

# 異方性セラミックスにおける結晶配向制御プロセスの開発

鈴木 達<sup>1</sup>, 佐藤 庸一<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 物質・材料研究機構 電子・光機能材料研究センター (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

<sup>2</sup> 理化学研究所 放射光科学研究センター (〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)

## Development of Fabrication Process for Crystalline Orientation Control in Ceramics with Anisotropic Crystal Structure

Tohru S. SUZUKI<sup>1</sup> and Yoichi SATO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Materials Science, Research Center for Electronic and Optical Materials,  
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

<sup>2</sup>RIKEN SPring-8 Center, 1-1-1 Kouto, Sayo-Cho, Sayo-gun. Hyogo 679-5148

(Received October 7, 2024)

Polycrystalline ceramics are expected to become an important laser material. However, in polycrystalline ceramics with anisotropic crystal structures, translucency decreases due to birefringence at the grain boundary, caused by the difference in the refractive index between adjacent crystal planes. Crystalline orientation effectively suppresses birefringence, improves the translucency, and enables laser oscillation even in anisotropic polycrystalline ceramics. Most ceramics used as laser materials are diamagnetic, although crystalline orientation can be controlled with a magnetic field. This review describes the processing for crystallographic orientation even in diamagnetic ceramics using a magnetic field.

**Key Words:** Polycrystalline ceramics, Crystalline orientation, Magnetic field, Slurry, Sintering

### 1. はじめに

近年、多結晶セラミックスがレーザー材料として期待が高まっている<sup>1,2)</sup>。セラミックスは焼結により作製するが、製造プロセスにおいて大きな自由度があり、これにより材料の形状やサイズを容易に調整することが可能である。単結晶の生成には高い技術とコストがかかるがセラミックスは相対的に大型化及び大量生産が可能となる。また、セラミックスは粒界構造を持つために機械的強度と耐久性が高く外的衝撃や圧力変化にも高い耐性を有し、長期間の使用においても性能が劣化しにくい材料である。さらに、多様なレーザー活性元素を均一に添加することが可能であることなど、レーザー装置の小型高出力化という観点から多結晶セラミックスは単結晶レーザー材料には無いさまざまな利点がある。多くの光学材料は異方性結晶であり、立方晶だけでなく異方性セラミックスでも高品質な透明セラミックスが作製できれば、多くの応用分野の発展につながられる。また、特定の方向における光学特性を最大化でき、高出力と高効率化が期待出来る。

一般的にはセラミックス製造は単結晶製造と比較して低コストで量産性に優れるが、透光性セラミックス、特にレーザーグレードの透光性を得るには、高い焼結技術

が必要となる。さらに立方晶系以外の異方性結晶構造を有するセラミックス材料においては、多結晶焼結体となった時に微構造組織中の粒界における屈折率差による複屈折により直線透光性が低下するため、レーザーセラミックスとして現在市販されている材料は立方晶系に限られている。

結晶構造に異方性を有する材料を用いて多結晶レーザーセラミックスとする場合には、立方晶系材料のレーザーセラミックスを実現する高い焼結技術に加え、複屈折による粒界散乱を抑制する必要がある。この複屈折の抑制には粒界散乱の頻度を少なくするか、または粒界散乱係数そのものを下げるかのいずれかが必要となる。頻度を下げるには、レーザー発振時のモード体積内の粒界の数を減らせるよう組織粒をレーザービーム径よりも十分に大きくするなどの手段があるが、実際のセラミックス内における組織粒の大きさを考えると、レーザー媒質内でビーム径を数  $\mu\text{m}$  以下程度にコリメートする必要があり、現実的ではない。一方でレイリー散乱領域となる組織粒径においては式(1)に従って粒径が小さくなるほど粒界散乱係数( $\gamma_{\text{gb}}$ )が小さくなり、複屈折が抑制される<sup>3)</sup>。

