

SbSIの吸収端におよぼす電界および温度の効果

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-06-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石川, 賢司, 田中, 良一, 豊田, 耕一 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00008620

SbSI の吸収端におよぼす電界および温度の効果

石川賢司・田中良一*・豊田耕一

Effects of Electric Field and Temperature on the Absorption Edge of SbSI

Kenji ISHIKAWA, Ryoichi TANAKA* and Koichi TOYODA

The shift of absorption edge of ferroelectric SbSI caused by an external electric field was measured as a function of temperature: the shift is expressed in the following phenomenological relation, $\Delta E_G = \xi P^2 + \eta P^4$, where $\xi = 1.4 \text{ eV m}^4/\text{C}^2$, $\eta = -7.9 \text{ eV m}^8/\text{C}^4$, and this relation can be applied not only to a spontaneous polarization but also to a field induced polarization. Shapes of the absorption spectra show an Urbach-like behaviour. The temperature at which dielectric constant shows a maximum value, does not coincide with Curie point. This disagreement may be caused by lattice defects in the crystal near the electrodes.

1. ま え が き

SbSI の単結晶に外部電界を印加すると、その基礎吸収端が短波長側へずれることが 1962 年 Kern¹⁾により報告された。さらに翌年 Harbeke²⁾ がかなり詳しい実験を行なっているが、同じ頃この物質が強誘電性を示すことが見出され³⁾、以来光学的な研究はあまりなされていない。しかし電界による吸収端のずれが、種々の半導体で観測されている Franz-Keldysh 効果と逆方向であることや、ずれの大きさも同効果で期待されるよりずっと大きいことなどから、これが強誘電体特有の効果であるとも考えられ、電界印加時の特性とともに詳しい温度依存性の測定が重要である。

本報告においては、SbSI のキュリー点 (約 20°C) の近くにおける、吸収端の電界および温度依存性を気相成長法によって得られた単結晶について測定し、吸収端がずれる原因を、Kern や Harbeke が主張したように結晶の機械的伸張であるとするよりはむしろ電気分極に直接関係したものであるとしたほうが、実験事実をよく説明することを確認した。これは Gähwiler⁴⁾ の BaTiO₃ に関するデータの解釈と現象論的に一致している。

* 現在 日本電気株式会社 (Now at Nippon Electric Co., Ltd.)

2. 実 験

2.1. 試 料

測定に用いた SbSI 単結晶は既報⁵⁾ の気相成長法で作成した針状結晶を、透明なアクリル系樹脂の中に埋め込んで、*c* 軸に垂直にカットしたものである。その断面の一例を Fig. 1 に示した。電極として *c* 面に

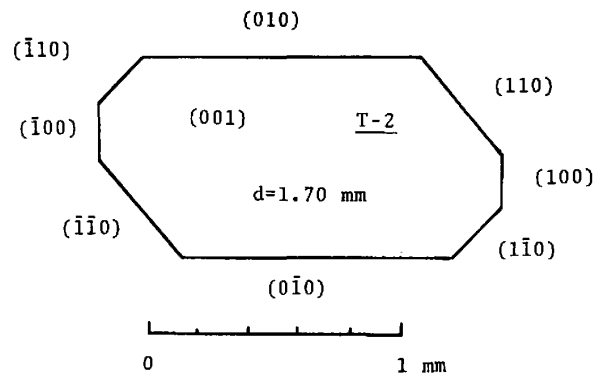


Fig. 1. An example of (001) cross section of the crystal (sample number: T-2), where *d* is the length of the sample along the *c*-axis, which is perpendicular to the paper plane.

Au を真空蒸着した後、樹脂を酢酸エチル等の溶剤で溶かし、さらに蒸留水で洗滌した。

光の入射面はそれぞれの試料の as-grown 面を用い、入射方向はいずれの場合も *c* 軸と垂直である。面

の指数づけには Mori ら⁶⁾ のデータを参照し、一部の試料についてはさらに X 線でチェックした。

2.2. 測定方法および測定装置

2.2.1. 吸収端の温度依存性

吸収端の温度依存性の測定には次のような二つの方法を用いた。第一は温度をパラメータとして、透過光 I_t と入射光 I_0 の比 I_t/I_0 を入射光エネルギーの関数として測定する。それにより吸収端の形状の微細な変化がわかる。しかし欠点として、結晶の温度履歴の影響がはっきりしないことがあげられる。つまり SbSI における強誘電的相転移は一次相転移であるから、当然温度履歴現象が伴

の信頼性を高めた。

Fig. 2 に以上の測定のブロックダイアグラムを、また Fig. 3 に試料ホルダーの概要を示した。光源 L はプロジェクター用ヨウ素ランプ (ウシオ電機製 J C 24V-150W) で、その電源には変動率 0.05% 以下に安定化した直流を用いた。分光器は日本分光の CT-50 回折格子型分光器である。偏光器はヨウ素フィルムで 8000 Å 以上の長波長側では偏光性がほとんど失われてしまうが、われわれの着目している吸収端付近では良質な直線偏光が得られる。光電子増倍管は浜松テレビ製 7102 を、またその電源には Fluke 社 412

