

ピコ・フェムト秒時間分解分光法による相転移研究の展開

相転移物性研究分野 八木駿郎

近年のパルスレーザー技術の発展はピコ・フェムト秒時間分解分光法の相転移研究への応用を可能にした。この方法では人工的に励起したフォノン等の運動を実時間で観測できるので、従来広く用いられてきたラマン散乱分光法の低振動数領域における難点を補うことが出来る。さらに最近の光学干渉格子を用いた改良により、安定したヘテロダイン検波方式による S/N 比の優れた検出と励起モードの波数ベクトルの簡便な選択が可能になった。本稿では、この方法の有効性を幾つかの相転移研究の例およびフォノンポラリトン分散関係の精密な測定の例によって示す。

1 はじめに

ピコ・フェムト秒時間分解分光法とは、ピコ秒あるいはフェムト秒領域の時間幅をもつ超短レーザーパルスを用いて物質内にフォノンなどの励起状態を人工的に創り出し、その運動の時間依存性を直接観測する方法である。物質内の励起状態にはフォノンなどの集団運動から分子内振動まで様々なものがあるが、通常それらを調べるときには物質外から何らかのプローブ（探針）を入れてその応答を観測する。プローブとしては中性子線・電子線等の粒子線から、赤外線・光などの電磁波までが広く用いられている。このうち光、特に可視光を用いる光散乱法は、1928年のラマン効果の発見以来、ラマン散乱分光法として広く用いられて、特にレーザーの出現に伴い極めて精度の高い重要な物性評価法となっている。この方法は、対象とする素励起の種類に応じて、ラマン散乱以外にもレーリー散乱やブリルアン散乱などとも称されて広く用いられている。これらの光散乱分光法では素励起からの散乱光の強度スペクトル $I(q, \omega)$ を波数ベクトル q と振動数 ω の関数として観測し、それにより応答関数の振動数成分（感受率関数） $G(q, \omega)$ が第1種揺動散逸定理を通じて、

$$I(q, \omega) \approx \text{Im} G(q, \omega) \quad (1)$$

で与えられることを通じて系の応答を振動数領域で求めている [1]。ここで q は素励起の波数ベクトルで、入射光方向と散乱光がなす角度から大きさと方

向が決まり、 Im は複素感受率関数の虚数部分を表す。フォノンなど物質のダイナミクスの特徴は $I(q, \omega)$ に現れ、さらに式(1)により感受率関数の周波数成分に結びつけることが出来る。従って観測されたラマンスペクトルの構造から、目的とするフォノンがラマン活性であるときに限られるが、その振動数や減衰定数などのダイナミクスに重要な情報を得ることが出来る。

2 なぜ時間分解分光法が必要か

しかしながらこの方法を、相転移の研究に用いるときには少なからず都合の悪いことが生じる。一般に相転移においては、安定相として存在している秩序のない構造（高対称相）が、物質内の相互作用の何らかの変化により不安定になり新しい秩序をもつ構造（低対称相）が出現する、という過程をたどる。そのときに相転移の機構を本質的に記述するためには、多体系としての相互作用を解いて、なぜ構造不安定化が生じたのかを解明する必要がある。この相互作用の解明は、物性発現機構の最も基本的な部分に関わり、それを相転移における異常物性を手がかりに解明しようとするのが、本研究分野の研究目的である。そのため、多体系における協力的相互作用の結果を最も直接的に反映する物理量（秩序変数）に着目する。それは不安定化の過程を直接反映するので、相転移において大きなゆらぎを示す。たとえば格子振動モードのうちのひとつが不安定化する場合、「ソフトモード」として知られているモード

の振動数 ω_s が復元力の減少に対応して相転移温度 T_c でゼロになる。ここでソフトモードに対応して振動していた原子は復元力を失って元の位置に戻れず、新しい位置に「凍結」し、低対称相として安定な秩序構造をもつ相になる。多くの場合 ω_s は対称相 ($T > T_c$) で

$$\omega_s^2 \approx (T - T_c) \quad (2)$$

で与えられる温度依存性を示し、相転移点 T_c に向かって減少してゼロに近づくことが知られている。

相転移の研究においては、このソフトモードの振動数がゼロになる T_c の近傍は、多体系の相互作用の特徴が強く現れる極めて重要な場面であるので、感受率関数の高精度の測定が必要になるところである。しかしながら、ラマン散乱分光法においては用いる光源のスペクトル幅には有限の広がりがあり、さらに散乱光を振動数分解する分光器にも分解能が有限であるという制限があり、ソフトモードスペクトルの測定可能振動数には下限が生じる。このため、ラマン散乱分光法では $\chi(q, \omega)$ を観測している故に、臨界的に相転移の直上の $\omega_s = 0$ のところまで迫ることが妨げられている。

