

Si-Ge 固容体の状態方程式と高压相転移

秋田大学・鉱山学部・共通講座 相馬俊信・加賀屋弘子^{*)}

秋田大学・鉱山学部・電子工学科 岩波秀樹・佐藤淳子^{**)}

(1982年12月27日受理)

要 旨

擬ポテンシャル法に基づく固体電子論的取扱いにより Si-Ge 固溶体の状態方程式が理論的に求められる。Si_{1-x}Ge_x 固溶体の状態方程式の計算結果は原子濃度 x の単調関数ではなく、 x の幅広い領域にわたって単体 Ge 結晶より圧縮性が大きいという、圧縮下での固溶体の軟化傾向を示す。この顕著な特徴は単体 Si 及び Ge 結晶の圧力-体積関係に近似式を用いる単純化されたモデルで説明され、固溶体が形成されると体積膨張状態に置かれる Si 原子の影響によるものであることが示される。次に、Si_{1-x}Ge_x 固溶体の圧力誘起共有結合-金属結合相転移が研究され、高压相としては β -Sn型構造の不規則相が想定される。転移圧力、転移の際の体積のとび、遷移熱及び高压相での格子定数が定量的に得られる。転移圧力と遷移熱に対する計算結果は原子濃度 $x = 0.55$ 付近で極大を示し、Si_{1-x}Ge_x 固溶体の不規則相の形成が圧縮下でダイヤモンド型相の安定化をもたらすと考えられる。転移圧力の極大と高压相の β -Sn型構造はごく最近、Werner 達によって実験的に確認され、計算結果ともよく一致している。更に、高压相転移を含む Si_{1-x}Ge_x 固溶体の状態方程式も理論的に計算され、得られた高压相での圧力-体積関係の原子濃度 x に対する振舞いは低压相と全く同様の傾向を示す。

§ 1 序論

Si-Ge 固溶体の弾性的、熱的、熱振動等の物性の研究は実験的にはいくつか報告されているが [1-7]、初歩的な研究 [8] を除いて第 1 原理からの理論的研究はなされていない。Si-Ge 系は固溶体が形成される際に共有結合電子の数が変化しないため興味深い対象である。則ち、Si-Ge 系の結合力は Si 又は Ge のものと不変であるとみなし得る。主たる課題は構造、則ち原子配置と固溶体での擬ポテンシャルの決定である。最近、我々 [9] は Si, GaAs 等に対する擬ポテンシャル法 [10, 11] を仮想結晶近似 (VCA と略す) 及び擬合金原子モデル (PAA)

*) SOMA Toshinobu and KAGAYA Hiroko

***) IWANAMI hideki and SATOH Junko

を用いて Si-Ge 固溶体に適用する電子論的取扱いを提唱した。更に、この方法を Si-Ge 固溶体の状態図の計算に適用し、融解曲線の観測値との良い一致を得た [9]。

多くの結晶の圧縮下での状態方程式は種々の実験的方法によって測定されている。今日迄、伝統的なピストン・シリンダー法に加えて衝撃波や超音波の実験技術によって圧力-体積関係のデータが得られている。最近、高压 X 線回折法による格子圧縮の精密測定が注目され、Si 及び Ge に対するデータが Senoo 達 [12] によって報告されている。しかし、Si 及び Ge の状態方程式に対する他の若干のデータ [13, 14] が報告されているだけで、Si-Ge 固溶体に対するものは実験的に得られていない。一方、IV 族、III-V、II-VI 族化合物等の正四面体的配置を取る共有結合性結晶はダイヤモンド型やジンクブレンド型構造から高压下で β -Sn 型又は NaCl 型構造へ相転移することが実験的に知られている（例えば [15] 参照）。

状態方程式や高压下での相転移を理論的に研究するためにはイオンと価電子から構成される結晶系の全自由エネルギーを求めることが必要である。結晶エネルギーへの電子系からの寄与は問題とする結晶の凝集機構や原子間結合力和密接に関連し、その取扱いは一様ではない。単純金属と異なり、強い方向性を持つ共有結合力のためにこれら結晶に対するエネルギーの定式化は未だ確立されているとは言えない。共有結合性結晶の高压相転移についての理論的取扱いは IV 族結晶 [16-18] 及び化合物 [15, 19, 20] に対して若干報告されているに過ぎない。我々の以前の研究 [16, 18, 20] では Jones 帯機構による高次の摂動形式を用い、相転移に関する物性を定量的に求め、観測値との良い一致を得ている。

本研究では、我々の Si-Ge 固溶体に対する電子論的取扱い [9] を状態方程式及び圧力誘起相転移の計算に適用した計算結果を報告する。

§ 2 状態方程式の定式化

VCA では不規則合金は Si と Ge の原子ポテンシャルの平均から成る単一原子の周期的格子で置き換えられる。PAA では不規則合金は擬合金原子と呼ばれる仮想的原子の周期的格子として取扱われる。VCA と PAA の両方において $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 系は IV 族結晶の様に単一原子のダイヤモンド型格子から構成される。更に、VCA と PAA を用いることによる結晶エネルギーの計算結果の定量的違いは問題とならないことも示されている [9]。Jones 帯機構による高次の摂動論による以前の取扱い [10, 11] で結晶系の全エネルギーは次の様に与えられる。

$$E = E_1 + E_0 + E_1 + E_2 + E_{\text{cov}} \quad (1)$$

ここで擬ポテンシャルとして局所的 Heine-Abarenkov 型のものを、又、誘電関数として 5 種

類の近似を用いる点は以前の研究 [9, 10] と同様である。

Ge の原子濃度 x を固定した場合の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 結晶の圧力 $P(x)$ は、結晶エネルギー $E(\Omega, x)$ の結晶の体積 Ω についての 1 次の微係数から次の様に得られる。