$$\gamma_{gb} = 3 \frac{\pi^2 d}{\lambda_0^2} \Delta n^2 \quad (1)$$

ここで、 $d$  は結晶粒径、 $\Delta n$  は粒界での屈折率異方差、 $\lambda_0$  は入射波長である。 $\gamma_{gb}$  を小さくすると直線透過性を向上できるが、そのためには粒径  $d$  または  $\Delta n$  を小さくすることが必要である。通常は  $\Delta n$  を制御することは困難だが、隣接する結晶面方位を揃えることにより結晶方位差を小さくすれば  $\Delta n$  を小さくすることができる。すなわち結晶配向制御を行うことでも透光性の向上が可能となる。本稿においては、コロイドプロセスを用いた緻密化と、コロイドプロセスに磁場を重畳したプロセスを用いた結晶方位を制御する手法について概説する。

## 2. 透光性セラミックスの創製プロセス

セラミックスには一般的に光を散乱、吸収する細孔や欠陥が粒界三重点等に存在するので、これらを究極的に取り除くことで透光性を実現する。通常は高い焼結温度で細孔を取り除くこととなるが、低温での緻密化も可能な成形体の作製を可能とするコロイドプロセスについて解説する。このプロセスは結晶配向を目的とした磁場中成形プロセスでも重要な手法となる。さらに低温緻密化を目指す目的で放電プラズマ焼結を用いた手法について紹介する。

### 2.1 コロイドプロセス

セラミックス製造工程においては、粉末のプレス成形などの乾式プロセス以上に、粉末、粒子を溶媒に分散させたスラリーを鋳型に流して成形する鋳込成形(スリップキャスト)等の湿式プロセスが工業的にも重要な位置を占めている。特にコロイドプロセスは、サブミクロン以下の微細なセラミック粉末の粒子間相互作用を利用して、粉末を液体媒体中に分散制御した状態から所望の形状に固化成形する工程である。このプロセスでの安定したスラリーの調製法こそが、その後のセラミック製造プロセス自体の成功・失敗を決める大きな因子となっている。一般に、溶媒中に存在する粒子間には、ファンデルワールス力  $V_a$  (van der Waals attraction)、粒子の周囲に形成される拡散電気二重層に起因する静電反発力  $V_r$  (double layer repulsion)、重力、浮力などの力が作用する。溶媒中の2粒子が近接し、両者の電気二重層が重なるようになると、両者間に反発力が生じる。コロイド溶液の安定性に関する DLVO 理論 (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory) において、溶媒中での粒子間の相互作用エネルギー  $V_t$  は  $V_t = V_a + V_r$  で表される<sup>4)</sup>。Fig. 1 に示されるようにポテンシャル障壁となる  $V_{max}$  が粒子の持つエネルギー(振動エネルギー)よりも大きければ粒子同士は近づくことが出来ず、分散性が良好な安定したスラリーとなる。 $V_{max}$  が小さければ確率的にこの  $V_{max}$  を超える粒子が多数存在し、凝集粒子がスラリー中に生成する。 $V_r$  と  $V_a$  はいずれも微粒子の粒径に依存し、粒径が小さくなるほどポテンシャル障壁  $V_{max}$  が低くなるた

