

表面敏感 EXAFS によるヘテロ接合界面の評価

大 柳 宏 之

電子技術総合研究所 〒305 つくば市梅園 1-1-4

(1988 年 9 月 30 日 受理)

Characterization of Hetero-Interfaces by Surface-Sensitive EXAFS

Hiroyuki OYANAGI

Electrotechnical Laboratory 1-1-4, Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

(Received September 30, 1988)

Structural characterization technique of hetero-interfaces using surface-sensitive EXAFS is reviewed. Principles and experimental techniques are briefly described. Results of application to structural studies of Si/Ge/Si(100) hetero-interfaces prepared by molecular beam epitaxy (MBE) are reported. The formation of ordered Si/Ge/Si interface is evidenced by Fourier transform analysis of Ge K-EXAFS oscillations. Future prospects for in-situ structural analysis of epitaxially-grown semiconductor interfaces using a high brilliance synchrotron radiation are discussed.

1. はじめに

最近、MBE、MOCVD 法などのエピタキシ技術の発達によって、文字どおり 1 原子層制御が可能になりつつある。このような手法を用いた人工格子やヘテロ界面の微視的構造評価では界面の構造を高感度に調べる新しい構造研究手段が必要である。EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) はシンクロトロン放射 (SR) 光の利用が実用域に入って以来特定原子のまわりの原子配列を高感度に調べることができる特徴を利用して飛躍的な発展を遂げた。EXAFS に関する詳細は総説^{1,2)}を、また SR 光を用いた実験技術については最近の報告³⁾を参考にしていただくことにして、本稿では界面構造への応用として表面敏感 EXAFS 法を中心化して最近の界面構造研究例を紹介する。表面敏感 EXAFS という表現は筆者の提案であり定着した名称ではないが、特に表面 EXAFS と区別する理由は、この手法が蛍光検出法の一種で高い表面感度を有しながら表面から数 10 Å の深さの界面をも探ることができる点を強調したいためである。界面を調べるために表面近傍の情報を選択できなくてはならないが、表面第 1 層のみではなく表面から数原子層あるいは数 10 原子層深いところを単原子層以下の感度で調べることが要求される。ここでは

表面敏感 EXAFS の原理および実験法を簡単に説明した上で幾つかの応用例を紹介し将来の展望に触れる。

2. EXAFS および XANES の原理

2.1 EXAFS

Fig. 1 に Si/Ge/Si(100) ヘテロ界面の Ge-K 蛍光 X 線収量をフォトンエネルギーの関数として示す。11.1 keV 附近にみられる鋭い立ち上りは K 辺による吸収端でそれより高いエネルギー領域に微細構造が観測される。吸収端附近 (< 50 eV) を XANES (X-Ray Absorption

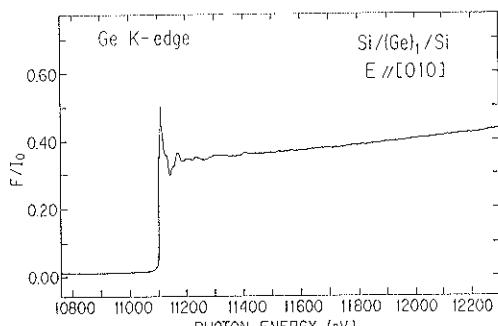


Fig. 1 Ge K-EXAFS spectra for Si/Ge/Si(100)¹⁷⁾.

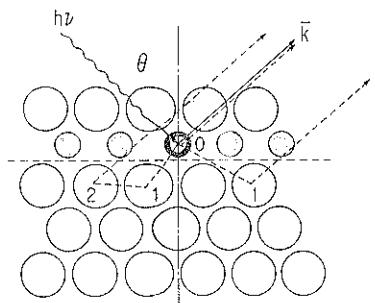


Fig. 2 Principle of surface-sensitive EXAFS.

Near Edge Structure), それより高いエネルギー領域を EXAFS と呼ぶ。EXAFS 領域では光電子の持つ運動エネルギーは十分大きいので近似的に平面波として扱える。**Fig. 2** に表面敏感 EXAFS の原理を簡単に示す。表面付近の特定原子を選択的にプローブにするためには特定のエネルギーを持つ X 線を照射して内殻電子（元素により異なるエネルギーを持つ）を励起する。内殻励起によって放出される光電子はまわりの原子 (1, 2 etc) によって散乱され直接出て行く波と干渉し EXAFS を生じる⁴⁾。直接波と散乱波の干涉項は光電子の波数 k について正弦的な振動を与えるが、その周期から中心原子と散乱原子の間の距離が、また振幅の大きさから配位原子の種類や個数が推定できる¹⁾。