$$P(x) = - \frac{dE(\Omega, x)}{d\Omega} \quad (2)$$

大気圧下での平衡体積 $\Omega_0(x)$ は次なる零圧条件を満足させることによって決定される [9]。

$$\left. \frac{dE(\Omega, x)}{d\Omega} \right|_{\Omega_0(x)} = 0 \quad (3)$$

§ 3 状態方程式の計算結果と議論

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体に対して得られた圧力-体積関係は Figs. 1-3 に示される。 Fig. 1 では Hubbard 型誘電関数を用いて得られた $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 及び $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ 固溶体の圧縮曲線が単体の Si 及び Ge 結晶に対する計算結果 [21] と比較して与えられる。 Fig. 2 では $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の圧力 $P(x)$ の Ge に対するものからの相対圧力差 $\Delta P(x) = P(x) - P(x=1)$ が具体的に示される。 Fig. 2 のエラーバーは 5 つの誘導関数による計算結果の変動幅を示す。 Fig. 1

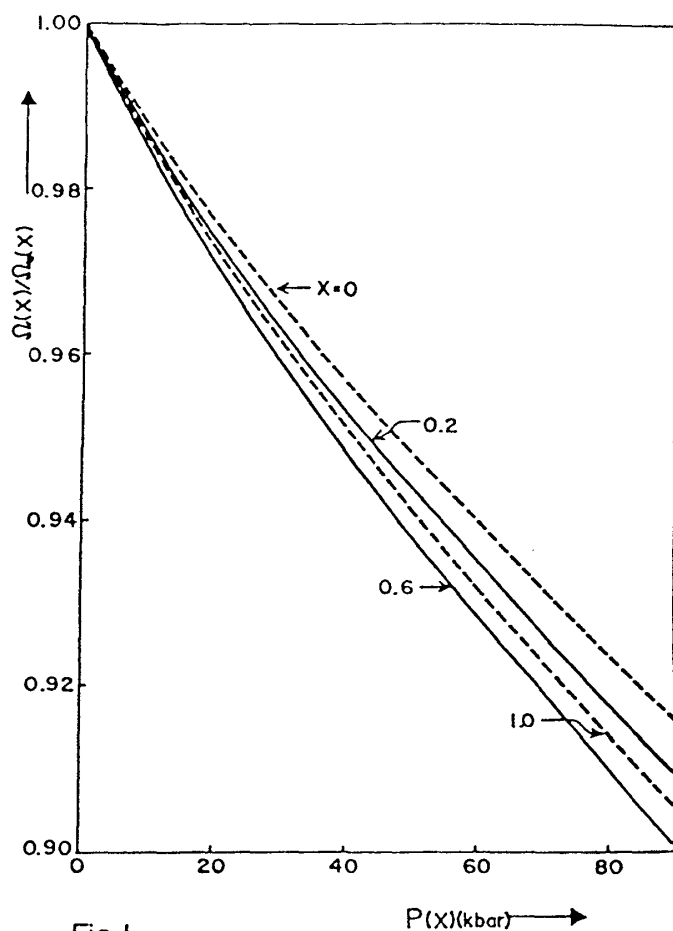


Fig. 1

及び Fig. 2 では対応する原子濃度 x で大気圧下の平衡体積 $\Omega_0(x)$ への圧縮体積比 $\Omega(x)/\Omega_0(x)$ で表示されるが、結晶体積の絶対値 $\Omega(x)$ への変換は Fig. 3 で与えられる。

Fig. 1 から $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の圧力-体積関係は原子濃度 x の単調関数ではなく、単体の Si と Ge に対するものから素朴に予期されるものから大きくかけ離れていることがわかる。Fig. 1 の結果は定性的に次の様に説明される。Si-Ge 固溶体が形成されると、固溶体中の Si 原子は大気圧下での単体 Si 結晶中と比較して体積膨張の状態に置かれる。Fig. 3 から、Ge の原子濃度が増加するにつれてこの膨張状態にある体積領域は広がることになる。体積膨張状態は負圧に対応し固溶体の軟化、則ち圧縮性の増加をもたらす。一方、Ge の原子濃度がより増加するにつれて、圧縮状態に置かれる Ge 原子の影響が膨張状態にある Si 原子の影響に打ち克ち、固溶体の硬化をもたらす。従って、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の圧力-体積関係は原子濃度の変化に対して軟化と硬化の間の境界値 x_m を持つことになる。Fig. 2 からこの x_m の値は計算結果の精度を考慮に入れて 0.6 から 0.7 の間にあることがわかる。体積膨張状態に置かれる Si 原子の影響が支配的であり、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の状態方程式は原子濃度 x の広い領域にわたって単体 Ge のものより圧縮性が大きいという事実は単体 Si 及び Ge 結晶の圧力-体積関係における曲率の違いによるものである。これらの事情は次節で、単純化されたモデルで半定量

