

# カルコゲナイドガラスの構造と物性

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻  
教授 邑瀬和生

## Structure and Physics of Chalcogenide Glass

Kazuo Murase

Department of Physics Graduate School  
of Science Osaka University

### 1. はじめに

アモルファス（またはガラス）状態では長距離秩序（周期性）が完全に失われているため、構造を知ることは非常に難しい。しかし、赤外、ラマン分光、メスバウアー分光やX線、中性子回折の実験により、最近接原子の配位（短距離構造）が決められ[1]、中距離構造に関する様子も徐々に明らかになってきている。ここでは、典型的なネットワークガラス $\text{GeSe}_2$ の構造に注目する。長年にわたって議論されてきたコンパニオン $A_1$ モード（ $A_f$ モード）の起源を究明し、これが稜共有 $\text{GeSe}_{4/2}$  4面体対に準局在した、伸縮モードであることを明確にする[2, 3]。この結果は液体、アモルファス、結晶状態の間の構造上の関係と転移の理解に役立つことを示す[4]。

### 2. アモルファス $\text{GeSe}_2$ の振動スペクトル

融液を急冷して得られる $\text{GeSe}_2$ ガラスについて、後方散乱配置のラマン・スペクトル((H, H) および (H, V)) と、赤外スペクトルを図1 (a)、(b)に示す。強い $A_1$ バンド ( $203\text{ cm}^{-1}$ ) は $\text{GeSe}_{4/2}$  4面体のSe原子の対称伸縮運動によるものとされている。低エネルギーバンド ( $180\text{ cm}^{-1}$ ) はGe-Geバンド（エタン型  $\text{Ge}_2$

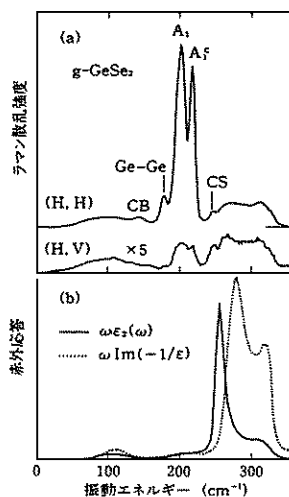


図1  $\text{g-GeSe}_2$ の振動スペクトル  
(a)He-Ne レーザー光 ( $6328\text{ \AA}$ ) による50 Kのラマン・スペクトル  
(b)室温の赤外域スペクトル

$\text{Se}_{4/2}$ )による。c- $\text{GeSe}_2$ では完全に化学的秩序が満たされているのに対し、a（またはg）- $\text{GeSe}_2$ では化学的秩序が一部破れており、同種結合Ge-Ge、Se-Seが存在する。この2種の結合数は同じである。Se-Seの伸縮モード（CS）は $247\text{ cm}^{-1}$ 、曲げモード（CB）は $145\text{ cm}^{-1}$ バンドである。ピーク $A_1$ の高エネルギー側の強いサイドバンド ( $220\text{ cm}^{-1}$ )、コンパニオン線 $A_f$ はアモルファス構造を特徴づけるカギとして議論されてきた。赤外スペクトル $\omega \epsilon_2(\omega)$ の鋭い $256\text{ cm}^{-1}$ バンドと広い $315\text{ cm}^{-1}$ バンドは $\text{GeSe}_{4/2}$ の $F_2$ 横モードで、

$\omega$  Im ( $-1/\epsilon$ ) スペクトルの  $280\text{cm}^{-1}$ 、 $320\text{cm}^{-1}$  バンドは縦モードである。