1 回散乱理論⁴⁾によれば規格化された EXAFS, $\chi(k)$ は次の式であらわされる。

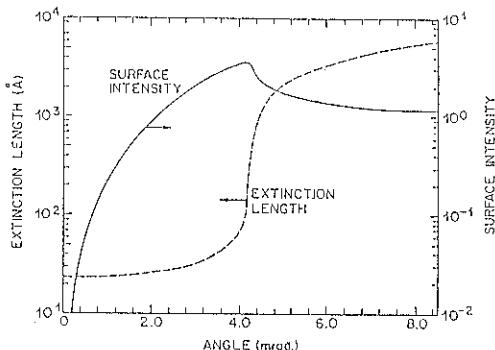
$$\begin{aligned} \chi(k) &= -\sum S_i^2 (N_i/k R_i)^2 |f_i(k, \pi)| \sin(2kR_i) \\ &\quad + \Psi_i(k) \times \exp(-\sigma_i^2 k^2) \exp(-R_i/\lambda_i) \quad (1) \end{aligned}$$

$$k = [2\hbar\omega - E_0]^{1/2} \quad (2)$$

ここで θ_i は電場ベクトルと動径ベクトル R_i のなす角, $\Psi_i(k)$ は光電子の散乱による位相シフト, N_i , σ_i , λ_i は各々 i 種散乱原子の配位数, Debye-Waller 因子, 光電子の平均自由行程である。 $|f_i(k, \pi)|$ は後方散乱因子を表す。

2.2 表面感度を上げた測定法

通常の EXAFS 測定は遷移確率の変調を吸収量の変化として観測するため表面に敏感な測定ではない。表面感度を上げるために、(1) 表面付近から得られる吸収係数に比例する物理量を測定するか、(2) 表面付近を選択的に励起する方法が考えられる。前者は脱出深度の小さいオージュ電子や 2 次電子などを検出する方式で表面 EXAFS として知られている^{5,6)}。オージュ電子の脱出深度は良く知られているように運動エネルギーの関数であることを利用すれば適当な励起エネルギーを選ぶことによって最も表面感度を上げた測定が可能である。すでにこの方法は S, Cl など軟 X 線領域に吸収端を有する幾つ

Fig. 3 Angular variation of penetration depth and surface intensity⁷⁾.

かの原子に対してその有効性が示されており、吸着原子サイトや表面での反応の研究に適用されている。しかし 200-800 eV 領域に吸収端を持つ軽原子 (C, O, N etc) ではエネルギー走査によって光電子がオージュ電子のエネルギーに重なる。EXAFS 測定では 500-1000 eV のエネルギー走査が必要であるためにオージュ電子測定による方法は測定対象や範囲が限定される。特に C, O, N 原子については 2 次電子検出法が用いられるが、表面に対する感度はオージュ電子よりも悪い。

第 2 の方法は表面近傍の原子のみを励起する方法で、このためには X 線の全反射現象を利用することが考えられる。入射角を小さくしていくと表面で全反射が起り侵入距離を数 10 Å にすることができる⁷⁾。**Fig. 3** に Ge を例にフォトンの侵入距離と蛍光 X 線の表面強度を入射フォトンの関数として示した。全反射の臨界角付近で侵入距離が急激に低下することがわかる。表面付近の吸収分は全反射 X 線の強度の極めてわずかな部分を占めるために原理的には可能であるが、これを直接観測するのは得策ではない。その代りに励起によって放出される蛍光 X 線の収量をモニターすることによって表面付近の蛍光 EXAFS⁸⁾ を測定できる。この方法は電子を検出する方法と異なり試料から蛍光 X 線の脱出の過程での減衰が無視できるため界面への適用に便利である。Heald 達によって全反射法と蛍光 X 線検出法を組み合せた表面敏感な EXAFS 測定法の可能性が示された⁹⁾が、単結晶上の吸着種や 4.3 節で取り上げるエピタキシャル成長試料への適用には幾つかの問題を抱えていた。まず第 1 に SR 光ビームの安定性 (位置・強度) がある。多くの元素の吸収端のエネルギーは硬 X 線領域にあるが、X 線が全反射する臨界角は数ミリ rad である。SR 光を試料に均一に照射するには光源の安定性が極めて高い必要がある。次に試料 (主として基板) からのブレーグ反射の問題がある。これまでの実験は蛍光 X 線の検出器としてエネルギー

分解能の低いイオンチャンバー⁹⁾やプロポーショナル検出器^{10,11)}が使われて来た。この方法では、特殊な場合(ブレック反射が平均化される多結晶⁹⁾や軟X線領域に吸収端があるためブレック反射が起りにくい場合¹²⁾)を除いて、単結晶には応用が困難であった。筆者らは最近、エネルギー分解能の高い半導体検出器を用いて散乱、回折によるバックグラウンドを除くことによって単結晶への適用が可能であることを示した。

2.3 偏光性の利用

SR 光の偏光性を考慮すると表面、界面など異方性の大きい系では特定方向の動径分布を調べられる。これは EXAFS から 3 次元的情報が得られることを意味しており、異なる吸着サイトを区別するために利用されてきた。このためには偏光ベクトルと試料面のなす角を変えて測定を行なう。全反射条件でこれを行なうためには試