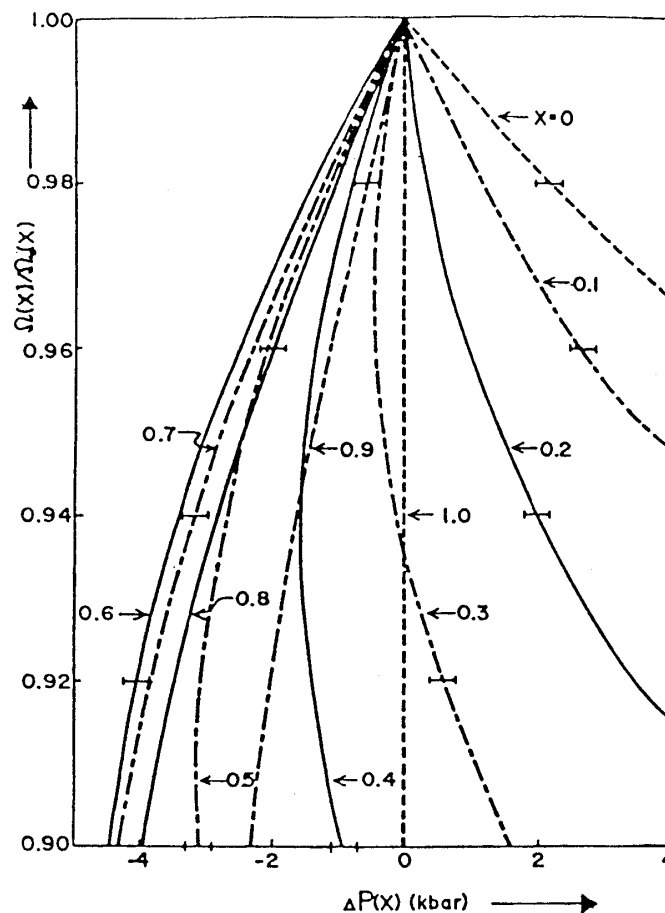


Fig. 2

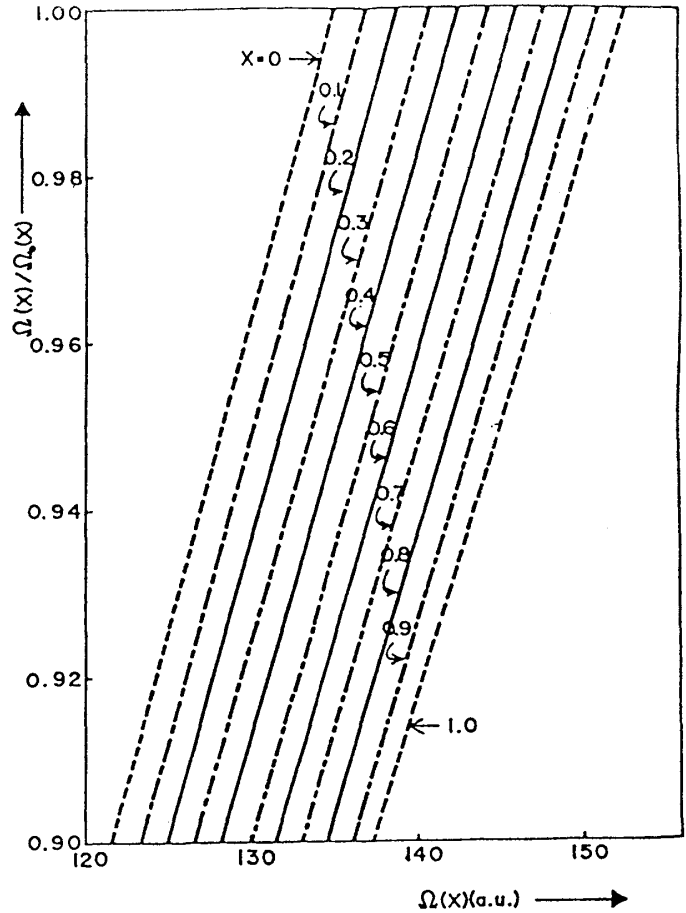


Fig.3

的に明らかにされる。

有限温度の圧力への影響、則ち熱的圧力については、単体の Si と Ge に対して定量的に小さいことが示されている [21]。

§ 4 状態方程式の簡単なモデル計算

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の状態方程式を単体の Si 及び Ge 結晶に対するものを用いて数学的観点から求める。Fig. 4 に Si 及び Ge 結晶の圧力-体積関係 $P-\Omega/\Omega_0$ を模式的に示す。Fig. 4 で $f_0(y)$ と $g_0(y)$ は $P_{\text{Si}}(\Omega_{\text{Si}})$ 及び $P_{\text{Ge}}(\Omega_{\text{Ge}})$ に対応し、 $y \equiv \Omega/\Omega_0$ は圧縮体積比である。固溶体の生成熱 $\Delta E(\Omega, x)$ 、則ち、固溶体 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の結晶エネルギー $E(\Omega, x)$ と混合相状態 $\text{Si}_{1-x} + \text{Ge}_x$ の対応する $E_{\text{mix}}(\Omega, x)$ とのエネルギー差は非常に小さく、 $\Delta E(\Omega, x)/E(\Omega, x) \leq 10^{-4}$ である [9]。従って $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の状態方程式 $P(\Omega, x)$ を荒っぽく次の様に置き換える。

$$P(\Omega, x) = (1-x)P_{\text{Si}}(\Omega) + x \cdot P_{\text{Ge}}(\Omega) \tag{4}$$

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体が形成されると、固溶体中の Si 原子は単体の Si 結晶中のものと比べて膨

