

サファイアへのNd添加による 新奇高性能レーザーセラミック媒質の開発研究

理化学研究所 放射光科学研究センター
研究員 佐藤 庸一

(2020年度 一般研究開発助成 AF-2020220-B3)

キーワード：レーザーセラミックス、高熱伝導レーザー媒質、ネオジウム添加サファイア

1. 研究の目的と背景

レーザープロセッシングの適用分野と市場のさらなる拡大には、レーザー装置の高輝度化と小型化が同時に達成されることが必要である。このためにはレーザー媒質の単位体積当たりからのレーザーエネルギーの取出効率をより高めることが要求されるが、レーザー発振に伴う余剰熱による利得媒質の性能低下、変形、破壊などの熱問題により取出効率は制限される。固体レーザー装置からの排熱特性はレーザー媒質の熱伝導率をもとに設計されるため、より高い熱伝導率を有するレーザー媒質を用いればレーザー装置の小型高輝度化を進めることができる。

従来、高輝度出力レーザー装置のレーザー媒質にはYAG結晶が多く用いられているが、排熱効率という観点からは室温で10 W/mKというYAGの熱伝導率がボトルネックとなっている。このボトルネックを解消するための手段として、レーザー媒質を150~200 K程度に冷却することが提案されている¹⁾。この温度領域ではYAGの熱伝導率は26 W/mKとなり排熱特性は改善されるが²⁾、別途液体窒素ベースの冷却装置が必要であり、装置の小型化という観点からは望ましくない。これに対し、筆者らのグループでは複合構造化によるYAG実効熱伝導率の向上を提案している。サファイアの熱伝導率は室温で36 W/mKであるため、厚さ0.5 mmのYAG結晶の両端面に厚さ2 mmのサファイア結晶を常温接合してサンドイッチ構造を形成すれば実効熱伝導率は室温でも27 W/mKに向上される³⁾。これによりレーザー装置の大幅な小型高輝度化がなされている⁴⁾。

サファイアにNd³⁺イオンなどの希土類元素添加によるレーザー活性を付加することができれば、高い光利得と高い熱伝導率が両立された非常に優れたレーザー媒質になると期待できる。しかしながら、サファイアにおけるAl-Oの原子間距離1.97 ÅよりもNd³⁺とO²⁻のイオン半径の和2.36 Åの方が大きいこと、希土類イオンの周囲に安定したサファイアの結晶場を形成することは非常に困難である⁵⁾。実際に、これまでに報告されているNd:サファイアバルクの分光スペクトルにおいては希土類特有の結晶場分裂による狭帯域な蛍光ピークは観察されていない⁶⁾。

本論文においては、Nd:サファイアレーザー媒質開発において基盤技術となるサファイア結晶（コランダム構造のAl₂O₃）におけるAl³⁺サイトの希土類（Nd³⁺）置換の実現手法について検討する。本研究が最終的に目指すところは、

レーザープロセッシングの適用分野と市場のさらなる拡大に資するNd:サファイアレーザー装置の実現である。サファイア結晶構造における希土類置換手法が確立されればNd³⁺添加Al₂O₃粉末を合成できるので、これを原料粉末として配向制御することにより⁷⁾Nd:サファイアセラミックレーザーを製造することが可能となる。

2. 研究方法

2.1 第一原理計算

サファイア（コランダム構造のAl₂O₃）にNd³⁺を置換した系がどのような状態であるかを調べるために、PBEsol型の交換相関擬ポテンシャルを使用したPAW法による第一原理計算を行った⁸⁾。電子系の自己無撞着計算にはソルバーとしてQuantum Espresso Suite v6.5を用いた⁹⁾。

計算評価項目は、Nd³⁺イオンを1個含むプリミティブセル(25 at. %に相当)からNdイオンを1個含む3x3x2スーパーセル(0.46 at. %に相当)までのAl₂O₃コランダム構造に関し、Al³⁺とNd³⁺との単純置換による内部応力の状況、Nd³⁺置換1個あたりの全電子エネルギー変化量とした。加えて、Nd添加による安定構造がある場合はその構造について推定した。