料を入射ビーム方向を軸として回転する必要がある。一般に硬X線領域では全反射の臨界角は数ミリ rad 程度であるが、SR-X 線のビームは水平方向に広くまた発散も水平方向の方が大きい。したがって SR-X 線の電場ベクトルが基板に平行な場合に比べ、垂直な場合はビーム強度の点で全反射実験は不利であるが、検出器は水平に置かれるので逆に検出器を試料に充分近い位置に置くことができる。Si/Ge/Si(100) 界面の実験では電場ベクトルを [010] 方向にはほぼ平行にして測定した。これは基板に平行な方向の動径分布を観測することになる。

Fig. 4 に O(2×1)/Cu(110) の O K-偏光 EXAFS とそのフーリエ変換を示す¹³⁾。電場ベクトル \vec{E} が [001] 方向に平行な場合と垂直な場合でフーリエ変換の絶対値に大きな差が観測される他、第 4 近接原子によるピーク位置 (D) は \vec{E} が [001] に平行な場合には観測され

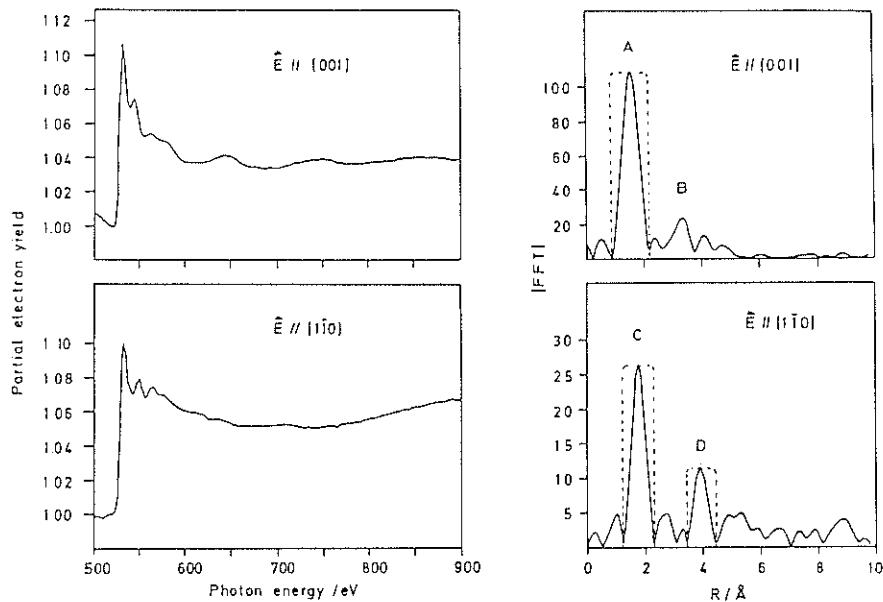


Fig. 4 Polarized K-EXAFS spectra and results of Fourier transform for O(2×1)/Cu(110)¹³⁾.

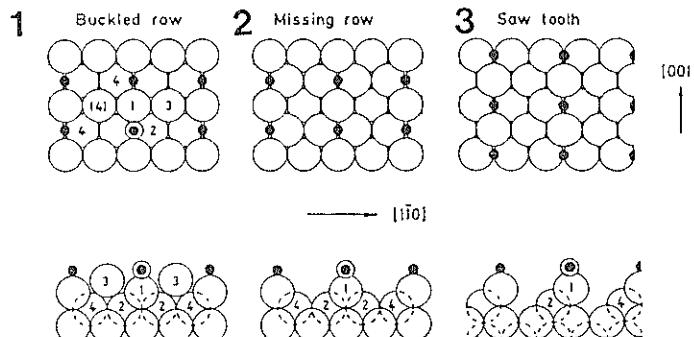


Fig. 5 Structural models for O(2×1)/Cu(110)¹³⁾.

Table 1 Bond lengths and amplitude ratios for possible model structures for O(2×1)/Cu(110).

Azimuth $\theta/\text{degrees}$	Cu neighbor	Experiment		$R_i(\text{\AA})$	No reconstruction	Theory	
		$R_i(\text{\AA})$	$A_i/A_1(k=4 \text{\AA}^{-1})$			N_i^*/R_i^2	Sawtooth
[001]	90	1	1.82 ± 0.02	1	1.83	1	1
[110]	90	2	1.99 ± 0.02	0.28 ± 0.01	1.99	0.355	0.355
		3	3.14	0.458	...
		4	4.15 ± 0.03	0.12 ± 0.01	4.16	0.354	0.251
[1\bar{1}0]	45	2	1.97 ± 0.02	0.31 ± 0.01	1.98	0.441	0.220
		4	4.21 ± 0.05	0.10 ± 0.03	4.17	0.304	0.231