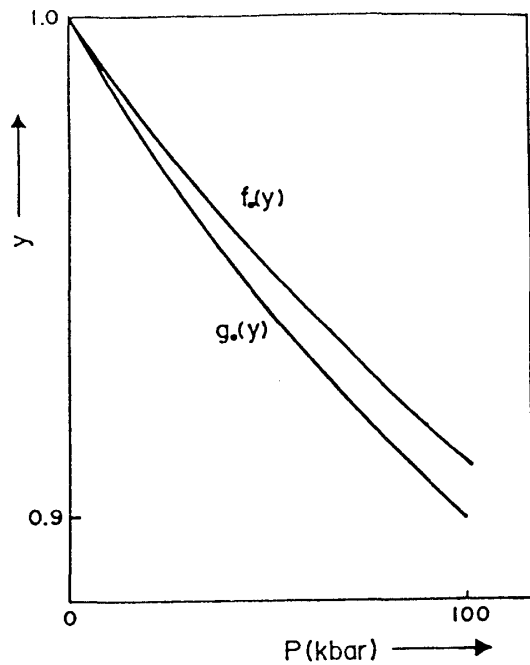


Fig. 4

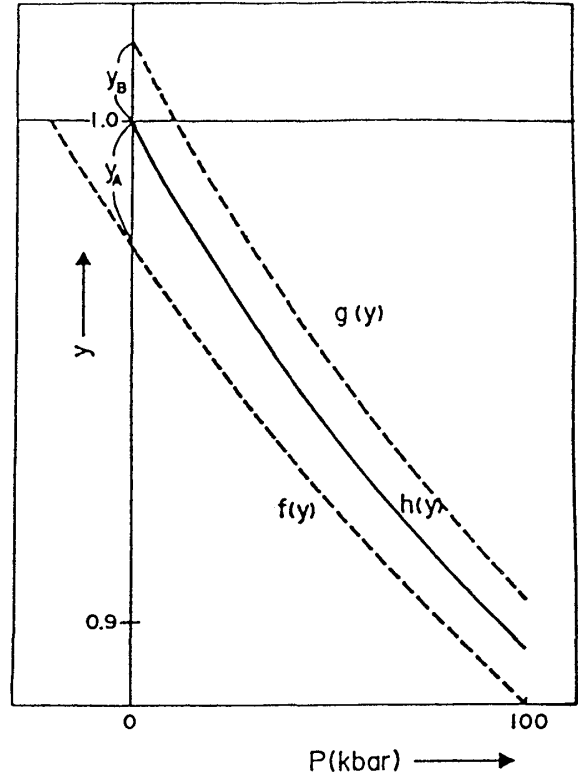


Fig. 5

張，則ち負圧状態に，一方 Ge 原子は単体 Ge 結晶中のものと比較して圧縮，則ち加圧状態に置かれる。これらの事情は Fig. 5 に模式的に示される。Fig. 5 で $f(y)$ 及び $g(y)$ は， $P_{\text{Si}}(Q)$ 及び $P_{\text{Ge}}(Q)$ に対応し，各々 $f_0(y + y_A)$ 及び $g_0(y - y_B)$ で与えられる。又， y_A と y_B は膨張及び圧縮体積比であり正で定義される。Si_{1-x}Ge_x 固溶体の圧力-体積曲線 $h(y, x)$ は (4) 式により次の様に近似される。

$$h(y, x) = (1-x)f_0(y + y_A) + x \cdot g_0(y - y_B) \quad (5)$$

(5) 式で原子濃度 x を固定した場合のいわゆる零圧力条件は次式で与えられる。

$$h(y = 1, x) = 0 \quad (6)$$

最初に，Si と Ge の圧力-体積関係に対して次なる 1 次近似を仮定する。

$$f_0(y) = A(1-y) \quad (7)$$

$$g_0(y) = B(1-y) \quad (8)$$

(7) 及び (8) 式で，問題とする圧縮領域における Si と Ge に対する経験則 $f_0(y) > g_0(y)$ [21] から 1 次係数に対して $A > B > 0$ なる条件が課される。この場合，(6) 式の零圧力条件を用いて Si_{1-x}Ge_x 固溶体の状態方程式 $h(y, x)$ を次の様に得る。

$$h(y, x) = \{ (1-x) \cdot A + x \cdot B \} (1-y) = (1-x) f_0(y) + x \cdot g_0(y) \quad (9)$$

従って単体 Si 及び Ge のものからの相対圧力として次の関係が与えられる。

$$h(y, x) - f_0(y) = -x (f_0(y) - g_0(y)) < 0 \quad (10)$$

$$h(y, x) - g_0(y) = (1-x) (f_0(y) - g_0(y)) > 0 \quad (11)$$

(9) - (11) 式から, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の状態方程式は原子濃度 x の単調関数であり, 本研究での興味ある特徴は得られないことがわかる。

Si と Ge の状態方程式に対する 1 次近似は Fig. 1 で示される様に実際上良くなく [21], 次式で示される $f_0(y)$ と $g_0(y)$ に対する 2 次近似が少なくとも必要である。

$$f_0(y) = (A_1 + A_2 y)(1-y) \quad (12)$$

$$g_0(y) = (B_1 + B_2 y)(1-y) \quad (13)$$

(12) 及び (13) 式で経験上, 1 次及び 2 次係数に対して $A_1 > B_1 > 0$ 及び $A_2 < B_2 < 0$ なる条件が課される。この場合, (5) 及び (6) 式を用いて $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の状態方程式 $h(y, x)$ に対して次なる表式を得る。

$$h(y, x) = (1-x) f_0(y) + x \cdot g_0(y) + \Delta h(y, x) \quad (14)$$

$$\Delta h(y, x) = 2 \{ A_2 y_A (1-x) - B_2 y_B x \} (1-y) \quad (15)$$

従って単体 Si 及び Ge の状態方程式から相対圧力として次の関係が与えられる。

$$h(y, x) - f_0(y) = -x (f_0(y) - g_0(y)) + \Delta h(y, x) \quad (16)$$

$$h(y, x) - g_0(y) = (1-x) (f_0(y) - g_0(y)) + \Delta h(y, x) \quad (17)$$

例として, $y = 0.9$, $f_0(0.9) - g_0(0.9) = 15.5 \text{ kbar}$, $A_2 = -5 \times 10^3 \text{ kbar}$, $B_2 = -4 \times 10^3 \text{ kbar}$ の典型的データ [21] を用いて (16) 及び (17) 式の数値計算を実行する。この単純化されたモデルで得られた半定量的データは Table 1 に示され, Fig. 2 で与えられる結果との良い一致が見られる。尚, Table 1 での Δh , $h - f_0$ 及び $h - g_0$ は kbar 単位で示される。