超短レーザーパルスを用いた時間分解分光法はこのような問題を解決できる有力な方法として相転移の研究に登場してきた [2]。この方法では応答関数の時間依存性 $\chi(q, t)$ を直接測定することが出来るので、相転移点近傍でゆらぎが増大し運動が復元力の減少でスローになればなるほどこの方法には有利である。それは遅い運動を検出するのは一般に実験的には有利であるからである。一方高い振動数領域を研究する場合には依然としてラマン散乱分光法が有利で、現在でも当相転移物性研究分野ではこの方法を $\chi(q, \omega)$ の有力な測定法として用いている。本稿では超短レーザーパルスによる時間分解分光法と、それによる研究成果の例を中心に述べる。

3 実験システムの改良

本実験方法の原理については、電子科学研究第3巻(平成7年度)に詳述したので、ここでは当研究分野における最近の実験システムの改良点について述べる。本実験システムは、フォノンなど目的の素励起を人工的に作り出す(1) 励起過程と、励起された素励起の運動を時間の関数として観測する

(2) プローブ過程の2つのプロセスからなる。本稿で以下では素励起としてフォノンを想定する。(1)においては、2個の互いにコヒーレントなレーザーパルスを試料内に入射し、フォノンを励起する場所に空間的に相互の角度 θ で交差させかつ時間的にも一致させて、そこに過渡的な干渉縞(グレーティング)をつくり出す。この干渉縞は強め合った電場でつくられ、それは空間的に θ で決まる干渉縞の間隔を波長としてもつ定在波として瞬間的(レーザーパルスの時間幅の間続く)にフォノンを生じる駆動力 $F(q, t)$ として働く。 $F(q, t)$ は

$$F(q, t) = A\delta(t)[\delta(q - q_0) + \delta(q + q_0)] \quad (3)$$

で近似的に与えられる。ここに A はレーザー光の強度 I を含む定数、 $\delta(t)$ 、 $\delta(q - q_0)$ 、 $\delta(q + q_0)$ はそれぞれ Dirac のデルタ関数で、 $\delta(t)$ はレーザーパルスの時間幅が励起するフォノンの振動周期より十分短いときを、 $(q - q_0)$ と $(q + q_0)$ は干渉縞の間隔を波長と見たときの波数ベクトルをもつ駆動力の空間分布をそれぞれ表している。従って瞬間的な駆動力 $F(q, t)$ が加わった $t = 0$ の時刻に定在波動として $\pm q_0$ をもつフォノンが励起される。

この励起過程において、励起パルスの交差角をかえて励起する波数ベクトルを指定する。今回の実験システムの改良点は、光学干渉格子(位相マスク)を導入し、自動的に励起パルスの交差角の設定がなされるようにした点である。このシステムは、後述のように検出系としてヘテロダイン検波方式に適しており、励起過程ばかりでなく(2)にも大きな改良となった。図1にその主要な部分の模式図を示す。

図1で示した光学干渉格子(P)は、光学シリカガラスに半波長の深さの平行溝を溝の幅に等しい間隔でおおよそ 1cm^2 の領域に刻んだもので、透過型グレーティングの1種である。これにレーザー光を入射すると、干渉の条件から0次の干渉光(透過光)は干渉し合って消失し、1次以上の回折光が正負の次数に対応して生じる。それを利用して、光学干渉格子に入射光が垂直に入射した場合には最大でかつ等強度の正負1次の回折光から、2つの異なる経路を進行する互いにコヒーレントな2個の等強度の励起パルスを得ることが出来る。この2個の励起パルスを集光レンズ(L_1)で平行にして、集光レンズ(L_2)により物質内に入射すると光学干渉格子の実

本実験方法の簡便化にも大きな効果が期待できる。

4 幾つかの応用例

4.1 強誘電体 KDP のソフトモードの励起

KDP (KH_2PO_4) は可視光域の光に対して無色透明な結晶で非線形光学定数が大きく SHG 素子などの光学素子として有用である。結晶構造では PO_4 基を繋ぐ水素結合が 3 次元的ネットワークを構成しており、水素結合をもつ強誘電体の代表的な物質として永い研究の歴史をもつ。とくに興味をもたれているのは、その水素結合中の水素 (H) を原子量が 2 倍で電気的には等価な重水素 (D) で置換した場合に、相転移温度 (T_c) が約 100K 近く上昇するいわゆる相転移における同位元素効果である。これは水素原子の運動が相転移機構に大きな役割を果たしていることを示唆しているが、詳細はまだ明らかではない。