2.2 試料作製

易焼結性アルミナ粉末(AKPシリーズ、住友化学)に0.1~1.0at. %のNd³⁺添加量となるよう秤量した酸化ネオジウム粉末(3N SP:U、信越化学工業)を加えてボールミルにより湿式粉碎混合し、スプレードライヤー(GB-210B、ヤマト科学)で再粉末化する。これを一軸成形機(MP-100、ラボネクト)および成形圧力200 MPaのCIP成形機(CPA50-200、エヌピーエーシステム)でタブレット形状に成形後、電気炉(F0410、ヤマト科学)で600°C40時間の脱脂処理、さらに高温ボックス炉(KBF524N1、光洋サーモシステム)による大気圧焼成もしくはAr雰囲気189 MPa・80分のHIP処理(SYSTEM 20J、神戸製鋼)によりNd添加Al₂O₃コランダム構造の焼結体を得る。

2.3 試料評価

まず焼結後のタブレット形状試料表面について、走査型電子顕微鏡(SEM)(JCM-7000、日本電子)を用いて微細構造を観察するとともに、エネルギー分散型X線分光法(EDS)により試料内におけるNdの分布状況を調査する。

試料内の生成相については、 θ -2 θ 法による粉末X線回

折法(XRD)で評価した。XRD スペクトルは多目的オペランド X 線回折装置 (Empyrean, Malvern Panalytical) により、X 線源に Cu (波長 1.5405 Å) を用い 2θ において $7^\circ \sim 70^\circ$ の範囲で計測した。

さらに焼結試料を Nd イオンの 4f 電子遷移波長に相当する 808 nm の半導体レーザー (LIM040-F400-DL808, LIM0) で励起し、得られた蛍光のスペクトルを分光器 (CT-100, 日本分光) と InGaAs アレイセンサ (iDus DU491A-1.7, Andor) を用い 0.4 nm の波長分解能で取得した。

3. 第一原理計算による物性評価結果

Nd³⁺イオンを 1 個含むブリミティブセル(25 at.%に相当)から Nd³⁺イオンを 1 個含む 3x3x2 スーパーセル(0.46 at.%に相当)までの Al₂O₃ コランダム構造に関し、Al³⁺と Nd³⁺との単純置換による内部応力を計算した。図 1 に示される通り、内部応力は Nd³⁺添加濃度に対して比例しており、また発生する応力はプラスの圧縮応力のみで剪断ひずみは発生しない。c 軸方向の応力は a 軸方向の応力と 6%程度しか違っておらず、内部の応力はほぼ等方的といえる。

次いで、Nd³⁺置換 1 個あたりの全エネルギー変化についての評価結果を図 2 に示す。このエネルギー変化は添加濃度 2.1at.%以下で一定となっているが、これは Nd³⁺添加により導入される結晶構造の歪みは、2 x 2 x 1 スーパーセル相当のサイズ以上には広がっておらず、局所的な歪みだ

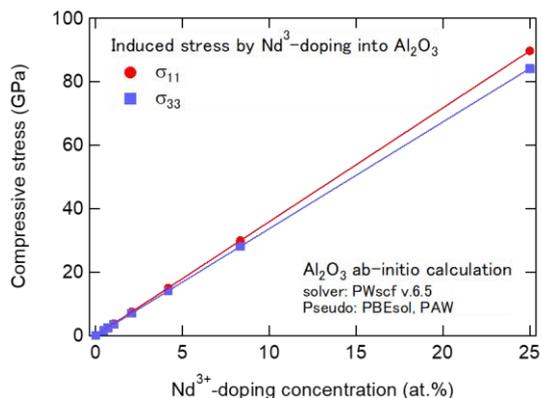


図 1 サファイア中 Al³⁺の Nd³⁺置換による内部応力

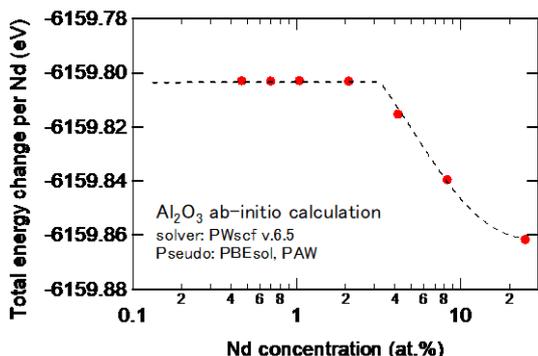


図 2 Nd 1 個あたりの全電子エネルギー変化

けで Nd³⁺を受容していることを意味する。これ以上の添加濃度では、格子の歪みは複数の Nd³⁺イオンにより誘起されるためエネルギー変化はより大きくなると解釈できる。