Table 1

x	y_A	y_B	y	$h-f_0$	$h-g_0$
0.1	0.015	0.116	-4.22	-5.77	9.73
0.2	0.029	0.101	-7.04	-10.14	5.36
0.3	0.041	0.086	-8.06	-12.71	2.79
0.4	0.054	0.072	-9.36	-15.56	-0.06
0.5	0.066	0.058	-9.80	-17.55	-2.05
0.6	0.078	0.045	-9.60	-18.90	-3.40
0.7	0.088	0.034	-7.36	-18.21	-2.71
0.8	0.098	0.022	-5.52	-17.92	-2.42
0.9	0.107	0.012	-2.06	-16.01	-0.51

§ 5 高圧相転移に対する定式化

Si-Ge 固溶体の高圧相として β -Sn 型構造の不規則相を想定する。Ⅳ族結晶の NaCl 相に相当する単純立方構造の不規則相は β -Sn 型のものと比較してエネルギー的に不利である。平衡状態（零圧力下）での立方ダイヤモンド型 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の格子定数 a_0 を用いて、正方 β -Sn 型固溶体の格子定数 a 及び c を次の様に表わす。

$$a = (a_0 / \sqrt{2}) (1 + \delta) \varepsilon \quad (18)$$

$$c = a_0 (1 - \delta)^{-2} \varepsilon \quad (19)$$

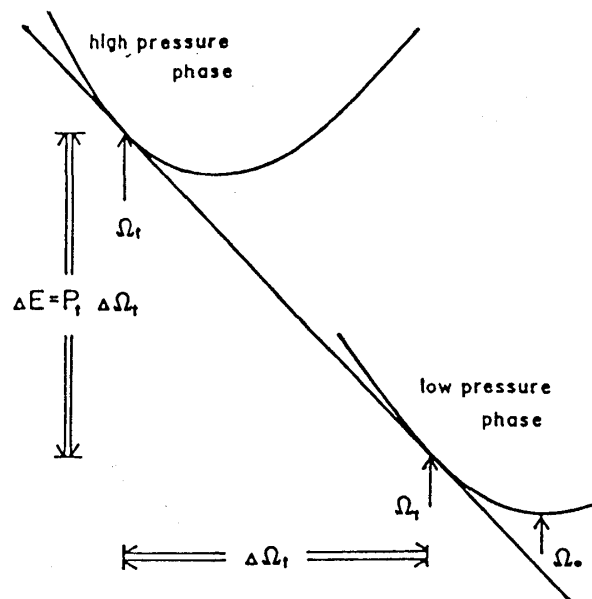


Fig.6

$\delta = 0$ の場合が立方ダイヤモンド型格子に対応し、パラメータ δ は正方格子での軸比 $c/a = \sqrt{2} \cdot (1 + \delta)^{-3}$ に関する。又、パラメータ ϵ はこれら 2 つの構造間の原子当りの体積比 $\Omega/\Omega_0 = \epsilon^3$ に関連する。ここで Ω 及び Ω_0 は正方及び立方格子の原子当りの体積であり、 $\Omega = a^2 c/4$ 及び $\Omega_0 = a_0^3/8$ で与えられる。

Fig. 6 にエネルギーダイアグラムと相転移についての熱力学的関係を模式的に示す。Fig. 6 で P_t 、 $\Delta\Omega_t = \Omega'_t - \Omega_t$ 及び $\Delta E = P_t \Delta\Omega_t$ は転移圧力、転移の際の体積のとり及び遷移熱である。又、 Ω'_t と Ω_t は転移圧力での高压及び低压相の体積を示す。

§ 6 高压相転移の計算結果と議論

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の圧力誘起相転移に対して得られた定量的データは Figs. 7-11 に示される。Figs. 7-11 において、PAA と VCA の両方から得られる計算結果に差異は認められず、又、代表的な原子濃度 x で 5 つの誘電関数による計算結果の変動幅も示される。Fig. 7 に示される相転移の際の体積のとり $\Delta\Omega_t(x)$ だけが原子濃度 x に対してほぼ直線的に変化する。Fig. 8 での相転移圧力での高压及び低压相の体積 $\Omega'_t(x)$ 、 $\Omega_t(x)$ 、Fig. 9 での高压 β -Sn 型 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の格子定数 $a(x)$ 、 $c(x)$ は x の単調関数となるが、単体 Si と Ge の間の 1 次内挿からは高密度側に大きくずれる。軸比 c/a に関するパラメータ δ は原子濃度 x に

