I-VII族化合物の精密薄膜制御による極限光学応答の発現

Extreme Optical Responses by Precise Control in Thin Film Fabrication of I-VII Compounds

一宮正義*・芦田昌明**・石原 一***
Masayoshi ICHIMIYA, Masaaki ASHIDA and Hajime ISHIHARA

Key Words: Excitons, Ultrafast, Nonlinear Response, Thin Films, CuCl

1. 緒言

材料の品質を改善することにより、単に各種の性能向上が見られるだけでなく、機能材料としての未知のポテンシャルが新たに引き出されることがある。ナノ構造はそのサイズや幾何学的構造の精密制御によって多様な機能が引き出されるが、本稿ではナノ構造としては最も良く研究されてきた単純な薄膜でさえ、品質改善により、これまで意識されたことのない劇的なサイズ依存性が現れる事例を紹介する。特にここでは、従来の物理的直感の見直しを迫るような極限的な励起子光学応答の実証例を示す。

パルスレーザー等強度の高い光を物質に照射すると非線形光学効果によって別の光を照射した場合の応答特性が過渡的に変化することが知られており、物性測定や加工など様々な分野で活用されている。光通信における信号の切り替えは従来電気信号に変換して行われてきたが、これを上記のような非線形光学効果による全光型超高速デバイスに置き換える方式が長年にわたって研究されてきた。もしこれが実現すれば、電子デバイスの限界を超えた圧倒的な転送量の次世代光通信が実現するとの期待が持たれている。光スイッチには大きな非線形性が必要であるため、非線形性の大きな励起子共鳴が注目され盛んに研究が行われてきた。しかし一方で、電子デバイスを凌ぐ処理能力を得る上で必要な高速動作や、室温動作の困難さがデバイスの実現を阻んできた。例えば、励起子の輻射寿命は、高速で緩和する物質でもせいぜい数 100 ピコ秒程度で、大多数の物質はナノ秒以上のオーダーであり、励起子系では高非線形性と高速応答の両立が原理的に困難に思われた。

一方で、我々は励起子研究で馴染みある I-VII 族半導体の

CuCl 薄膜を高品質化することで桁違いに高速な励起子輻射緩和時間を実現してきた。さらに最近では、輻射緩和速度が室温の位相緩和速度を凌ぐ状況も現れ、上記困難が原理的に克服可能であることが明らかになりつつある。

2. 励起子光学応答

物質固有のバンドギャップに相当するエネルギーを持つ光が半導体結晶へ入射すると、価電子帯の電子は伝導帯へ励起され、価電子帯において電子が抜けた箇所は正の電荷を持つ正孔として振る舞うようになる。それらがクーロン相互作用で結びつくことによって形成される水素原子様の素励起が励起子である。励起子を構成する電子と正孔が輻射再結合する確率は独立した励起電子が熱放出などの無輻射過程へ流れずに輻射的に緩和する確率よりも桁違いに高いことから、入射光に対して高い効率で信号光を得るためには励起子が安定して存在できる系を構築することが有利になる。非線形光学応答における励起子共鳴過程は、励起子生成を伴わない非共鳴過程とは異なり入射光の波長を正確に決定しなければならないという制約があるものの、ナノ構造などの微小系においても十分に効率が高い応答が得られるという特性を持つ。実際に、励起子を構成する電子・正孔間のクーロン相互作用による励起子束縛エネルギーが 60 meV と室温の熱エネルギー約 26 meV を凌ぐ ZnO などは、実用温度でも励起子が安定して存在できるため高効率紫外レーザーダイオード、発光ダイオード等の素材として研究が進められている。ナノ系に閉じ込められた励起子の非線形応答については 80 年代後半より精力的に研究され¹⁻³⁾、電子-正孔の相対運動が閉じ込めを受ける強閉じ込め領域や、重心運動が閉じ込められる弱閉じ込め領域のそれぞれ

* 大阪歯科大学 物理学教室 (573-1121 大阪府枚方市楠葉花園町 8-1)

Department of Physics, Osaka Dental University (8-1 Kuzuhahanazono-cho, Hirakata, Osaka, 573-1121 Japan)

** 大阪大学大学院基礎工学研究科 物質創成専攻 (560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)

Division of Frontier Materials Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University (1-3 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka, 560-8531 Japan)