KDP の問題の歴史的概観を略述する。まず 1968 年 Kaminow と Damen により、強誘電性 B_2 ソフトモードのラマン散乱スペクトルが報告された [4]。しかしながらそのスペクトルは相転移温度に向かって顕著な温度依存を示すが、室温ですでに振動型と言うよりもむしろ過減衰型スペクトルの特徴をもっていたために議論を呼んだ。その後 1975 年 Peercy が B_2 ソフトモードのスペクトルを高圧下で観測し、圧力の増加と共に過減衰型スペクトルが連続的に通常の減衰振動型スペクトルへ変化し、振動型スペクトルの特徴であるピークが出現することを報告して KDP の変位型相転移機構の実験的証拠と主張した [5]。これに対して、主に日本を中心とした研究グループが理論、実験両面から異議を唱えた。ラマン散乱スペクトルの精密な測定から Tominaga らは、 PO_4 イオンが正 4 面体ではなく僅かに歪んでおり、それにより固有の永久電気双極子モーメントをもち、相転移機構はその整列・不整列による緩和型 (秩序・無秩序型) であるとした [6]。さらに Arima らは前述の文献 [5] の結果に対してその圧力依存性の再現と測定圧力範囲の拡大を行い、さらに散乱角を変えた高圧下ラマン散乱を観測し、前方散乱の結果から求めたソフトモードの分散関係は強誘電性相転移から期待されるソフトモードのものではないこと、つまりブリルアン帯の 点に極小値をもつものではないことを報告した [7]。このように

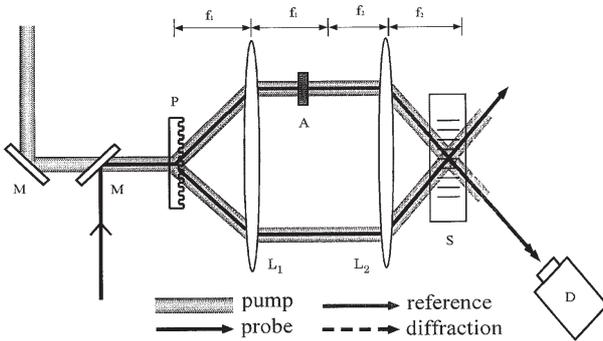


図 1. 光学干渉格子 (P) を用いたヘテロダイン検波方式の検出システム。M:ミラー, L_1 ; L_2 :レンズ, f_1 ; f_2 :それぞれのレンズの焦点距離, S:試料, D:検出器, P:光学干渉格子, A:ND フィルター, pump:ポンプ光, probe:プローブ光, reference:参照光, diffraction:回折光 (シグナル光)。

像が試料 (S) 中に結像され、フォノン励起の駆動力 $F(q, t)$ を与える電場の過渡的干渉縞を自動的に試料内に形成することが出来る。このとき励起フォノンの波数の大きさは、集光レンズの焦点距離と光学干渉格子の溝間隔の選択によって容易に決めることが出来る。

さらにこの方法の特徴はプローブパルスも光学干渉格子へ入射すると、励起パルスと同様に 2 個のコヒーレント光に分かれるので、それぞれをヘテロダイン検波方式における参照光と、過渡的グレーティングからの回折により信号光を得るためのプローブ光とに用いることが出来る。このとき、参照光はプローブ光とコヒーレントなので、極めて精度の良いヘテロダイン検波システムを構成することが出来る。この方法では、シグナル強度 $I(q_0, t)$ は

$$I(q_0, t) = I_R + I_D + 2\sqrt{I_R I_D} \cos\phi \quad (3)$$

で与えられる [3]。ここで、 I_R, I_D はそれぞれ参照光と回折光 (シグナル光) 強度で、 ϕ は両者の電場の間の位相差である。この式から明らかなように、参照光強度が増加すると S/N 比が向上する。参照光強度は、図 1 に示されている実験システムで示されているように ND フィルター (A) によって容易に調節できるので、光学干渉格子の導入は精度の高いヘテロダイン検出システムを実現できる。さらに、励起波数ベクトル q_0 の選択励起も容易であるので、