### 3. 結晶 $\text{GeSe}_2$ と $\alpha\text{-GeSe}_2$ の振動スペクトルの比較

#### 3-1 結晶 $\text{GeX}_2$ の構造と振動スペクトル

アモルファス構造を知る手掛りを得るためには、構造がわかっている結晶  $\text{GeSe}_2$  のラマン・スペクトルをよく理解する必要がある [2-8]。多形の一つは高温相 (HT; STP で安定) と、もう一つは低温相 (LT; X=Se は“隠れた相”) である。2つの相に共通に存在するのは  $\text{GeX}_{1/2}$  4 面体が頂点を共有して連なった鎖である。異なる点は、HT 相には稜を共有する  $\text{GeX}_{1/2}$  対があるのに対し、LT 相は頂点共有の 4 面体のみで構成されていることである。高温相、HT- $\text{GeS}_2$  と HT- $\text{GeSe}_2$  は反転対称をもつ 2 重層による層状結晶 (以下 2D と呼ぶ) である。図 2 は HT- $\text{GeX}_2$  の一層の網目構造の図解である。[100] 方向に沿った鎖 (-2-4-2-4 と -6-8-6-8) があり、鎖と鎖の間に梯子のように、稜共有の 4 面体対 (1-7 と 3-5) の橋がかかっている。一方、LT- $\text{GeS}_2$  の単位胞は 4 本の鎖を含み、図 3 のように、2 本の鎖、(-1-7-1-7) と (-3-9-3-9)、が [001] 方向、他の 2 本、(-2-4-2-4) と (-8-10-8-10)、が [101] 方向に沿っている。鎖どうしは頂点共有の 4 面

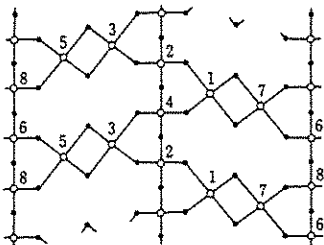


図 2 高温相  $\text{GeX}_2$  (S または Se) 結晶構造、一層の網目構造の模式図。白丸は Ge、黒丸はカルコゲン原子を表す。1~8 の数字は一層内の単位胞における 4 面体を示す。鎖 (-2-4-2-4) と (-6-8-6-8-) は [100] 方向に沿い、橋 (1-7) と (3-5) で鎖が結ばれている。

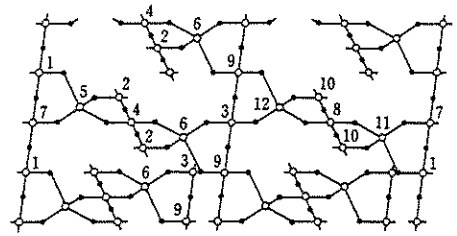


図 3 低温相の網目構造を表す。白丸は Ge、黒丸はカルコゲン原子を表す。1 から 12 の数字は単位胞中の異なる 4 面体を表す。[001] 方向に鎖 (-1-7-1-7)、と (-3-9-3-9) があり、[101] 方向に、鎖 (-2-4-2-4)、(-8-10-8-10) がある。これらは同一平面内ではなく、頂点共有 4 面体、5, 6, 11 と 12 で互いに 3 次元的に結ばれている。

体、5、6、11、12 など で結ばれ、三次元的構造 (以下、3D と呼ぶ) を形成する。  $\text{GeSe}_2$  の低温相の構造は X 線回折で決められていないが、ラマン・スペクトルの類似性から LT- $\text{GeS}_2$  と似たものと考えてよい。

HT- $\text{GeX}_2$  は  $\text{GeX}_2$  融液の徐冷で結晶化する。LT- $\text{GeS}_2$  は  $300^\circ\text{C}$  で GeS と S の粉末を反応させて得られる。  $\text{GeSe}_2$  の二つの結晶相はガラス基板に蒸着させた  $\text{GeSe}_2$  フィルム (厚さ  $600\text{nm}$ ) を熱アニールして得られる。アニール温度  $425^\circ\text{C}$  で主に HT- $\text{GeSe}_2$ 、 $325^\circ\text{C}$  で主に LT- $\text{GeSe}_2$  が成長する。LT- $\text{GeSe}_2$  の原子位置は X 線で正確に決定されていないので、LT- $\text{GeS}_2$  の構造の格子定数に因子 1.06 を掛けた原子位置を採用する。

