レーザー光励起スピン・角度分解光電子分光装置の開発

矢 治 光 一 郎

東京大学物性研究所 ☎ 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

(2015 年 7 月 31 日受付 ; 2015 年 9 月 1 日掲載決定)

Development of Spin- and Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy with a Laser Light

Koichiro YAJI

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581

(Received July 31, 2015 ; Accepted September 1, 2015)

Spin- and angle-resolved photoelectron spectrometer using a laser light of 6.994 eV as a photon source has been developed at Laser and Synchrotron Research Center in Institute for Solid State Physics. The spectrometer consists of a high-energy resolution photoelectron analyzer and two high-efficient spin detectors associating very low energy electron diffraction, which allows us to analyze the three-dimensional spin polarization of electrons with high-energy and -angular resolutions. Fermi surface mapping and spin- and angle-resolved photoelectron spectroscopy of a surface state of Bi(111) have been performed to demonstrate the performance of the new spectrometer.

KEYWORDS : spin- and angle-resolved photoelectron spectroscopy, laser

1. は じ め に

固体中の電子は、エネルギー、運動量、および内部自由度であるスピンによって記述される。スピン・角度分解光電子分光 (spin- and angle-resolved photoelectron spectroscopy, SARPES) 法は、これらを分離して直接観測することができる実験手法である¹⁾。SARPES の歴史は古く、1980 年頃には実験が始められていた²⁾。当時は、主として強磁性体の交換分裂の観測に用いられていた。しかしながら、その測定効率は、通常の角度分解光電子分光 (angle-resolved photoelectron spectroscopy, ARPES) 法と比較して極端に低く、分解能を犠牲にして実験をせざるをえず、難しい実験手法としての認識があったように思われる。実際、その当時の SARPES のエネルギー分解能は数百 meV 程度であった。ところが、21 世紀に入って、革新的なスピン検出器の開発³⁾や第三世代放射光の登場により SARPES に大きなブレークスルーがもたらされた。さらに、スピンベクトルを三次元的に解析できるような装置も開発され^{4,5)}、スピン構造の詳細な議

論ができるようになった。また、これと期を同じくして、ラシュバ効果やトポロジカル絶縁体に代表されるスピン軌道相互作用が主役となる新たなスピン物性分野の登場により、SARPES は一躍メジャーな実験手法となった^{6,7)}。エネルギー分解能も一桁以上向上し、数十 meV 程度のスピン偏極したバンドのスピン構造を識別できるようになった^{5,8)}。

このような、スピン軌道相互作用によりスピン偏極した電子状態の研究は、世界中の多くのグループによって盛んに行われている。実際、ラシュバ系表面やトポロジカル絶縁体を中心として、様々なスピン偏極電子を有する系が見つかった。しかしながら、そのほとんどはスピン軌道相互作用が大きい重元素の関与するものに集中しているといっても過言ではない^{9,10)}。これは、現在の SARPES の性能が、重元素由来の比較的スピン分裂が大きいバンドの観測には適しているが、軽元素系のような分裂が小さいスピン偏極バンドを精密に識別するには至っていないためである。他方、ここ 10 年の ARPES の性能向上は目覚ましく、エネルギー分解能は 1 meV を切っている。原理的には、SARPES の分解能を ARPES と同程度まで持っていくことは可能である。

ARPES と比較可能なスピン分解光電子スペクトルを取得し、物性に直接寄与するフェルミ準位近傍のスピンに依存した電子状態を議論するためにも、SARPES のさらなる高分解能化は必須である。

近年になって、SARPES を行う際の入射光の偏光を考慮することの重要性も指摘されている。たとえば、典型的なトポロジカル絶縁体である Bi_2Se_3 は、始状態ではヘリカルにスピン偏極したエッジ状態をもつことが知られているが、この物質について直線偏光を用いて SARPES を行うと、 p 偏光と s 偏光の場合で、観測されるスピン偏極の向きが反対になる^{11,12)}。また、励起光として円偏光を用いると、始状態では面内スピンをとっていたはずだが、面直方向のスピン偏極が観測されている¹¹⁾。SARPES のデータを正確に解釈するためには、始状態、励起光の電場ベクトル、終状態をきちんと考慮しなければならない。