*** 大阪府立大学大学院工学研究科 電子・数物系専攻 (599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1)

Department of Physics and Electronics, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University (1-1, Gakuen-cho, Nakaku, Sakai, Osaka, 599-8531 Japan)

のサイズ依存性が注目を集めた。特に後者では、励起子コヒーレンス体積がサイズに比例して増大することによる、輻射緩和定数や非線形応答のサイズ比例増大が注目された⁴⁻⁶⁾。これらの議論においては励起子コヒーレント長に比べ光波長は十分長いとしてその空間変動を無視する「長波長近似 (Long Wavelength Approximation: LWA)」が前提とされたが、90 年代中頃より、以下に説明するように、特に薄膜系で LWA を超えた領域での特異な光学応答が議論されるようになる。

3. 非長波長近似領域における非線形光学応答のサイズ共鳴増大

半導体において、量子力学で記述される電子的励起状態の波動とマクロな方程式で記述される光波動は波長スケールに開きがあるとしてその相互作用はサイズ領域毎に異なるモデルで表されてきた。例えば、ナノ領域における光学応答に関しては、励起子のような素励起のコヒーレンスが保たれるサイズに比べて光の波長は十分に長いと考え、後者の空間構造を無視する LWA が適用される。また、バルクでは並進対称性に基づいて波数表示された誘電率をマクロなマクスウェル方程式に用いて記述されるポラリトンの描像がよく知られている。その一方で、近年のナノ構造作製技術の著しい発達の結果、素励起のコヒーレンス長がマクロに届くようなサイズ領域にまで至る高品質試料の作製が可能になり、従来の固体物理学において馴染まれてきた LWA や波数保存則の基本概念が成り立たないクロスオーバー領域での特異な量子効果が見いだされるようになってきた。

量子力学的分極波である励起子の重心運動が閉じ込めを受けるナノ構造での光学応答は通常 LWA によって記述されるが、LWA 下では Fig. 1(a) に示したように奇数個の節を持つ $n=2$ 励起子などへの遷移は光学禁制であり、主として $n=1$ 励起子が光と相互作用する⁷⁾。その場合、光と励起子の波動関数の重なりは系のサイズに比例して増大するため、系が大きくなるにつれて非線形光学応答の強度・速度は共に増大する。しかし、励起子を共鳴励起する場合の光の波長は物質中で短くなるため、ある程度のサイズに到達すると光波の空間構造が無視できなくなって LWA が破綻し、直感的にはそれ以上非線形応答の効率は増大しなくなるように思われる。一方で、LWA が破綻するサイズ領域に差し掛かって励起子のコヒーレンスが結晶全体に広がるほど品質の高い系では、Fig. 1(b) に示したように物質中で空間構造を持つ光波動と $n \geq 2$ 励起子との空間的インタープレイが光応答において重要な役割を果たすようになり、自己無撞着に決定される誘起分極や応答場が LWA の枠組みを超えた巨大な値を示すことが明らかになってきた⁸⁾。特に、光波動と励起子波動の整合性が高まるサイズでは非線形光学応答の強度や速度が共鳴的に増大するため、結晶

Fig. 1 Images of the coupling between light and excitons in the LWA regime (a) and the harmonized wave-wave coupling between a multinode-type exciton and light (b). The black curve on the right in (a) is a schematic spectrum. The states most strongly coupled with the light field are indicated in white.

品質やサイズ制御の精度を高めてミクロとマクロの境界となるサイズ領域にある微小構造を作製することにより、強度や応答速度がバルク結晶や従来のナノ構造を桁違いに凌ぐ非線形応答が実現すると期待される。

高品質 GaAs 薄膜において行われた実験研究では、典型的な非線形光学過程である縮退四光波混合 (Degenerate Four-wave Mixing: DFWM) の信号強度が非 LWA 領域である膜厚 110 nm の薄膜でバルク結晶の 25 倍に達したとの結果が報告され⁹⁾、理論解析より $n=2$ 励起子からの信号が支配的であったことが明らかになっている¹⁰⁾。また、過渡回折格子法によって同様の薄膜で測定された励起子輻射緩和時間に関しても、バルク結晶での値を数桁上回る数ピコ秒級の高速緩和が観測されたとの報告もなされている¹¹⁾。DFWM 及び過渡回折格子法の詳細については後述する。これらの成果は、非 LWA 領域特有の光-励起子長距離結合効果が顕現した一例であるが、従来の共鳴光学応答の常識に反して極めて大きな光学非線形性と高速性が両立しており、この現象の追求による全く新しい原理に基づいた高機能光スイッチの実現に期待がかかっている。