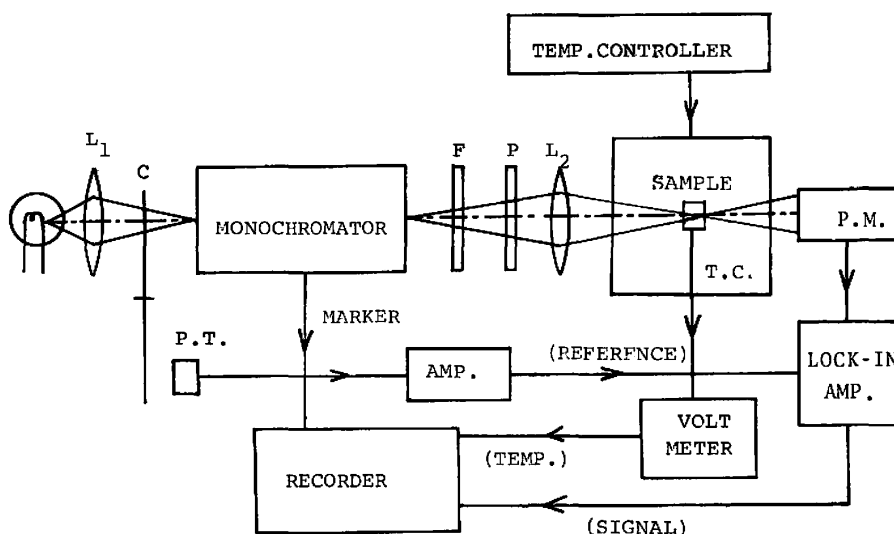


Fig. 2. Experimental arrangement for the absorption measurements. C: Chopper, P: Polarizer, P.M.: Photomultiplier, P.T.: Photo-transistor, T.C.: Thermocouple.

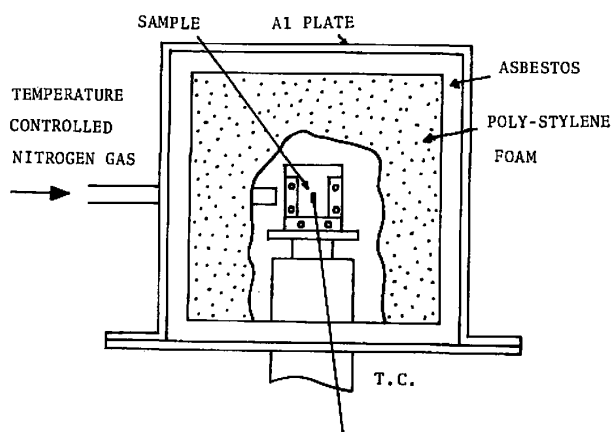


Fig. 3. Brief sketch of the sample holder.

い、温度を上昇させながら測定したときと下降させながら測定したときとでキュリー点が異なってくる。これでは転移点付近の詳細な測定は行ないにくい。第二の方法はその点を考えて、入射光の波長を固定し、温度を連続して変えながら透過光量を測定する方法である。この方法では吸収スペクトルの微細な構造がわかりにくくなるので、上記の二つの方法を併用してデー

タの信頼性を高めた。信号の検出には光電子増倍管の出力電流を 10 kΩ のカーボン抵抗を通して電圧として読みとる方法を用いた。またロックインアンプは NF-Model I-572A で、光チョッパーの周波数は 30 Hz、その reference 信号は photo-transistor でとり出した。温度は、あらかじめ -50°C に冷却した乾燥窒素ガスの温度をヒーターで制御し、吹きつけ法によって、-50°C ~ +40°C の範囲の任意の温度を得た。安定度は平衡に達した場合に ±0.025°C 程度である。温度検出および制御にはともに 0.2 mmφ の銅-コンスタンタン熱電対を用い、試料および熱電対は 1 mm 程度の間隔で銅板上に接着剤ではりつけた。77°K でのデータはガラスデューワーを使用して得たものである。

次に透過光および反射光スペクトル測定用の光学系を Fig. 4 に示した。光学系以外の部分は Fig. 2 と同じである。平面鏡 M_3 を回転することによって反射光と透過光を同一条件で測定できるようになっている。

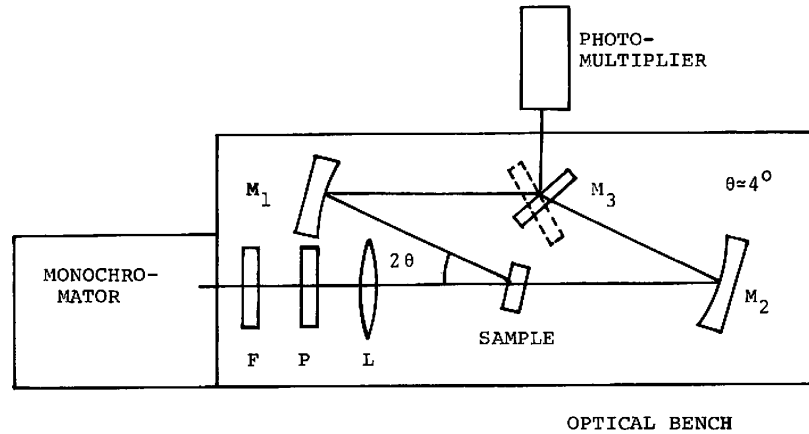


Fig. 4. Setup for reflectance and transmission measurements. Two equal spherical mirrors M_1 and M_2 are equivalently mounted. M_3 is a rotatable plane mirror.