最近、東京大学物性研究所極限コヒーレント光科学研究センターでは、レーザー光を励起光源とした SARPES 装置の開発を行った。レーザー光の特徴である、大強度、単色性、偏光特性を用いることで、上述したような課題を一挙に解決でき、スピン物性の分野をより深化させることができる。本稿では、はじめに SARPES 法の原理について解説し、続いて、物性研で開発された SARPES 装置について紹介する。

2. スピン分解光電子分光法

2.1 超低速電子回折型スピン検出器

試料に紫外線～X線を照射すると、光電効果により光電子が放出される。この光電子を調べれば、電子が試料中でどのような状態にあったかがわかる。SARPES では、まず ARPES により、放出された光電子のエネルギーと運動量を分析する。そして、エネルギーと運動量が分析された光電子をスピン検出器に導いてスピン偏極度を解析する。光電子のスピンを識別するためのスピン検出器として、これまで世界的に最もよく利用されてきたのが、相対論的効果であるモット散乱を利用した「モット型スピン検出器」である。しかしながら、そのスピン測定効率は、スピンを分解しない通常の ARPES の 1/10000 と極端に悪い。そのため、エネルギー分解能を犠牲にして光電子強度を稼ぐという方法をとらざるを得ない状況にあった。この状況を打破し、SARPES の測定効率を飛躍的に向上させたのが「超低速電子回折 (very low energy electron diffraction, VLEED) 型スピン検出器」である^{3,13)}。VLEED スピン検出器では、スピン偏極した低速光電子を強磁性体ターゲットにぶつけて、ターゲットの磁化方向と光電子のスピン方向に依存した反射強度

の非対称性を利用してスピンを識別する。これは、低速電子回折の(00)スポットの強度を観測していることに相当し、その散乱強度はモット散乱に比べて遥かに強い。スピン検出器全体の性能は Figure of merit (FOM) という量で表され、次の式により定義される¹⁴⁾。

$$\text{FOM} = S_{\text{eff}}^2 \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

ここで、 I_0 はターゲットへの入射電子の強度、 I はターゲットからの散乱電子強度、 S_{eff} は有効シャーマン関数と呼ばれ、スピン検出器自身のスピン識別性能を与える¹⁵⁾。本来、シャーマン関数はモット散乱における散乱断面積のスピン依存成分として与えられるが、モット検出器以外のスピン検出器に対しては、スピン識別性能を表す指標として、意味を拡張して用いられている。通常、VLEED スピン検出器では、 S_{eff} が 0.2～0.4 程度、散乱確率 I/I_0 が 0.1 程度とされており、FOM は 10^{-2} のオーダーである。一方、モットスピン検出器の FOM は 10^{-4} 程度である¹⁶⁾。したがって、VLEED 型スピン検出器は、モット型スピン検出器の約 100 倍のスピン検出性能を持っていることになる。

2.2 スピン・角度分解光電子スペクトル

それでは、実際の実験スペクトルを用いて、どのようにスピン分解光電子スペクトルが得られるかを解説する。Fig. 1 に、Ni 単結晶(110)面のスピン分解光電子スペクトルを示す。実験は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー (KEK-PF) の東大物性研ビームライン BL19A に接続されていた従来の物性研の SARPES 装置を用いて行われた³⁾。励起光は、He I α ($h\nu = 21.2$ eV) を使用した。Fig. 1 (a) は、VLEED スピン検出器により得られた生スペクトルである。ここで、 I_+ (I_-) は、ターゲットを + (−) 方向に磁化して測定したスペクトルである。これらのスペクトルは、スピン検出器のスピン識別性能 S_{eff} に依存したもので、そのままスピン分解光電子スペクトルにはならないことに注意されたい。ここではまず、実験シグナルの非対称度 ($Asym$) として、

$$Asym = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \quad (2)$$

が得られる。(2)式に対して S_{eff} を考慮することにより実際のスピン偏極度 P は、

$$P = \frac{Asym}{S_{\text{eff}}} \quad (3)$$

で与えられ、その結果を Fig. 1 (b) に示している。さらにこの P を用いて、

$$I_{\uparrow, \downarrow} = \frac{1}{2} (1 \pm P) (I_+ + I_-) \quad (4)$$

Fig. 1. (color online). SARPES spectra of Ni(110) recorded with the He discharge lamp. (a) shows the raw spectra. (b) and (c) are the calculated spin polarization and the spin-resolved spectra, respectively. The detail of the procedure is described in the text.

