半永久型3次元光メモリの開発

下間 靖彦¹, 三浦 清貴¹, 坂倉 政明²,
塩澤 学³, 今井 亮³, 渡部 隆夫³, 渡辺 康一³

¹京都大学大学院 工学研究科材料化学専攻 (〒615-8510 京都市西京区京都大学桂)

²京都大学 産官学連携本部 (〒615-8520 京都市西京区御陵大原 京都大学イノベーションプラザ204)

³(株)日立製作所中央研究所 (〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪1-280)

Development of 3D Optical Storage with Super Long-Term Stability

Yasuhiko SHIMOTSUMA,¹ Kiyotaka MIURA,¹ Masaaki SAKAKURA,² Manabu SHIOZAWA,³
Ryo IMAI,³ Takao WATANABE,³ and Koichi WATANABE³

¹Department of Material Chemistry, Kyoto University, Kyotodaigaku-Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510

²Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University
Innovation Plaza 204, Goryo-ohara, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8520

³Hitachi, Ltd., Central Research Laboratory, 1-280, Higashi-koigakubo Kokubunji-shi, Tokyo, 185-8601

(Received July 8, 2013)

3D optical storage technology to record digital data with a femtosecond laser and read with a microscope inside fused silica. The recorded sample has a high thermostability ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) and indicates semipermanent preservation of valuable information such as a cultural heritage. Unexpected periodic nanostructures beyond the diffraction limit of light are also observed in recorded sample. Such self-assembled nanostructures produced by femtosecond laser direct-writing in fused silica and nonreciprocal modification originated from the anisotropic thermalization by the pulse-front-tilt are also reported.

Key Words: 3D optical storage, Femtosecond laser, Fused silica

1. はじめに

ガラスの起源としてよく引き合いに出される話は、古代ローマのプリニウスによる「博物誌」中のエピソードである。これは、「フェニキア人がベールス河の岸で食事の準備をするとき、ソーダ塊を支えにして火にかけたところソーダと砂が融け合ってガラスになった。」というロマン溢れる話である。現在、数千年の時を超えたガラスが発見されている。このようにガラスは、ステンドグラスをはじめとして、私たちに光の美しさを印象付けてくれるだけでなく、特に石英ガラスは、耐火性、耐熱衝撃性、耐水性、化学的安定性に優れた機能性材料の一つである。一方で、昨今のデジタル放送やブロードバンド通信の普及に伴い、大容量のデジタルデータのストレージ技術が要求される。現在、光メモリの高密度化技術としては、近接場光学の利用、多値・多層化、ホログラム記録等が提案されている。現在ハードディスクや光ディスク、磁気テープなどが用いられており、これらに記録したデータの寿命は、温度や湿度の管理が十分になされた状態で10年から100年と言われている。一方、恒久的

な保存が求められる歴史上重要な文化遺産や歴史的公文書などにおいては、温度や湿度などによる記録データの経年劣化がなく、いつの時代にも記録データを読み出すことができるストレージ技術が必要である。これまでに我々は、フェムト秒レーザーの集光照射により石英ガラスに記録した情報が数億年の寿命(室温)を持つ可能性を示し、空間光位相変調器を活用した多数のビット情報を一括で記録する技術および、低倍率の顕微鏡で検出したデータを簡単な画像処理でデジタルデータとして読み出す技術を開発してきた。本稿では、フェムト秒レーザーと石英ガラスの相互作用、特に大容量化に繋がるナノ周期構造の自己組織化、さらに書き込み時に見られる非相対的な相互作用について概説する。