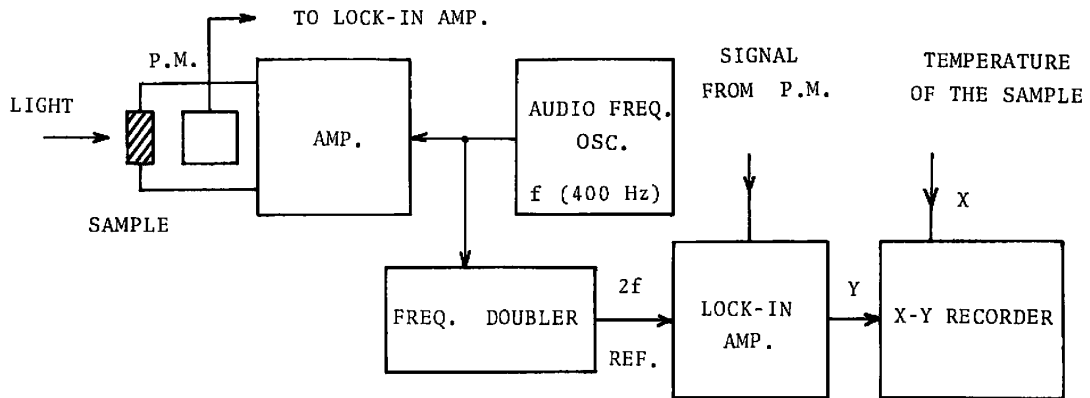


Fig. 5. Block diagram for field effect measurements.

2.2.2. 交流電界による吸収端の変化 吸収端の直流電界印加による変化を測定すると時間的に変化する。空間電荷により内部電界の状態が変ることを示している。形成に要する時間は温度によって異なるが、ほぼ秒のオーダーである。この影響を避けるためと測定の感度を上げるために印加電界として交流（正弦波）を用いた。この場合印加電界の大きさを正確に定義することはむづかしいので、矩形波を印加すべきであろうが、正弦波によってもデータの再現性と感度の点でかなり満足すべき結果を得た。Fig. 5 に測定の概略図を示した。後に述べるように吸収端のずれは電界の方向を逆転しても同じなのでロックインアンプのreference 信号としては印加電界の周波数を2倍にして用いている。

2.2.3. 誘電率と透過光量の温度依存性 強誘電体においては一般的に誘電率のピークを与える温度と強誘電的相転移をする温度とは一致するとされている。しかし著者らの経験ではこの一致はSbSIにおいては成り立たない。これは後に述べるように電極付近の結晶不整が原因とも考えられるので、誘電率と透過光量の同時測定を行なった。それにより温度測定時におけ

る再現性の問題が解決される。測定方法としては入射光波長を吸収端付近に固定して、透過光量を、電界を印加しないで測定し、同時にSANWA-MI 312容量計で誘電率を測定する方法をとった。容量計の信号周波数は1 MHzである。温度の検出は銅-コンスタンタン熱電対で行ない、また温度変化は上昇、下降時ともに時間に対して直線的になるよう留意した。

3. 測定結果

3.1. 吸収端の温度依存性

吸収スペクトルと反射スペクトルを温度を変えて測定した例をFig. 6, Fig. 7に示した。吸収係数の計算には、多重反射補正をほどこしてある。それによれば吸収は7000 Å付近で急激に減少しているが、それより長波長側でも数%残存しているため明確な吸収端は決らない。偏光による差異が8500 Åより長波長側で消失しているが、これは前述のように偏光器の偏光特性が失われているためであって、試料固有の性質ではない。また、グラフから明らかのように、反射率の値は温度によってあまり変化していないので吸収端の移動について論ずるときは、反射の影響をほとんど

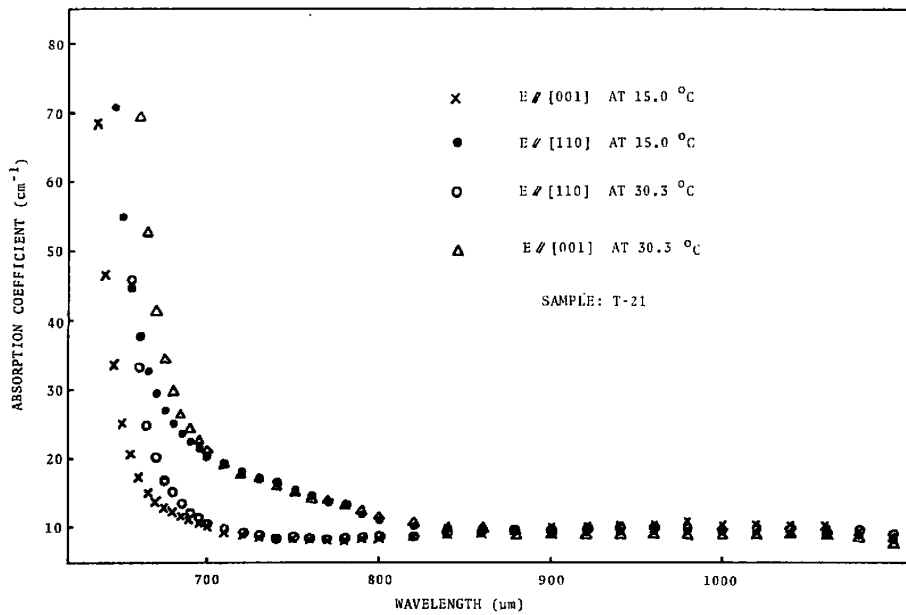


Fig. 6. Absorption spectra of the crystal. The polarizer loses its function at the wavelength range longer than $850\mu\text{m}$, and this is also true of reflectance measurements (Fig. 7).