を行うことにより, Fig. 1 (c) に示すようなスピン分解光電子スペクトルが得られる。

3. レーザー励起スピン分解光電子分光

3.1 装置の概要

Fig. 2 は, 最近東京大学物性研究所極限コヒーレント光科学研究センターにおいて開発された SARPES 装置の概略図である。励起光には Nd:YVO₄ レーザーの 6 次高調波である 6.994 eV の光を用いている。光電子アナライザーは, ScientaOmicron 社製の DA30-L アナライザーを使用している。アナライザー出口部分には, 通常の ARPES 測定用にマルチチャンネルプレート (multi-channel plate, MCP) と CCD カメラが取り付けられている。ARPES モードでは, 光電子は, Fig. 2 に示す半球アナライザー内の内側の軌道を通して MCP に到達し, θ_x 方向の取り込み角 30° の範囲において, イメージング式で ARPES 測定を行う。また, MCP と並んだ配置で, SARPES 用にアパチャーがある。SARPES モードでは, 光電子はアナライザー内の外側の軌道を通してアパチャーに到達し, さらに, アパチャーを抜けた光電子を電子ディフレクターを用いて VLEED スピン検出器に導いて

Fig. 2. (color online). Schematic drawing of the SARPES apparatus developed at Laser and Synchrotron Research Center in Institute for Solid State Physics. Two VLEED-type spin detectors arranged with orthogonal geometry enable us to analyze the three-dimensional spin polarization of electrons. Spin-integrated ARPES is also available with an imaging-type multi-channel detector and electron deflectors.

スピン分解光電子スペクトルを取得する。SARPES はチャンネルトロンを用いたシングルチャンネル検出で行う。また, 本装置には二つの VLEED スピン検出器 (VLEED-B, VLEED-W) が 90 度の位置関係で設置されている。ここで, -B, -W は Black, White の略で単なる名前である。これら二つの VLEED スピン検出器を用いることにより, 三次元的にスピン偏極度を解析することができる。また, 本装置では, 試料と入射スリット間の電子レンズ部分に, 電子ディフレクター機構 (DA) が装備されている。DA は, アナライザーに入ってくる光電子コーンを電場をつかって軌道補正して入射スリットに導く。この DA を用いれば, ARPES モードでは θ_y 方向の取り込み角 20° の範囲で試料を回転させることなく, バンドマッピングを行うことができる。また, SARPES モードでは, $(\theta_x \times \theta_y) = (30^\circ \times 20^\circ)$ 範囲内の任意の角度のスピン分解光電子スペクトルを試料回転なしで取得できる。

DA を使用する大きなメリットは, ARPES から SARPES へスムーズに移行することができることである。通常, SARPES を行う際は, まず普通の ARPES を用いて測定したいバンドを特定し, その上で SARPES を行う。DA を用いれば, このときに試料を全く動かす必要がない。要するに, ARPES で $\theta_x - \theta_y$ 面内の高速バンドマッピングを行い, そのまま試料を動かさずに狙ったバンド

の SARPES を行うのである。この間試料は動かさなくてよいので、たとえ微小な試料であっても改めて位置調整をする必要もない。スピン分解バンドマッピングも容易になる。

3.2 レーザー光励起の利点

レーザー光を使用する利点は、まずは何とんでもその大強度があげられる。これまで SARPES を困難にしていた理由の一つが、そのスペクトル測定効率の低さにあった。レーザー光により、光強度を大幅に増強することにより、これまで犠牲にしていた分解能を上げることができる。さらに、レーザー光の単色性との相乗効果もあって、高分解能化が可能となる。VLEED スピン検出器とレーザー光を組み合わせることにより、ARPES と直接比較可能なクオリティーでスピン分解光電子スペクトルが取得できる。

レーザー光のもう一つの特徴として、偏光特性がある。本装置では、縦・横の直線偏光、および右・左円偏光が利用可能である。偏光の切り替えも、 $\lambda/2$ 波長板と $\lambda/4$ 波長板をその場で回転させるだけなので、容易に偏光を切り替えて SARPES を行える。