2. フェムト秒レーザーによる光誘起構造

2.1 石英ガラス内部における光誘起構造の分類

フェムト秒レーザーは、パルス幅が電子とフォノンのカップリング時間(ピコ秒オーダー)よりも短く、レンズで集光することによって、容易に数百 TW/cm^2 もの高い

パワー密度を達成できるため、材料表面を含めた任意の部位において、様々な高次の非線形光学現象を誘起することが可能である¹⁾。これまでに我々は、フェムト秒レーザーを光源として透明な材料の内部に集光照射することにより、欠陥形成や活性イオンの酸化還元による着色^{2,3)}、構造の高密度化による屈折率変化⁴⁻⁶⁾、熔融や衝撃波発生⁷⁻⁹⁾、オプティカルブレイクダウンによる転位やクラック、ボイド形成¹⁰⁻¹²⁾等の様々な現象を発現してきた。特に、石英ガラスの場合、集光照射するフェムト秒レーザーの強度に伴い、その焦点に誘起される構造は次の3種類に大別できる：①正の屈折率変化領域(タイプI)、②複屈折構造(タイプII)、③空孔欠陥からなるダメージ構造(タイプIII)がそれぞれ誘起される¹³⁾。これまでにタイプIの誘起構造は、光導波路⁶⁾やカプラ¹⁴⁾等の光デバイスへの応用の可能が示されている。タイプIIIでは、光メモリ¹⁰⁾やフォトニック結晶¹⁵⁾等への応用研究が進められている。中間のタイプIIは、Geをドープした石英ガラスにおいてレーザー照射中にその偏光方向に依存した異方性光散乱としてKazanskyらによって最初に観測された¹⁶⁾。またMysyrowiczらはタイプIIの誘起構造が一複屈折を示すことを明らかにした¹⁷⁾。我々は、集光部にナノ周期構造が自己組織化的に形成されている様子を電子顕微鏡で直接観察することに初めて成功した。さらに、非線形過程によりプラズマ電子が励起され¹⁸⁾、レーザー光と励起されたプラズマ電子波の干渉により、ナノ周期構造が形成すると考えた^{19,20)}。最近では、フェムト秒レーザーのシングルパルス照射でナノ周期構造が観察されないことから、ナノプラズマに基づいた欠陥の自己組織化等のモデルも提案されている²¹⁾。

2.2 光誘起屈折率変化領域の光メモリへの応用

フェムト秒レーザーによる誘起構造を石英ガラス内部に3次元積層にすることによって、高密度な光メモリとして期待できる。具体的には、石英ガラス内部の屈折率変化の有無と記録データの0, 1とを対応させることで、デジタルデータとして記録した。特に空間光位相変調器により光の位相を2次的に変調させ、単一スポットから任意のパターンの多スポットを生成することによって、複数のデータビットの高速な一括記録を実現できる。また再生方法については、長期保存後の状況を考慮し、比較的低倍のレンズ(20倍程度)を用いた一般的な光学顕微鏡を再生装置とし、これに対応する信号処理技術によって、光誘起屈折率変化領域を強調することで、デジタルデータを高S/N比で読み出すことに成功した。

2 mm厚の石英ガラス内部に、2.8 μm ピッチでテストパターンを最大で4層記録し、記録パターンを20倍の低倍率顕微鏡で観察した像および信号処理後にデジタルデータとして再生した像をFig. 1に示す。S/N比15dBを4層で達成し、平面記録密度はCDの記録密度を上回る40 MB/inch²の記録再生が可能であることを確認した。記録済みサンプルの高温加速試験の結果をFig. 2に示す。700 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ における劣化具合のアレニウスプロットにより、室温での寿命が3億年程度と見積もつ

Fig. 1 (a) Image of the recorded sample taken with optical microscope. (b) Enhanced contrast image by signal processing. High magnified image is also shown. Dot and non-recorded area (space) correspond to data of "1" and "0", respectively.

Fig. 2 Annealing-time dependence of change in S/N ratio. Solid lines are current results at 900 $^{\circ}\text{C}$ and 1000 $^{\circ}\text{C}$ for 2hr. Dashed lines are previous works.²²⁾

た²²⁾。今回、記録条件を最適化することで、更に厳しい加熱試験(1000 $^{\circ}\text{C}$ で2時間)の後も画像データに劣化がないことを確認した。このことから室温での寿命は、ほぼ半永久的と予想した。なお、高温劣化がない試料の誘起構造がどのタイプであるかは今後の詳細な分析が必要であるが、少なくとも高温劣化した試料は、タイプIの構造が弱く誘起されていたと考えられる。

2.3 光誘起ナノ周期構造の光メモリへの応用

タイプIIの誘起構造の模式図をFig. 3に示す。この構造は、酸素欠陥により屈折率が低くなった領域(n_1)と相対

Fig. 3 Schematic of the self-organized nanostructure. E , k_{ph} : electric field, wave vector of the writing laser of P_x or P_y . n_{bg} , n_1 , n_2 : refractive index of bulk silica glass, local indices of the nanostructure with width of t_1 , t_2 , respectively. t_p : thickness of nanostructure. $\Lambda = t_1 + t_2$: period of the nanostructure.