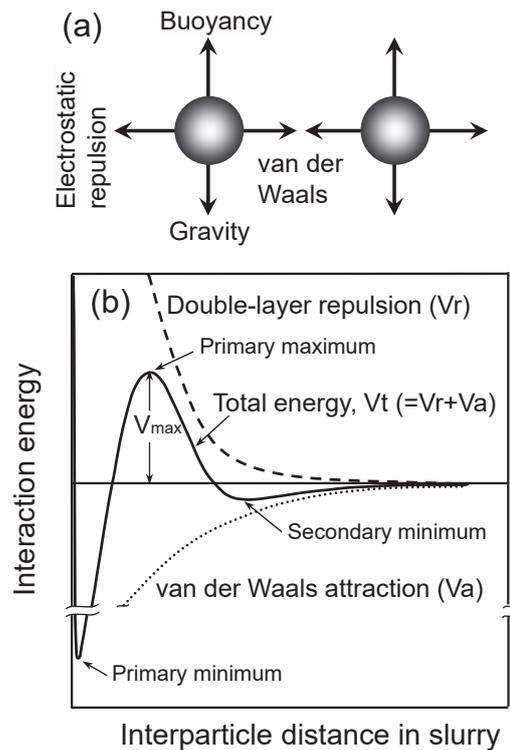


Fig. 1 (a) Forces acting on particles in a slurry, (b) Potential curves of the energy between two particles in slurry (DLVO curve).

めに微細粒子の分散が難しくなる。一般的には  $V_{max}$  を大きくするために粒子の表面電位(実験的にはゼータ電位)を高くすることで  $V_r$  を大きくする。ゼータ電位の制御法としては pH の制御などがあるが、多くの場合には解膠剤の添加、すなわち粒子表面への分子吸着による表面電荷制御が用いられている。

微粒子がよく分散したスラリーをスリップキャストなどで成形することにより、得られる粉末成形体の細孔径が小さく、また細孔数も少なくなり、最終的に得られるセラミックの空孔率が下がるため、レーザーグレードの透光性が実現可能となる<sup>5)</sup>。

また、スラリーの分散性が高いことはスラリー中で粒子が動きやすい状況となっていることを意味しており、従って磁気トルクによる粒子回転を原理とする結晶配向

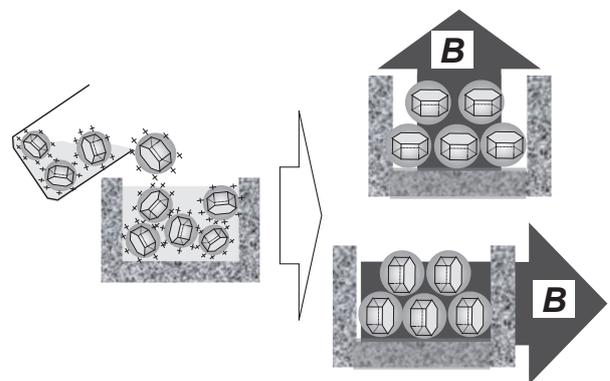


Fig. 2 Schematic diagram of slip casting in a magnetic field ( $B$ : magnetic field).

制御プロセスにおいてもスラリーの分散性は非常に重要な特性である。

## 2.2 焼成緻密化プロセス

スリップキャストで作製した成形体は、焼結プロセスで細孔が究極的に無くなるまで緻密化されることで透明性が与えられる。焼結手法としては、大気焼成炉、ガス雰囲気焼成炉、真空焼成炉、ホットプレス(HP)、熱間等方圧プレス(Hot Isostatic Pressing: HIP)、放電プラズマ焼結機(Spark Plasma Sintering: SPS)、マイクロ波焼結機などが使用される。これらの焼結手法は、大気焼結後にHIPを行う、あるいはSPS後にHIPを行うなどの重畳したプロセスとして使用することも可能であり、特に近年、透光性セラミックスの作製においてはこの重畳プロセスが頻繁に使用されている<sup>6)</sup>。

上記手法のなかでもSPSを用いたセラミックスの緻密化は、プロセス時間の短縮、低温緻密化での粒成長抑制が可能で、加圧を併用するために気孔や欠陥の抑制が可能となる。SPSの概略図をFig. 3に示す。試料を充填して、昇温しながら圧縮加重を印加するダイスには通常グラファイトが用いられHPの装置構成とほぼ同じであるが、HPがヒーターを用いてダイスに間接的に輻射熱として熱を伝えるのに対して、SPS法では直流パルスダイスを直接通電して、抵抗加熱により発生するジュール熱を利用してダイス自体を加熱する。そのため100°C/minなどの急速昇温と急速降温が可能であり、短時間での焼結が可能となる。これまでにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの多くのセラミックスでSPSによる透光性付与が報告されている。高速昇温が特徴とされるSPSであるがKimらは通常SPSで使用される高速昇温条件とは逆に低速昇温で従来よりも低温での焼結条件にもかかわらず透光性セラミックスが得られることを実証している<sup>7)</sup>。この条件では焼結温度が低くなることから微細な微構造組織での緻密化を達成することが可能であり機械強度も高い透光性セラミックスが作製され、種々の酸化セラミックスへ展開できることも示されている。例えば、古瀬らはこのプロセスを用いて、式(1)での $d$ を小さく

