期待できる。

ここで、(2)式に示されるように、グラフェンの負性導電率は量子導電率、したがって吸収係数： $\alpha = \frac{\pi e^2}{\hbar c} (\approx 2.3\%)$ によって律速される。しかし、グラフェンをSiCの熱分解によって生成した場合、SiC表面がC面の場合に生成されるグラフェンはグラファイトとは異なる乱層積層となり、結果として金属的な伝導特性を示し、多層化したグラフェンの各層は単層グラフェンの性質を保持することが知られている¹⁵⁾。同様に、Si基板上に3C-SiCをエピ成長したのちに熱分解によって得られるエピタキシャル

Fig. 3 Calculated real part of the dynamic conductivity after impulsive pumping with a photon energy of 0.8 eV and intensity of 10^8 W/cm² for different carrier momentum relaxation times.

グラフェンにおいてもSi基板の面方位によって選択的に同様の多層化グラフェンが得られることを著者らのグループが発見している^{16,17)}。これらの多層化グラフェンを用いることによって、ほぼ積層数分に対応した量子効率の向上が期待できる。

我々は、室温下での負性導電率実現を検証するために、フェムト秒レーザー励起による光ポンプ/THzプローブ/光プローブ法を用いて、グラフェンからのTHz帯誘導増幅放出の観測を試みた⁵⁾。試料には、比抵抗 $0.005\ \Omega\text{cm}$ の導電性Si基板表面に200 nm厚の SiO_2 膜で被覆された基板に転写した剥離グラフェンを用いた。THzフォトン吸収・放出を観測する本実験では、試料とするグラフェンはフェルミ準位がDirac点に存在することが要求され、電子正孔溜りのような局所的分布も含めてドーピングレベルが十分に低いことが求められる。実験に先立ち、原子間力顕微鏡およびケルビンプローブ顕微鏡によって、グラフェン表面の平坦性とポテンシャル分布を評価した。その結果、それぞれ分散値で、0.12 nm, および4.05 meVの値が得られ、機械的にも電気的にも極めて平坦性が高いことを確認した⁵⁾。ポテンシャル分布はDirac点を中心に電子がわずかに過剰な領域と正孔がわずかに過剰な領域が混在する状態で、最近問題視されている、いわゆる“電子正孔溜り”の極めて少ない良質のグラフェンであることを確認した。このことは、背景キャリアによって4.1 meV (1 THzに相当)以上のエネルギーを有するテラヘルツフォトン吸収・発光特性が阻害されないことを意味し、本実験ではサンプル選定の重要な条件である。さらに、Si基板裏面よりバックゲート駆動でグラフェンのアンバイポーラ特性を評価した結果、Dirac電位はほぼDirac点に一致し、ドーピング効果は観測されなかった⁵⁾。

Fig. 4 (a)のように、グラフェン直上に厚さ120 μm のCdTeを配置する。ポンプ光でグラフェンとともにCdTeが励起され、CdTeの光整流作用によってTHzプローブ光が生成される。THzプローブ光はCdTe上面で一部反射され、ポンプ光照射からCdTeの厚み方向の往復伝搬時間だけ遅れてグラフェンに到達する。その多重反射光を

THzフォトンエコー信号として光プローブ光で時間分解検出する^{4,5)}。波長1.5 μm , パルス半値全幅80 fs, 平均出力5 mW, 繰返し20 MHzのファイバレーザを用いてポンプ・プローブ測定された時間応答波形をFig. 4 (b)に示す⁵⁾。単層グラフェンをポンプした際のフォトンエコーパルス強度はグラフェンのない場所の強度と比して明らかに増大している。両者よりグラフェンの利得スペクトルを求めた結果をFig. 4 (c)に示す⁵⁾。なお、フーリエ変換の処理においては、主パルスの影響を除去するためにFig. 4 (b)の0~6 psの領域の信号成分をGaussianフィルターで除去し、主パルスの励振の起点を時間原点に取り、基本周波数がGHz近傍になるように無信号区間を補完延長している。利得スペクトルのポンプ光強度依存性には、明瞭なしきい値特性が表れ、数値解析結果と定性的な一致を見た。また、利得スペクトルの位相特性は、利得がピークとなる周辺で期待される正常分散特性を示した。一方、定量的には単層グラフェンの吸収係数：約2.3%から推定される利得を上回る結果が得られており、いくつかの要因を検討する必要がある。光励起キャリアによるDrude吸収の増大によるグラフェン表面の反射率の増大効果⁵⁾や、Si基板表面で反射されたTHzプローブ光が再度グラフェンに誘導放出を促す多重効果⁵⁾が考えられるが、得られた利得を完全に説明するには更なる検討を要する。

そこで、利得増大作用が誘導放出によって得られたことを裏付けるために、利得スペクトルのTHzプローブ遅延タイミングに対する依存性を調べた。結晶厚が80 μm と薄いCdTe結晶に置換して、ポンピングからのTHzプローブ遅延を当初の3.5 psから2.0 psに短縮して同様の実験を行った。得られた利得スペクトルをFig. 5に示す⁵⁾。プローブ遅延が3.5 psの場合に比べ、利得スペクトルは高周波数側に広がる傾向が明瞭に表れている。このプローブ遅延タイミングは、Fig. 2, 3より、負性導電率が最大となるタイミングに近く、その利得スペクトルは低周波側はDrude吸収で律速され時間依存性がほとんどない反面、高周波側では最大に広がる傾向とよく一致する。以上の結果より、負性導電率由来のTHz帯利得に

Fig. 4 (a) Optical pump and THz and optical probe geometry, (b) measured temporal response of the THz photon echo probe signal, (c) gain spectral profiles for different pumping intensities. Inset: relative gain vs. pumping intensity. (after Ref. 5.)