4. I-VII族半導体 CuCl における高品質薄膜作製

CuCl は、シンプルなバンド構造を持つ直接遷移型半導体で、光と励起子の相互作用が大きいために高効率励起子発光を示す物質として知られている¹²⁾。また、0.2 eV という巨大な励起子束縛エネルギーを持つことから励起子ボーア半径が 0.7 nm と極端に小さく、励起子重心運動の閉じ込め

が関係した現象の観察対象としても最適な物質である。光-励起子長距離結合効果に関しても、輻射緩和速度に関する輻射幅が GaAs の場合を大きく凌ぐなど^{13,14)}、GaAs と比べて桁違いに大きい物質-光結合が得られることが期待される。もし非 LWA 領域にあり、十分に結晶性が高い CuCl 微小構造が得られれば、励起子の輻射緩和時間はフェムト秒領域に達して励起子緩和の主要因であるはずの位相緩和時間よりも速くなり、従来の常識を覆す高効率応答が得られると考えられる。サイズ次第では室温での位相緩和にさえ打ち勝つ高速応答も可能となるため、室温を大きく超えた温度領域に達しても高い水準で効率と応答速度が両立する超高性能光デバイス開発への展開も期待される。ところが、I-VII 族である CuCl は成膜が難しく、単結晶薄膜作製技術が成熟している III-V 族の GaAs、GaN や II-VI 族の ZnSe、ZnO 等と比べて高品質薄膜を得ることが困難であるという課題を抱えていた。東海林等はその先駆的な研究で、湯らが開発した分子線エピタキシー (MBE) 法による CuCl 作製法⁷⁾を改善し、LWA が破綻し始める膜厚領域で、励起子の輻射補正の特異なサイズ依存性を観測している¹⁵⁾。しかし、上記予想される現象の実現には一層の高品質化と、さらに広い膜厚領域での安定した品質の試料を必要とした。

Fig. 2 (a) AFM image of a CuCl thin film grown by the conventional MBE method. (b) AFM image of a CuCl thin film grown using our new technique.

我々は CuCl 薄膜の品質を向上させるために、基板として、近紫外にある励起子共鳴領域から可視全域に渡って透明である上に格子定数が CuCl に近い (格子不整合: 約 1 %) $\text{CaF}_2(111)$ を用い¹⁶⁾、MBE 法による薄膜作製を試みてきた。CuCl 層の成長に先んじて CaF_2 バッファ層を基板上に成長させることによって品質は改善するものの、これだけでは単結晶薄膜を成長させることが困難であった (**Fig. 2(a)**)。しかし、CuCl 層の成長前にバッファ層表面へ電子線を照射することによって膜質を劇的に向上させる新奇成膜技術を開発することに成功し、表面モフォロジーが大幅に改善された高品質な CuCl 薄膜が得られるようになった (**Fig. 2(b)**)¹⁷⁾。各試料における光学的品質の評価には反射スペクトルの測定を行っているが、薄膜に対する反射スペクトルは膜厚及び励起子のコヒーレンス長に関する位相緩和定数を反映した形状を示すので、これらをパラメータとしてフィッティングすることにより正確な膜厚と位相緩和定数を得ることができる。新奇成膜法によって作製した CuCl 薄膜は反射スペクトルより評価される位相緩和定数が 0.5 meV 以下まで低減しており、光学的品質に関しても極めて高い水準に達していることが明らかになっている。これらの要素は励起子重心運動の長距離に渡るコヒーレンスの実現に重要な役割を果たしていると考えられる。

5. 線形・非線形分光による輻射補正と超高速応答の観測

DFWM は、**Fig. 3** に示したように波長の等しい 2 本のパルスを試料上の同箇所へ照射すると、干渉による分極の濃淡が回折格子の役割をし、これにより入射パルスの回折光が出現する非線形光学現象である。**Fig. 4(a)** は新奇成膜法によって作製した高品質 CuCl 薄膜において、DFWM による信号光のスペクトル測定を行った結果である。バルク結晶や通常の MBE 法によって作製した薄膜では報告例のない複数の鋭いピーク構造が出現した¹⁸⁾。膜厚の異なる試料で測定を行えば、各ピークの光子エネルギーも異なる値を示すが、いずれの膜厚においても光-励起子長距離結合効果による巨大輻射シフトを含めた励起子固有エネルギー (**Fig. 4(b)**) と一致することが明らかになった¹⁹⁾。一般に励起子は自身の (或いは他の準位の) 誘起分極が放射する光との相互作用による自己エネルギーを持ち、通常、これを

Fig. 3 Image of the geometry in the DFWM measurement.