的に屈折率が高くなった領域(n_2)が照射レーザーの偏光に垂直な方向に光の波長よりも10倍程度短い周期で形成されるため、複屈折を示すことが予想される。実際に、タイプIIが示す複屈折($\Delta n = n_1 - n_2$)について、干渉縞を利用した位相ステッピング法²³⁾により測定した結果、 $\Delta n = -0.1$ であり、負の構造的複屈折を示すことがわかった。

ナノ周期構造の形成過程を明らかにするため、シングルショットでの実験を行った(Fig. 4)。実験で使ったフェムト秒レーザーパルスは、波長800 nm、パルス幅70 fsであり、対物レンズ(100×, 0.90 N.A.)を通して合成石英ガラスの表面から約100 μm 内部に集光照射した。照射するパルスエネルギーは約1.0 μJ とし、対物レンズ後のレーザー光の強度は偏光方向に関係なく一定であった。用いたレーザーパルスの既定の繰り返し周期は250 kHzであり、これはパルス間隔が4 μs に相当する。パルス間隔(τ_{int})と照射パルス数(N_{pulse})は250 kHzの増幅器にトリガ電気パルスを入力することにより制御した。シングルショットでは、照射エネルギーを増加させても明確なナノ周期構造の形成は確認できず、集光部にレーザー光の強度分布に応じて酸素欠陥が一様に形成した。また、集光部周辺には応力に由来した複屈折が観察された。一方、複数のパルス照射後には、幅約20 nm、周期間隔150 nm程度の酸素欠陥からなるナノ周期構造が形成した。この結果は、集光部に誘起された酸素欠陥が N_{pulse} の増加に伴い、徐々にナノ周期構造へと自己組織化されることを示唆している。このような現象は、外村らによる電子での二重スリットの実験で干渉パターンが徐々に形成される様子²⁴⁾と似ている。

τ_{int} および N_{pulse} を変化させたフェムト秒レーザーの集光部において、ナノ周期構造の形成に由来した複屈折の位相差(リターダンス)がどのように変化するかを偏光顕微

Fig. 4 Backscattering electron images of the modified structures by the single-pulse ($N_{\text{pulse}} = 1$) (a) and multiple-pulses ($N_{\text{pulse}} = 1000$) (b). Images taken with optical (1-4, 9-12) and polarized (5-8, 13-16) microscope of the modified regions are also shown. Images of (1-8) show the results by the single-pulse with a different pulse energy of (1, 5) 0.4 μJ , (2, 6) 1.0 μJ , (3, 7) 1.6 μJ and (4, 8) 2.0 μJ , respectively. Images of (9-16) show the results by the multiple-pulses of 1.0 μJ with a different N_{pulse} of (9, 13) 10, (10, 14) 100, (11, 15) 500 and (12, 16) 1000 pulses, respectively.

鏡で観測した(Fig. 5)。なお、パルスエネルギーは1.0 μJ とした。 N_{pulse} の増加に伴い、リターダンスは増加した。また τ_{int} が100 μs より短い(レーザーパルスの繰り返し周期が10 kHzより高い)場合、同じパルス数照射したにもかかわらず、リターダンス値は小さく、 τ_{int} が100 μs より長い場合はほぼ一定値となった。これは、 τ_{int} が短くなるにしたがい、熱蓄積の効果がより大きくなることと関係していると考えられる。フェムト秒レーザーを石英ガラス内部に集光照射すると、レーザーエネルギーは、非線形吸収やその後のプラズマ発生による逆制動放射等の過程を経て石英ガラス内部の集光部近傍に注入され、集光部の温度が急激に上昇する。この時、衝撃波の発生や伝搬に加え、非架橋酸素や酸素欠陥等が生成する。逐次的なレーザーパルスの照射により、条件によっては、熱蓄積が起こるものの、数 μs 後には熱拡散によって温度は急激に低下する²⁵⁾。この急激な温度変化によって緩和されずに凍結された欠陥の量が、 τ_{int} に応じた熱蓄積の度合いによって、変化するためと考えられる。