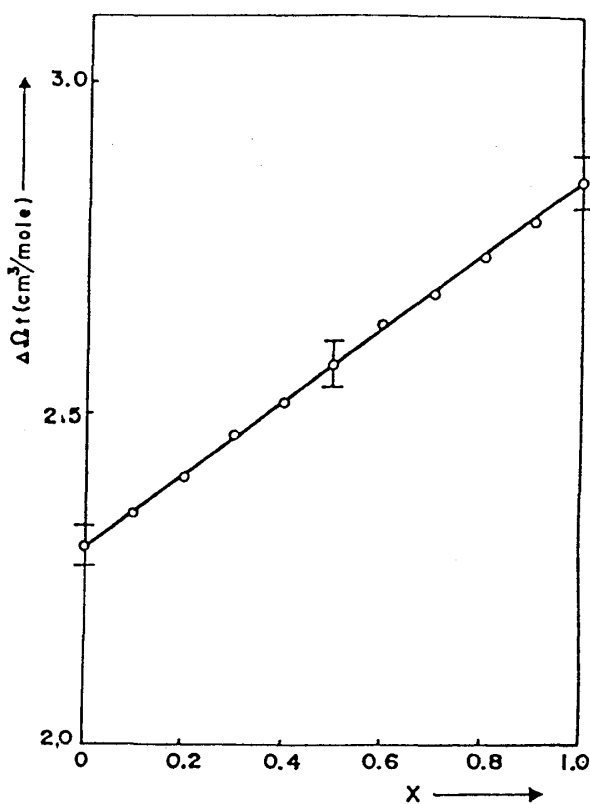


Fig.7

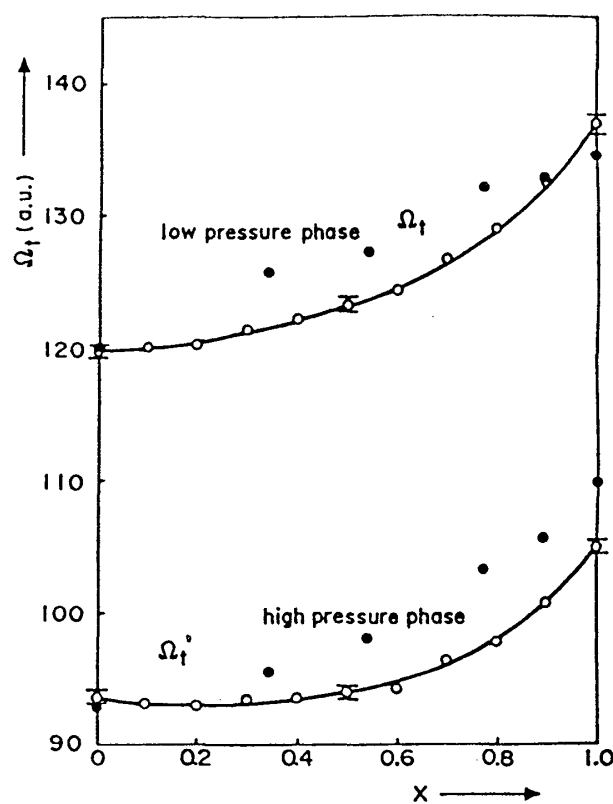


Fig.8

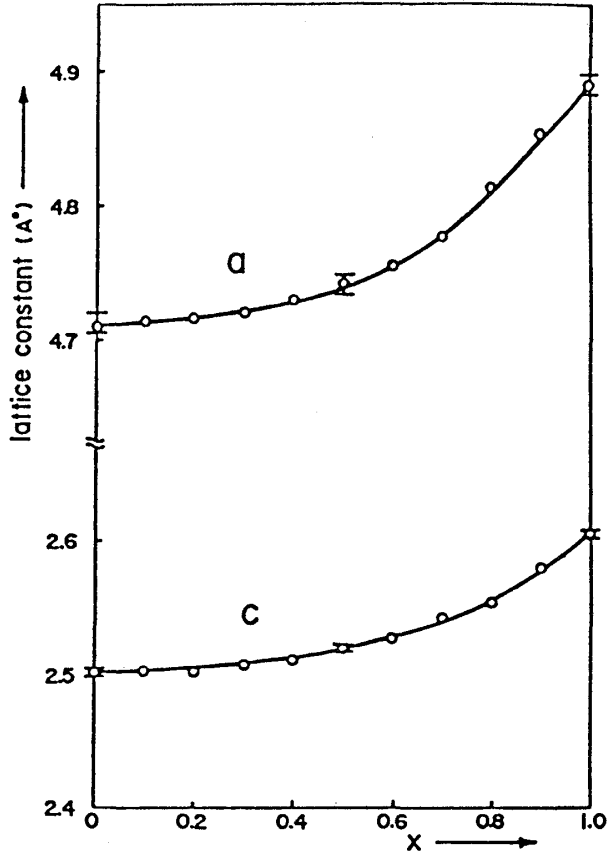


Fig.9

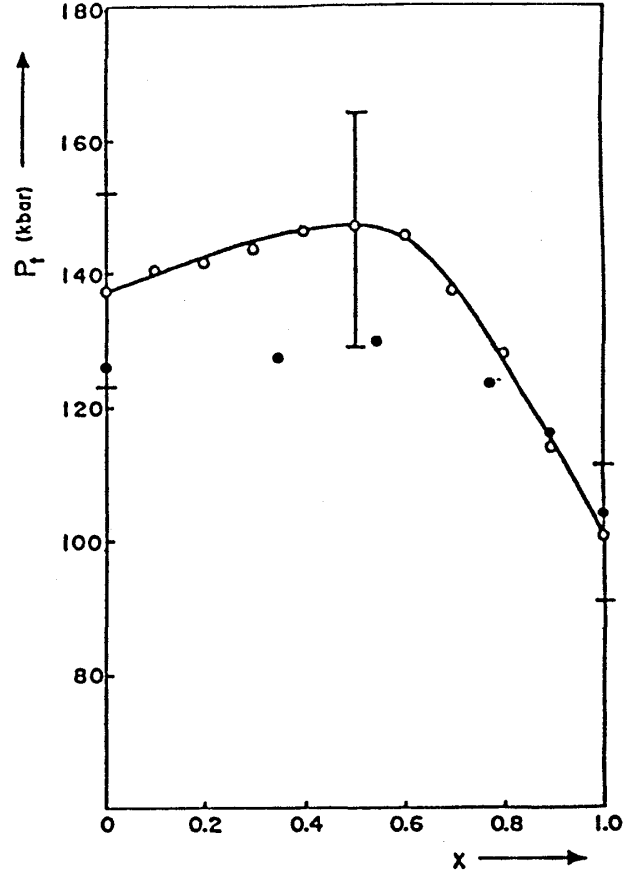


Fig.10

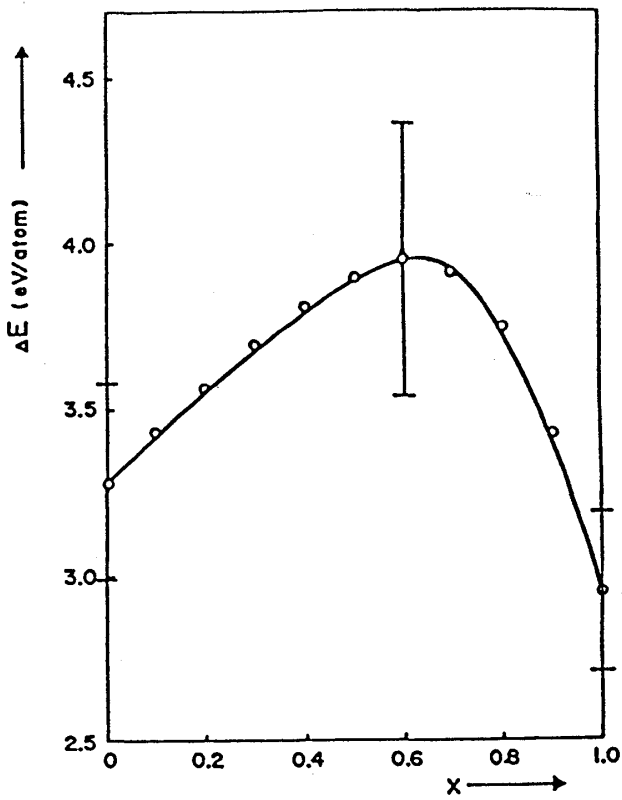


Fig.11

依らず、ほぼ一定値 $\delta \simeq 0.386 \pm 0.001$ ($c/a \simeq 0.531 \pm 0.001$) を取る。Fig. 10 での相転移圧力 $P_t(x)$ と Fig. 11 での遷移熱 $\Delta E(x)$ の両方は原子濃度 $x = 0.55$ の近傍で極大値を持つ。この事実は $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の不規則相の形成が圧縮下でダイヤモンド型格子の安定性をもたらすことを示す。Figs. 7–11 に対応する具体的な数値は Table 2 に示される。

Table 2

x	0 (Si)	0.2	0.4	0.6	0.8	1 (Ge)
P_t (kbar)	138 ± 14	142 ± 14	146 ± 15	146 ± 15	128 ± 12	100 ± 9
Ω_t / Ω_0	0.886 ± 0.003	0.868 ± 0.004	0.857 ± 0.005	0.857 ± 0.005	0.863 ± 0.004	0.897 ± 0.004
$\Delta \Omega_t$ (cm^3/mole)	2.30 ± 0.03	2.41 ± 0.03	2.51 ± 0.03	2.63 ± 0.03	2.74 ± 0.04	2.85 ± 0.04
ΔE (eV/atom)	0.328 ± 0.03	0.354 ± 0.03	0.379 ± 0.035	0.396 ± 0.03	0.367 ± 0.03	0.295 ± 0.025