KDP の問題はラマン散乱分光法スペクトルの解釈を中心として論争が続いている。

この問題点を解決するためにピコ・フェムト秒時間分解分光法で、強誘電性ソフトフォノンモード (B_2 モード) が直接励起されその時間依存性が観測された [8]。この研究は前述のヘテロダイン検波法が取り入れられる以前に行われた。温度可変型光学セルを用いて KDP の強誘電性 B_2 フォノンが励起されて、その時間依存性が温度の関数として観測された [8, 9]。図 2 は相転移点 123K より 1.0K 高温の常誘電相で観測された B_2 モードの時間依存性である。

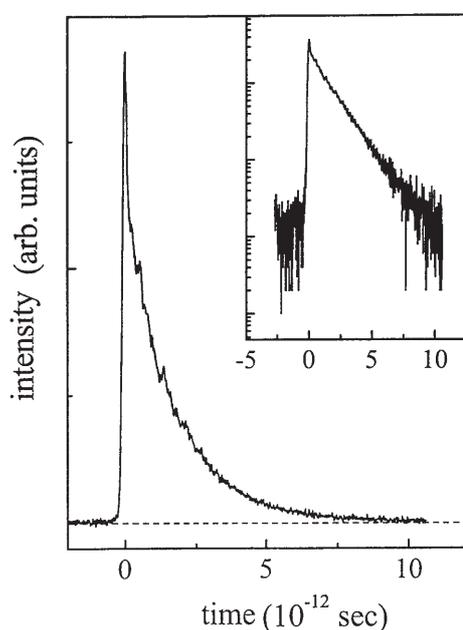


図 2. $T_c + 1.0K$ における KDP の B_2 ソフトモードの時間依存性。縦軸は回折光強度で任意単位のリニア目盛。inset は縦軸の強度が対数目盛で表示されたもの。

ここで注目されるのは、転移温度近傍 $T_c + 1.0K$ の温度においては、ソフトモードは図 2 に示されるように、ほとんど指数関数型 (緩和型) の時間依存性を示すことである。このことがラマン散乱スペクトルをセントラルピーク型にし、その解釈を曖昧なものにしていたことが明らかに示された。さらにこの B_2 モードの時間依存性が、 T_c まで温度の関数として観測された。(図 3)

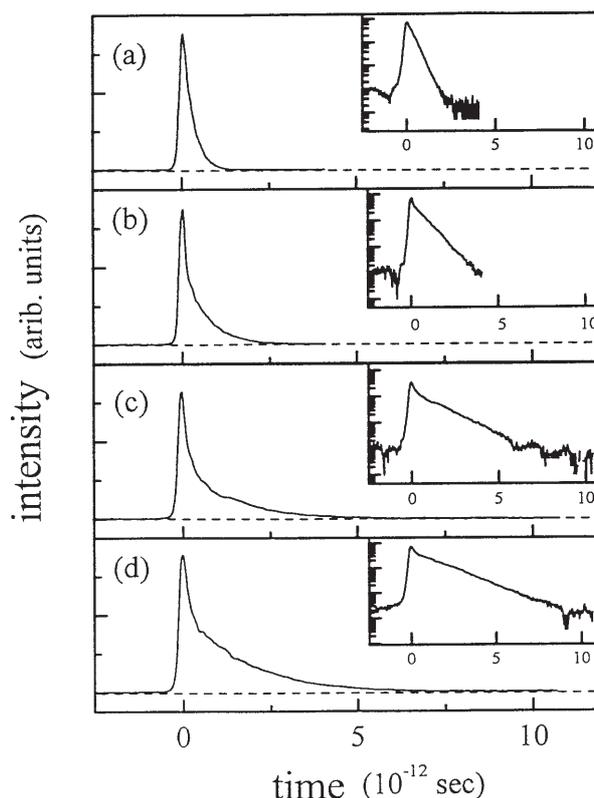


図 3. KDP の常誘電相におけるいくつかの温度での B_2 モードの時間依存性。(a) $T_c + 20.9K$, (b) $T_c + 7.3K$, (c) $T_c + 2.2K$, (d) $T_c + 1.0K$.