い。構造モデルとしては Fig. 5 に示されるような 3つの場合が考えられる。Table 1 に、これらのモデルを仮定した場合の電場ベクトルが [001] 方向に平行な時を基準にした結合距離と振幅の値を示す。これらのモデルの内、第 1 のモデルでは第 3 原子位置に Cu 原子によるピークが観測されるはずであるが、このピークはみられない。残る 2 つのモデルでは第 2 近接原子以降の原子に対して振幅に差が現われる。絶対値の一一致は良くないが第 2 の構造モデルの方が実験と良く合う。偏光依存性はこのように 3 次元構造の知見を得るために重要な手段であるが、SR 光の偏光性は極めて高いので表面構造研究に有効である。

2.4 XANES

吸収端から約 50 eV の領域 XANES は伝導帯への遷移と考えることができ、吸収原子の価数状態や吸収原子のまわりの立体配位に関する情報が得られる。Fig. 6 に Si/Ge/Si(100) ヘテロ界面の Ge K-XANES スペクトルを示す。一般に XANES 領域は鋭い構造を持つので EXAFS 領域に比べて高分解能で測定する必要がある。XANES 領域の理論的取り扱いは EXAFS に比べて繁雑であるためまだ完全に確立したわけではない。一

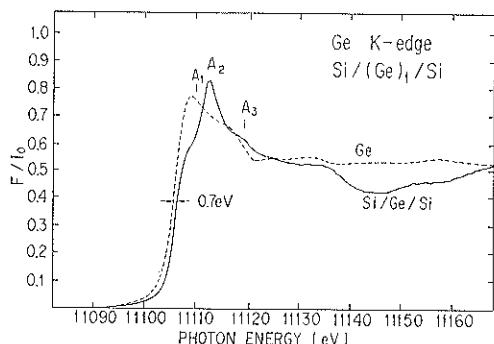


Fig. 6 Ge K XANES spectra for Si/Ge/Si(100) and c-Ge¹⁷.

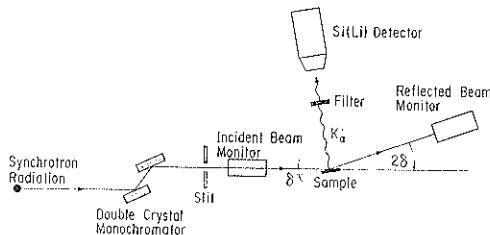


Fig. 7 Experimental set-up for surface-sensitive EXAFS.

般に高価数状態ほど吸収端のエネルギーは高い方にシフトすることが知られている。Fig. 6 に示されるように Si/Ge/Si ヘテロ界面の方が結晶 Ge よりも吸収端の位置が高エネルギー側にあり、吸収端極大付近の微細構造 (A₁-A₃) も大きく変化する。

3. 表面敏感 EXAFS の実験法

Fig. 7 に表面敏感 EXAFS の実験系の概略を示した。SR 光はもともと角度拡がりが極めて小さいため高輝度ではあるが、単原子層以下の検出感度を達成するにはさらに収束 X 線光学系により輝度を上げる必要がある。Fig. 7 の例では湾曲 2 結晶分光器により SR 光を単色化すると同時に水平方向に収束してビームの輝度を上げている。蓄積リングが 2.5 GeV で運転されている時ビーム強度は 10^{10} フォトン/秒以上が得られている。試料からの蛍光 X 線を計測するためには広い立体角にわたって検出するためにこれまで多数の検出器を並べたりイオンチャンバーのように大きな有効面積を持つ検出器が用いられる。筆者らは基板からのブレーグ反射による妨害を最小限に抑える目的で 18 個のシンチレーション検出器および半導体検出器 1 台からなる多素子検出器システム¹⁴⁾を開発した。このシステムは数 100 Å 以上の薄膜に対しては十分効率の良い実験が可能であることを確認したが、1 原子層レベルでヘテロ界面を調べるために

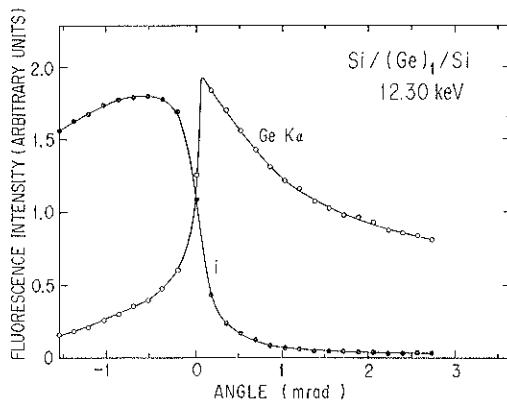


Fig. 8 Angular variation of fluorescence and reflected beam intensity for Si/Ge/Si(100)¹⁷.