図 4 (a) に  $514.5\text{nm}$  ( $2.41\text{eV}$ ) 励起光による  $\alpha\text{-GeSe}_2$  のラマン・スペクトルを示した。 § 2 の図 1 ですでに説明したように、幅の広い  $A_1$  ピーク  $199\text{cm}^{-1}$  (半値の全幅、FWHM は  $22\text{cm}^{-1}$ ) とコンパニオン  $A_1$  ピーク ( $A_1'$ )  $216\text{cm}^{-1}$  (FWHM  $12\text{cm}^{-1}$ ) が見られる。一方、 $\alpha\text{-GeSe}_2$  (以下、すべて HT 相) のラマン・スペクトルには、見たところ一本の強いピーク A が  $514.5\text{nm}$  励起光で、 $211\text{cm}^{-1}$  に観測される (図 4 (d) と (e))。  $A_1$  ピークと A ピークの起源は同じであると思われる。しかし、  $A_1'$  ピークにつ

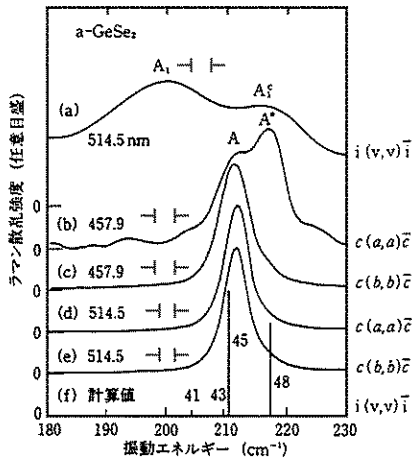


図4 GeSe<sub>2</sub>のラマン・スペクトルの比較  
(a)アモルファス、(b)~(e)結晶。(f)の縦棒は結晶のラマン・スペクトルの位置と強度の計算値を表わす。実験のスペクトルの最高値は互いにそろえてある。励起光の波長、スペクトルの分解能、偏光配置は図中に示されている。

いては議論の余地がある。これに関して、結晶Aピークは高エネルギー側に非対称なテイルをもつことに注意したい。低温にすると弱いながらも、216cm<sup>-1</sup>の位置にピークが確認されている。この付属ピークをA\*と呼ぶことにし、次に、これとアモルファスのAfピークとの関係を見ていくことにする。

### 3-2 c-GeSe<sub>2</sub>の励起子共鳴ラマン

いろいろな励起エネルギーでc-GeSe<sub>2</sub>のラマン・スペクトルを調べてみると、A、A\*ピークは偏光配置c(aa)cのとき、特定のエネルギーで異常なふるまいをすることがわかった。図4(b)のように、457.9nm (2.71eV) 励起でA\*ピークはAピークより強くなる。強度比A\*/Aの励起エネルギー依存性がある。励起エネルギー2.7eVで、A\*/Aの増強ピークが観測される。これはちょうど、E//a吸収スペクトルに現れる励起子バンドに一致する。ラマン強度比の共鳴増強がバルク励起子と密接に関わっているの、A\*ピークは結晶の固有振動モードであり、このモードが励起子と結合するものと考えられる[6]。アモルファス状態では励起子吸収と特

定できるバンドは確認できない。

### 3-3 c-GeSe<sub>2</sub>のラマン強度、フォノン状態密度の計算とa-GeSe<sub>2</sub>のラマン・スペクトル

上に述べたように、吸収端近傍か、それ以下の励起エネルギーではc-GeSe<sub>2</sub>のA\*ピークは非常に弱い。一方、アモルファスで、AfピークはA<sub>1</sub>ピーク強度の1/3程度の強さである。A\*とAfとの類似性を検討するために、結晶のラマン選択則を調べておく必要がある。c-GeSe<sub>2</sub>は単斜晶形(P2<sub>1</sub>/c)であり、c(aa)cとc(bb)c配置でAgモードが、c(a, b)c配置ではBgモードがラマン活性である。A\*ピークはAピークと同様Ag対称である。一つの層のラマン散乱強度を計算するとA\*ピークはAピークと同等の強度になり非共鳴時で弱いことが理解できない[5]。その理由は後に議論する。