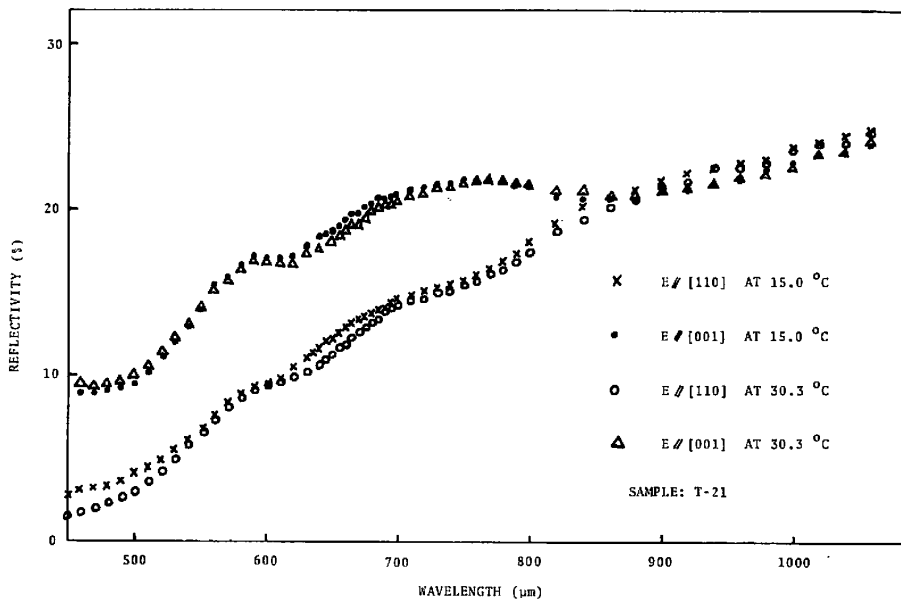


Fig. 7. Reflectance spectra of the crystal.

考慮しなくてもよいと考えられる。実際、バンド・ギャップの測定値に反射率の温度依存性がどの程度効くかを、 Ohl^7 の屈折率のデータを用いて試算してみると、温度依存性の最も大きい $E//[100]$ 偏光* に対しても、キュリー点における吸収端の「とび」の大きさは約 $7.5 \times 10^{-4} \text{eV}$ であり、観測された「とび」の値 0.01eV にくらべて無視できる値である。それゆえ以下に述べる吸収端のずれに関する議論には optical density

* $E//[hkl]$ 偏光とは入射光の電気ベクトルの方向と結晶の $[hkl]$ 方向が平行であるような偏光をいう。

$$\kappa = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I_t}$$

を用いる。ここに d は試料の厚さ、 I_0 は試料に入射する光の強度、 I_t は試料を透過する光の強度である。後に述べるように SbSI では明確な吸収端の決定法がないので $\kappa = 100 \text{cm}^{-1}$ になるような点を吸収端として採用する。そうすると電界を加えないときの吸収端の温度による変化はそれぞれの偏光について Fig. 8 のようになる。それによれば $E//[001]$ 偏光に対しては吸収端はキュリー点において約 0.01eV の「とび」を示すが、 $E//[110]$ 偏光に対してはあまり明瞭な

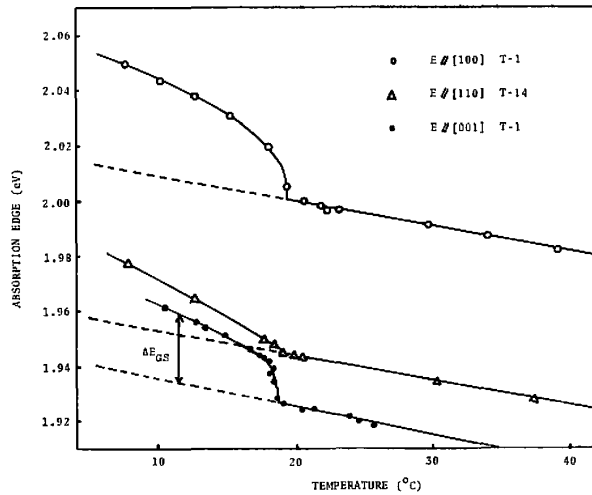


Fig. 8. Temperature dependence of the absorption edge in SbSI for various light polarization directions.

「とび」は見られない。また常誘電相においてはいずれの偏光に対しても、吸収端のエネルギーは温度に対してほとんど linear に変化し、その変化率は約 $-1.0 \times 10^{-3} \text{ eV}/^\circ\text{K}$ で半導体としてはかなり大きな値である。この値は Harbeke,²⁾ Ohi⁷⁾ の値とよく一致している。強誘電相における変化は自発分極の値と関係しており、たとえば $E//[001]$ 偏光については後に述べるように (1) 式ではほぼ記述できる。この点は Harbeke の結果と異なる。

3.2. 交流電界の印加による吸収端の移動

400 Hz の交流電界を結晶の c 軸方向に印加したときの透過光量の変化から求めた、吸収端の電界によるずれ ΔE_{GF} を温度の関数として Fig. 9 に示した。入射光の偏光方向は $E//[100]$ である。 ΔE_{GF} は約 17°C に鋭いピークをもつが、この点がキュリー点 T_0 であると考えられる。 T_0 より高温側の常誘電相で $\sqrt{\Delta E_{GF}}$ を温度に対してとってみると T_0 を 15.6°C として $(T-T_0)$ に逆比例していることがわかる (図の直線)。この T_0 の値は同じ試料について誘電率の測定から求めたキュリー温度とほぼ一致しており、キュリー・ワイスの法則が光学的性質にも関係していることを示している。なお SbSI のような 1 次相転移をする強誘電体では、高電界の印加によってキュリー点が高温度側へ移動するが、この測定で用いた程度の電界ではその移動量はほとんど問題とならない。また ΔE_{GF} の電界強度依存性を Fig. 10 に示した。 $T < T_0$ ではほぼ linear であり、温度があがるにつれて quadratic に近づいていき、Harbeke²⁾ の結果と一致する。また、電界の向きを逆転しても ΔE_{GF} の符号は変わらない。