本装置で使用しているレーザー光のエネルギーは 6.994 eV と比較的低エネルギーである。したがって、測定可能なエネルギーは、フェルミ準位より下の 2 eV 程度までと限られている。一方で、低エネルギーであるが故に、光電子アナライザーの角度分解能が同じであっても、高波数分解能が期待される。

3.3 エネルギー分解能

Fig. 3 に、SARPES モードで測定した Au 厚膜のフェルミエッジを示す。スペクトルは、VLEED のターゲットから反射された光電子をチャンネルトロンで検出している。試料温度は 9 K に設定した。SARPES のエネルギー

Fig. 3. (color online). The Fermi edges obtained from Au thick films. Circle and square plots are recorded with the new SARPES spectrometer with different pass energies using the laser light.

分解能は、アナライザーのパスエネルギー (E_p)、入射スリット幅 (S_1)、アパチャーサイズ (S_2) に依存する。丸印プロットは、 $E_p = 2$ eV, $S_1 = 0.2$ mm, $S_2 = 0.2$ mm で測定したスペクトルで、エネルギー分解能は 2.4 meV と評価された。四角印プロットは、 $E_p = 5$ eV, $S_1 = 0.5$ mm, $S_2 = 1.0$ mm で測定したスペクトルで、エネルギー分解能は 8 meV である。次章に示す Bi の SARPES 測定はこの分解能で行われた。従来の物性研の SARPES 装置³⁾と比較すると、はるかに高分解能になっていることがわかる。

4. 測定例

本装置を用いた実際の測定例として、Si(111)基板上に作成した Bi(111)単結晶薄膜の ARPES および SARPES の結果を紹介する。Bi の表面電子状態は、ラシュバ効果によりスピン偏極していることが知られている¹⁷⁾。試料は、実験槽と超高真空中に接続された分子線エピタキシー槽にて作成した。Fig. 4 (a) は、ARPES モードで取得された、高速フェルミ面マッピングイメージである。ARPES モードでのエネルギー分解能は 1.5 meV、試料温度は 12 K に設定した。この ARPES イメージは DA を使って測定しており、 θ_x 方向の取り込み角は 30° 、 θ_y 方向の取り込み角は 20° で、試料を動かすことなく測定している。このイメージ全体の取得時間はわずか 3 分である。 $(\theta_x, \theta_y) = (0^\circ, 0^\circ)$ 付近には、Bi のバルクバンド由来のホール面が見えており、その周りには六角形の表面バンドのフェルミ面、さらにその外側には $\Gamma\bar{M}$ 方向に伸びた楕円形の表面バンドのフェルミ面の一部が観測されている。これらのフェルミ面形状は過去の報告とよく一致している¹⁸⁾。このような高分解能なイメージが非常に短時間で取得できることが本装置の一つの特徴である。

Fig. 4 (b) は、(a) 中の矢印で示した角度におけるスピン分解光電子スペクトルである。スペクトルは、VLEED-W で取得し、ターゲットは P_y 方向のスピン偏極を観測するように磁化している。この方向はラシュバ効果で予想されるスピンの向きに相当する。SARPES 測定のエネルギー分解能は 8 meV に設定した。光電子の取り込み角は約 0.7° で、(a) 中の丸の大きさに対応する。実際の測定では、VLEED ターゲットを +, -, -, + とその都度磁化して、それぞれの磁化方向で光電子スペクトル I_{1+} , I_{1-} , I_{2-} , I_{2+} を 1 セットとして取得する。Fig. 4 (b) に示したデータは、この 1 セットを 15 分で取得している。また、この SARPES も DA を使用しており、試料は全く回転させていない。ここで、今回使用しているターゲットの S_{eff} は 0.28 であることが別

Fig. 4. (color online). (a) Constant energy ARPES map at the Fermi level (E_F) of the Bi(111) surface recorded with the 6.994 eV laser. The image was obtained by the summation of the photoelectron intensity within a 5 meV energy window centered at E_F . (b) SARPES spectra measured at a selected k point shown by a circle in (a). The upper panel represents raw spectra. Obtained spin polarization is exhibited in the middle panel. The bottom panel represents the spin-resolved spectra, produced by formula (4). The solid curve shows the ARPES intensity.