c-GeSe<sub>2</sub>のラマン強度の計算は図4(f)に縦線で示されている。モード45はAピーク、モード48はA\*ピークに対応する。モード48の原子の動きは図5に矢印で表わしてある。一つの層は4つの基本4面体、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>で構成される。他のすべての4面体の運動は4つの基本4面体のAg対称変換で得られる。モード48では、稜共有4面体E<sub>1</sub>とE<sub>2</sub>が対称伸縮振動し、頂点共有4面体C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>はほとんど回転運動している。これに対し、モード45ではC<sub>1</sub>とC<sub>2</sub>は対称伸縮振動し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>4面

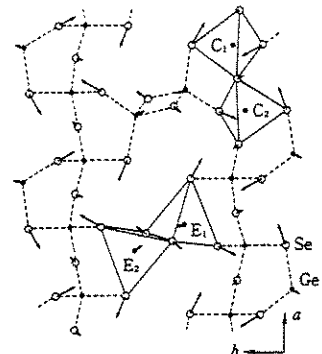


図5 c-GeSe<sub>2</sub>のモード48の原子の運動を矢印で示す。  
頂点共有4面体C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>は鎖を形成し、鎖は稜共有4面体E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>などで結ばれている。

体は伸縮しない(図で示していない)。モード45と48では、 $C_1$ 、 $C_2$ または $E_1$ 、 $E_2$ 4面体がそろって伸縮するので、図4(f)のように両者が同等のラマン強度をもつ。しかし、この計算では層間の相互作用を考慮していない。モード48(A\*ピーク)の強度は層間のSe-Se相互作用を考慮して計算すると、小さくなる[8]。結晶に欠陥を導入して、積層状態を変えると、層間相互作用による強度の抑制が緩和されA\*モードがAモードと同程度になる[7]。

結晶のラマン散乱では、運動量保存則により、 $\Gamma$ 点近傍のモードが観測される。アモルファスではこの選択則は完全に破れる。アモルファスや微結晶でA\*ピークが相対的に強いもう一つの理由として、運動量選択則の破れが挙げられる。図6(a)と(b)に結晶フォノンの分散関係と状態密度を示す[6]。一番上のフォノン分枝はモード48によるもので、分散は小さい。モード48は図5に示したように、稜共有4面体対 $E_1$ 、 $E_2$ に準局在している。この分枝の状態密度は図6(b)のように、 $215\text{cm}^{-1}$ にピークをもち、比較的、幅が狭い。一方、モード45は鎖上の4面体によるもので(図5、 $C_1$ 、 $C_2$ )、大きな分散を示し、他の分枝と結合しうる。モード45分枝を含む状態密度のピークは $205\text{cm}^{-1}$ にあり、広い幅を示す。このように、状態密度は2つの山を呈し、アモルファスのラマン・スペクトル(図1(a)、図4(a)の $A_1$ と $A_1^*$ ピーク)

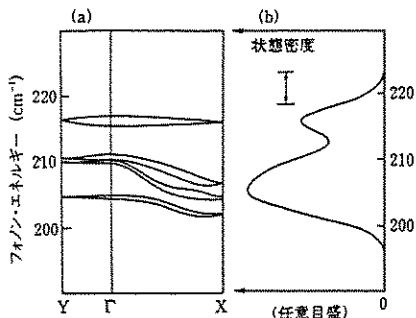


図6 VFFモデルに基づくフォノン分散曲線と状態密度の計算結果。状態密度はFWHM、 $5\text{cm}^{-1}$ (図中に表示)のガウスピークを仮定して計算した。この計算では層間の相互作用を無視しているので、Z方向の分散はない。主バンド中にも稜共有4面体モードの寄与(1/3)があることに注意。