Fig. 4 (a) Observed DFWM spectrum in a CuCl thin film. (b) Film thickness dependences of calculated eigenenergies including the radiative shift and uncoupled excitonic modes (black lines)¹⁴⁾. (c) Film thickness dependence of calculated radiative width¹⁴⁾.

輻射補正と呼んでいるが、その実部が上記輻射シフトである。放射される光は、膜厚が薄い時は試料内での位相変化はほとんどなく、上記相互作用は斥力的となって輻射シフトは正となる。しかし、膜厚が増え、LWA 領域を越えると、膜厚によって励起子波動関数と光の位相関係が様々に変化し、**Fig. 4(b)**に見るように各準位が膜厚によって輻射シフトの正負を複雑に変化させる状況が現れる^{14,15)}。

このような光波動の空間構造と励起子波動の位相整合性が高まるサイズ領域は励起子モード毎に異なるため (**Fig. 1(b)**)、輻射シフトを含めた固有エネルギーに加え、虚部に相当する輻射幅も非単調な膜厚依存性を示す (**Fig. 4(c)**)。全電場を与えるマクスウェル方程式と、分極を与える構成方程式を自己無撞着に解けば、輻射補正を含んだ誘起分極スペクトルを算出することができるが、**Fig. 4(a)**における DFWM スペクトルの形状はこのスペクトルを反映しており、ピークのエネルギーと幅は各誘起分極のピークエネルギーと幅に良く対応している¹⁹⁾。なお、輻射緩和時間は輻射幅の逆数に比例するため、輻射幅の大きい励起子モードを含む膜厚では従来の常識を覆す高速応答の観測が期待される。

過渡回折格子法は、**Fig. 5**に示したように2本のポンプパルスを試料上の同箇所へ同時に照射して干渉縞を生成し、それを過渡的な回折格子としてプローブパルスの回折成分を観測する非線形分光法であるが、干渉光強度の減少とともにプローブパルスの回折強度が減少していくため、ポンプパルスとプローブパルスの時間差をつけることによって励起が緩和していく速度を計測することができる²⁰⁾。

Fig. 5 Image of the geometry in the transient grating measurement.

Fig. 6 Delay time dependence of the transient grating signal intensity in a CuCl thin film. The solid line indicates the result calculated by a real-time analysis.

この過渡回折格子法によって高品質 CuCl 薄膜の輻射緩和特性を測定した結果、輻射幅の大きい励起子モードにおいて本来の CuCl 励起子と比べて3桁以上速い100 fs 級超の高速輻射緩和の観測に成功した。また、複数モードの干渉による量子ビート構造を示す緩和曲線は実時間軸上の理論計算の結果と良く一致しており、この特異な緩和特性が光-励起子長距離結合効果によってもたらされたものであることが確認された (**Fig. 6**)¹⁹⁾。以上の結果より、励起子のコヒーレンスが試料全体に広がるまで結晶性を高めた系における非線形光学応答は、輻射シフトや輻射幅といった輻射補正を正確に反映することが明らかになった。**Fig. 7**は CuCl における輻射幅の膜厚依存性 (**Fig. 4(c)**)より計算した各励起子モードの輻射緩和時間であるが、膜厚制御の精度を十分に高めることができれば、10 fs を下回る超高速応答を示す系を得ることも可能になることが理解できる。

6. 室温における励起子超高速応答

CuCl は室温の熱エネルギーを遙かに凌ぐ巨大な励起子束縛エネルギーを持つにもかかわらず、光学フォノンのエネルギーが室温の熱エネルギーと同等であることから (LO フォノン: 26 meV)、室温近辺においては光学フォノンを介した無輻射緩和が支配的となる。そのため、室温条件下での非線形光学応答の観測例は皆無であった。しかし、非

Fig. 7 Film thickness dependence of calculated radiative decay time, which is derived from the relation: $\tau_r = \hbar/2\gamma$, where γ indicates the radiative width shown in Fig. 4(c).