この結果を踏まえ、2.1at.% (2x2x1 スーパーセル)に 1 個の Nd³⁺を含む状態について、第一原理計算による格子ベクトル及び格子内部の原子座標最適化により求めた安定構造を VESTA により描画した結果を図 3 に示す。Al³⁺の c 軸方向のいずれかの方向で Al³⁺が隣接していない隙間があり、置換された Nd³⁺が隙間側に移動することにより、局所的な変化のみで安定化構造が実現される。そのため、この安定化構造においては c 軸方向の格子定数増加は +0.006%と変化はほぼ無い。また、a 軸方向には 0 原子の変位があるが、+0.7%の微小変化にとどまる。従って、この安定化構造においてはサファイアのコランダム構造にはほぼ変化が無いと言える。

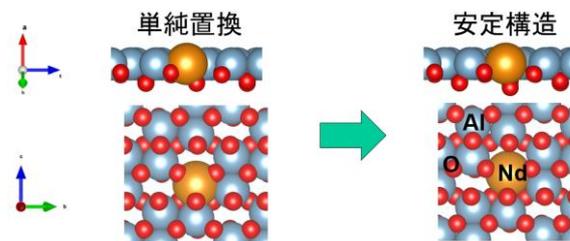


図 3 Nd 添加サファイアの安定な結晶構造。オレンジ、灰、赤の各球は Nd, Al, O のイオンである。

本章の結論として、Nd³⁺添加により誘起される内部応力はほぼ等方的であるため、外部からの等方圧の印加で Nd³⁺添加により応力を相殺し、Nd³⁺イオンを単純置換させてからの構造緩和により安定構造を形成できる可能性がある。固体レーザーとしての Nd³⁺イオンの添加濃度は $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 程度が目安であり、サファイアでは 0.25 at.%に相当する。Nd³⁺イオンを 0.46 at.%添加した際の内部応力は 1.7 GPa であり、添加濃度 0.25 at.%で発生する応力を完全に相殺するためには外部からの 1 GPa の等方圧印加が必要となる。本論文における試料作成の際には 189 MPa の熱間等方圧プレス装置を利用しているが、この程度の圧力でも Nd³⁺添加をある程度促進することができると期待できる。

4. 作成した試料の評価結果

4.1 SEM-EDS 評価

図 4 に 1500°C で焼成した 0.2 at.% Nd³⁺添加 Al₂O₃ の SEM 写真および EDS による元素マッピング結果を示す。まず、大気圧焼成の場合、原料粉末の一次粒子 (粒径 200 nm 程度) は保存されず、粒径数 μm 程度のグレインを形成しているのに対し、HIP 焼成ではアルミナの一次粒子の形状がそのまま保存されている。このことは、HIP 処理で Nd³⁺添加を行う際に、原料粉末の焼結性を損なわず処理できる可能性があることを示している。さらに、大気圧焼成の場

合には Nd^{3+} は組織全体に分布はしておらず、局所的に存在する異相に集中している（なお、この異相には Al^{3+} イオンも含まれている）。一方で、HIP 焼成においては、 Nd^{3+} は（多少の偏析はあるが）組織全体に分布している。このことから、大気圧焼成と比較して、HIP 焼成条件下ではアルミナマトリックスへの固溶度がより高くなっていると言える。

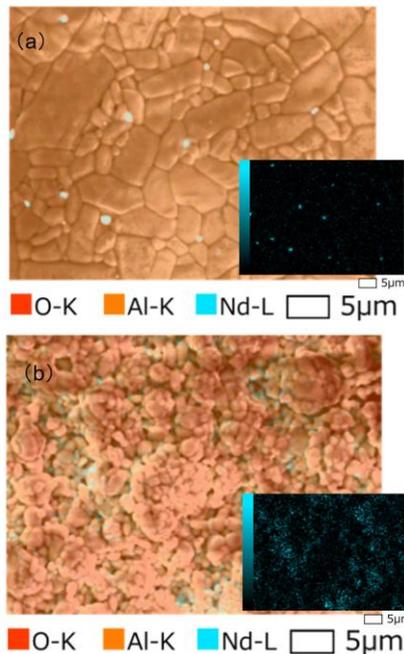


図4 0.2at. % Nd 添加 Al_2O_3 の元素マッピング
(a) 1500°C大気圧焼成試料 (b) 1500°C HIP 焼成試料

4・2 XRD 評価

図5に焼成前および1500°Cで焼成した0.2 at. %および0.5 at. % Nd 添加 Al_2O_3 のXRD スペクトルを示す。いずれの Nd^{3+} 添加濃度においても、 α -アルミナ（サファイア）由来の回折ピークのみが観察されており、酸化ネオジウム粉末からのピークは（低濃度のため）検出できていない。