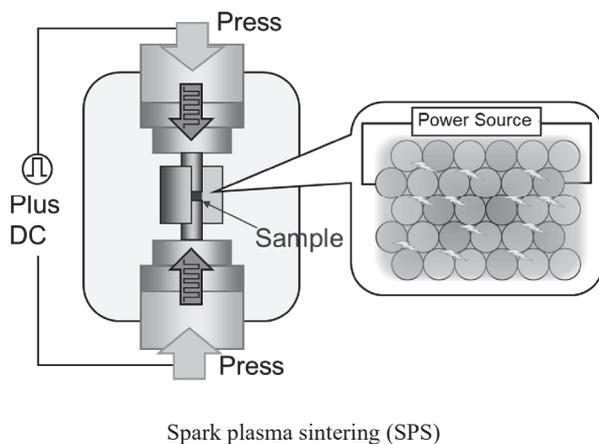


Fig. 3 Schematic diagram of Spark plasma sintering (SPS).

くすることによる $\gamma_{gb}$ の抑制に成功し、異方性セラミックスでも組織を微細化することでレーザー発振が可能なることを実証している<sup>8,9)</sup>。

## 2.3 結晶配向制御プロセス

上述したように異方性セラミックスにおいて粒界での複屈折を抑えるために結晶方位を揃える配向制御が有効となる。金属材料では加工熱処理などを施すことにより、集合組織を制御することで精緻な配向制御が行われるが、セラミックスでは緻密化後の微構造制御に塑性変形などを使うことは難しいために、焼結前の成形段階における組織制御により結晶配向を制御することが必要となる。バルクセラミックスでの結晶配向制御を行うために、テンプレート粒子成長法(Templated Grain Growth: TGG)<sup>10-12)</sup>やホットフォーミング<sup>13-15)</sup>、強磁場中での成形<sup>16-18)</sup>などが行われる。TGG法は粒状粒子と少量の形状異方性粒子を含むスラリーをテープ成形や一軸押し出し成形で形状異方性粒子の方向を揃えてシードとして使用し、粒成長によりバルク全体の結晶方位を一方向へ揃えながら焼結を行う配向制御手法である。このTGG法にテープキャストを用いた手法が、板状粒子を作製可能なビスマス層状化合物、ムライト、炭化ケイ素などの材料に適用されている<sup>19-21)</sup>。また、成形法に一軸押し出しを用いた例としては、柱状粒子窒化ケイ素を一軸押し出しにより成形し、方向が揃った柱状粒子を種結晶としてテンプレート粒子成長させることでc軸配向窒化ケイ素を作製したものが報告されている<sup>22)</sup>。

ある程度緻密化した焼結体を一軸方向に圧縮で高温変形させるホットフォーミングでも結晶方位を揃えることが可能である。ビスマス層状化合物に適用した場合には、高配向にした場合には急激に特性が向上し、理想的な分極反転を仮定した予測値に近づくことが見出されている<sup>14)</sup>。このホットフォーミングを用いた配向付与プロセスも種々のセラミックスへの適用が可能であり、ビスマス層状化合物では圧電特性の向上、炭化ケイ素やアルミナでは強度と靱性の両立などの特性を向上させられることが示されている<sup>13,21,23,24)</sup>。

