

半導体化合物の熱振動数への圧縮効果と熱膨張

秋田大学・鉱山学部 共通講座 加賀屋弘子・相馬俊信^{*})

要 旨

AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe 及び CdTe の 13 種の正四面体的配置をとる半導体化合物のフォノン振動数 $\nu_i(\mathbf{q})$ の圧縮効果, 即ちモード Grüneisen パラメータが, 我々の提案した格子振動の方法を用いて固体電子論から研究される。更に, これら正四面体的配置をとる半導体化合物に関する平均の Grüneisen 定数 $\bar{\gamma}$ と線熱膨張係数 α の理論値が, 提唱される。 α の実験値は AlP と AlAs に関しては報告されていないが, α の理論値は他の正四面体的化合物と異なり, 30 K 以下の限られた低温領域でわずかに負になる。 GaP に関して得られた α の温度依存性は, 以前の正の熱膨張の予言と逆に, ブリルアン帯の既約 1/48 部分中のフォノン・モードの総和によって, 低温部で負になる。 対称性の良い方向即ち [100], [110] 及び [111] 方向での重みつき平均による単純化された取扱いは, $\bar{\gamma}$ と α の温度依存性に関して正しい結果を与えない。 半導体化合物に関する $\nu_i(\mathbf{q})$, $\bar{\gamma}$ 及び α についての我々の提唱データは, 実験値を評価する上で, 又これら化合物の非調和効果を研究する上で有用である。

§ 1. 序論

正四面体的配置をとる半導体化合物の非調和性及び熱物性は, 特に AlP, AlAs 及び AlSb に関しては, 液晶の分野で理論的にも実験的にも興味ある課題である。しかしながら, AlP と AlAs のフォノン振動数への圧縮効果と熱膨張について有用なデータは, 実験的に報告されていない。 AlSb に関しては, ラマン・モード振動数の圧縮依存性 [1] と熱膨張に関する唯一の実験値 [2] だけが, 見出されている。他の半導体化合物に関して, GaP [3-6], GaAs [7], GaSb [8], InP [9], InAs [8], InSb [8], ZnS [10], ZnSe [10] 及び ZnTe [10] のフォノン振動数への圧縮効果と GaAs [2], GaSb [2], InSb [2], ZnS [2, 11], ZnSe [2, 11], ZnTe [2] 及び CdTe [2] の熱膨張の値が, 実験的に報告されている。若干の実験的情報のみとその実験値間のばらつきのために, 圧縮下の格子振動についての理論研究が, これら

^{*}) Hiroko KAGAYA and Toshinobu SOMA

の化合物に関して切望されている。

以前に、我々 [12] はフォノン振動数とそれらの圧力依存性の実験値による現象論的取扱いを用いることで、低温での GaP の正の熱膨張を予言した。この結果は、残りの他の正四面体的配置をとる共有結合性化合物のそれと異なる。更に、我々 [13] は、第一原理から擬ポテンシャル法に基づく摂動法での主たる共有結合相互作用に加えて、部分的にイオン結合相互作用を含む結合力のモデルを用いることによって、正四面体的配置をとる化合物の格子振動を定式化した。剛体イオンモデル、殻モデル及び結合力モデル等の現象論的モデルでは、主にパラメータの減少と実験的なフォノン曲線の再現を目的とする。しかしながら、それぞれのパラメータへの圧縮効果を抜き出すのは不可能である。最近、我々 [14] は、一様弾性変形の方法から、弾性定数の圧力微係数を用いて、[100]–、[110]–及び[111]–方向に沿った長波長フォノンに関するモード Grüneisen パラメータを得た。本報告では、我々は、第一原理から計算された 13 種の半導体化合物のフォノン振動数への体積効果、平均の Grüneisen 定数及び熱膨張の計算結果を報告する。