その結果、KDP において励起された B_2 モードには T_c 直上まで明確な指数関数的時間依存性が観測された。これは相転移をになう素励起が緩和型の時間依存性をもつことであり、図 3 では相転移に近づくに伴い緩和時間が長くなる臨界緩和が示されている。実際、ここで示された時間依存性は、単一緩和時間を持つ指数関数で良くフィットされ、その緩和時間を温度の関数として求めることが出来た。 B_2 モードは強誘電性モードであるので、この緩和時間は分極緩和時間になる。図 4 は、こうして B_2 モードの時間依存性から直接求められた KDP の緩和時間と、同位元素効果を調べるために KDP 結晶中の水素原子を 90% 重水素に置換した DKDP について同様にして得られた温度依存性を示す。このように従来は誘電分散の観測から低振動数で測られていた分極緩和時間が、強誘電性モードの時間依存性から直接求められるようになったのも本実験方法の成果の一つである。

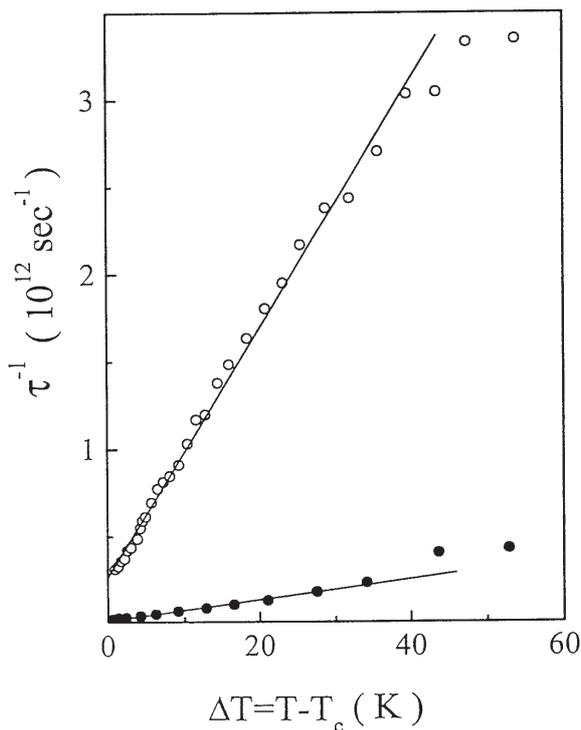


図4．分極緩和時間の温度依存性．(○)KDP,(●)DKDP．縦軸は分極緩和時間の逆数，横軸は転移温度からの温度差．

しかしながら，まだ問題は完全に解決されたとは言えない．ラマン散乱スペクトルで示されているように，このモードは振動数に比べて十分大きな減衰定数をもつ振動子型としても極限的にその指数型時間減衰を解釈できる．この問題の解決のためには，現在より時間分解能の高い，つまり時間幅のより狭い励起パルスを用いて，励起ソフトモードの立ち上がり方を調べる必要がある．この点を明らかにすることで，問題の最終的な段階になると思われるが，そのあたりで予想されることは，ソフトモード描像の再検討である．それは今後の相転移の研究に新しい段階をもたらす可能性がある．

4.2 強誘電体 LiNbO_3 のフォノン - ポラリトン分散関係

強誘電体 LiNbO_3 もまた非線形光学材料として多用されている重要な電子材料のひとつである．この結晶は室温において強誘電性をもつので，全対称 A_1 光学フォノン波数は波数ベクトルの小さい領域で光の振動数がフォノンの振動数に近づくと互いの振動が混成して，フォノン - ポラリトン状態をつくる．それは光の振動数が波数に比例するため，小波数領域に

おいてフォノンの振動数に近づくと必ずあるために起きる現象で，広く強誘電体において観測されている．この現象もラマン散乱分光法により研究されてきたが，低い周波数領域が観測に重要である点で，相転移におけるソフトモードスペクトルの検出の場合と同じ事情が生じ，強大な弾性・準弾性スペクトル成分からいかにポラリトンスペクトル成分を分離して観測するかに多大な努力が払われてきた．たとえば， I_2 セルを用いて，光源としてのアルゴンレーザーの弾性光成分を吸収する方法なども用いられたが， I_2 の吸収ピークが複雑に存在してスペクトルの形をひずませるために数値的な補正が必要であった．このような場合にも，波数ベクトルを選択してフォノンを励起できる，つまり波数ベクトル分解能に優れた本実験方法は極めて有利である．

この場合には波数依存性が測定対象なので，励起パルスの交差角を変えながらそれぞれの角度での波数ベクトルをもつフォノン - ポラリトンを励起しその時間依存性を観測することになる．幾つかのグループによるフォノン - ポラリトンの分散関係（周波数の波数依存性）の測定が報告されており，いずれもラマン散乱分光法による結果に比べて格段に優れた精度の分散関係が明らかになっていた．それらは，いずれも単純な分散関係であった．ところが1992年 Bakker らによって， LiNbO_3 の興味深いフォノン - ポラリトン分散関係が報告された [10]．