Fig. 5 Gain spectra for THz probe delay times of 2.0 ps (with thin CdTe) and 3.5 ps (with thick CdTe). (after Ref. 5.)

よって、THzプローブ光による誘導放出が観測されたものと判断される。

3. レーザー共振器構造の検討

グラフェンの π 電子はグラフェン平面内に運動が束縛されていることから、THzフォtonsの発光に伴う電界ベクトルはグラフェン面内に存在する。伝搬モードとしては、グラフェン面内を導波するモードとグラフェン面と垂直なモード、およびそれらの複合モードが許される。筆者らは、グラフェンテラヘルツレーザの共振器構造としてFabri-Perot垂直共振器構造¹¹⁾やスロットライン導波路構造¹²⁾における利得周波数特性を解析している。垂直共振器構造の場合、グラフェンの吸収係数によって利得係数は律速されるため、量子効率の観点からグラフェン面内を導波させる構造が望ましい。スロットライン導波路構造における利得係数解析結果の一例をFig. 6に示す¹²⁾。グラフェン積層数： $K=20$ 、スロットライン幅： $D=15\text{ }\mu\text{m}$ 、反転分布状態を示す擬似フェルミ準位： $\varepsilon_F=30\text{ meV}$ 、キャリア運動量緩和時間： $\tau_m=10\text{ ps}$ と仮定し、導波路基板厚： W をパラメータとしている。数値解析の詳細は文献12)に譲るが、現実的に実現可能な材料・構造・寸法によって、 5 cm^{-1} を上回る利得係数が2 THz以下から5 THz以上にわたる周波数帯で得られるものと期待される。

Fig. 6 Simulated gain factors for graphene THz lasers with slot-line dielectric waveguide structures. (after Ref. 12.)

4. 電流注入型グラフェンテラヘルツレーザの提案と特性予測

2章で示した非平衡キャリア緩和・再結合過程における数値解析結果に示したとおり、その初期過程においては、ポンピングによって高温となった励起キャリアどうしの散乱による擬平衡化によって、反転分布・負性導電率が妨げられる。キャリアの温度上昇を抑制することが、負性導電率を得るためには重要である。ポンピングで生じる光励起キャリアの温度上昇は、ポンピングフォトンエネルギーとポンピング強度で決まり、ポンピングフォトンエネルギーの低下とともに、キャリアの温度上昇も低下する¹⁸⁾。従って、例えば、赤外線レーザに代えてCO₂レーザを用いるなど、ポンピングフォトンエネルギーをレーザ発振で発光させるフォトンエネルギーに接近させることがポンピングしきい値の低下に直接的に有効である。M. RyzhiiとV. Ryzhiiはこのことに着目し、電界効果トランジスタ(FET)構造によってp-i-n接合をグラフェンチャネル内に生成することによって、電流注入による数十meVの微弱な電氣的ポンピングが可能であることを早くに見出した³⁾。グラフェンチャネルFETを利用した電流注入型テラヘルツレーザ素子構造の提案である。Fig. 7 (a)に素子構造と電流注入による反転分布の原理図を示す¹³⁾。バンドギャップのないグラフェンをチャネルにして独立した2つのゲートを近接し、一方に正バイアス、他方に負バイアスを印加すると、電氣的にキャリアドーピングしたp-i-n接合が形成される。この状態で、わずかにドレインバイアスを印加すると、p-i-nのi領域に過剰電子と過剰正孔がディラック点を挟んでドレインバイアスだけ離れた位置に対峙することとなり、これはすなわち反転分布の形成に他ならない。バンドギャップのないグラフェンにおけるp-i-n接合では、熱電子正孔放出にともなう電流成分とともに、接合の急峻性に応じてバンド間再結合に伴うトンネル電流が容易に流れ、電流注入で得られた過剰キャリアを消滅させてしまう。従って、注入効率の観点からは極力トンネル電流を抑制することが肝要であり、そのために、独立した2つのゲート電極の間隔： $2L$ は十分に広くとる必要がある。そうすることによって、熱電子正孔放出にともなう

Fig. 7 A current-injection graphene THz laser in a dual-gate FET structure. (a) structure and band diagram, (b) simulated dynamic conductivity normalized to the minimum quantum conductivity. (after Ref. 13.)