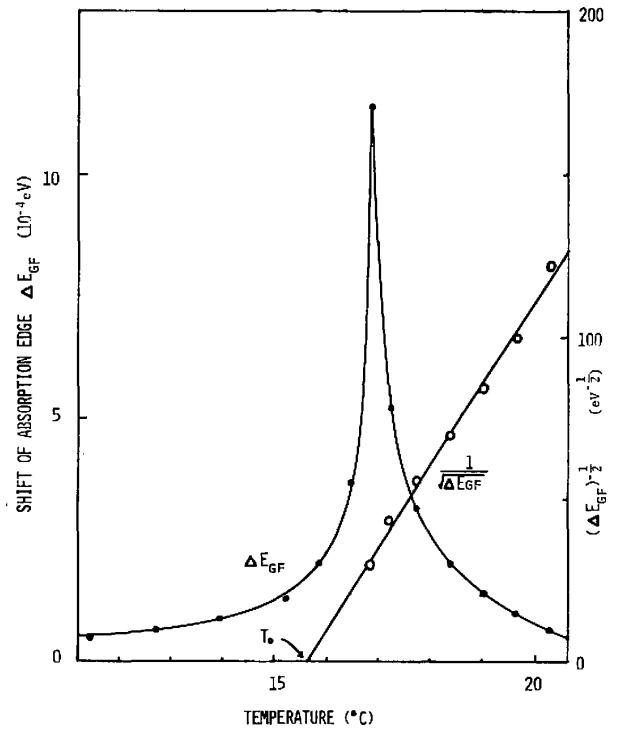


Fig. 9. Temperature dependence of the absorption edge shift ΔE_{GF} under a sinusoidal electric field of 230 V/cm along the c -axis at 400 Hz. The straight line shows that $(\Delta E_{GF})^{-1/2}$ is proportional to $(T-T_0)$, where T_0 is 15.6°C .

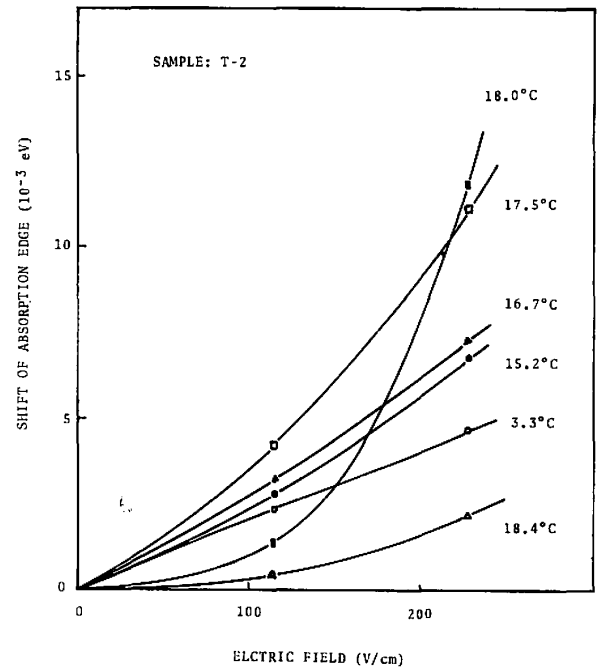


Fig. 10. Field dependence of the absorption edge shift at various temperatures.

3.3. 誘電率と透過光量の同時測定

温度を変えながら誘電率と透過光量の同時測定を行った結果を Fig. 11 に示した。透過光量の変化は吸収端の変化を直接反映していると考えてよい。また

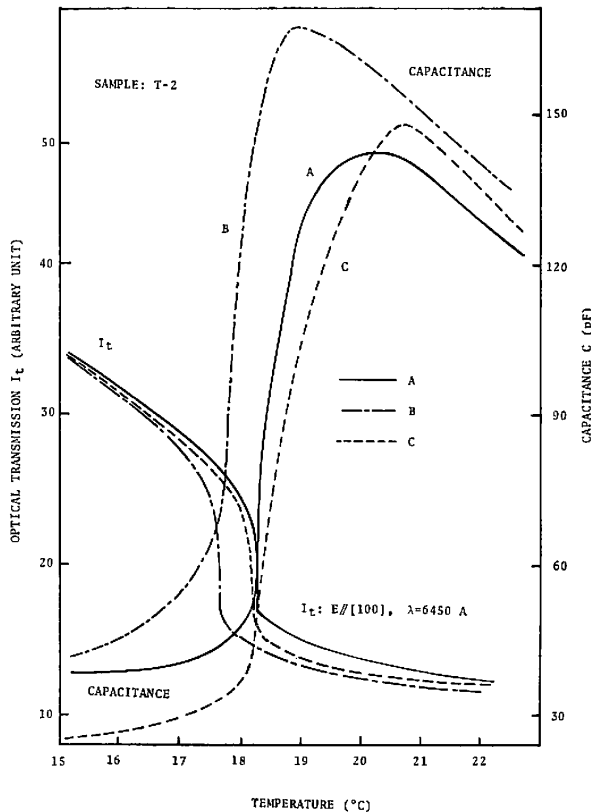


Fig. 11. Simultaneous measurements of dielectric constant and optical transmission in SbSI as a function of temperature T . A: $dT/dt > 0$, without poling. B: $dT/dt < 0$, without poling. C: $dT/dt > 0$, poling with a d. c. field of 300 V/cm.