それは，約5THz以下の振動数領域に数個の共鳴点をもつ複雑な分散関係であった．これは，従来知られていた最低振動数の光学フォノンよりもさらに低い振動数状態が存在することを意味し，その解釈としてLiの位置におけるポテンシャルの非線形性が結論され，ポテンシャル曲線の非線形項も定量的に与えられた．この結果は，Liのサイトにおけるポテンシャルの詳細を与える，重要な物性情報であり機能材料の設計などに有用である．従ってその結果の確認は重要であり，なぜ従来のラマン散乱分光法ではそれが検出できなかったのかも興味深く思われる．従って，我々は本実験方法に前述の改良を加えて， LiNbO_3 のフォノン - ポラリトン分散関係を観測した [11]．その結果は図5に示すように，従来のラマン散乱等の実験結果と一致するものであった．

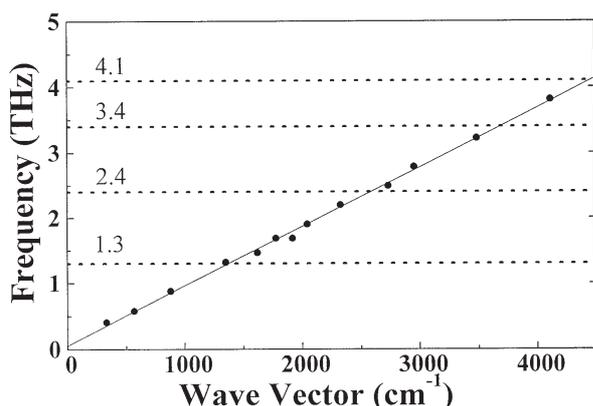


図5 LiNbO₃のA₁フォノン-ポラリトン分散関係．図1に示された光学干渉格子を用いて改良されたヘテロダイン実験システムを用いた．点線とその上の数字は文献[10]で報告され共鳴振動数[THz]を示す．

この結果，図5からも明らかなように文献[10]で報告された共鳴点は存在せず，フォノン-ポラリトン分散関係は従来のラマン散乱による結果と一致する単純なものであった．従ってこの研究により文献[10]の結果は何らかの実験上の原因によるものであることが結論された．さらに積極的にこの結論を確認するために，文献[10]の実験条件と類似の条件を設定して，フォノン-ポラリトンからの回折光強度を観測すると，図6のようになり，ある条件の下ではあたかも2種類の振動が同一の波数ベクトルのもとに存在しているかのような時間依存性が観測されることがわかった[11]．図6にその一例を示す．

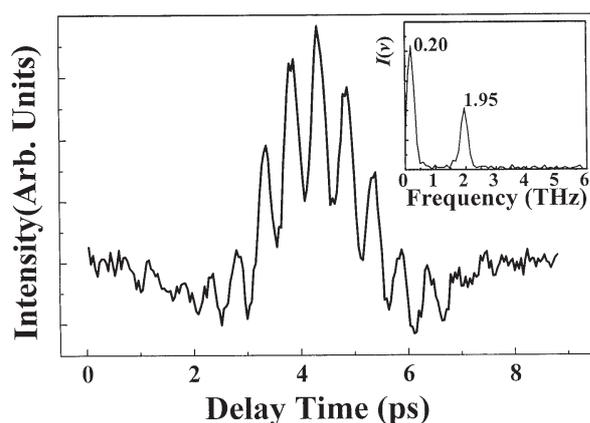


図6 LiNbO₃のA₁フォノン-ポラリトンのビートを持つ時間依存性．insetはそのフーリエ変換から得られた二種類の振動数の存在に対応する振動数スペクトル．

図6において，そのフーリエ変換の二つのピークが示すように，振動数成分は明らかに2種類あり，単一の波数ベクトルに2本の分散曲線が対応しているように見える．つまりこの波数ベクトルの値に対して分散関係における共鳴反発が存在するとみなしうる結果が得られた．したがって，本研究結果により，文献[10]によって報告されたLiNbO₃の分散関係における多数の共鳴点は何らかの実験上の理由によるものであり，物質としては単純なフォノン-ポラリトン分散関係を持つものであることが再確認された．