焼成後の試料について、0.2 at. % 添加の場合には、大気圧焼成試料（図5中の青線）においてはサファイア相以外にも多くの異相の回折ピークが出現しており、確認されている異相成分としては、大気圧焼成試料については NdAlO_3 、 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ などのほかにも $\text{Nd}_{0.825}\text{Al}_{11.71}\text{O}_{19}$ などインコメンシュレートな相も確認される。これに対し、HIP 処理試料（図5中の黒線）は NdAlO_3 のピークのみがわずかに検出される程度で、サファイア相以外の異相については完全ではないが生成がほぼ抑制されていることが判明した。一方で、0.5 at. % の Nd 添加試料については、主に NdAlO_3 と推定される異相からの回折ピークが確認された。

このことから、1 GPa の 1/5 以下である 189 MPa の等方圧印加でも、Nd 添加濃度 0.2 at. % 程度以下であれば Nd^{3+} 添加を促進できることが明らかとなった。

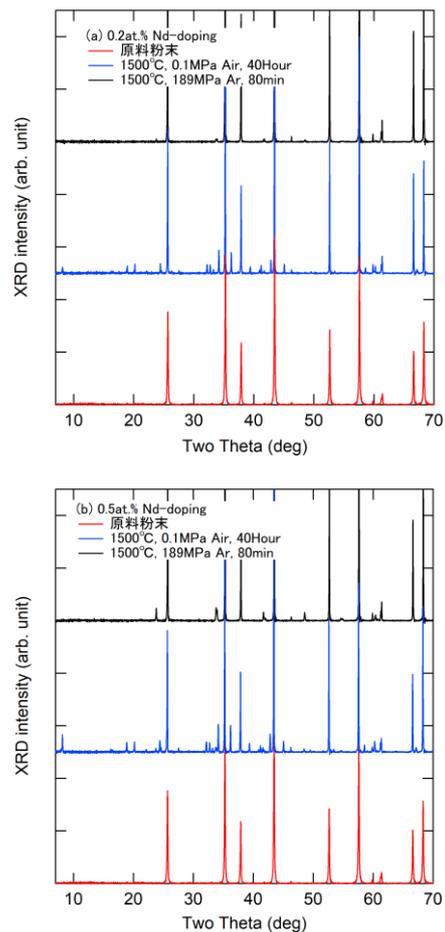


図5 Nd 添加 Al_2O_3 の XRD スペクトル
(a) 0.2 at. % Nd 添加 (b) 0.5 at. % Nd 添加

4・3 分光評価

図6に1500°Cで大気圧焼成およびHIP処理を行って得られた0.1at. % Nd 添加 Al_2O_3 について、 Nd^{3+} イオンにおける ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 遷移に対応した波長領域における蛍光スペクトルを示す。ここで、文献6)などで報告された従来の Nd^{3+} 添加 Al_2O_3 とは異なり、明らかに結晶場分裂と思われる複数の蛍光ピークを観察することができる。しかしながら、大気圧焼成およびHIP処理のいずれの試料においても同様の蛍光プロファイルが得られた。大気圧焼成試料においてNdはほぼ異相部分に局在しているため、図5で得られた蛍光は異相に含まれたNdイオンから放出されたものであると考えられる。

異相生成の状況が Nd^{3+} 濃度に依存しているかどうかについて確認するため、 Nd^{3+} 添加 Al_2O_3 の蛍光スペクトルのNd濃度依存性について評価する。図7において示す通り、1500°C大気圧焼成処理により得られた試料では、0.5at. % 以下の添加濃度とそれ以上の添加濃度で、蛍光プロファイルに大きな変化がみられる。XRD 評価の結果からは、HIP 処理試料及び Nd^{3+} 添加濃度が低い場合には異相の主成分は NdAlO_3 であり、それに対してNd添加濃度が1at. % の場