a (Å)	4.712 ± 0.008	4.721 ± 0.008	4.730 ± 0.008	4.756 ± 0.007	4.816 ± 0.006	4.892 ± 0.005
c (Å)	2.500 ± 0.002	2.504 ± 0.002	2.514 ± 0.002	2.528 ± 0.002	2.560 ± 0.003	2.605 ± 0.003

$\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 固溶体の高圧相として β -Sn 型構造の規則相を想定する。単体 Si 及び Ge の擬ポテンシャル [10] を用いて相転移についての物性量として $P_t = 160 \pm 20$ kbar, $\Delta \Omega_t = 2.55 \pm 0.03$ cm^3/mole , $\Delta E = 0.422 \pm 0.04$ eV/atom, $\Omega_t = 128 \pm 6$ a. u., $\Omega'_t = 99 \pm 5$ a. u., $a = 4.801 \pm 0.006$ Å 及び $c = 2.550 \pm 0.003$ Å のデータを得る。 $\Delta \Omega_t$, Ω_t , Ω'_t , a , c に対する数値は Si と Ge の間の 1 次内挿値にほぼ等しい。しかし、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 固溶体の β -Sn 型構造の不規則相間のエネルギー差とエネルギー曲線の曲率はより高圧でさえ β -Sn 型構造の規則相への相転移を不可能とする。大気圧下でも、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 固溶体の規則ジックブレンド型構造はダイヤモンド型構造の不規則相と比較してエネルギー的に不利であることが示されている [9]。以上 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ の場合に見られる様に、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の構造不規則性が圧力誘起相転移に本質的役割を果していると結論される。