§2. 定式化

無次元量 Grüneisen 定数 r は、次の様に定義される。

$$r = \sum_{i, \mathbf{q}} r_i(\mathbf{q}) C_i(\mathbf{q}) / C_v \quad (1)$$

ここで、 $r_i(\mathbf{q})$ は振動の i モードのフォノン振動数 $\nu_i(\mathbf{q})$ の体積依存性の尺度であり、いわゆるモード Grüneisen パラメータであり、次の様に与えられる。

$$r_i(\mathbf{q}) = - \frac{d [\ln \nu_i(\mathbf{q})]}{d [\ln V]} \quad (2)$$

更に、 $C_i(\mathbf{q})$ は定積比熱への対応するモードの寄与であり、次の様に与えられる。

$$C_v = \sum_{i, \mathbf{q}} C_i(\mathbf{q}) \quad (3)$$

$$C_i(\mathbf{q}) = \frac{N k_B (h \nu_i(\mathbf{q}) / k_B T)^2 \exp(-h \nu_i(\mathbf{q}) / k_B T)}{(1 - \exp(-h \nu_i(\mathbf{q}) / k_B T))^2} \quad (4)$$

等式(1)中の r と等式(3)中の C_v を用いて、線熱膨張係数 α は次の様に得られる。

$$\alpha = \frac{r C_v}{3 B_T V} \quad (5)$$

ここで、 B_T と V は等温体積弾性率と結晶体積である。

§3. 計算結果と議論

等式(2)の数値微分の実行によって、我々は長波長フォノンを除いてモード Grüneisen パラメータ $\gamma_i(\mathbf{q})$ を得る。我々は、Hubbard 型遮蔽関数を用いた対称性のよい即ち $[100]$ 、 $[110]$ 及び $[111]$ 方向の計算されたモード Grüneisen パラメータ $\gamma_i(\mathbf{q})$ を Fig.1 (a)–(m) にそれぞれ、AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe 及び CdTe に関して示す。等式(2)中の量 $\gamma_i(\mathbf{q})$ は、 i モードのフォノン振動数の体積微係数として

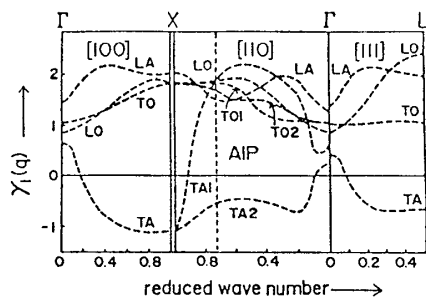


Fig.1(a)

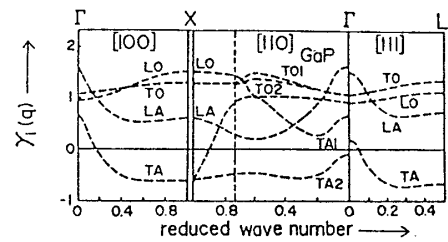


Fig.1(d)

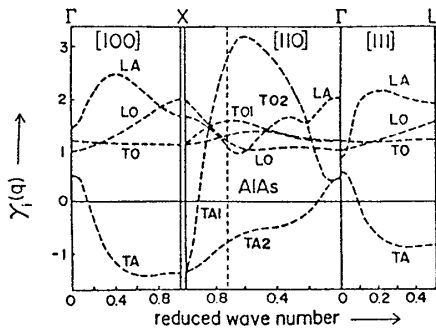


Fig.1(b)

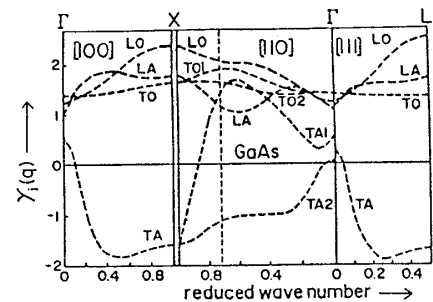


Fig.1(e)

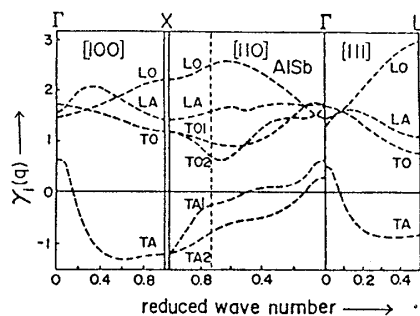


Fig.1(c)

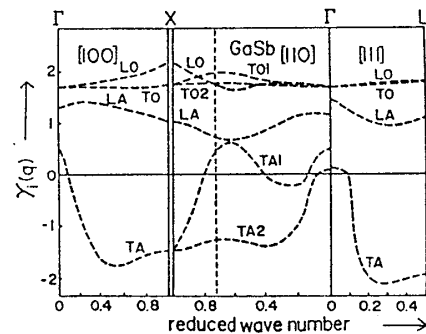


Fig.1(f)