は表面感度をさらに上げる必要がある。筆者らはこのために全反射を利用して表面感度を上げたうえで半導体検出器と波高分析により蛍光X線のみを計測する方法を用いている。表面敏感EXAFS法が界面構造研究手段としての特徴は、(1)高い信号対雑音比を持っていること、(2)界面からの信号が減衰せずに検出できること、(3)深さ方向の分析領域が制御できることなどである。

4. 表面敏感EXAFSの応用例

4.1 全反射と蛍光X線強度の関係

Fig. 8にSi/Ge/Si(100)ヘテロ界面試料について測定されたX線入射角と反射率と蛍光X線の関係を示す。白丸、黒丸はそれぞれGeK蛍光X線および反射X線の強度を示す。入射角を小さくしていくと蛍光X線強度は増大していくが全反射領域で急激に減少する。全反射の臨界角は基板の密度によって決るがSiの場合GeK吸収端のエネルギー(11.1 keV)では3.5ミリrad程度である。全反射領域では散乱強度が大幅に減少するので相対的に信号対雑音比は増大し表面感度が向上する。全反射領域では、X線の強度は急激に減衰するので侵入深さは数10 Å程度となるが、硬X線領域ではX線の侵入深さは数10 μ程度であるから全反射領域では表面感度は実質的に10³程度向上する。Fig. 1, 4に示すように全反射領域では高い信号対雑音比でスペクトルが得られている。プラグ反射の問題のないガラス基板や多結晶の場合は検出器としてエネルギー分解能の悪いシンチレーション検出器、イオンチャンバー、プロポーショナル検出器などを半導体検出器の代りに用いることができる。一般には4.2節で紹介する特殊な場合(軟X線領域)を除いて単結晶への適用は困難であった。

4.2 オージュ電子法との比較

Fig. 9にオージュ電子収量および蛍光収量をモニタ

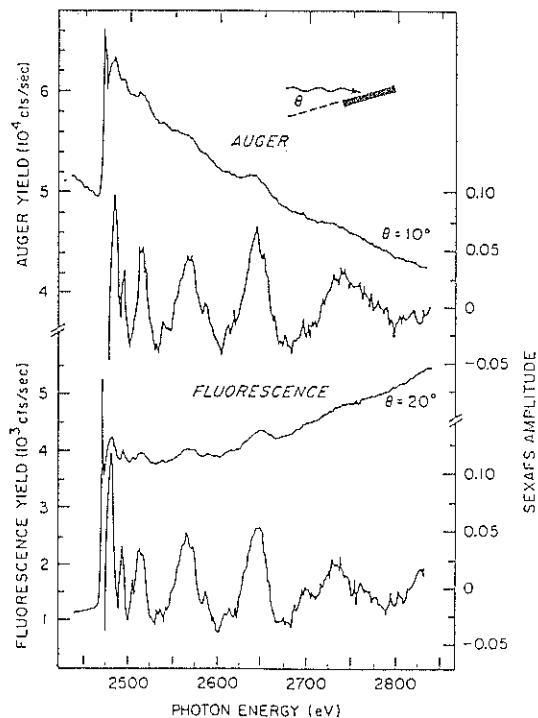


Fig. 9 S K-EXAFS spectra measured by fluorescence and Auger detection modes¹¹.

ーすることにより得られたNi上に吸着したS原子のSK-EXAFSスペクトルを示す。SK吸収端は2.3 keVにあるためこのエネルギーではプラグ反射は起こりにくい。またNiのL蛍光X線は1 keV以下であるので途中のBe窓により吸収されて問題にならないので、エネルギー分解能の低いプロポーショナル検出器でもオージュ電子法に比べて信号対雑音比の良いスペクトルが得られている。この例では入射X線が試料となす角度は20度で全反射条件ではないが、上述の理由により十分質の良いスペクトルが得られている。オージュ電子の測定にはCMA(Cylindrical Mirror Analyzer)を用いるが試料を見込む立体角は極めて小さい。Fig. 10にCMAを用いる測定系¹⁵を示す。蛍光X線の検出器としてSi(Li)あるいは純Geなどの半導体検出器を用いる場合、原理的には検出器を試料の近くに置くことによって試料を見込む立体角をかせぐことができるが、実際には信号増幅の過程で計数率が制限されるので多検出素子方式が必要となる。現状では1原子層からの蛍光X線は5-6×10³ cpsで、数え落しが無視できる強度もある。しかしこれは垂直方向にビームを収束しない場合で、集光ミラーなどの光学素子によってビームを垂直方向にも収束すれば数10倍強度は増大し検出器側の計数効率を改善することが必要となる。

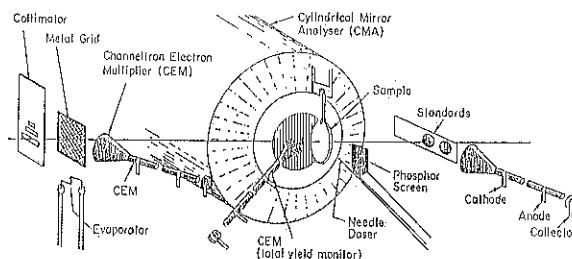


Fig. 10 Surface EXAFS experimental set-up by Auger detection mode¹⁶.