合にはインコメンシュレート相である $\text{Nd}_{0.825}\text{Al}_{11.71}\text{O}_{19}$ が異相の主成分となっていて、 NdAlO_3 からの回折ピークは弱くなっている。ここで注意すべきは、 Nd^{3+} 添加濃度が低い場合波長 1090 nm などを中心とした非常に鋭い蛍光成分（図7の↓で示したピーク）が観察されることである。この傾向のピーク波長は、MBEで作成された Nd^{3+} 添加 Al_2O_3 のエピ成長膜からの蛍光のピーク波長と一致していた¹⁰⁾。

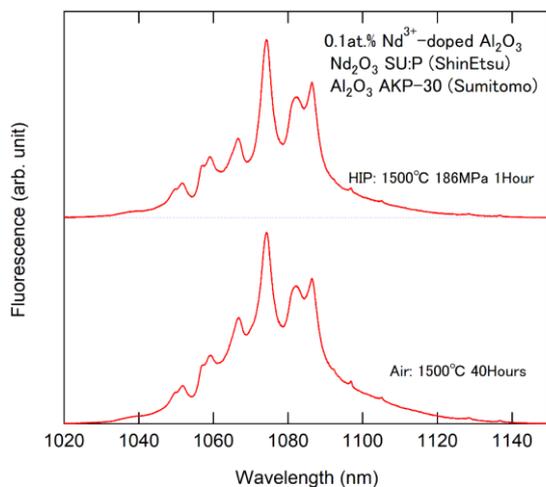


図6 0.1at. % Nd 添加 Al_2O_3 の蛍光スペクトル

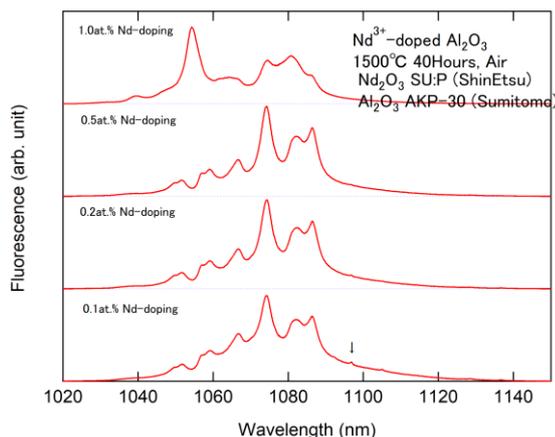


図7 1500°C 大気圧焼成処理により得られた Nd 添加 Al_2O_3 の蛍光スペクトルの Nd 濃度依存性

5. 考察およびプロセスの改善

5・1 プロセス改善のための検討

アルミナのコランダム構造に Nd^{3+} が固溶しにくい以上、低い添加濃度であるほど Nd は固溶しやすくなるはずである。このことから、図7において低添加濃度試料で観察された 1090 nm などを中心とした非常に鋭い蛍光ピークを示す結晶相こそが我々が求める Nd^{3+} 添加サファイアであると考えられる。文献¹⁰⁾で採用されている MBE などの

エピ成長によりプロセス用の大出力レーザ媒質合成は困難であるため、以下では通常の焼成プロセスで Nd^{3+} 添加サファイアを合成するための手段について考える。

まず図2に示された第一原理計算結果では、 Nd^{3+} が高濃度になるほどエネルギーが低くなっている。これは Nd^{3+} を多く含む結晶相がより安定であることを示しており、焼成処理において原子拡散距離が長くなるほど Nd^{3+} イオンが凝集し異相を形成しやすくなることを意味している。一方エピ成長では成長温度は高温ではなく、従って原子拡散距離は非常に短い。また今回の Nd^{3+} 源である Nd_2O_3 粉末 SP:U の一次粒子径は 1 μm 程度であり、一方で AKP シリーズの Al_2O_3 粉末の一次粒子径が数 100 nm であるため、焼成開始直後の原子拡散する前段階での Nd^{3+} 濃度は高く、異相を作りやすい状況であったと考えられる。

以上の考察より、 Nd^{3+} がコランダム構造の中で安定化する前の段階での Nd^{3+} リッチの異相生成抑制には

- (1) 原子拡散距離が短い低温で原料粉末を生成する
- (2) Nd_2O_3 粉末の一次粒子径を Al_2O_3 粉末より小さくするの二手法が有効であると考えられる。以下において、これらの改善策の有効性を検証する。