ごく最近、Werner 達 [22] は原子濃度 $x = 0, 0.345, 0.543, 0.774, 0.897$ 及び 1 の試料に対してダイヤモンドアンビルセルと X 線回折法を用いて $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の高圧相転移の実験結果を報告している。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の高圧相は β -Sn 型構造であること及び軸比 c/a は原子濃度 x に依らず一定値 0.55 ± 0.05 を取ることが確認された。転移圧力 P_t 及び転移圧力での高圧及び低圧相の体積 Ω'_t , Ω_t の実験データも報告され、これらの実験値は Fig. 10 及び Fig. 8 に点 ● で示されているが、我々の計算結果と定量的にもほぼ一致している。

最後に高圧相転移を含む高圧下での $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の状態方程式の計算結果を Fig.12 に示す。尚、相転移後の高圧相は β -Sn 型構造の不規則相をそのまま想定している。Fig.12 で

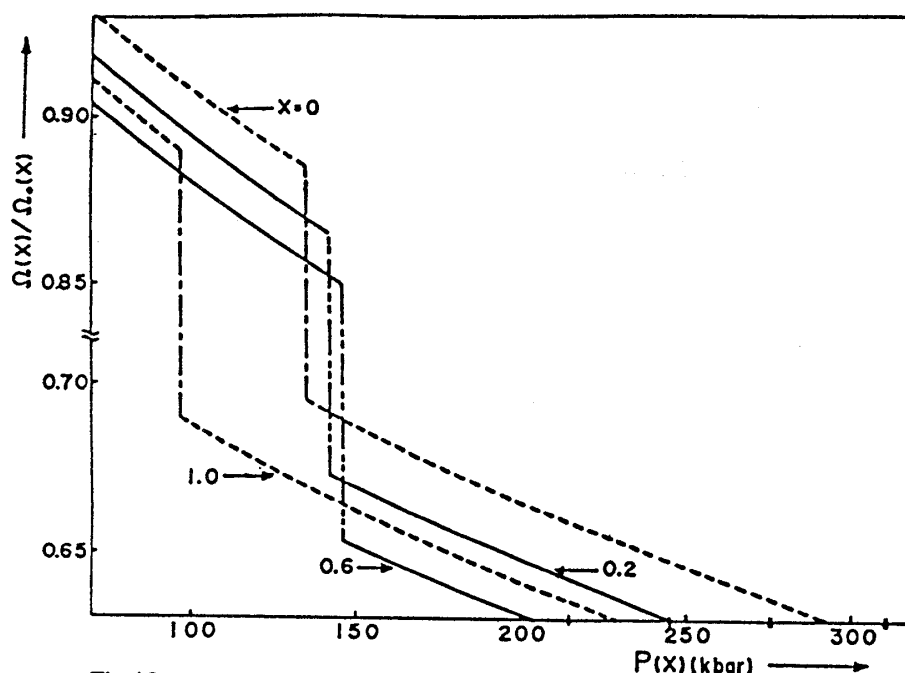


Fig.12

で得られる計算結果は原子濃度 x の単調関数ではなく、§3での低圧相で得られたものと同様の傾向を示す。

参 考 文 献

- [1] V. T. Bublik, S. S. Gorelik, A. A. Zaitsev and A. Y. Polyakov, Phys. Status Solidi (b) **66**, 427 (1974).
- [2] W. B. Gauster, J. Appl. Phys. **44**, 1089 (1973).
- [3] J. S. Lannin, Solid State Commun. **19**, 35 (1976).
- [4] N. Wakabayashi, R. M. Nicklow and H. G. Smith, Phys. Rev. **B4**, 2558 (1971).
- [5] N. Wakabayashi, Phys. Rev. **B8**, 6015 (1973).
- [6] S. C. Shen and M. Cardona, Solid State Commun. **36**, 327 (1980).
- [7] B. K. Agrawal, Solid State Commun. **37**, 271 (1981).
- [8] V. T. Bublik, S. S. Gorelik, A. A. Zaitsev and A. Y. Polyakov, Phys. Status Solidi (b) **65**, K79 (1974).
- [9] 相馬俊信・松尾弘子, 固体物理 **16**, 552 (1982).
- [10] T. Soma, Phys. Status Solidi (b) **86**, 263 (1978).
- [11] T. Soma, J. Phys. **C11**, 2669 (1978).
- [12] M. Senoo, H. Mii, I. Fujishiro and T. Fujikawa, Proc. IV. Internat. Conf. High Pressure,

相馬俊信・加賀屋弘子・岩波秀樹・佐藤淳子

Kyoto 1974; Rev. Phys. Chem. Japan, Special Issue, 1975 (p. 240).

- [13] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **76**, 55 (1948).
- [14] S. N. Vaidya and G. C. Kennedy, J. Phys. Chem. Solids **33**, 1377 (1972).
- [15] J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. **27**, 1197 (1971).
- [16] A. Morita and T. Soma, Solid State Commun. **11**, 927 (1972).
- [17] J. Hafner, Phys. Rev. **B10**, 4151 (1974).
- [18] T. Soma and T. Umenai, Phys. Status Solidi (b) **78**, 229 (1976).
- [19] T. A. Van Vechten, Phys. Rev. **B7**, 1479 (1973).
- [20] T. Soma, J. Phys. **C11**, 2681 (1978).
- [21] T. Soma, Phys. Status Solidi (b) **88**, K69 (1978).
- [22] A. Werner, J. Sanjurjo and M. Cardona, Solid State Commun. **44**, 155 (1982).