ク)によく似ている。状態密度ピーク $205\text{cm}^{-1}$ は $A_1$ ピーク $199\text{cm}^{-1}$ に比べ、少し高いエネルギー位置に来ているが、単一層で、簡素化した計算でもスペクトルの大観が図6(b)で再現されている。

## 4. ガラス、過冷却液体、液体の構造

### 4-1 ラマンスペクトルの温度依存性

真空封じした二枚の平行石英板の間隙に融液急冷法でフィルム $\text{GeSe}_2$ ガラス試料を作製し、 $30-730^\circ\text{C}$ の温度で、ガラス、過冷却液体、結晶化、融解の様子を、石英板を通して試料のラマンスペクトルでしらべた[4]。励起レーザー光( $596\text{nm}$ )による温度上昇を避けるために、光強度を十分弱くした。図7はラマンスペクトルの温度依存性である。 $350^\circ\text{C}$ 以下の温度では、各温度のスペクトルをそれぞれ10分かけてとっている。 $350-420^\circ\text{C}$ の温度範囲では、各スペクトルを2時間づつかけて観測している( $390$ と $410^\circ\text{C}$ では、16時間)。スペクトルは時間とともに変らなかった。パルクガラスのガラス転移温度は $376^\circ\text{C}$ である。 $30-420^\circ\text{C}$ でラマンバンド( $A_g$ ,  $A_1$ ,  $A_1^*$ )の各スペクトルは3つのガウシアンで良くフィティングできる。各バンドの規格化強度とピーク値の温度依存性を図8に示した。 $A_1$ と $A_1^*$ バンド強度は $370^\circ\text{C}$ 付近で急に変

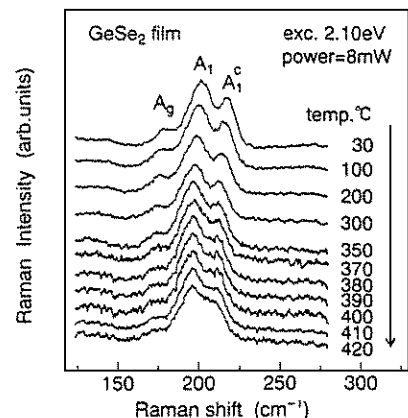


図7 Raman spectra of g- $\text{GeSe}_2$  film at various temperatures. The arrow indicates the sequence of measurement. Spectra around  $200\text{cm}^{-1}$  at  $420^\circ\text{C}$  are somewhat different with that at  $30^\circ\text{C}$

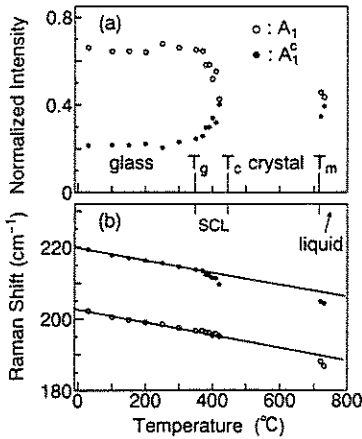


図8 Temperature dependence of phonon vibration  $A_1$  and  $A_1'$  bands in g-, SCL and l- $\text{GeSe}_2$ ; (a) intensity of  $A_1$  and  $A_1'$  bands normalized by the whole intensity of  $A_1$ ,  $A_1'$  and  $A_1''$  bands, and (b) peak position of  $A_1$  and  $A_1'$  bands. Lines are drawn as guides for the eyes.