さらに興味深いことに、同一のパルスエネルギーであるにもかかわらず、リターダンスの変化が偏光方向に依存した。ガラスは等方性材料であるため、このような異方性の強い相互作用は、材料由来ではない。フェムト秒レーザーパルスの空間的なチャープやパルス面傾斜等が関係していると推測される。さらに照射部の構造変化を詳細に評価するため、 τ_{int} および N_{pulse} を変化させ、集光部におけるリターダンスおよびラマンピーク強度比を測定した(Fig. 6)。

ラマンスペクトル解析は、非架橋酸素や酸素欠陥由来の蛍光をバックグラウンドとして除去した後、ラマン散乱の温度及び周波数依存性を補正した²⁶⁾。なお、測定したラマンスペクトルのピークはすべて既知のものであった²⁷⁾。例えば、450 cm^{-1} 付近のメインピークはSi-O-Si変角振動由来のブロードなピーク、800 cm^{-1} 付近にO-Si-Oの対称伸縮振動、490 cm^{-1} 、600 cm^{-1} 付近にそれぞれSi-O網目構造中の4員環構造、3員環構造に由来したD1、D2ピークが観察された。D1およびD2ピークは石英ガラス内部のSi-O網目構造の緻密化を推測する上で大変重要であり、レーザー照射による変化が小さいと考えられる800 cm^{-1} 付近の基本振動ピークの強度($\nu_{\text{Si-O}}$)に対するD2

Fig. 5 Evolution of retardance value for two orthogonal polarizations ($E = 0^\circ$ and 90°) as a function of τ_{int} with different N_{pulse} of 10, 100, 200, 500 and 1000, respectively. The pulse energy was fixed at 1.0 μJ .

Fig. 6 Difference in the evolution of retardance (a) and Raman peak ratio of D2 to $\nu_{\text{Si-O}}$ (b) between the orthogonally polarized pulses ($E = 0^\circ$ and 90°) as a function of N_{pulse} with the different τ_{int} of 20 ms, 4 ms, 40 μs and 4 μs (top-to-bottom), respectively.

ピーク強度に着目し、プロファイルを得た。 N_{pulse} が100パルス以下では、 τ_{int} に関係なく、リターダンス、D2ラマン強度は増加し、 N_{pulse} が約300パルス以降はリターダンス、D2ラマン強度ともに飽和した。これは、レーザー照射初期に見られる急激な温度変化に伴う応力由来の複屈折からナノ周期構造の形成に起因した構造的複屈折へと変化している様子を示していると考えられる。この結果は、誘起される複屈折のリターダンス値は τ_{int} および N_{pulse} によって制御可能であることを示している。

これまでに照射パルスエネルギーを増加させると、D2ラマンピークの強度が増大することが報告されており、Si-O網目構造中の3員環構造等のより小さな環構造の割合が相対的に増え、構造の緻密化が誘起されるために屈折率が高くなると解釈されている⁸⁾。また、Fig. 5と同じように、特にパルス間隔が長い(熱蓄積の効果が小さい)場合、偏光方向に依存してリターダンス、D2ピーク強度に違いが見られた。 $E = 90^\circ$ の場合にリターダンスとD2ピークがより小さい値で飽和する原因は、次のように考えた。 $E = 0^\circ$ と $E = 90^\circ$ において、偏光方向に対してパルス面の傾斜方向が異なることによって、レーザーのエネルギーが熱に変換される割合が変化し、特にレーザー照射初期(N_{pulse} が小さい場合)において、急峻な温度勾配に由来した内部応力の分布に違いが生じ、リターダンスやD2ピーク強度に違いが現れたと考えられる²⁸⁾。