5・2 プロセス改善策の検証

原料粉末を作成後にレーザセラミックスへの焼成を行うことを想定し、まずは焼成温度をアルミナ粉末の熱収縮開始温度である 1050°C⁵⁾ 以下に設定する。易焼結性 Al_2O_3 粉末 AKP-53 に 0.1at. % の Nd_2O_3 粉末として SP:U または一次粒子径 15 nm 程度の 28097-34 (関東化学) を用い、1000°C で大気圧 180 時間もしくは 189 MPa HIP 処理 4 時間で焼成し試料を得た。これらの試料からの蛍光スペクトルを図8に示す。1000°C で処理した試料からの蛍光はエピ成長膜からの蛍光と一致する Nd 添加 Al_2O_3 の鋭いピークと、結晶場からの影響を受けていない広帯域な波長範囲におよぶ

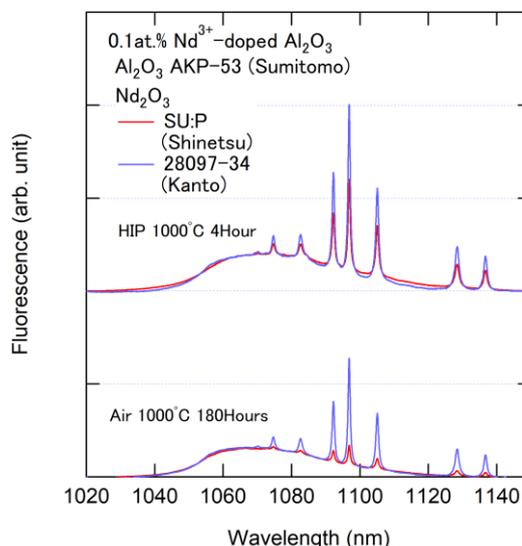


図8 1000°C 焼成 Nd 添加 Al_2O_3 の蛍光スペクトル

ブロードな蛍光からなっており、図6および7に示された1500℃処理試料からの蛍光とは明らかに異なっていた。SP:U 添加の試料は大気圧焼成においては鋭い蛍光ピークの強度はブロードな蛍光成分より弱いが、28097-34 添加の試料は大気圧焼成においてもブロードな蛍光成分より高い鋭い蛍光ピーク強度が得られた。なおNd³⁺粉末の種類によらず、HIP 処理試料は大気圧焼成試料よりNd³⁺添加サファイア由来の鋭い蛍光ピークの強度が高かった。これらの結果から、焼成温度の低減とNd³⁺原料粉末の一次粒径を小径化、そしてHIP 処理の適用がNd³⁺イオンのコランダム構造の格子サイトへの安定化促進に対していずれも有効であることが示された。

5・3 ブロードな蛍光成分の起源について

Nd³⁺イオンが完全にコランダム構造の格子サイトへ置換されている場合、4f 電子が結晶場の影響を受け、1000 nm 領域の蛍光は12本以下の狭帯域なピークスペクトルを示す。しかしながら、図8におけるブロードな蛍光成分は結晶場分裂を示しておらず、従ってアモルファス相もしくはXRD 検出限界以下で存在する結晶性の悪い相からの蛍光と考えられる。XRD スペクトル解析からは図8の蛍光を示す試料ではコランダム構造Al₂O₃からのXRD ピークのみが検出されており、このこともブロードな蛍光成分が試料内のNd³⁺を格子サイトに含む良好な結晶相からの蛍光ではないことを裏付けている。

このブロードな蛍光を示す異相を低減するために、添加濃度0.1at.%がコランダム構造の格子サイトへの安定化に対する上限濃度を超えているかどうかを確認する必要がある。まず、1050℃より高温での焼成試料においては、図9で示される1200℃での1時間HIP 処理を施した試料の蛍光スペクトルにおいて見られる通り、図8で計測されたNdAlO₃由来と推定される波長1057 nmの蛍光成分が現れており、Nd³⁺イオンのコランダム構造の格子サイトへの安定化が阻害されていることが理解できる。