わり始める。これはガラス転移に関係づけられよう。Agバンドの強度は結晶化領域を除く測定温度内ではほぼ一定である。

420°Cからさらに温度を上げると、時間とともにc- $\text{GeSe}_2$ のAバンドが現れる。図9で、Aバンドの成長の様子がわかる。ここでは、A, Ag,  $A_1$ ,  $A_1'$ を4つのガウシアンでフィットした。450°Cでは、440°C ( $T_c$ ) に比べて、ずっと速く結晶化が進むことがわかる。このあと、さ

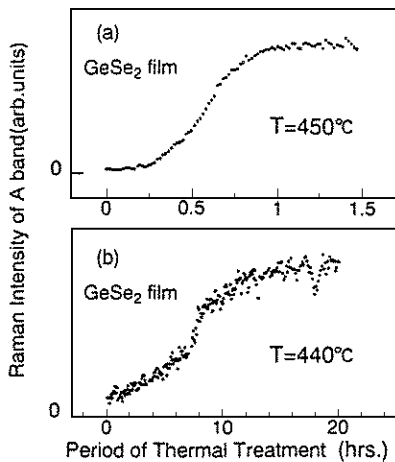


図9 Time dependence of the intensity of the crystalline Raman band A for the thermal crystallization process at 450°C (a) and 440°C (b).

らに徐々に温度を上げて測定した。図10は690°C以上のスペクトルである。690°Cではc- $\text{GeSe}_2$ のスペクトルが見られる。温度を上げてゆくと、結晶スペクトルが弱くなってゆき、712°Cで完全に消える。これは、通常の結晶融点  $T_m$  (720°C) に近い。液体 (l- $\text{GeSe}_2$ ) の200 $\text{cm}^{-1}$ 付近のスペクトルは420°C以下のものと同様、Ag,  $A_1$ ,  $A_1'$ の3つのガウシアンに分解することができる。図8に規格化強度とピーク値を示した。

#### 4-2 コンパニオンバンド $A_1'$ と中距離秩序

次に、 $A_1'$ と $A_1$ の強度比について、考察する。ガラスでは1 : 3、ガラス転移後の過冷却液体 (Super-Cooled-Liquid:SCL) では、ほぼ1 : 1までに急速に増す。 $T_m$ 以上、液体(Liquid:l)で、比は1 : 1に近い。ラマンピークの温度依存性は $A_1'$ ,  $A_1$ バンドともに、温度係数:  $-0.017\text{cm}^{-1}/\text{K}$ でそれぞれ、ほぼ直線的に低エネルギーシフトする (図8)。この値はバルク結晶、690°Cでの結晶のAピークの温度係数:  $-0.010\text{cm}^{-1}/\text{K}$ と比べて1.7倍も大きい。以上の $A_1$ と $A_1'$ の結果は、ガラス、過冷却液体、液体の中距離構造が似ていることを示唆している (図11(a), (b))。

$A_1'$ バンドはBST、 $A_1$ バンドはCSTに関わるこ

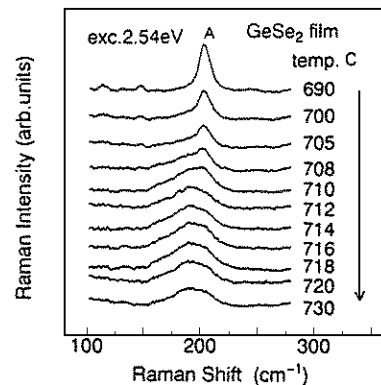


図10 Raman spectra of c- and l- $\text{GeSe}_2$  at various temperatures.

The crystalline vibration A band disappears at 712°C, whose value is related to the melting temperature  $T_m$ . The Raman spectra of l- $\text{GeSe}_2$  are very similar to those measured at 420°C