電気容量はそのまま誘電率に比例している。結果は、容量の立上り部分が 18°C 前後にあり、そこで透過光量の急激な変化が生じている。一方、誘電率のピークを与える $19\sim 21^{\circ}\text{C}$ では透過光量は何ら変化していない。

4. 考 察

4.1. 吸収端の偏光特性と形状について

SbSI の吸収端の値が入射光の偏光方向によってかなり異なった値になることは、すでに Harbeke²⁾ が指摘している。さらに、 $E_{\perp}(001)$ の偏光に対する吸収端についても、 $E//[110]$, $E//[100]$ の偏光の間かなりの差異があることがわかった、(Fig. 8, Ohi⁷⁾)。これを Harbeke のデータとくらべてみると Harbeke のいう $E_{\perp}c$ 偏光には $E//[100]$ 偏光が対応すると考えられる (Fig. 12)。このような結果から、SbSI のバンド構造を議論する場合は c 面内の異方性も無視できないことになる。

次に、吸収端の形状について考えてみる。Kamimura ら⁹⁾ は Harbeke の測定値から、SbSI の基礎

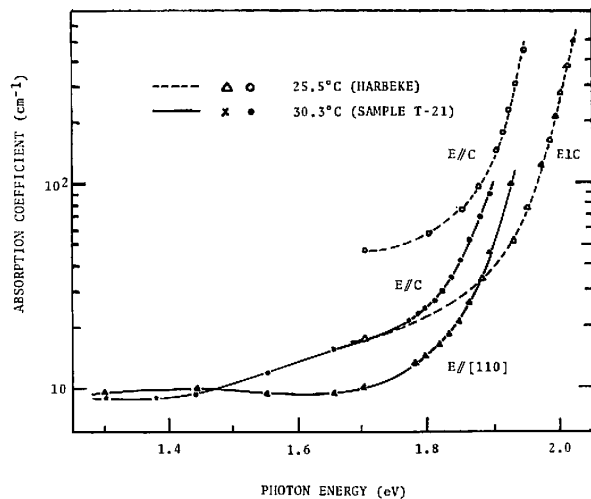


Fig. 12. Comparison of our results with Harbeke's results on absorption coefficient. The polarizer loses its function below 1.5 eV.

吸収端は Urbach rule に従う直接遷移であると主張している。一方、Fridkin ら⁹⁾ は間接遷移であるとしているが、いずれにしても、低エネルギー側に 30 cm^{-1} 程度の吸収が残っており、この部分はいずれの理論曲線からはずれてしまう。また高エネルギー側についても、吸収係数にして 500 cm^{-1} 程度までしか測定していない。この程度の測定範囲では、遷移の型に関する議論はかなり困難であると考えられる。しかし Fig. 12 において Harbeke の得たデータの直線部分がさらに低エネルギー側に延長されると考えられるので、Urbach tail に見られるような指数関数型の吸収カーブになる。この点はさらに吸収係数の測定範囲を $1\sim 10^4\text{ cm}^{-1}$ 程度にまで拡げて議論すべきであろう。また、この低エネルギー側に残存する吸収は、試料によってかなり異なることから、不純物によるものと考えられるが、現在の段階でははっきりしない。

4.2. 吸収端の温度および電界依存性

4.2.1. 温度依存性

常誘電相における、吸収端の直線的变化 (Fig. 8 の $T > 18^{\circ}\text{C}$ の部分) は、結晶格子の熱振動が原因であると考えられる。強誘電相において、バンド・ギャップが温度とともに急激に変化する原因は、現在までのところ明らかでないが、以下に示すように、強誘電的相転移に伴って結晶内部に発生した自発分極に関係していることは明らかである。すなわち、常誘電相における温度依存性は、電気分極に無関係な効果であると考えられるから、Fig. 8 に鎖線で示したように、強誘電相でもそのまま温度とともに linear に変化していると仮定してその分を差し引いた、 ΔE_{gs} で示した量を電気分極のみの関数であると考えてみよう。分極の向きを逆転しても ΔE_{gs} の

符号は変わらないから、第一近似としては自発分極 P_s の自乗に比例すると考えられる。同一結晶について測定した P_s を代入して計算してみると実際には P_s^4 まで含めれば充分で、結局、自発分極 P_s による吸収端のずれ ΔE_{GS} の表式として、

$$\Delta E_{GS} = \xi P_s^2 + \eta P_s^4 \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 $\xi = 1.4 \text{ eVm}^4/\text{C}^2$,

$$\eta = -7.9 \text{ eVm}^8/\text{C}^4$$

を得る。Fig. 13 に (1) 式を用いて計算した結果と、実験値を $E//[001]$ 偏光の場合について示す。 ξ, η の

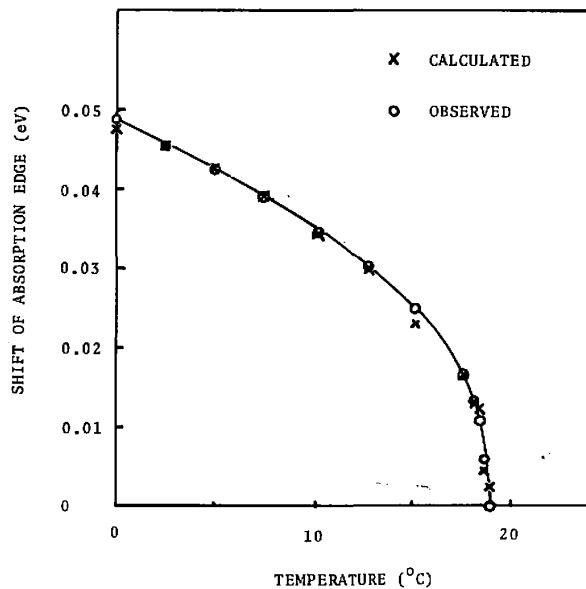


Fig. 13. Comparison of the observed ΔE_{GS} , the edge shift due to spontaneous polarization, with calculated value using the expression (1). For this calculation, the values of spontaneous polarization P_s are obtained by pyroelectric measurements.