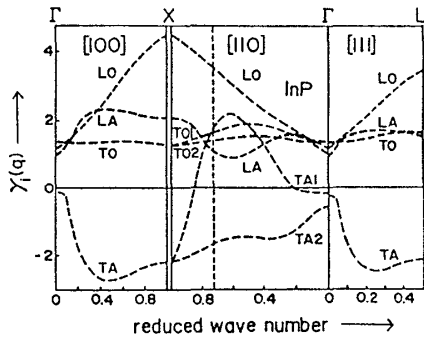


Fig.1(g)

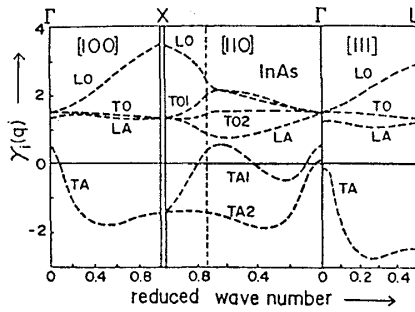


Fig.1(h)

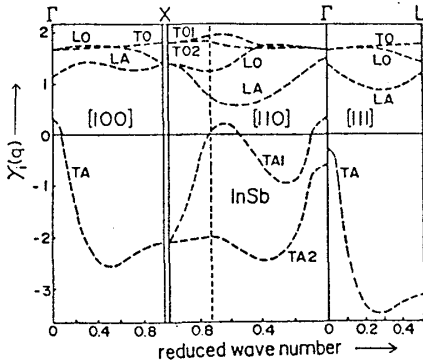


Fig.1(i)

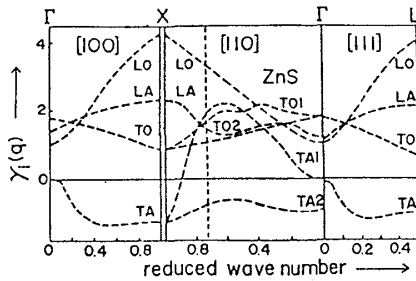


Fig.1(j)

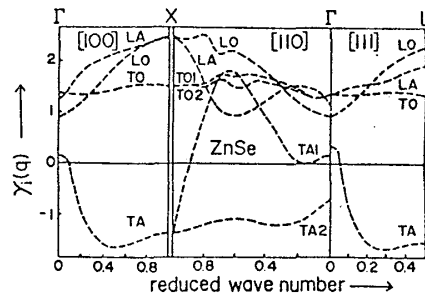


Fig.1(k)

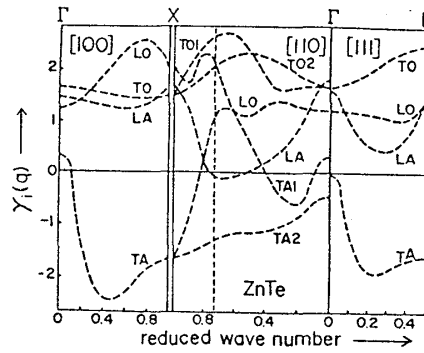


Fig.1(l)

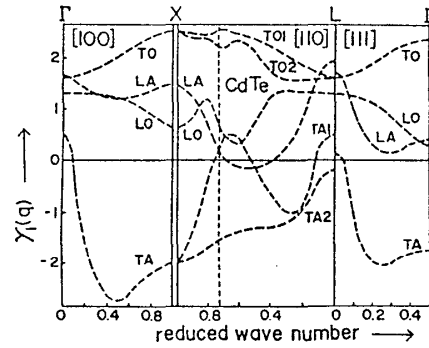


Fig.1(m)

与えられ、フォノン振動数 $\nu_i(\mathbf{q})$ [13] よりも誘電関数の選択に敏感である。この影響は計算値の変動の幅をもたらし、帯中心の Γ 点と帯境界の X, L 点でのいくつかのモードのそれらは、実験値 [1, 3-10] と共に Table 1(a)-(d) に示される。そして、我々は、[100], [110] 及び [111] 方向に沿った $r_i(\mathbf{q})$ から外挿したモード Grüneisen パラメータ $r_i(\mathbf{q} \rightarrow 0)$ を Table