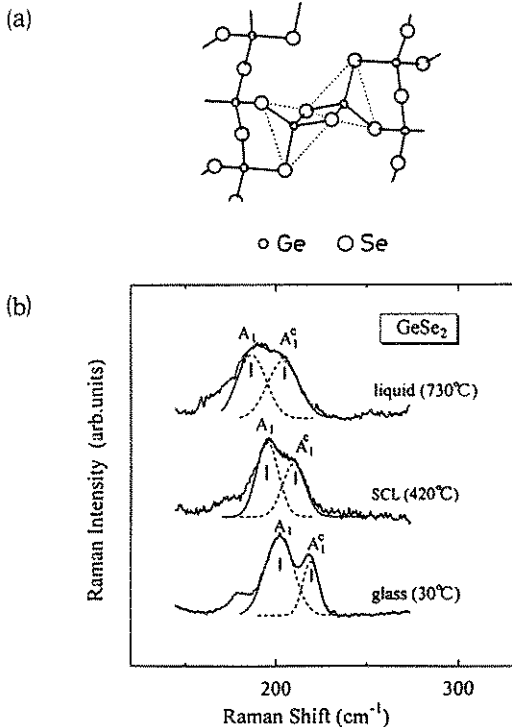


図11 (a) A schematic illustration of the medium-range structure (crystalline layer-like fragments) in a-GeSe<sub>2</sub>. Small circles denote the Ge atoms and large ones the Se atoms. Dotted lines indicate the ESBT. (b) In the glass, SCL and liquid GeSe<sub>2</sub>, both the CST and EST exist, however, Raman spectra are somewhat different.

とを先に述べた。中性子回折実験によると、ガラスと液体でESTとCSTはほぼ同じである[9]。一方、ラマン強度比はガラスと液体で大きく変わっている。この変化を、ESTとCSTの数の変化に帰するのは早計である。この問題を考えるために、前述の層状c-GeSe<sub>2</sub>のラマンスペクトルの議論を思い起こしてみる。A\*とAバンドはESTとCSTの対称伸縮モードに由来する。しかし、通常の非共鳴ラマンでは、A\*は非常に弱い。3-3で述べたように、価電子力場とボンド分極モデルによる計算の結果、A\*が弱い原因は隣り合う2層間の相互作用に起因することがわかった。いろいろな形態の乱れた結晶では、単結晶で弱いA\*は、非共鳴条件でも強度を増す[7]。乱れが増すと、層間相互作用が小

さくなり、強度比A\*/Aが増すものとする。

再び、ガラスと液体のA<sub>1</sub>\*とA<sub>1</sub>の比の問題にもどる。この2つのバンドは結晶のA\*とAバンドにそれぞれ対応する。上に議論したように、g-, SCL, l-GeSe<sub>2</sub>で中距離構造は似ていると思われる。ガラス転移点以上で粘性が温度とともに急速に弱くなるにつれて、互いに重なったようなフラグメント間の拘束が弱まる。フラグメントの相互作用の緩和によって、A<sub>1</sub>\*/A<sub>1</sub>比が1/3から1/1に向かって増加すると考えるのが妥当である。

## 5. おわりに

われわれはガラスの赤外・ラマン振動スペクトル[10]や逆光電子分光スペクトル[11]の組成依存性より、パーコレーション閾値[12, 13] <m> = 2.4での臨界的な振る舞いを研究している。臨界現象はネットワークの安定性、構造緩和と深く結びついていることが、最近のいろいろな実験から明らかになってきている[14, 15]。中性子散乱による低エネルギー域の振動状態密度と低温熱容量の異常とが関係付けられ、ガラス転移温度の<m>による変化率は<m>=2.4で最大になり、エンタルピー緩和の活性化エネルギーがここで最小となることが調べられている。一方、ガラス形成液体におけるフラジリティが<m>=2.4で最小になり、ガラス転移温度における熱容量の“跳び”も最小である。このように、カルコゲナイドを舞台にして、ガラスの物理、緩和現象を含む熱力学的問題の解決の鍵となる諸概念の関係が見えつつあるのが現状である。いろいろな臨界値は実際には<m>=2.4から多少ずれており、物質の個性、中距離構造を反映することも着目すべき点である。このような新しい観点からアモルファス固体物理を研究する機運が高まっている。カルコゲナイドガラスのいろいろな光誘起現象も興味をそそる研究分野である[16-21]。