磁場を用いた結晶配向プロセスの場合には、方位を合わせるための形状異方性粒子は不要であり、球状粒子だけで良いために適用可能な物質が多くなる。これは結晶構造が立方晶でなく正方晶や六方晶のような異方的な結晶構造を有する物質ならば、結晶軸に依存した結晶磁気異方性が存在し、この異方性により式(2)で表される磁気トルク $T$ により粒子が回転することが原理となる。

$$T = -\frac{\Delta\chi VB^2}{2\mu_0} \sin 2\theta \quad (2)$$

ここで、 $B$ は磁場強度、 $V$ は粒子の体積、 $\mu_0$ は真空の透磁率、 $\Delta\chi$ は異方性磁化率(磁化容易軸と磁化困難軸との磁化率の差)、 $\theta$ は磁場と磁化容易軸のなす角である。各軸の磁化率が $\chi_a > \chi_c$ ならば、 $a$ 軸が磁化容易軸となり $a$ 軸が磁場印加方向と平行に並ぶ。 $\chi_c > \chi_a$ でその逆ならば $c$ 軸が磁場印加方向と平行となるように結晶は回転する

(Fig. 4). 従来は磁場作用が無視されていた常磁性体や反磁性体であってもその磁化率は零では無いために、本手法は適用可能となる。

コロイドプロセスの一環としてスラリー中での粒子の分散制御を行えば、溶媒中でのセラミックス粒子の回転が可能となる。この回転して方位が揃っている状態で固化すれば、配向を維持したまま焼結緻密化が可能となる。実際には、ブラウン運動などによる乱れがあり、図のように綺麗に結晶方位が揃っていない。しかし、式(2)より分かるように大きい粒子で磁気トルクが大きく、方位の揃っていない小さい粒子が、方位の揃っている粒子に取り込まれながら粒成長するオストワルド粒成長で配向度が高い結晶粒が残り、バルク全体の配向度が高まる。また、成形後では磁場印加が不要となるために従来の緻密化プロセス(ホットプレス, SPS, HIP など)を使用することが可能であり、結晶配向させた状態のままで透光性を付与することが出来る。

### 3. 強磁場を用いた配向制御セラミックスの作製

#### 3.1 透光性 c 軸配向アルミナ

$\text{Al}_2\text{O}_3$  は六方晶系コランダム構造をもつので、a 軸方向と c 軸方向とで磁化率が異なり結晶磁気異方性を示す。球状の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  微粒子を分散したスラリーを調製して 12T の磁場を印加しながらスリップキャストを行い、この成形体を SPS の低速昇温焼結条件を用いて c 軸配向性透明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を作製することが出来る (Fig. 5)<sup>25)</sup>。

#### 3.2 c 軸配向窒化アルミニウム

印加磁場に静磁場を用いた場合、磁化容易軸と磁場印加方向とが平行になるため前述のアルミナでは c 軸配向を達成できた。しかしながら、物質によっては、c 軸が磁化困難軸となるが、c 軸を配向したいという要望も出てくる。この点に関し、木村らにより提唱された回転磁場による磁化困難軸の配向制御<sup>26)</sup>がセラミックスの成形にも有効であることが実証されている。例えば、植松

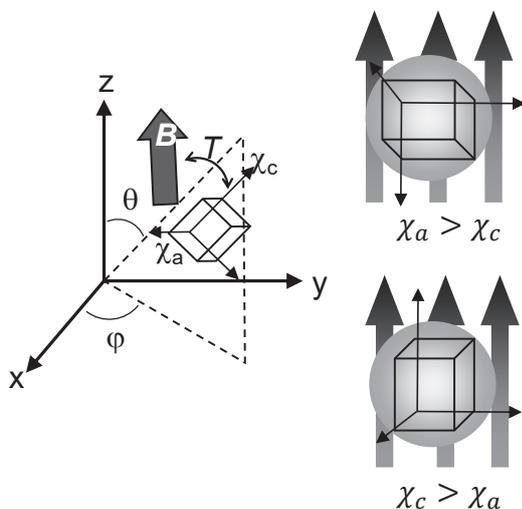


Fig. 4 Rotation of particles by anisotropic magnetic susceptibility using magnetic field.