Table 1(a)

	AlP		AlAs		AlSb	
	計算値		計算値		計算値	実験値[1]
Γ	r_{LO}	0.79 ~ 0.89	0.94 ~ 1.04	1.39 ~ 1.49	1.27 ± 0.05	
	r_{TO}	0.98 ~ 1.08	1.13 ~ 1.23	1.66 ~ 1.76	1.23 ± 0.05	
X	r_{LO}	1.79 ~ 1.89	1.95 ~ 2.05	2.15 ~ 2.25		
	r_{LA}	1.98 ~ 2.08	1.62 ~ 1.72	1.39 ~ 1.49		
	r_{TO}	1.77 ~ 1.87	1.08 ~ 1.18	1.09 ~ 1.19		
	r_{TA}	-1.14 ~ -1.04	-1.41 ~ -1.31	-1.23 ~ -1.13		
L	r_{LO}	2.29 ~ 2.39	1.51 ~ 1.61	2.92 ~ 3.04		
	r_{LA}	1.92 ~ 2.02	1.88 ~ 1.98	1.07 ~ 1.17		
	r_{TO}	0.99 ~ 1.09	1.13 ~ 1.23	0.71 ~ 0.81		
	r_{TA}	-0.72 ~ -0.62	-0.89 ~ -0.79	-0.88 ~ -0.78		

Table 1(b)

	GaP				InP			
	計算値	実験値				計算値	実験値	
		[3]	[4]	[5]	[6]		[9]	
Γ	r_{LO}	0.88 ~ 0.98	0.95 ± 0.02	0.95 ± 0.02	1.16 ± 0.04	1.10 ± 0.1	0.90 ~ 1.00	1.24 ± 0.02
	r_{TO}	1.01 ~ 1.11	1.09 ± 0.03	1.09 ± 0.03	1.19 ± 0.04	1.07 ± 0.1	1.36 ~ 1.46	1.44 ± 0.02
X	r_{LO}	1.48 ~ 1.58					4.40 ~ 4.60	
	r_{LA}	0.56 ~ 0.66		1.00 ± 0.03			2.05 ~ 2.15	
	r_{TO}	1.25 ~ 1.35	1.31 ± 0.05	1.31 ± 0.05			1.23 ~ 1.33	1.42 ± 0.1
	r_{TA}	-0.65 ~ -0.55	-0.72 ± 0.03	-0.72 ± 0.03	-0.60 ± 0.07		-2.24 ~ -2.14	-2.08 ± 0.1
L	r_{LO}	1.10 ~ 1.20					2.83 ~ 2.95	
	r_{LA}	0.68 ~ 0.78					1.59 ~ 1.69	
	r_{TO}	1.33 ~ 1.43	1.50 ± 0.05	1.40 ± 0.08	1.50 ± 0.05		1.50 ~ 1.60	1.42 ± 0.1
	r_{TA}	-0.71 ~ -0.61	-0.81 ± 0.07	-0.81 ± 0.07			-2.16 ~ -2.06	-2.00 ± 0.1

Table 1 (c)

	GaAs			GaSb			InAs			InSb			
	計算値	実験値[7]		計算値	実験値[8]		計算値	実験値[8]		計算値	実験値[8]		
Γ	r_{LO}	1.18~	1.28	1.23	1.65~	1.75	1.21	1.45~	1.55	1.06	1.60~	1.70	1.17
	r_{TO}	0.98~	1.08	1.39	1.67~	1.77	1.33	1.46~	1.56	1.21	1.62~	1.72	1.41
X	r_{LO}	2.29~	2.39		2.13~	2.23		3.38~	3.54		1.33~	1.43	
	r_{LA}	1.71~	1.81		0.98~	1.08		1.32~	1.42		1.36~	1.46	
	r_{TO}	1.57~	1.67	1.73	1.70~	1.80		1.28~	1.38		1.78~	1.88	
	r_{TA}	-1.66~	-1.56	-1.62	-1.51~	-1.41		-1.47~	-1.37		-2.14~	-2.04	
L	r_{LO}	2.44~	2.54		1.76~	1.86		2.78~	2.92		1.36~	1.46	
	r_{LA}	1.64~	1.74		1.03~	1.13		1.18~	1.28		1.14~	1.24	
	r_{TO}	1.29~	1.39	1.48	1.74~	1.84		1.30~	1.40		1.75~	1.85	
	r_{TA}	-1.74~	-1.64	-1.72	-1.98~	-1.88		-2.52~	-2.40		-3.26~	-3.10	