4.3 Si/Ge/Si 界面構造

最近、MBE によるエピタキシャル成長中の RHEED 強度にみられる振動を用いた 1 原子層制御を行なう試みが報告されている¹⁶。坂本らは RHEED 振動を用いた GeSi/Si 超格子の MBE 成長を試みている。ここでは Si(100) 基板上に Si/Ge/Si ヘテロ界面を RHEED 振動を用いて MBE 成長させ、Ge をプローブとして界面構造を調べた結果について述べる¹⁷。基板として良く配向した p 型 Si(100) を用いた。800°C での加熱により酸化膜を取りのぞいた後、アンドープのバッファ層 (2,000 Å) を 500°C で成長させた。1,000°C で 20 分加熱することにより單一ドメインの Si(100) 2×1 構造を得た。1 原子層レベルでの Ge, Si 制御は RHEED スポットの強度をモニターすることにより行った。Fig. 11 に Ge(Si) 成長時の RHEED 強度変化を示す。RHEED スポット強度の最大値が 1ML に相当する。Si(100) 上に Ge を 1 原子層成長させた後、さらに Si を 22 層成長させた。

試料 (15 mm × 10 mm) を精密ステージで縦方向に細く絞った X 線ビームに照射して、Si (Li) 検出器により Ge K_αX 線を計測して EXAFS を測定した。すでに述

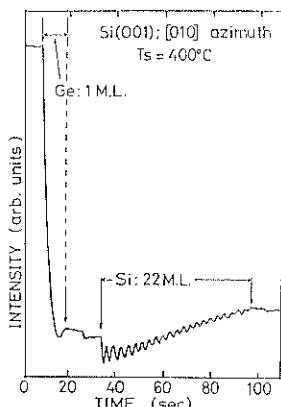


Fig. 11 RHEED intensity oscillation during the growth of Si/Ge/Si(100)¹⁷.

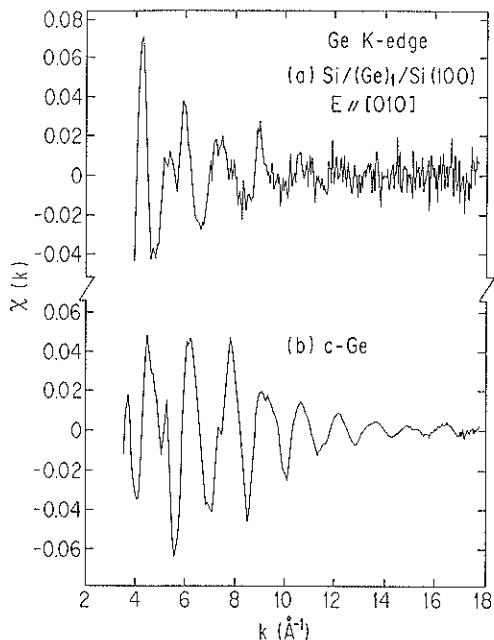


Fig. 12 Ge K-EXAFS oscillations for Si/Ge/Si(100) and c-Ge¹⁷.

べたよう X 線全反射の臨界角はエネルギーに依存する。EXAFS の測定では 1,000 eV 以上の領域にわたるのでスペクトル全体が全反射条件を満足するように、最大エネルギー (12.3 keV) で入射角を決定した。Fig. 12 に得られたスペクトルを示す。この図に示されるように高エネルギー分解能の検出器を用いることにより高い信号対雑音比 (60-70) でスペクトルが得られる。ただし現状では半導体検出器の有効面積および計数速度によってスペクトルを得るのに 10-11 時間を要している。

このスペクトルから EXAFS の振動部分を抜きだしてその k 依存性を調べると Ge 原子と結合している原子種が推定できる。Fig. 12(a) に Si/Ge/Si(100) ヘテロ界面の Ge K-EXAFS を、(b) に透過法で測定された結晶 Ge の Ge K-EXAFS を示す。(a) では振幅が光電

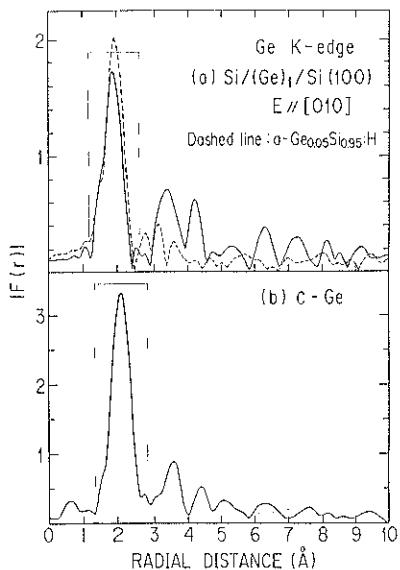


Fig. 13 Results of Fourier transform of Ge K-EXAFS for Si/Ge/Si(100) and c-Ge¹⁷.