途評価されている。

Fig. 4 (b) の一番上のパネルは、実験の生データで、 $I_{\pm} = I_{1\pm} + I_{2\pm}$ を示している。これに、式(2)、(3)を適用することにより、真ん中のパネルに示しているスピン偏極度が得られる。さらに式(4)を適用することにより、一番下のパネルに示したスピン分解光電子スペクトルが得られる。結合エネルギー 20 meV および 70 meV 付近にスピン偏極した表面電子バンドによるピークが観測されている。また、図中には、ARPES により得られ

た、エネルギー分布曲線を黒実線で示している。これより、スピン分解光電子スペクトルは、通常の ARPES スペクトルと比較しても大差ないクオリティーで取得できていることがわかっていただけるだろう。スピン偏極度のエラーバーの大きさも十分小さく、本装置が高性能であることを示している。

5. まとめと今後の展望

本稿では、東京大学物性研究所極限コヒーレント光科学研究センターにおいて開発された、レーザー光を利用した SARPES 装置の概要とその性能について紹介した。VLEED スピン検出器は、高効率で SARPES が取得できるが、それでも通常の ARPES と比較するとその測定効率は低く、SARPES で得られたデータを、ARPES の結果と直接比較するには不十分であった。我々の装置では、これまで光源として利用されてきた放射光や希ガス放電管をレーザー光に変更し、光強度を大幅に増強した。これにより、これまで犠牲にしていたエネルギー分解能を上げることができるようになった。レーザー光の単色性との相乗効果もあって、SARPES のエネルギー分解能は、従来よりも大きく向上した。実際、Bi の測定例で示したように、SARPES で得られたスペクトルは、ARPES で得られたスペクトルと比較しても遜色ない。今後、本装置を用いて、フェルミ準位近傍の精密なスピン物性研究が行われていくだろう。また、レーザー光の偏光特性を利用した、偏光依存 SARPES への展開も期待される。

最後に、本稿ではふれなかったが、最近の SARPES の動向のうち注目すべきものを二つ紹介しておこう。

(1) マルチチャンネルスピン検出

本稿で紹介した SARPES 装置はシングルチャンネル型のスピン検出器である。つまり、観測したい角度(波数)のスピン分解光電子スペクトルを 1 本ずつ測定していくというものである。一方世界では、ARPES では当然のように行われているイメージングタイプ測定(マルチチャンネル測定)を SARPES でも行おう、という取り組みが進められている。実際、最近になって、マルチチャンネルスピン検出に成功したという報告が出始めている^{19,20)}。

(2) 時間・スピン・角度分解光電子分光

これまで述べてきた SARPES は、励起光であるレーザー光や放射光を連続光源として扱い、時間平均された価電子バンドのスピン構造を観測するというものであった。一方、レーザー光のパルス特性を利用したポンプロープ法による時間分解 ARPES が急速な広がりを見せ、伝導帯のバンド構造やキャリア緩和のダイナミクス

が議論されている。ここで、このポンプ-プローブ法と SARPES を組み合わせれば、時間とスピンの両方を分解した ARPES が行えることは容易に想像できる。世界でもこの取り組みは開始されており^{21,22)}、今後さらなる発展が期待される。

謝 辞

本稿の執筆にあたっては、東京大学物性研究所の小森文夫教授にご助言いただいた。SARPES 装置のデザインでは広島大学放射光科学研究センターの奥田太一准教授にご協力いただいた。本装置の開発は、東京大学物性研究所の辛埴教授、小森文夫教授、原沢あゆみ氏、福島昭子氏、石田行章助教、黒田健太助教、学生の豊久宗玄氏、中山充大氏、東京理科大学総合研究機構の渡部俊太郎教授、中国科学院の Chuangtian Chen 教授との共同研究である。ここに感謝申し上げる。