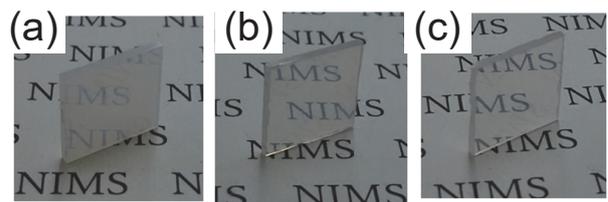


Fig. 5 Transparent alumina prepared by SPS at 1150°C (a) directly from powder (b) colloidal processing (c) magnetic alignment.

ら<sup>27)</sup>や浅井ら<sup>28)</sup>により ZnO やハイドロキシアパタイトにおいて磁化困難軸である c 軸が回転磁場により一方向に揃えられることが報告されている。

a 軸が磁化容易軸で、静磁場では a 軸配向となることを既に見出している AlN に対して<sup>29)</sup>、回転磁場による c 軸配向を試みた例を示す<sup>30)</sup>。球状である窒化アルミニウム粒子を分散したスラリーを Fig. 2 に示した横磁場中で試料を回転しながらスリップキャストを行うことにより各粒子に対して実効的に回転磁場が印加される。Fig. 6 (a)には静磁場により作製した配向性 AlN の磁場印加垂直面 (VT 面)での XRD 図を示す。(100)面と(110)面からの回折線の強度が強く a 軸に配向していることが分かる。それに対して、回転磁場を用いた場合 (Fig. 6 (b))には、磁場の回転面と平行な面で (002) 面の回折強度が強くなり、c 軸の一軸配向となっていることが確認できる。

焼結助剤を用いることによる透光性 AlN の透光化も報告されている<sup>31,32)</sup>。この磁場配向プロセスは焼結助剤を添加するなどの他の焼結手法と組み合わせることが可能であり、AlN においても磁場配向プロセスと焼結助剤での緻密化により直線透過性に優れたバルク体の作製が可能となると期待される。

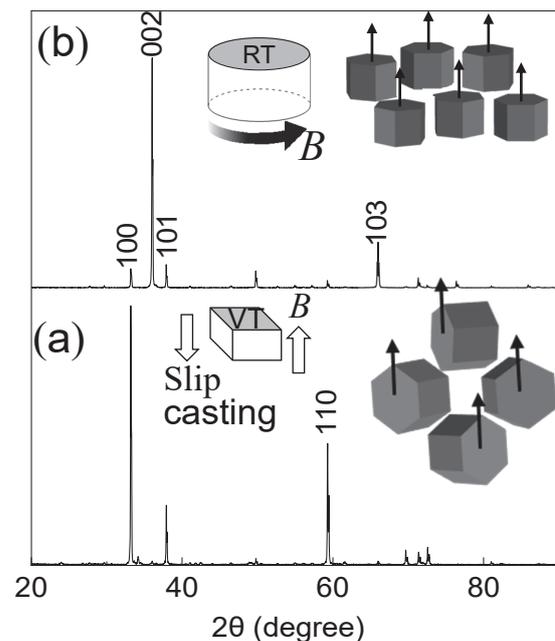


Fig. 6 XRD of crystalline oriented AlN by (a) static magnetic field, (b) rotating magnetic field.

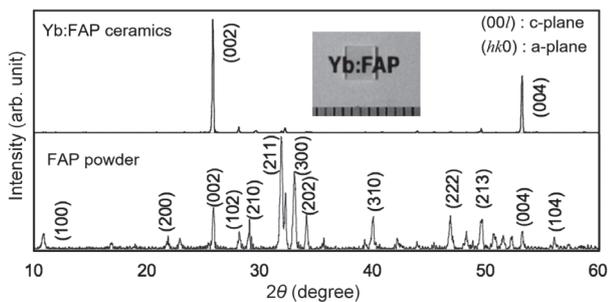


Fig. 7 XRD of transparent Yb:FAP ceramics and FAP powder. Insert Photo: transparent Yb:FAP ceramics ( $3.4 \times 3.0 \times 0.48 \text{ mm}^3$ ).