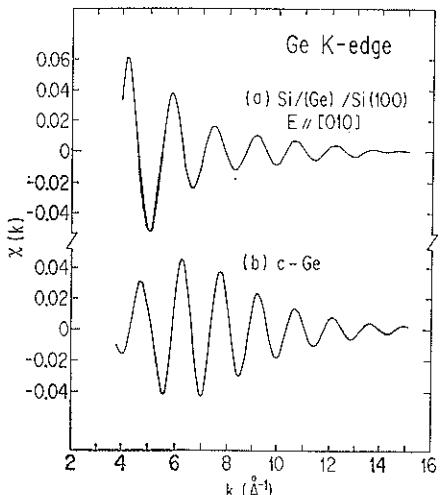


Fig. 14 First shell Ge K-EXAFS oscillations for Si/Ge/Si(100) and c-Ge¹⁷.

子の波数 k に対して単調に減衰しているが、(b)では $k=6-8 \text{ \AA}$ に極大値を持ち $k=15-16 \text{ \AA}^{-1}$ の領域までゆるやかに減少している。EXAFS の振幅の k 依存性は原子の種類によって異なる。(a), (b)における EXAFS 振幅の k 依存性は各々 Si, Ge 原子に特有な後方散乱振幅で説明できることから、(a) では Ge 原子が Si と結合していること即ち Ge 原子が Ge クラスターを形成していないことを意味する。Fig. 13 に Fig. 9 のデータをフーリエ変換した結果を示す。2 Å 付近に観測されるピークは第1近接原子による。3-4 Å 付近のピーク

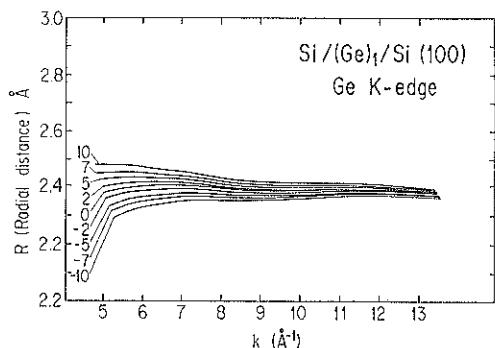


Fig. 15 Radial distance as a function of k for various E_0 values¹⁷.

Table 2 Determined interatomic distances for Si/Ge/Si(100) heterostructure.

Specimen	Interatomic distance (Å)
Si/Ge/Si on Si(100)	Ge-Si 2.378 (2)
a-Ge _{0.05} Si _{0.95} : H	Ge-Si 2.404 (2)
Crystalline Ge	Ge-Ge 2.450*
Crystalline Si	Si-Si 2.350*

* Determined by X-ray diffraction.

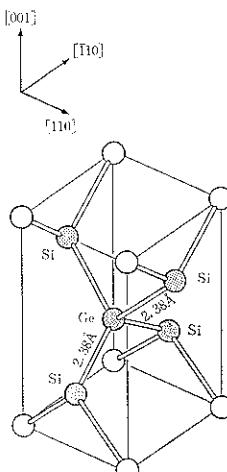


Fig. 16 Structural model for Si/Ge/Si(100).

は第2, 第3近接原子によるものであるが、これらが観測されることから Si/Ge/Si 界面は秩序相をつくっていると考えられる。(a)の実線および点線は Si/Ge/Si(100) ヘテロ界面およびアモルファス Ge_{0.05}Si_{0.95}: H についての結果を示す。Si/Ge/Si 試料の方がアモルファス Ge-Si: H に比べて Ge-Si 距離が短いことはこの図から明らかであるが、正確にこれを求めるために格子常数を k 空間に逆にフーリエ変換した。Fig. 14 にその結果を示す。このような EXAFS 振動

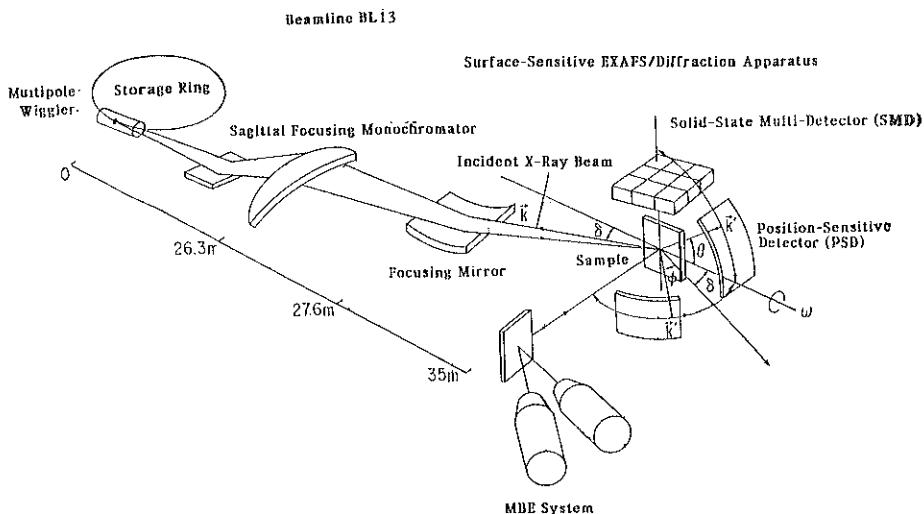


Fig. 17 Schematic of surface-sensitive structural analysis utilizing high brilliance synchrotron radiation.