LWA 領域の光-励起子長距離結合効果によって光学フォノンによる位相緩和よりも十分に速い時間で輻射緩和する励起子モードが発現する系を構築することができれば、温度上昇に伴って位相緩和レートが上昇しても依然高い輻射緩和効率を示すと我々は考えた。**Fig. 8** は新奇作製法によって高品質化した CuCl 薄膜における DFWM スペクトルの温度による変化であるが、温度を上昇させていった場合の形状変化は、理論計算による誘起極スペクトルにおいて位相緩和定数を増大させていった場合の変化と一致する²¹⁾。まず、5 K の低温時は位相緩和のレートが低いことから、輻射幅が小さい、すなわち輻射緩和が遅い励起子モードからの信号も明確に観測できるため、スペクトル上に複数のピーク構造が現れる。温度を上昇させるにつれて位相緩和のレートも上がっていくため遅い励起子モードから順に消滅していき、例えば 70 K まで試料温度を上昇させると $n \geq 8$ の励起子モードが消滅する。次に遅い $n = 7$ のモードは 140 K までに消滅し、その次の $n = 6$ のモードも 210 K までに消滅するが、膜厚 310 nm の CuCl 薄膜において 19 meV と巨大な輻射幅を持つ $n = 5$ のモード (**Fig. 4(c)**) は 210 K 以上となっても明確な信号を発する。このモードの輻射緩和時間は 17 fs (**Fig. 7**) と室温における位相緩和時間よりも十分に短いことから、実際に CuCl では初となる室温での明確な非線形信号の観測に至った²¹⁾。ここで注目したいことは、膜厚増大とともに励起子の輻射結合が大きくなり、一旦輻射緩和速度が位相緩和速度より速くなれば、もはや励起子コヒーレンス長が位相緩和により制限されるという直感的な描像が成り立たないことである。励起子コヒーレンス長が位相緩和に制限されない系において、どのような試料サイズまで光-励起子結合が増大するかについては別の角度からの考察が必要になるが、この点についての議論は文献 22) に譲る。

なお、本測定で用いた励起パルスレーザーはバンド幅が

Fig. 8 DFWM spectra for various temperatures in a high-quality CuCl thin film. The range of photon energy in each figure is modified depending on shift of exciton energies estimated from fitting of the reflection spectrum, and the assumption that energy differences among excitonic states are constant is introduced here. The vertical dotted lines indicate calculated eigenenergies including radiative shift shown in Fig. 4(b).

14 meV と $n = 5$ の励起子モードの輻射幅より小さく、この準位を十分な効率で励起できていなかったと考えられる。もし、膜厚制御精度を極限まで高め、パルスの整形も併用することによって入射パルスのバンド幅と輻射幅を完全に一致させることが可能になれば、フェムト秒級の応答速度のみならず光学非線形性も更に増強された超高機能非線形光学材料の創成が現実のものになると考えられる。

7. 結論

本研究では、MBE 法による単結晶薄膜作製技術の改良によって高品質 CuCl 薄膜の作製法を確立し、作製した試料に対する DFWM や過渡回折格子法による非線形光学実験の結果から次のことを明らかにした。

- 1) 励起子共鳴領域におけるスペクトル上にこれまで観測例のなかった複数の鋭いピーク構造を確認した。各ピークの光子エネルギーは非 LWA 領域における光-励起子長

距離結合効果による巨大輻射シフトを含めた励起子固有エネルギーと一致し、幅なども含む形状は誘起分極スペクトルを反映していることが明らかになった。

- 2) 各励起子モードの輻射緩和特性は実時間解析による理論曲線と合致していることが分かり、また、光-励起子長距離結合効果による輻射補正の虚部である輻射幅が大きい励起子モードに注目して、従来の励起子輻射寿命を3桁以上上回る超高速輻射緩和の観測に成功した。
- 3) 温度上昇に対する各励起子モードの信号検出限界はその各温度での位相緩和定数とそのモードの輻射幅との兼ね合いによって決まることを明らかにし、100 fsを大きく下回る超高速輻射緩和を示すモードの場合は、CuClでは不可能とされてきた室温における非線形信号の観測すら実現できることを示した。