### 3.3 c 軸配向 Yb<sup>3+</sup> 添加アパタイト

アパタイト (FAP) など固体レーザー材料は一般的には反磁性体であるが、レーザー活性元素として希土類イオンを添加したレーザー材料では希土類の常磁性により結晶磁気異方性が増大されるために 1 T 程度の磁場印加で配向が可能となる<sup>33)</sup>。実際に、1.4 T の 17 rpm 回転磁場により 2at.%Yb<sup>3+</sup>:FAP 粉末を配向させ、196 MPa、1600°C での HIP 処理により透明 Yb:FAP セラミックスが得られた<sup>34)</sup>。磁化困難軸である c 軸に配向制御された Yb:FAP セラミックスでは、Fig. 7 に示される通り、XRD においてほぼ c 軸由来の回折ピークのみが検出された。

この Yb:FAP セラミックスの  $3.4 \times 3.0 \text{ mm}^2$  面の一方に波長 905 nm で反射率 1% かつ波長 1  $\mu\text{m}$  で反射率 99.9% (A 面)、もう一方に波長 905 nm で反射率 99.5% かつ 1  $\mu\text{m}$  で反射率 0.5% (B 面) のコーティングを施し、B 面と出力結合率 4.2% の平面鏡の間に反射防止コーティング (発振波長 983 nm で約 0.3%) を施した初期透過率 80% の Cr<sup>4+</sup>:YAG を配置することにより A 面と平面鏡で 4.5 mm の共振器を構成し、Yb:FAP の A 面の直径 0.4 mm の範囲を出力 112 W の半導体レーザー (波長 905 nm) をパルス幅 0.8 ms で励起することで 1.1 ns のパルス幅を持つピークパワー 2.3 kW のパルス列を波長 983 nm で得ることに成功した<sup>35)</sup>。

## 4. まとめ

本稿では、反磁性体でも適用可能な強磁場を用いた結晶配向プロセスとそのために必要となるコロイドプロセスについて主に概説した。本手法は、焼結助剤やレーザー発振させるための添加物を加えても適用可能であることが利点である。ただし、添加元素によっては、配向軸が変わることがあり注意が必要であるが、磁化容易軸が変わったとしても AlN のところで紹介したように回転磁場を使うなどをすれば磁化困難軸の配向制御も可能であり、広く展開できるプロセスであり、今後さらに多くのレーザーセラミックスへ適用されることを期待する。