これまでに筆者らは、ナノ周期構造による複屈折の遅軸方向と位相差は、書き換え可能であること、石英ガラス内部に半永久的に記録可能であり、空間の3次元(XYZ)と組み合わせることによって、5次元光メモリ(XYZ + 偏光 + 位相差)としての応用が可能であることを示した²⁹⁾。一例として、石英ガラス内部に複屈折(位相差と遅軸方向)からなる像を多層に描画した結果をFig. 7に示す。上下層の影響なく描画および再生が可能であることを確認している。このように屈折率変化だけでなく、書き込まれた構造に由来した情報(複屈折の遅軸方向と位相差)を最大限活用することによって、記録密度はBlu-Rayの記録密度をはるかに上回る300 Gbit/cm³に達する可能性を見出した。

Fig. 7 Schematic of multilayer recording of “smiley” figures printed at different depths moving the focus and rotating the beam polarization direction. The layers with recorded figures are separated by 30 μm . Images of azimuth angle and retardance of the recorded planes in the multilayer observed by a polarized microscope are shown. The facial expression changes from “sad” to “smiley” with gradual decrease in depth of the sample.

3. パルス面傾斜による光誘起ナノ周期構造の制御

偏光方向とパルス面傾斜の相対関係に由来する非相対的な現象は、フェムト秒レーザーに特徴的な現象であると考えられる。一般的なフェムト秒レーザーパルスの発生は、チャープパルス増幅法が利用されている。このため、グレーティングペアやプリズムペアの僅かなミスアライメントに由来したごく小さなパルス面の傾きや空間チャープが、その後の誘電体ミラーや対物レンズを通過するうちに増幅され、場合によっては、集光部に誘起される構造に変化が生じると考えられる。パルス面傾斜に由来した現象を詳しく評価するため、照射レーザー光の偏光方向のみを変化させて石英ガラス内部に集光照射した時のレーザー光の吸光度を測定した結果、吸収されるレーザー光のエネルギーは偏光に依存し、照射パルスエネルギーに関係なく、同一の振幅、角周波数、位相のsin関数($A = 0.034 \sin(2\pi\theta_{\text{pol}} - \pi/2) + C$)でフィッティングできた(Fig. 8)。

Fig. 8 Absorbance of incident laser intensity with different polarization directions. Dotted lines represent fitted curves by sine function with the same amplitude, angular frequency and phase.

吸収されたレーザー光のエネルギーによって、次の2種類の熱化が誘起されるためと考えられる。一方は、逆制動放射を経て電子が加速されることによるガラスの等方的な熱化であり、我々の実験の場合、偏光方向が 90° の場合に相当する。もう一方は、偏光方向がレーザー光のパルス面傾斜に平行な場合(偏光方向は 0°)において、プラズマ電子波との相互作用の結果、ガラス内部においてキャビテーションや着色などを引き起こす異方性の強い熱化である。このようなパルス面傾斜に由来した非相反性は石英ガラスの場合、 1100°C で1時間熱処理後も保持されることを確認している。このような2種類の熱化プロセスによって、最終的にガラス内部に誘起される構造が異なることも観察している³⁰⁾。以上のように、等方性材料内部に同一パルスエネルギーのレーザー光を集光する場合であっても、偏光方向とパルス面傾斜を制御することによって、書き込まれる構造制御が可能となり、記録したビット情報においてもパルス面傾斜を利用した制御が示唆される。

4. まとめ

現在のフェムト秒レーザーは、フォトンコストの面から考えると、実用上まだ問題があるものの、上述のように空間光位相変調器を活用することにより、威力を発揮しはじめている。ナノ周期構造に由来した光学異方性やパルス面傾斜による非相反性を最大限活用することによって、5次元さらには6次元での記録も可能であり、今後の発展が期待される。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金挑戦的萌芽研究によった。ご討論頂いたサザンプトン大学 P. G. Kazansky 教授、京都大学 平尾 一之教授に感謝する。

参考文献

- 1) O. M. Efimov, L. B. Glebov, S. Grantham, and M. Richardson: *J. Non-Cryst. Solids* **253** (1999) 58.
- 2) K. Kawamura, M. Hirano, T. Kurobori, D. Takamizu, T. Kamiya, and H. Hosono: *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 311.
- 3) J. Qiu, X. Jiang, C. Zhu, M. Shirai, J. Si, N. Jiang, and K. Hirao: *Angew. Chem., Int. Ed.* **43** (2004) 2230.