4.3 ソルビトールのガラス転移

ピコ秒領域の時間分解能をもつ本実験システムは，これまで述べた結晶におけるフォノンあるいはフォノン-ポラリトンの励起の場合に比べて遅い時定数をもつ密度ゆらぎ励起状態の研究にも適している．特に，液体-ガラス転移におけるスローダイナミクスには前述のように遅い運動ほど検出に有利である本実験方法が適している．この現象を光散乱分光法で研究するには，極めて高い分解能が必要になる．ソルビトール(HOCH(CHOH)CH₂OH)は6個の炭素原子が直鎖を構成している低分子アルコールで，融点370K以上では液体である．この物質は融点以下の室温において比較的安定な過冷却液体で存在しうるので，急冷することで容易に266Kあたりでガラス状態に転移する．ガラス状態では分子間の相関が増大し，例えば粘性係数は液体状態の値に比べ数桁の増加を示す．このような状態におけるダイナミクスの全貌をとらえるには，数桁に及ぶ広いダイナミックレンジにわたる測定が必要である．ガラス転移のダイナミクスとして解明すべきことは，ガラス状態として中距離相関をもつネットワークがどのようにして短距離相関のみをもつ液体状態から形成されるかという点にある．構造緩和あるいは緩和と呼ばれるこのダイナミクスにおいては密度のゆらぎが重要な役割を果たす．

ソルビトールはガラス化温度が室温に近く，良質の試料が手に入りやすいので液体-ガラス転移のスローダイナミクスの実験に適しているばかりでなく，そのガラス状態への転移の過程においてネットワーク構造を形成していく構造緩和過程の緩和時間が観測しやすい領域にある．この研究では二種類の光学異性体のうちD-ソルビトールを用い，約380Kの

液体状態からスタートしてガラス点へ向かっている。前述の結晶においてフォノンを励起した例に対して、この場合は励起パルスのエネルギーがソルビトール分子中の水素結合に吸収され、それが熱に変わることによって干渉縞に対応して熱膨張した領域が形成される。これにより構成された粗密の密度分布から生

成された密度波が、励起パルスの交差角で与えられた波数ベクトルをもって励起され、その時間発展が観測された [12]。図 7 (a), (b) は励起された 2 個の異なる波数ベクトルをもつ密度波からのプローブ光の回折光強度の時間依存性である。

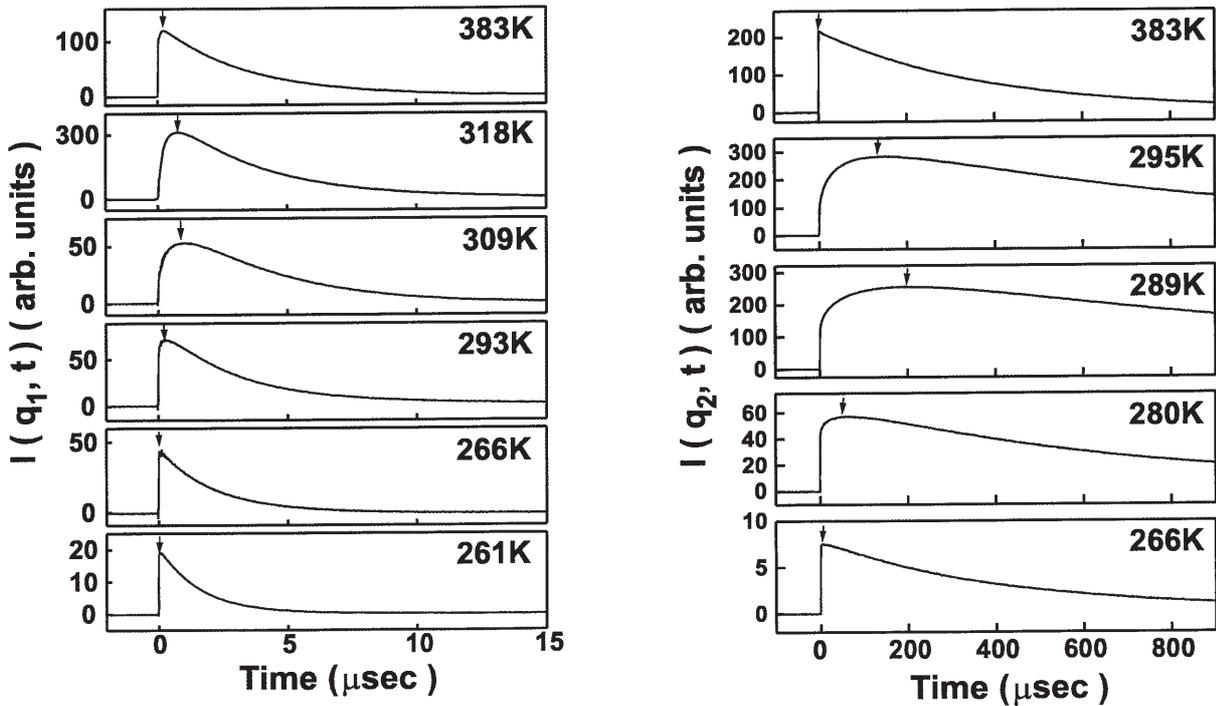


図 7. D - ソルビトールの異なる波数ベクトル q_1, q_2 をもつ密度波の時間依存性。(a) $q_1 = 1.3 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$, (b) $q_2 = 9.4 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$. 波数ベクトルの大きさの違いによって横軸の時間スケールが大きく異なる。