Table 1 (d)

	ZnS			ZnSe			ZnTe			CdTe		
	計算値	実験値[10]		計算値	実験値[10]		計算値	実験値[10]		計算値		
Γ	r_{LO}	0.96~	1.06	0.95±0.1	0.84~	0.94	0.9±0.1	1.18~	1.28	1.2±0.1	1.28~	1.38
	r_{TO}	1.73~	1.83	1.85±0.2	1.33~	1.43	1.4±0.1	1.62~	1.72	1.7±0.1	1.56~	1.66
X	r_{LO}	4.17~	4.37		2.42~	2.54		2.01~	2.11		0.56~	0.66
	r_{LA}	2.24~	2.34		2.40~	2.52		1.64~	1.74		1.43~	1.53
	r_{TO}	0.81~	0.91	1.0±0.2	1.46~	1.56	1.6±0.3	1.43~	1.53	1.8±0.4	2.46~	2.62
	r_{TA}	-1.27~	-1.17	-1.2±0.2	-1.42~	-1.32	-1.3±0.2	-1.70~	-1.60	-1.55±0.2	-2.03~	-1.93
L	r_{LO}	3.96~	4.16		2.22~	2.32		1.37~	1.47		0.24~	0.34
	r_{LA}	2.01~	2.11		1.81~	1.91		1.35~	1.45		0.35~	0.44
	r_{TO}	0.58~	0.68	1.0±0.2	1.25~	1.35	1.6±0.3	2.42~	2.54		2.33~	2.45
	r_{TA}	-1.02~	-0.92	-1.0±0.2	-1.60~	-1.50	-1.5±0.2	-1.65~	-1.55	-1.5±0.2	-1.79~	-1.69

Table 2(a)

	AlP		AlAs		AlSb	
	外挿値	計算値 [14]	外挿値	計算値 [14]	外挿値	計算値 [14]
[100]						
r_{LA}	1.55~1.65	1.37~1.60	1.57~1.67	1.54~1.77	1.65~1.75	1.49~1.75
r_{TA}	0.42~0.52	0.58~0.88	0.53~0.63	0.59~0.89	0.40~0.50	0.53~0.80
[110]						
r_{LA}	1.47~1.57	1.40~1.63	1.49~1.59	1.46~1.69	1.47~1.57	1.41~1.66
r_{TA2}	-0.08~0.02	-0.01~0.30	0.15~0.25	0.11~0.50	0.09~0.19	0.11~0.42
[111]						
r_{LA}	1.57~1.67	1.41~1.64	1.50~1.60	1.44~1.66	1.46~1.56	1.39~1.64
r_{TA}	0.25~0.35	0.25~0.56	0.40~0.55	0.35~0.69	0.29~0.39	0.31~0.61

Table 2(b)

	GaP			GaAs			GaSb		
	外挿値	計算値 [14]	実験値 [16]	外挿値	計算値 [14]	実験値 [17]	外挿値	計算値 [14]	実験値 [18]
[100]									
r_{LA}	1.27~1.37	1.13~1.33	1.33	1.32~1.42	1.19~1.39	1.30	1.33~1.43	1.29~1.52	1.44
r_{TA}	0.28~0.38	0.29~0.41	0.41	0.16~0.27	0.33~0.54	0.53	0.20~0.30	0.38~0.60	0.44
[110]									
r_{LA}	1.35~1.45	1.11~1.30	1.30	1.27~1.37	1.16~1.35	1.29	1.32~1.42	1.25~1.47	1.44
r_{TA2}	-0.32~-0.22	-0.29~-0.05	-0.20	-0.17~-0.07	-0.23~0.02	-0.05	-0.28~-0.18	-0.18~0.08	0.44
[111]									
r_{LA}	1.42~1.52	1.11~1.30	1.29	1.27~1.37	1.15~1.51	1.29	1.30~1.40	1.24~1.46	1.44
r_{TA}	-0.05~0.05	-0.01~0.20	0.09	0.01~0.11	0.04~0.27	0.23	-0.06~0.04	0.08~0.32	0.44