値を Gähwiller⁴⁾ が同様な式で BaTiO_3 について、求めた $\xi = 0.23 \text{ eVm}^4/\text{C}^2$, $\eta = 3.3 \text{ eVm}^8/\text{C}^4$ とくらべるとかなり大きい。DiDomenico ら¹⁰⁾ が、やはり BaTiO_3 について、2乗の項のみで近似して求めた $\xi = 1.5 \text{ eVm}^4/\text{C}^2$ とほぼ等しい。これらの値が、観測者によってかなり異なるのは、実験に用いた試料の結晶面が異なるためかとも思われるが明らかでない。

4.2.2. 電界依存性 上で述べた関係式 (1) が、自発分極 P_s のみならず、外部電界によって誘起された電気分極 P_F に対しても成立すると考えて、 $P_s \rightarrow P_T = P_s + P_F$ とおきかえると、常誘電相における吸収端のずれの電界依存性が説明できることを示そう。強誘電体では $\epsilon \gg 1$ であるから、誘起分極 P_F は電界 F に比例する。すなわち真空の誘電率を ϵ_0 、試料のそれを ϵ とし $P_F = \epsilon \epsilon_0 F$ であらわされる。常誘電相

においては $P_s = 0$ であり、電気分極は非常に小さいから、(1) 式の第2項は、第1項にくらべて無視できる。(1) 式において $P_s \rightarrow P_s + P_F$ とおきかえ、さらに $P_s = 0$, $P_F = \epsilon \epsilon_0 F$ とおけば、

$$\Delta E_{GF} = \xi \epsilon^2 \epsilon_0^2 F^2 \quad \dots\dots(2)$$

(2) 式から次のことが明らかとなる。すなわち、

(i) バンド・ギャップのずれ ΔE_{GF} は F を一定にすると、 ϵ^2 に比例する (F が交流の場合は振幅が一定と考える)。すなわち $\sqrt{\Delta E_{GF}}$ の逆数を温度に対してプロットすると直線となり、キュリー・ワイスの法則 $\epsilon \propto (T - T_0)^{-1}$ が成り立っていることがわかる。この様子を Fig. 9 に示してある。

(ii) 温度を一定 (ϵ を一定) にして印加電界 F を変化させると、吸収端のずれは F^2 に比例する。これで常誘電相における自乗依存性が説明できる。次に、強誘電相について考えてみよう。この場合は P_s が存在するので4次項が無視できないが、 $P_s \gg P_F$ なので P_F の高次項は無視できる。

$$\begin{aligned} \Delta E_{GF} &= \xi(P_s + P_F)^2 + \eta(P_s + P_F)^4 - \Delta E_{GS} \\ &\approx 2(\xi P_s + 2\eta P_s^3)P_F \end{aligned}$$

ただし $\Delta E_{GS} = \xi P_s^2 + \eta P_s^4$ である。ここで $P_F = \epsilon \epsilon_0 F$ を代入すれば、 ΔE_{GF} が F に比例することになる。これから強誘電相における線型依存性が説明できる。ただし温度が T_0 に近づくにつれて、 P_s が小さくなり、 $|P_s| \gg \epsilon \epsilon_0 |F|$ が成り立たなくなると、 F^2 の項も効いてくる。

さて、以上のように (1) 式を用いていくつかの実験事実が、矛盾なく説明できることがわかったが、それでは何故 (1) 式が成立するのであろうか。この問題に、原子のレベルから説明を加えることは、SbSI に関しては現在のところ不可能であるが、ペロブスカイト型の構造をもつ強誘電体のいくつかについては、Brews¹¹⁾, Kahn ら¹²⁾ が L.C.A.O. 法を用いて計算をしている。すなわちイオンの変位が、結晶格子の対称性を変えると同時に、バンド・ギャップの変化をもたらすという結果を得ている。そのような立場からは、電界によって吸収端が短波長側へずれるという現象は、すべての強誘電体に共通な現象というわけではなく、ある物質においては長波長側へずれるということもあり得るわけである。したがって SbSI において成り立つ現象論的な式 (1) を、atomic な立場から説明するためには、詳細なバンド計算が必要である。

4.3. 誘電率のピークとキュリー点

誘電率と吸収端の同時測定の結果 (Fig. 11) をみると、吸収端の「とび」は 18°C 前後にあり、これは誘電率の立上りの部分に対応している。しかし誘電

率のピークに対応する温度には、何らの光学異常も認められない。一般的に自発分極の消失する点をキュリー一点とみなしうるから、もし(1)式が正しいとするならば、吸収端の測定から、誘電率の立上り部分がキュリー一点であるとしなくてはならない。また $\sqrt{\Delta E_G}$ の測定値からも、キュリー一点は 18°C 前後にあるとした方が妥当であろう。実際、詳しい誘電測定を行なってみると Fig. 14 に示すように、 18.5°C に誘電率

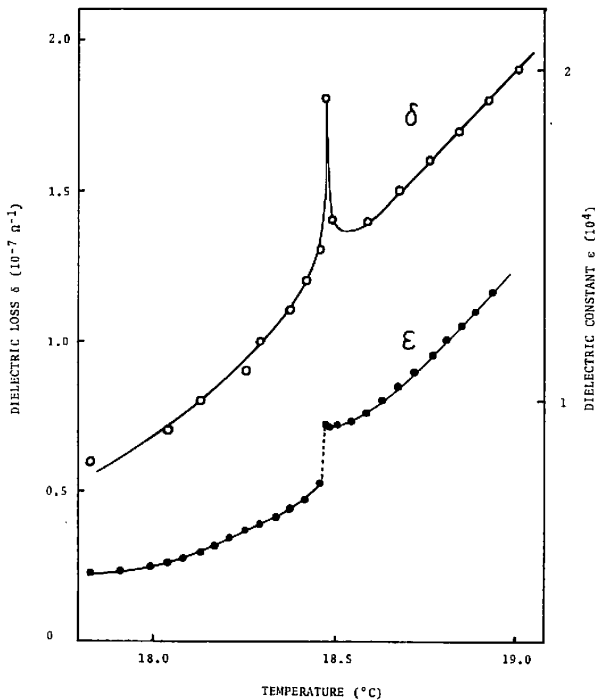


Fig. 14. Temperature dependence of dielectric loss δ and dielectric constant ϵ .