- 4) H. Misawa: Japan Patent 08-220688 (1996).
- 5) K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao: *Opt. Lett.* **21** (1996) 1729.
- 6) K. Miura, J. Qiu, H. Inouye, T. Mitsuyu, and K. Hirao: *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 3329.
- 7) J. W. Chan, T. R. Huser, S. H. Risbud, and D. M. Krol: *Appl. Phys. A* **76** (2003) 367.
- 8) W. J. Reichman, J. W. Chan, C. W. Smelser, S. J. Mihailov, and D. M. Krol: *J. Opt. Soc. Am. B* **24** (2007) 1627.
- 9) M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao: *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 023503.
- 10) E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, R. J. Finlay, T.-H. Her, J. P. Callan, and E. Mazur: *Opt. Lett.* **21** (1996) 2023.
- 11) J. Qiu, K. Miura, and K. Hirao: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 2263.
- 12) T. Tochio, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, M. Nishi, K. Hirao, and K. Miura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 126602.
- 13) C. Hnatovsky, R. S. Taylor, P. P. Rajeev, E. Simova, V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner, and P. B. Corkum: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 14104.
- 14) G. Cerullo, R. Osellame, S. Taccheo, M. Marangoni, D. Polli, R. Ramponi, P. Laporta, and S. D. Silverstri: *Opt. Lett.* **27** (2002) 1938.
- 15) H. Sun, Y. Xu, S. Juodkazis, K. Sun, M. Watanabe, S. Matsuo, H. Misawa, and J. Nishii: *Opt. Lett.* **26** (2001) 325.
- 16) P. G. Kazansky, H. Inouye, T. Mitsuyu, K. Miura, J. Qiu, K. Hirao, and F. Starrost: *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 2199.
- 17) L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, and A. Mysyrowicz: *Opt. Commun.* **191** (2001) 333.
- 18) B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry: *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 2248.
- 19) Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qiu, and K. Hirao: *Phys. Rev. Lett.* **24** (2003) 2474051.
- 20) Y. Shimotsuma, K. Hirao, J. Qiu, and P. G. Kazansky: *Mod. Phys. Lett. B* **19** (2005) 225.
- 21) V. R. Bhardwaj, E. Simova, P. P. Rajeev, C. Hnatovsky, R. S. Taylor, D. M. Rayner, and P. B. Corkum: *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 057404.
- 22) T. Watanabe, T. Shintani, K. Ono, and T. Mine: *IEICE Electron. Express* **6** (2009) 1569.
- 23) E. Bricchi, B. G. Klappauf, and P. G. Kazansky: *Opt. Lett.* **29** (2004) 119.
- 24) A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, T. Kawasaki, and H. Ezawa: *Am. J. Phys.* **57** (1989) 117.
- 25) M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao: *Opt. Express* **15** (2007) 16800.
- 26) I. Daniel, P. Gillet, B. T. Poe, and P. F. McMillan: *Phys. Chem. Miner.* **22** (1995) 74.
- 27) P. F. McMillan, B. Piriou, and R. Couty: *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 4234.
- 28) W. Yang, P. G. Kazansky, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Miura, and K. Hirao: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 171109.
- 29) Y. Shimotsuma, M. Sakakura, P. G. Kazansky, M. Beresna, J. Qiu, K. Miura, and K. Hirao: *Adv. Mater.* **22** (2010) 4039.
- 30) P. G. Kazansky, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, M. Beresna, M. Gecevičius, Y. Svirko, S. Akturk, J. Qiu, K. Miura, and K. Hirao: *Opt. Express* **19** (2011) 20657.