の周期は $2kR$ (R は結合距離を意味する) と散乱の位相シフトから成る。散乱の位相シフトは中心原子と散乱原子の組合せにより異なるが、ここでは理論計算による値を用いて補正した。

Fig. 15 にエネルギー原点を調節するためのパラメータ E_0 (eV) を変化させた時の Ge-Si 結合距離 R の k 依存性を示す。 k について R の傾きが最も小さくなるように E_0 を選んで Ge-Si 距離を求めた結果を Table 2 に示す。この結果から Si/Ge/Si 界面の Ge-Si 距離は 2.38 \AA となり Ge, Si 原子の共有結合半径の和よりも小さい。一方アモルファス Ge-Si : H では Ge-Si 距離がほぼ共有結合半径の和に等しい。

Fig. 16 に Si/Ge/Si(100) の構造を模式的に示す。Ge-Si 距離がバルク Si における Si-Si 距離に近い。このことは Si/Ge/Si 界面における格子緩和が通常の混晶や歪曲格子とは異なり、結合角よりも結合距離による寄与が大きいことを示唆している。したがって Si/Ge/Si 界面では格子整合が正方的な歪よりむしろ静水圧的な圧縮の効果を引き起していると考えられる。最近、ヘテロ界面の構造緩和がバンド構造に及ぼす効果を考察する時は結合距離の緩和が無視できないことが報告されている¹⁸⁾。

5. おわりに

現在、SR-X 線を水平方向に収束することにより単原子層以下の検出感度が得られているが、ビーム強度が不足であることと検出効率が悪いために測定に長時間を要している。今後は多極 ウィグラーの利用や垂直方向の

収束を合せて行なうなど、収束X線光学系の改良や検出器の高効率化によって検出感度は改善される。筆者らは現在 29 極 ウィグラーを光源とし、半導体多素子検出器を開発することによりこれまでより 2 術感度を増大させる試みを行っている¹⁹⁾。Fig. 17 に高輝度 SR-X 線を用いたその場構造解析装置の概略を示す。この装置には Si (Li) 素子を 7 個同心円状に配置した超高真空仕様の半導体多素子検出器が組み込まれる。またこの装置には MBE などの試料成長が超高真空分析チャンバーに接続される。このようなその場構造解析装置を用いて、1 原子層制御による人工格子材料の構造を成長過程でその場分析することが可能になるものと考えられる。

文 献

- 1) P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid : Rev. Mod. Phys. **53**, 769 (1981).
- 2) 細谷聰明, 川村隆明, 深町共栄 : 応用物理 **47**, 708. (1978).
- 3) 大柳宏之, 松下 正 : 応用物理 **53**, 307 (1984).
- 4) E. A. Stern : Phys. Rev. B **10**, 3027 (1974).
- 5) J. Stohr, L. I. Johansson, S. Brennan, M. Hecht and J. Miller : Phys. Rev. B **22**, 409 (1980).
- 6) J. Stohr and R. Jaeger : Phys. Rev. B **26**, 4111 (1982).
- 7) R. S. Becker, J. A. Golovchenko and J. R. Patel : Phys. Rev. Lett. **50**, 153 (1983).
- 8) J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown and P. Eisenberger : Solid State Commun. **23**, 679 (1977).
- 9) S. M. Heald, E. Keller and E. A. Stern : Physics Lett. **103A**, 155 (1984).

- 10) B. Lairson, T. N. Rhodin and W. Ho : Solid State Commun. **55**, 925 (1985).
- 11) J. Stohr, E.B. Kollin, D.A. Fischer, J.B. Hastings, F. Zaera and F. Sette : Phys. Rev. Lett. **55**, 1468 (1985).
- 12) J. Stohr, L.I. Johansson, S. Brennan, M. Hecht and J. Miller : Phys. Rev. **B22**, 4052 (1980).
- 13) M. Baber, A. Puschmann, C. Ocal and J. Hase : Phys. Rev. **B5**, 8273 (1988).
- 14) H. Oyanagi, T. Matsushita, H. Tanoue, T. Ishiguro and K. Kohra : Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 502 (1985).
- 15) J. Stohr and R. Jaeger : Phys. Rev. **B 26**, 4111 (1982).
- 16) T. Sakamoto, N.J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta and T. Kojima : Appl. Phys. Lett. **47**, 617 (1985).
- 17) H. Oyanagi, T. Sakamoto, K. Sakamoto, T. Matsushita, T. Yao and T. Ishiguro : J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 2086 (1988).
- 18) S. Froyen, D.M. Wood and A. Zunger : Phys. Rev. **B36**, 36 (1987).
- 19) 科学技術庁振興調整費に基づく研究.