の異常と誘電損の鋭いピークがみられる。しかるに同図でも明らかなように誘電率は高温側で増大しておりピークがさらに高温側にあることを示している。またパイロ電流やヒステリシス・カーブから測定した自発分極の値は 25°C 付近にまで尾をひいている。誘電率のピークも本来は、キュリー一点において生ずるはずである。この不一致が起るのは何故であろうか。まず考えられることは、試料の不均一、特に電極付近における結晶の不整によるということが考えられる。つまり誘電率や自発分極の測定は、いずれも外的条件を変化させたときの、電極への電荷の流入の様子を観測しているわけではない。そこで Fig. 15 のような簡単なモデルについて、測定される (みかけの) 誘電率 ϵ^* を計算してみると、

$$\frac{1}{\epsilon^*} \sim \frac{1}{\epsilon} + 2 \frac{\delta}{l} \cdot \frac{1}{\epsilon'} \quad \left(\frac{\delta}{l} \ll 1 \right)$$

となる。ここに ϵ' は bulk の誘電率 ϵ とは異なる温度依存性をもつと考えるのである。そうするとキュリー

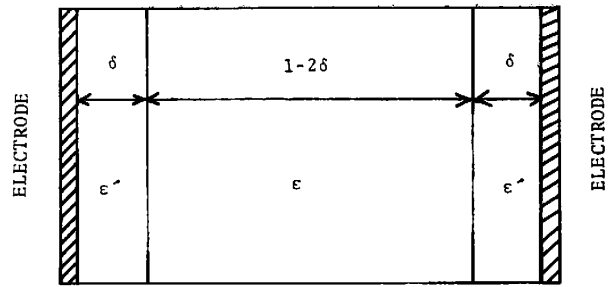


Fig. 15. A model to explain the disagreement in T_c and T_p . T_c : Curie point. T_p : The temperature at which dielectric constant shows a peak value. We assume that, in the vicinity of the electrodes, dielectric constant takes a different value from that in the inner predominant region, δ is the depth of such interface region, and l is the whole length of the crystal.

一点の近くで誘電率はみかけ上小さく観測される可能性がある。実際には、 ϵ' はさらに空間的な分布をもつと思われるので、観測される誘電率はかなりなだらかなピークを示すことが予想される。ただしこのモデルでは Fig. 14 の実験結果を定量的に説明することは困難である。この点はさらに、試料の各部分における光学測定、さらに良質な結晶の作成や、電極取付け方法の改良など、進んだ研究が必要である。

5. むすび

以上の実験結果をまとめると次のようになる。

- (i) SbSI の基礎吸収端は、かなりの異方性を持ち、 c 面内においてもそれは無視し得ない。
- (ii) 吸収端の値は、結晶内部の電気分極の存在によって大きく変化し、その依存性は

$$\Delta E_G = \xi P_T^2 + \eta P_T^4$$

$$\xi = 1.4 \text{ eVm}^4/\text{C}^2$$

$$\eta = -7.9 \text{ eVm}^5/\text{C}^4$$

で与えられる。ここで P_T は自発分極と誘起分極の和である。これによって ΔE_G の温度依存性、電界依存性が現象論的に説明できる。

- (iii) キュリー一点と誘電率のピークを与える温度は、必ずしも一致しないと考えられるが、その原因は電極付近における結晶の格子不整と推定される。

謝 辞

この研究をまとめるにあたって、種々の御検討をいただいた山田祥二教授に感謝いたします。また、結晶作成などで多大な御助力をいただいた大石里子元技官および半導体研究室の方々に感謝いたします。

文 献

- 1) R. Kern: J. Phys. Chem. Solids **23**, 249 (1962).
- 2) G. Harbeke: J. Phys. Chem. Solids **24**, 957 (1963).
- 3) E. Fatuzzo, G. Harbeke, W. J. Merz, R. Nitsche, H. Roetschi and W. Ruppel: Phys. Rev. **127**, 2036 (1962).
- 4) Ch. Gähwiller: Phys. Kondens. Materie **6**, 269 (1967).
- 5) 石川, 古屋, 豊田: 静大電研報告 **3**, 5 (1968).
- 6) T. Mori and H. Tamura: J. Phys. Soc. Japan **19**, 1247 (1964).
- 7) K. Ohi: Bull. Sci. Engng. Res. Lab. Waseda Univ. No. **50**, 81 (1970).
- 8) H. Kamimura, S. M. Shapiro and M. Balkanski: Phys. Letters **33A**, 277 (1970).
- 9) V. M. Fridkin, E. I. Gerzanich, I. I. Groshik and V. A. Lyakhovitskaya: JETP Letters **4**, 139 (1966).
- 10) M. DiDomenico, Jr., and S. H. Wemple: Phys. Rev. **166**, 565 (1968).
- 11) J. R. Brews: Phys. Rev. Letters **18**, 662 (1967).
- 12) A. H. Kahn and A. J. Leyendecker: Phys. Rev. **135**, 1321 (1964).

(1972年5月31日受理)