## 参考文献

- 1) A. Ikesue and Y. L. Aung: *Nat. Photonics* **2** (2008) 721.
- 2) T. Taira: *Opt. Mater. Express* **1** (2011) 1040.
- 3) R. Apetz and M. P. B. Bruggen: *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (2003) 480.
- 4) T. Enomae: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **86** (2013) 67.
- 5) H. Yagi and T. Yanagitani: *Rev. Laser Eng.* **39** (2011) 301 (in Japanese).  
八木 秀喜, 柳谷 高公: *レーザー研究* **38** (2009) 301.
- 6) S. Bigotta, L. Galecki, A. Katz, J. Bohmler, S. Lemonnier, E. Barraud, A. Leriche, and M. Eichhorn: *Opt. Express* **26** (2018) 3435.
- 7) B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, and H. Yoshida: *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009) 323.
- 8) H. Furuse, Y. Mochizuki, D. Kato, K. Morita, B.-N. Kim, and T. S. Suzuki: *Scripta Mater.* **241** (2024) 115881.
- 9) H. Furuse, S. Nakasawa, H. Yoshida, K. Morita, T. S. Suzuki, B. N. Kim, Y. Sakka, and K. Hiraga: *J. Am. Ceram. Soc.* **101** (2018) 694.
- 10) K. Hirao, M. Ohashi, M. E. Brito, and S. Kanzaki: *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 1687.
- 11) M. M. Seabaugh, I. H. Kerscht, and G. L. Messing: *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 1181.
- 12) T. Tani and T. Kimura: *J. Jpn. Soc. Power Powder Metall.* **50** (2003) 284 (in Japanese).  
谷 俊彦, 木村 敏夫: *粉体および粉末冶金* **50** (2003) 284.
- 13) Y. C. Ma and K. J. Bowman: *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 2941.
- 14) T. Takenaka and K. Sakata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) 31.
- 15) Y. Yoshizawa, M. Toriyama, and S. Kanzaki: *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 1392.
- 16) T. S. Suzuki: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **128** (2020) 1005.
- 17) T. S. Suzuki, Y. Sakka, and K. Kitazawa: *J. Jpn. Soc. Power Powder Metall.* **53** (2006) 479 (in Japanese).  
鈴木 達, 目 義雄, 北澤 宏一: *粉体および粉末冶金* **53** (2006) 479.
- 18) T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, and Y. Sakka: *Sci. Technol. Adv. Mat.* **7** (2006) 356.
- 19) G. L. Messing, S. Poterala, Y. Chang, T. Frueh, E. R. Kupp, B. H. Watson, R. L. Walton, M. J. Brova, A.-K. Hofer, R. Bermejo, *et al.*: *J. Mater. Res.* **32** (2017) 3219.
- 20) S. H. Hong and G. L. Messing: *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 867.
- 21) M. D. Sacks, G. W. Scheffele, and G. A. Staab: *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 1611.
- 22) H. Teshima, K. Hirao, M. Toriyama, and S. Kanzaki: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **107** (1999) 1216 (in Japanese).  
手島 博幸, 平尾 喜代司, 鳥山 素弘, 神崎 修三: *日本セラミックス協会学術論文誌* **107** (1999) 1216.
- 23) Y. I. Yoshizawa, K. Hirao, and S. Kanzaki: *J. Am. Ceram. Soc.* **87** (2004) 2147.
- 24) S. H. Lee, Y. I. Lee, Y. W. Kim, R. J. Xie, M. Mitomo, and G. D. Zhan: *Scripta Mater.* **52** (2005) 153.
- 25) T. S. Suzuki, Y. Sakka, and K. Kitazawa: *Adv. Eng. Mater.* **3** (2001) 490.
- 26) T. Kimura, M. Yoshino, T. Yamane, M. Yamato, and M. Tobita: *Langmuir* **20** (2004) 5669.
- 27) S. Tanaka, A. Makiya, Z. Kato, N. Uchida, T. Kimura, and K. Uematsu: *J. Mater. Res.* **21** (2006) 703.
- 28) J. Akiyama, M. Hashimoto, H. Takadama, F. Nagata, Y. Yokogawa, K. Sassa, K. Iwai, and S. Asai: *Materials Transactions* **46** (2005) 203.
- 29) T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, and Y. Sakka: *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009) 2627.
- 30) T. S. Suzuki, K. Kobayashi, and T. Uchikoshi: *Int. J. Appl. Ceram. Tec.* **20** (2022) 718.
- 31) H. W. Son, B. N. Kim, T. S. Suzuki, and Y. Suzuki: *J. Am. Ceram. Soc.* **101** (2018) 4430.
- 32) T. Honma, Y. Kuroki, T. Okamoto, M. Takata, Y. Kanechika, M. Azuma, and H. Taniguchi: *Ceram. Int.* **34** (2008) 943.
- 33) Y. Sato, J. Akiyama, and T. Taira: *Physica status solidi c* **10** (2013) 896.
- 34) J. Akiyama, Y. Sato, and T. Taira: *Opt. Lett.* **35** (2010) 3598.
- 35) Y. Sato, J. Akiyama, and T. Taira: *Sci. Rep.* **7** (2017) 10732.