文 献

- 1) P.D. Johnson : Rep. Prog. Phys. **60**, 1217 (1997).
- 2) E. Kisker, R. Clauberg and W. Gudat : Rev. Sci. Instrum. **53**, 1137 (1982).
- 3) T. Okuda, Y. Takeichi, Y. Maeda, A. Harasawa, I. Matsuda, T. Kinoshita and A. Kakizaki : Rev. Sci. Instrum. **79**, 123117 (2008).
- 4) M. Hoesch, T. Greber, V.N. Petrov, M. Muntwiler, M. Hengsberger, W. Auwärter and J. Osterwalder : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **124**, 263 (2002).
- 5) T. Okuda, K. Miyamaoto, H. Miyahara, K. Kuroda, A. Kimura, H. Namatame and M. Taniguchi : Rev. Sci. Instrum. **82**, 103302 (2011).
- 6) M. Hoesch, M. Muntwiler, V.N. Petrov, M. Hengsberger, L. Patthey, M. Shi, M. Falub, T. Greber and J. Osterwalder : Phys. Rev. B **69**, 241401 (R) (2004).
- 7) A. Nishide, A.A. Taskin, Y. Takeichi, T. Okuda, A. Kakizaki, T. Hirahara, K. Nakatsuji, F. Komori, Y. Ando and I. Matsuda : Phys. Rev. B **81**, 041309 (R) (2010).
- 8) S. Souma, A. Takayama, K. Sugawara, T. Sato and T. Takahashi : Rev. Sci. Instrum. **81**, 095101 (2010).
- 9) K. Yaji, Y. Ohtsubo, S. Hatta, H. Okuyama, K. Miyamoto, T. Okuda, A. Kimura, H. Namatame, M. Taniguchi and T. Aruga : Nat. Commun. **1**, 17 (2010).
- 10) T. Okuda and A. Kimura : J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 021002 (2013).
- 11) C. Jozwiak, C.-H. Park, K. Gotlieb, C. Hwang, D.-H. Lee, S.G. Louie, J.D. Denlinger, C.R. Rotundu, R.J. Birge-neau, Z. Hussain and A. Lanzara : Nat. Phys. **9**, 293 (2013).
- 12) Z.-H. Zhu, C.N. Veenstra, S. Zhdanovich, M.P. Schneider, T. Okuda, K. Miyamoto, S. -Y. Zhu, H. Namatame, M. Taniguchi, M.W. Haverkort, I.S. Elfimov and A. Damascelli : Phys. Rev. Lett. **112**, 076802 (2014).
- 13) F.U. Hillebrecht, R. Jungblut, L. Wiebusch, Ch. Roth, H.B. Rose, D. Knabben, C. Bethke, N.B. Weber, St. Manderla, U. Rosowski and E. Kisker : Rev. Sci. Instrum. **73**, 1229 (2002).
- 14) T.J. Gay and F.B. Dunning : Rev. Sci. Instrum. **63**, 1635 (1992).
- 15) N. Sherman : Phys. Rev. **103**, 1601 (1956).
- 16) K. Iori, K. Miyamoto, H. Narita, K. Sakamoto, A. Kimura, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame and M. Taniguchi : Rev. Sci. Instrum. **77**, 013101 (2006).
- 17) Y.M. Koroteev, G. Bihlmayer, J.E. Gayone, E.V. Chulkov, S. Blügel, P.M. Echenique and P. Hofmann : Phys. Rev. Lett. **93**, 046403 (2004).
- 18) T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E.V. Chulkov, Yu. M. Koroteev, P.M. Echenique, M. Saito and S. Hasegawa : Phys. Rev. Lett. **97**, 146803 (2006).
- 19) D. Vasilyeva, C. Tuschea, F. Giebelsb, H. Gollischb, R. Federa and J. Kirschner : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **199**, 10 (2015).
- 20) F. Ji, T. Shi, M. Ye, W. Wan, Z. Liu, J. Wang, T. Xu and S. Qiao : arXiv : 1506.04239v1.
- 21) C. Cacho, A. Crepaldi, M. Battiato, J. Braun, F. Cilento, M. Zacchigna, M.C. Richter, O. Heckmann, E. Springate, Y. Liu, S.S. Dhesi, H. Berger, Ph. Bugnon, K. Held, M. Grioni, H. Ebert, K. Hricovini, J. Minár and F. Parmigiani : Phys. Rev. Lett. **114**, 097401 (2015).
- 22) J. Sánchez-Barriga, E. Golias, A. Varykhalov, J. Braun, L.V. Yashina, R. Schumann, J. Minár, H. Ebert, O. Kornilov and O. Rader : arXiv : 1505.02742v1.