電流成分よりも十分にトンネル電流を抑制することができ¹³⁾。 $2L = 20 \mu\text{m}$ として、熱電子電流が支配的と仮定した場合の、テラヘルツ帯導電率実部の解析結果をFig. 7 (b)に示す¹³⁾。解析ではキャリアの運動量緩和時間： $\tau_m = 3.3 \text{ ps}$ と仮定し、また、光学フォノンエネルギーがジュール熱に変換・減衰するに要する時間を非発光再結合過程で支配的なバンド間光学フォノン散乱の緩和時間で規格化した減衰係数： η_o^{decay} をパラメータとした。グラフェンを熱伝導特性のよい基板上に形成した場合と、空中にサスペンドさせた場合とを想定し、それぞれ： $\eta_o^{\text{decay}} = 2.0, 10.0$ と設定している。ドレインバイアス： $V_D = 0.075 \text{ V} (= 75 \text{ mV})$ 、 $\eta_o^{\text{decay}} = 2.0$ の場合には2~18 THzの極めて広いTHz範囲で利得を得ることが期待できる。同時に、グラフェンの放熱特性が負性導電率を大きく左右することが示されており、実際の素子構造設計においては重要になるであろう。

5. むすび

グラフェンテラヘルツ波レーザーの動作原理と理論予測、およびその実現に向けた理論・実験研究の進展について紹介した。光学励起もしくは電流注入励起したグラフェンは、極めて高速な光学フォノン放出によるエネルギー緩和と比較的低速のバンド間再結合とのアンバランスによって、THz帯で反転分布・負性導電率を有することが可能である。フェムト秒レーザーを用いたテラヘルツ時間領域分光によって観測された光学励起グラフェンからのテラヘルツ帯誘導増幅放出は、理論結果を支持するものと解釈できる。光学励起に伴うキャリア温度の上昇が負性導電率実現の阻害要因となるが、デュアルゲート型FET構造によって等価的に微弱なフォトンエネルギーによるポンピングが電流注入で果たせることを理論的に示した。グラフェンを活性媒質に用いるTHz波レーザーは現時点では実現していないが、実用的なTHz帯レーザー共振器構造や電流注入型レーザー素子構造についての提案とそれらの理論的な特性解析が進められ、THz帯レーザー発振の実現に期待がかかる。

謝 辞

本研究は、会津大学 Victor Ryzhii教授、Maxim Ryzhii教授、ニューヨーク州立大バッファロー校 Vladimir Mitin教授、東北大学佐藤 昭助教、Stephane Boubanga Tombet博士らとの共同による。特に、レーザー原理の提案からモデリング・数値解析における先駆的業績はV. Ryzhii教授の主導によるものである。本研究は、JST-CREST、JSPS科研費特別推進研究、JSPS戦略的国際共同研究、米NSF-PIRE-TeraNANOの支援を受けた。

参考文献

- 1) A. K. Geim and K. S. Novoselov: *Nature Mat.* **6** (2007) 183.
- 2) V. Ryzhii, M. Ryzhii, and T. Otsuji: *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 083114.
- 3) M. Ryzhii and V. Ryzhii: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) L151.
- 4) H. Karasawa, T. Komori, T. Watanabe, A. Satou, H. Fukidome, M. Suemitsu, V. Ryzhii, and T. Otsuji: *J. Infrared Milli. Terahertz. Waves* **32** (2011) 655.
- 5) S. Boubanga-Tombet, S. Chan, T. Watanabe, A. Satou, V. Ryzhii, and T. Otsuji: *Phys. Rev. B* **85** (2012) 035443.
- 6) T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 124701.
- 7) H. Suzuura and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 044703.
- 8) P. A. George, J. Strait, J. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekar, and F. R. M. G. Spencer: *Nano Lett.* **8** (2008) 4248.
- 9) M. Breusing, C. Ropers, and T. Elsaesser: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 086809.
- 10) A. Satou, T. Otsuji, and V. Ryzhii: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 070116.
- 11) A. A. Dubinov, V. Y. Aleshkin, M. Ryzhii, T. Otsuji, and V. Ryzhii: *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 092301.
- 12) V. Ryzhii, A. Dubinov, T. Otsuji, V. Mitin, and M. S. Shur: *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 054505.
- 13) V. Ryzhii, M. Ryzhii, V. Mitin, and T. Otsuji: *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 094503.
- 14) A. Satou, S. A. B. Tombet, T. Otsuji, and V. Ryzhii: *OTST: Int. Conf. on Optical Terahertz Science and Technology, Santa Barbara 2011* TuA3.
- 15) W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski, and G. d Martinez: *Solid State Comm.* **143** (2007) 92.
- 16) M. Suemitsu and H. Fukidome: *J. Phys. D* **43** (2010) 374012.
- 17) H. Fukidome, R. Takahashi, S. Abe, K. Imaizumi, H. Handa, H.-C. Kang, H. Karasawa, T. Suemitsu, T. Otsuji, Y. Enta, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, T. Kinoshita, and M. Suemitsu: *J. Mater. Chem* **21** (2011) 17242.
- 18) V. Ryzhii, M. Ryzhii, V. Mitin, A. Satou, and T. Otsuji: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 094001.