## 謝 辞

本稿は、井上恒一、松田理、王勇、福永敏明の各氏との協同研究内容を簡単にまとめたものである。われわれは (Ge, Sn) - (S, Se) 系カルコゲナイドガラスを対象にいろいろな実験手段で研究を行っている。現在、文部省科学研究費補助金重点領域研究「複雑液体における協同現象」(代表者米沢富美子) による支援を受けている。

## 参考文献

- 1) G. Lucovsky and T.M. Hayes: In *Amorphous Semiconductors*, ed. by M.H. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin 1979) pp.215-250.
- 2) 邑瀬和生、松田理、井上恒一: 固体物理、アモルファス半導体と新材料、特集号、Vol. 27 (1992) 841.
- 3) K. Murase, I. Inoue, and O. Matsuda: *Current Topics in Amorphous Materials*, ed. by Y. Sakurai, Y. Hamakawa, T. Masumoto, K. Shirai, K. Suzuki (North-Holland, Amsterdam, 1993) pp.47-58.
- 4) Y. Wang, M. Nakamura, O. Matsuda, K. Inoue, and K. Murase: *J. Non-Cryst. Solid* 198-200 (1996) 753.
- 5) K. Inoue, O. Matsuda, and K. Murase: *Solid State Commun.* 79 (1991) 905.
- 6) K. Inoue, O. Matsuda, and K. Murase: *J. Non-Cryst. Solids* 150 (1992) 197.
- 7) O. Matsuda, K. Inoue, T. Nakane, and K. Murase: *J. Non-Cryst. Solids* 150 (1992) 202.
- 8) Koichi Inoue, O. Matsuda, and K. Murase: *Physica B* 219 & 220 (1996) 520.
- 9) I.T. Penfold and P.S. Salmon: *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 97.
- 10) Y. Wang, O. Matsuda, K. Inoue, and K. Murase: *Progress of Theoretical Physics (Proc. Yukawa Int. Seminar, 1996) to be Published.*
- 11) M. Taniguchi, T. Kouchi, I. Ono, S. Hosokawa, M. Nakatake, H. Namatame, and K. Murase: *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 78 (1996) 507.
- 12) J. C. Phillips and M. F. Thorpe: *Solid State Commun.* 53 (1985) 699.
- 13) 邑瀬和生: 固体物理、アモルファス物質 II、特集号、Vol.20 (1985) 549.
- 14) P. Boolchand, R. N.ENZWEILER, R. L. Cappelletti, W.A. Kamitakahara, Y. Cai, and M.F. Thorpe: In *Advanced Solid State Chemistry*, ed. by M. Frum-er, V. Cerny and, L. Tichy (Elsevier, Amsterdam, 1989) pp.308-324.
- 15) M. Tatsumisago, B. L. Halfpap, J. L. Green, S. M. Lindsay, and C.A. Angell: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 1549.
- 16) K. Inoue, T. Katayama, K. Kawamoto, and K. Murase: *Phys. Rev.* B34 (1987) 7496.
- 17) S. Hosokawa, K. Nishihara, Y. Hari, and M. Taniguchi, O. Matsuda and K. Murase: *Phys. Rev.* B47 (1993) 15509.
- 18) K. Inoue, T. Katayama, and M. Kobayashi, K. Kawamoto and K. Murase: *Phys. Rev.* B42 (1990) 5154.
- 19) 井上恒一、松田理、邑瀬和生: 固体物理、別刷特集号、電子励起による非平衡固体ダイナミックス、編集、篠塚、吉田、(1993) 71.
- 20) S. Hosokawa, Y. Hari, I. Ono, K. Nishihara, M. Taniguchi, O. Matsuda, and K. Murase: *J. Phys. Condens. Matter* 6 (1994) L207.
- 21) Y. Wang, O. Matsuda, K. Inoue, and K. Murase: In *Proc. 23rd Intern. Conf. Phys. Semicond. Berlin 1996*, ed. by Scheffler and A. Zimmermann, (World Scientific Publishers, Singapore) 1 (1996) 153.