Table 2(c)

	InP			InAs			InSb		
	外挿値	計算値 [14]	実験値 [19]	外挿値	計算値 [14]	実験値 [20]	外挿値	計算値 [14]	実験値 [21]
[100]									
r_{LA}	1.25~1.35	1.07~1.29	1.30	1.36~1.46	1.12~1.36	1.36	1.21~1.31	1.20~1.45	1.3
r_{TA}	-0.24~-0.14	0.08~0.28	0.11	-0.13~-0.03	0.09~0.29	0.29	-0.01~0.09	0.15~0.36	0.1
[110]									
r_{LA}	1.22~1.32	1.08~1.27	1.22	1.27~1.37	1.26~1.30	1.30	1.28~1.38	1.18~1.39	1.2
r_{TA2}	-0.77~-0.67	-0.99~-0.64	-0.67	-0.56~-0.46	-0.88~-0.53	-0.53	-0.51~-0.41	-0.80~-0.43	-0.3
[111]									
r_{LA}	1.21~1.31	1.08~1.27	1.20	1.20~1.30	1.09~1.28	1.28	1.21~1.31	1.18~1.38	1.2
r_{TA}	-0.47~-0.37	-0.45~-0.18	-0.27	-0.42~-0.32	-0.38~-0.11	-0.11	-0.43~-0.33	-0.32~-0.03	-0.0

Table 2(d)

	ZnS		ZnSe			ZnTe			CdTe	
	外挿値	計算値 [14]	外挿値	計算値 [14]	実験値 [22]	外挿値	計算値 [14]	実験値 [22]	外挿値	計算値 [14]
[100]										
r_{LA}	1.43~1.53	1.17~1.39	1.42~1.52	1.34~1.58	1.44	1.38~1.48	1.38~1.62	1.55	1.54~1.64	1.63~1.93
r_{TA}	-0.08~0.02	0.08~0.27	-0.09~0.01	0.07~0.24	0.16	0.05~0.15	0.13~0.34	0.20	0.01~0.11	0.27~0.57
[110]										
r_{LA}	1.28~1.38	1.08~1.27	1.37~1.47	1.12~1.31	1.30	1.37~1.47	1.26~1.47	1.41	1.55~1.65	1.49~1.65
r_{TA2}	-0.95~-0.85	-0.77~-0.39	-0.71~-0.61	-0.63~-0.26	-0.59	-0.57~-0.47	-0.50~-0.15	-0.43	-0.45~-0.35	-0.52~-0.04
[111]										
r_{LA}	1.27~1.37	1.05~1.24	1.31~1.41	1.07~1.25	1.26	1.37~1.47	1.23~1.43	1.38	1.48~1.58	1.46~1.71
r_{TA}	-0.36~-0.26	-0.31~-0.03	0.16~0.26	-0.22~-0.03	-0.14	-0.24~-0.14	-0.18~0.08	-0.11	-0.16~-0.06	-0.09~0.33

2(a)–(d)に示す。弾性スティフネス定数の圧力依存性から計算された長波長フォノンに関する以前のモードGrüneisenパラメータ r_i ($q \rightarrow 0$) の値 [14] も又, Table 2 に示す。この表から, 我々は外挿値と弾性定数の圧力微係数から得られたものとの良い一致を得る。

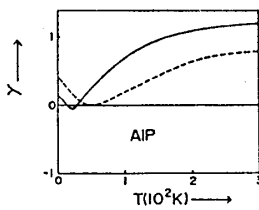


Fig. 2(a)

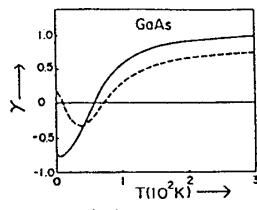


Fig. 2(e)

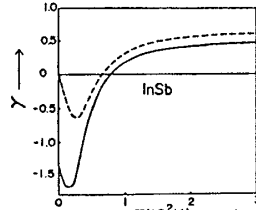


Fig. 2(i)