その結果、図 8 に示すように緩和時間が極大をもつ温度が波数ベクトルに強く依存していることが明らかになった [12]。この結果は、ガラス状態の形成過程において密度のゆらぎが波数ベクトルに依存した緩和時間を持ち、ガラス転移に向かうにつれて、長波長のゆらぎが成長することを示唆している。この機構で、ガラス転移は無限大の波長を持つ密度ゆらぎの緩和時間が発散するときを生じると理解できる。この研究によりガラス状態の形成過程の動的機構に対して一歩進んだ詳細な過程が明らかになった。

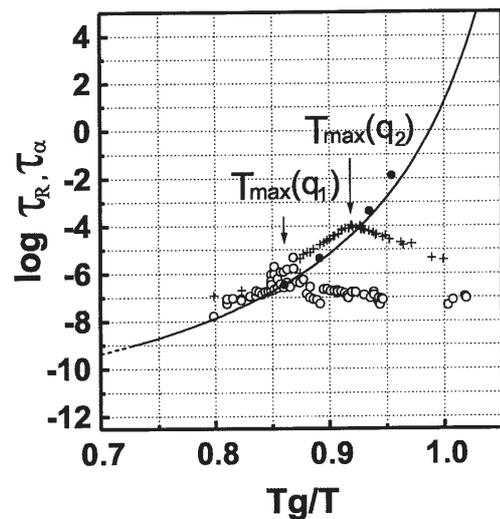


図 8. 波数ベクトル q_1, q_2 における密度ゆらぎの緩和時間の温度依存性。横軸は絶対温度 T でガラス転移温度 T_g を割ったもの。

5 おわりに

ここまで主に相転移物性研究分野で行っている研究の中で、特に超短パルスレーザーを用いた時間分解分光法による研究成果のうちから3点を選んで解説した。このほかにも、当研究分野ではラマン散乱、ブリルアン散乱などの周波数分光法を用いた研究も続けている。それらは水素結合中のプロトンの運動を分子内部振動のスペクトルから検出したり、

ダイマーモードのダイナミクスが起こす相転移や量子ゆらぎが関与した相転移の研究に成果をあげているが、ここでは割愛した。これらの光散乱分光法は、高い振動数の領域における励起状態に対しては依然として有効な方法である。このような、時間に関する方法と振動数に関する方法を総合的に組み合わせ、相転移のダイナミクスの解明を進めるのが当研究分野の特徴である。

[参考文献]

- [1] 戸田盛和, 久保亮五編 統計物理学 (岩波講座, 現代物理学の基礎 (第2版) 5) 岩波書店 (1978).
- [2] L.Dhar, J.A.Rogers and K.A.Nelson, Chem.Phys. 94,157(1994).
- [3] A.A.Maznev, K.A.Nelson and J.A.Rogers, Opt.Lett. 23,1319(1998).
- [4] I.P.Kaminow and T.C.Damen, Phys.Rev.Lett. 20,1103(1968).
- [5] P.S.Peercey, Phys.Rev. B12, 2725(1975).
- [6] Y.Tominaga and M.Tokunaga, Ferroelectrics Lett.,44,265(1983).
- [7] T.Yagi, M.Arima and A.Sakai, J.Phys.Soc.Jpn.,59,1430 (1990).
- [8] S.Yoshioka, Y.Tsujimi and T.Yagi, J.Phys.Soc.Jpn., 67, 377(1998).
- [9] S.Yoshioka, Y.Tsujimi and T.Yagi, Solid State Commun., 106,577 (1998).
- [10] H.J.Bakker, S.Hunsche and H.Kurz, Phys.Rev. B 50, 914 (1994).
- [11] T.Watanuki, S.Yoshioka, M.Kasahara, K.A.Nelson, T. F.Crimmins and T.Yagi, J.Korean Phys.Soc.34 S1400 (1999).
- [12] M.Kobayashi, Y.Tsujimi and T.Yagi, J.Korean Phys.Soc.34 S1331 (1999).