本研究による成果は、光波動の空間振動構造を無視した従来の描像（長波長近似：LWA）を超えた、電子励起波動と光波動間の空間的インタープレイを考慮した新たな輻射過程制御法の獲得に繋がるものであり、位相緩和を凌駕する超高速光応答の実現は、実用温度領域においても利用可能な高効率光応答の達成をもたらした。なお、本研究における試料は、結晶性及びサイズ制御精度の高さのみが要求され、構造、サイズ領域は広く普及しているもので、特別な工夫が為されているわけではない。すなわち、ここで示した現象は、励起子効果が大きければ物質を選ばずに発現する現象であるため、環境負荷が低く安価で、室温でも励起子が安定に存在できることから近紫外デバイスの素材として開発が進められているZnOや、光と励起子の相互作用が大きく顕著な励起子ポラリトン効果を示すアントラセン等の有機物芳香族分子性結晶薄膜など、様々な物質系を用いた研究への展開も期待される。

謝 辞

本研究の推進にあたっては伊藤正 現大阪大学名誉教授の継続的な支援を頂いた。ここに感謝の意を表す。また、本研究は科学研究費補助金・基盤研究(B)(21340085)、基盤研究(A)(24244048)、若手研究(B)(24740210)による支援を受けて行われた。

引用文献

- 1) E. Hanamura, Phys. Rev. B **37** (1988) 1273-1279.
- 2) R. S. Williams, D. K. Shuh and Y. Segawa: J. Vac. Sci. Technol. A **6** (1988) 1950-1952.
- 3) T. Takagahara, Phys. Rev. B **39** (1989) 10206-10231.
- 4) Y. Masumoto, M. Yamazaki and H. Sugawara: Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 1527-1529.
- 5) A. Nakamura, H. Yamada and T. Tokizaki: Phys. Rev. B **40** (1989) 8585-8588.
- 6) T. Itoh, M. Furumiya, T. Ikehara and C. Gourdon: Solid Stat Commun. **73** (1990) 271-274.
- 7) Z. K. Tang, A. Yanase, Y. Segawa, M. Matsuura and K. Cho: Phys. Rev. B **52** (1995) 2640-2648.
- 8) H. Ishihara and K. Cho: Phys. Rev. B **53** (1996) 15823-15833.
- 9) K. Akiyama, N. Tomita, Y. Nomura and T. Isu: Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 475-477.
- 10) H. Ishihara, K. Cho, K. Akiyama, N. Tomita, Y. Nomura and T. Isu: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 017402.
- 11) K. Akiyama, N. Tomita, T. Nishimura, Y. Nomura, T. Isu, H. Ishihara and K. Cho: Physica B **314** (2002) 293-296.
- 12) T. Mita, K. Sotome and M. Ueta: J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980) 496-504.
- 13) H. Ishihara, K. Cho, K. Akiyama, N. Tomita and T. Isu: Phys. Status Solidi B **190** (2002) 849-853.
- 14) H. Ishihara, J. Kishimoto and K. Sugihara: J. Lumin. **108** (2004) 343-346.
- 15) A. Syouji, B. P. Zhang, Y. Segawa, J. Kishimoto, H. Ishihara and K. Cho: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 257401.
- 16) A. Kawamori, K. Edamatsu and T. Itoh: J. Cryst. Growth **237-239** (2002) 1615-1619.
- 17) M. Ichimiya, L. Q. Phuong, M. Ashida and T. Itoh: J. Cryst. Growth **378** (2013) 372-375.
- 18) M. Ichimiya, M. Ashida, H. Yasuda, H. Ishihara and T. Itoh: Phys. Status Solidi B **243** (2006) 3800-3805.
- 19) M. Ichimiya, M. Ashida, H. Yasuda, H. Ishihara and T. Itoh: Phys. Rev. Lett. **108** (2009) 257401.
- 20) T. Yajima and Y. Taira: J. Phys. Soc. Jpn. **47** (1979) 1620-1626.
- 21) M. Ichimiya, K. Mochizuki, M. Ashida, H. Yasuda, H. Ishihara and T. Itoh: Phys. Status Solidi B **248** (2011) 456-459.
- 22) M. Bamba and H. Ishihara: Phys. Rev. B **80** (2009) 125319.