その一方で、図9に示された1000℃120時間、1000℃180時間、および900℃270時間の大気圧焼成で得られた試料

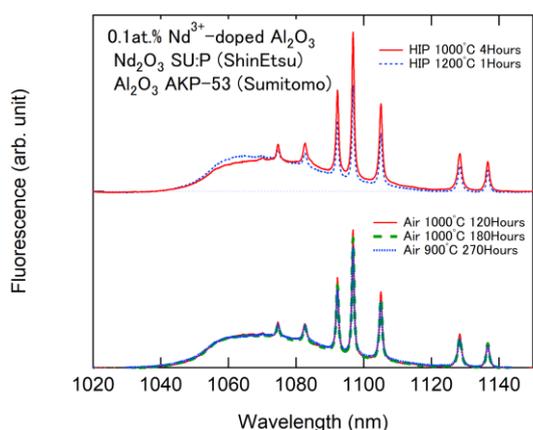


図9 Nd:Al₂O₃ 蛍光スペクトルの焼成条件依存性

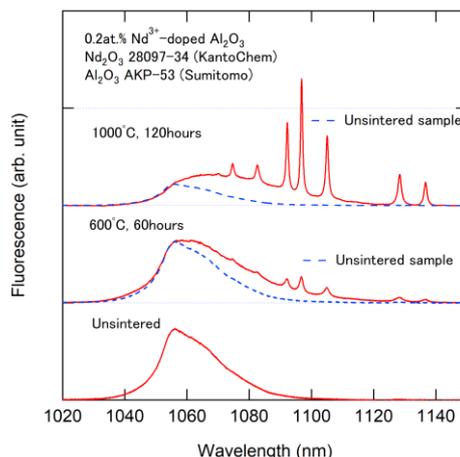


図10 Nd₂O₃ とNd:Al₂O₃の蛍光スペクトル比較

の蛍光スペクトルでは、焼成時間を長くしてもブロードな蛍光成分に対するNd³⁺添加Al₂O₃相からの蛍光強度比はほとんど変化していない。また、この蛍光強度比は1000℃での4時間HIP 処理の試料よりも小さいが、オーダーとしてはほぼ変わらない。さらに、1050℃を超える温度で焼成した試料においては、HIP 処理、大気圧焼成いずれの場合においても、焼成温度が高くなるほどブロードな蛍光成分に対するNd³⁺添加Al₂O₃相からの蛍光強度比は低下する。これらの図9に示された結果より、コランダム構造のAl格子サイトに安定化されるNdイオンの比率は、1000℃での4時間HIP 処理で実現される以上の改善が现阶段では難しいことを示している。

図10にNd₂O₃粉末(焼成前試料)からの蛍光スペクトルを示す。Nd₂O₃粉末からの蛍光はブロードではあるが、焼成後の試料とは明らかに異なる蛍光強度の波長依存性を示しており、焼成試料からのブロードな蛍光は組織内に残留したNd₂O₃粉末成分から試料から放射されたものではないことが判明した。また図10においては、600℃での大気圧焼成処理でもNd³⁺イオンのコランダム構造への置換が進むことが示されている。なお、Nd₂O₃粉末からの蛍光スペクトル形状は文献(6)などで報告された従来のNd添加Al₂O₃と非常に近く、これらの試料における蛍光がコランダム構造にきちんと固溶できていないNd³⁺イオンクラスターからの蛍光であった可能性がある。

5・4 ブロードな蛍光を発生する異相の生成量について

添加したコランダム構造の格子サイトに安定化されるNd³⁺イオンの比率がほぼ100%ではない場合、Nd³⁺添加濃度を0.1 at.%より高くしただけ固溶しきれないNd³⁺の個数が増加するはずであり、その場合ブロードな蛍光成分に対するNd³⁺添加Al₂O₃相からの蛍光強度比はNd³⁺添加濃度に反比例するはずである。ところが、図11で示される通り、1000℃での4時間HIP 処理で得られた0.2at.% Nd³⁺添加Al₂O₃試料におけるブロードな蛍光成分に対するNd³⁺添加Al₂O₃相からの蛍光強度比は、0.1 at.% Nd添加Al₂O₃試料のほぼ倍となっている。

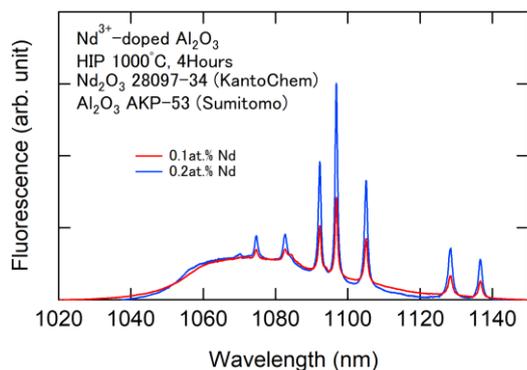


図 1 1 1000°CでのHIP処理により得られたNd添加Al₂O₃の蛍光スペクトルのNd濃度依存性

なお、励起用半導体レーザーの発振波長はNd:サファイアの吸収ピーク 825 nm¹⁰⁾ からずれており、一方でブロードな蛍光を示すNd³⁺イオンは吸収帯域もブロードである。このため励起光のエネルギーの大部分は異相の励起に費され、励起光成分のごく一部しかNd³⁺添加Al₂O₃中のNd³⁺イオンを励起できないと考えられる。従って、図8～図11に示されたブロードな蛍光成分は実際の蛍光量より強調されたものである可能性がある。