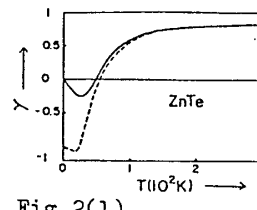


Fig. 2(l)

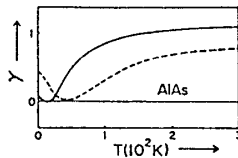


Fig. 2(b)

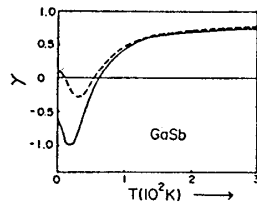


Fig. 2(f)

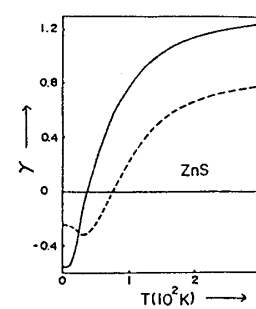


Fig. 2(j)

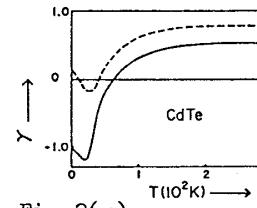


Fig. 2(m)

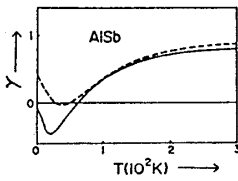


Fig. 2(c)

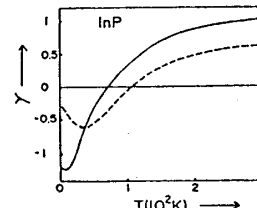


Fig. 2(g)

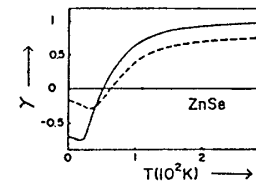


Fig. 2(k)

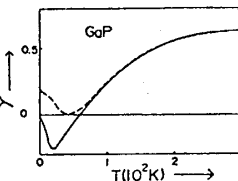


Fig. 2(d)

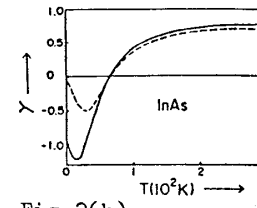


Fig. 2(h)

等式(1)で、フォノン振動数 $\nu_i(\mathbf{q})$ の既約1/48ブリルアン帯の全ての \mathbf{q} 点と6個の i 分枝に渡る総和をとることによって、我々は γ の温度依存性をFig.2(a)–(m)に、それぞれAIP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe及びCdTeに対して示す。但し、ここでもHubbard型遮蔽関数を用いた計算値が、以下同様に与えられる。そして、我々は、Fig.3(a)–(m)に等式(5)から得られた線熱膨張係数 α の温度依存性の結果を与える。ここで、低温での α の拡大図も又示す。Fig.3中の点は、実験値[2, 11]である。もし、我々が、等式(1)でブリルアン帯の既約1/48部分全体での総和を荒っぽく対称性の良い即ち[100], [110]及び[111]方向の重みつき平均で置き換えると、我々はFig.2, 3での点線を得る。このような簡単化された取扱いは、慣例的に採用され便利であるが、比熱[15]に関してと同様に、 γ と α の温度依存性に関して正しい結果を与えない。Fig.3から、AIPとAlAsに関する

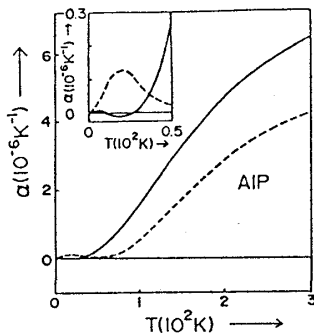


Fig.3(a)

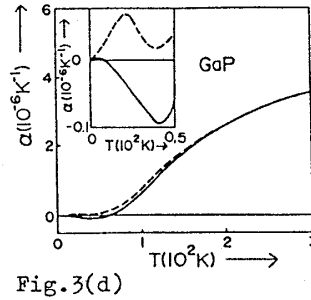


Fig.3(d)

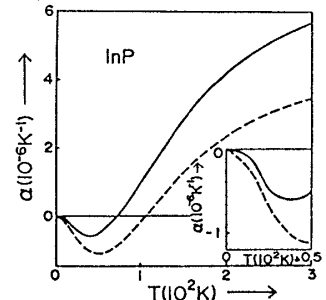


Fig.3(g)