これらのことから、図9の試料においてはNd³⁺の大部分はサファイアに固溶できており、ブロードな蛍光成分を示す異相の生成量は非常に少ないと期待される。

5・5 ブロードな蛍光成分の抑制見込みについて

励起波長を825 nmに近づければ蛍光スペクトルにおけるブロードな蛍光成分は低減できる。しかしながらこれは本質的な解決策ではなく、まずはブロードな蛍光を発する異相の生成を抑制する必要がある。

具体的な異相の生成状況について、図12に1000°CでのHIP処理により得られたNd³⁺添加Al₂O₃のEDS元素マッピングを示す。Nd³⁺イオンについては組織全体に均一に分布しており、図4で示されたような分布量のムラは見られなかった。しかし、Y, Gd, Luなどを主成分とする異相が局所的に分布しており、これがブロードな蛍光の放射源となっていると考えられる。これらの不純物は原料粉末由来ではなく、プロセス機器（具体的には篩）を他実験と共用したことにより混入されたものである。

この結果から、プロセス中の不純物混入を防止することにより、ブロードな蛍光を発しない理想的なNd³⁺添加Al₂O₃粉末が合成できると考えられる。

6. 結論

サファイアAl³⁺サイトにおける希土類Nd³⁺置換について

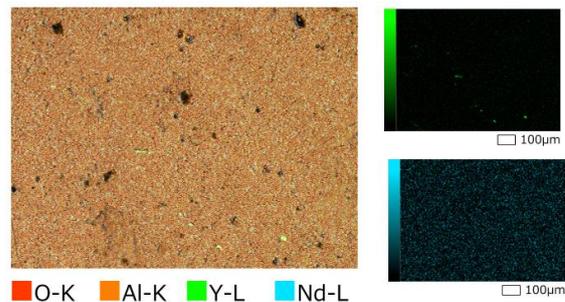


図 1 2 1000°CでのHIP処理により得られたNd添加Al₂O₃のEDS元素マッピング

- (1) 1050°Cより低温で焼成処理する
 - (2) 熱間等方圧プレスを利用する
 - (3) Nd₂O₃原料粉末の一次粒子径を小さくする
 - (4) プロセスにおける不純物混入を防止する
- が有効であることが示された¹¹⁾。この手法でNd添加Al₂O₃粉末を合成し、これを原料粉末としてNd:サファイアセラミックレーザーを製造することにより、レーザープロセッシングの適用分野と市場を拡大できると期待される。

謝 辞

XRD計測は文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業（課題番号 JPMXP1223MS1052）の支援を受け自然科学研究機構分子科学研究所で実施された。試料作製には理化学研究所の松田美帆氏に協力いただいた。

参考文献

- 1) P. Mason et al. : *Optica* **4** (2017) 438.
- 2) Y. Sato, T. Taira : ASSL 2024 / *Optica Laser Congress 2022*, Barcelona, Spain (2022) ATH1A.8.
- 3) Y. Sato, T. Taira : TILA-LIC2024, OPIC2024, Yokohama, Japan (2024) TILA-LIC8-04.
- 4) L. Zheng et al. : *Opt. Mater. Express* **7** (2017) 3214.
- 5) 浜野健也他 : *窯業協会誌*, **87** (1979) 633.
- 6) E. H. Penilla et al. : *Light Sci. Appl.* **7** (2018) 33.
- 7) Y. Sato et al. : *Sci. Rep.* **4** (2017) 10372.
- 8) A. Dal Corso : *Comp. Mater. Sci.* **95** (2014) 337.
- 9) P. Giannozzi et al. : *J. Phys. Condens. Matter* **29** (2017) 465901.
- 10) R. Kumaran et al. : *Opt. Lett.* **34** (2009) 3358.
- 11) 佐藤庸一, 平等拓範 : 第71回応用物理学会春季学術講演会(2024) 24a-13P-13.