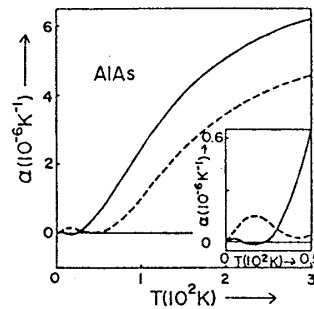


Fig.3(b)

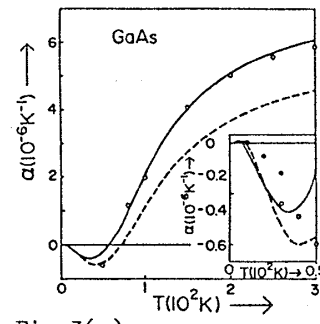


Fig.3(e)

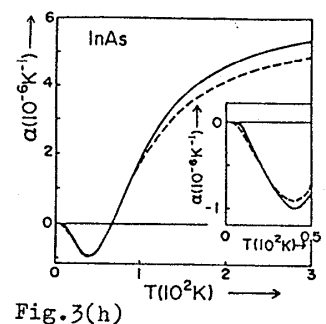


Fig.3(h)

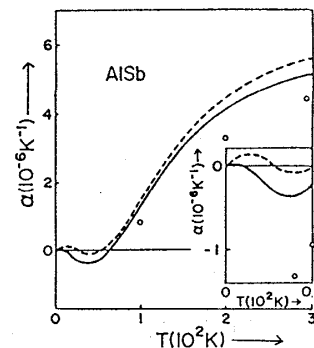


Fig.3(c)

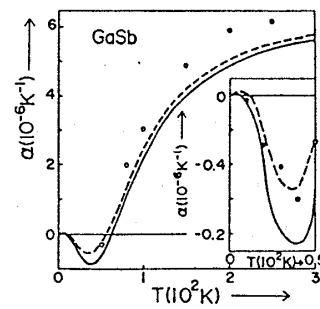


Fig.3(f)

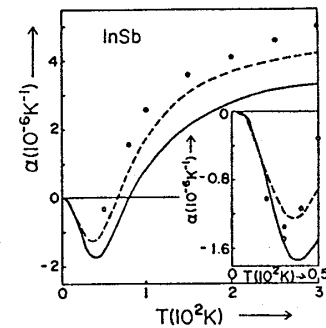


Fig.3(i)

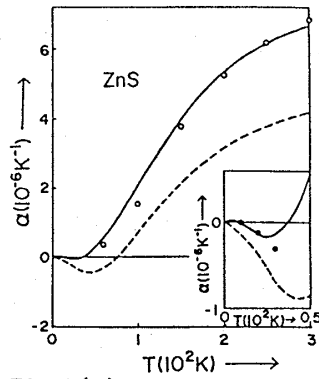


Fig.3(j)

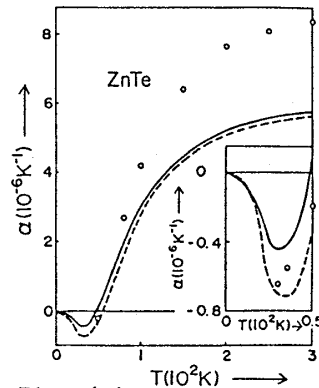


Fig.3(l)

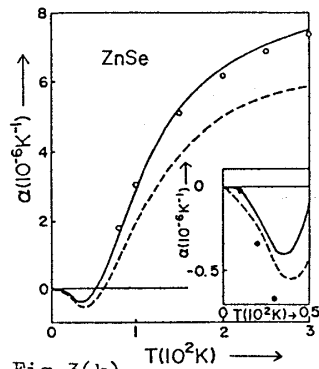


Fig.3(k)

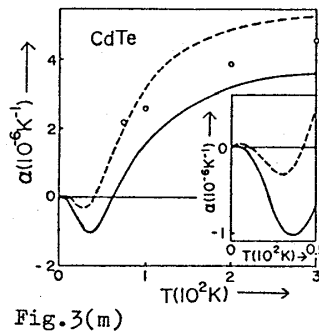


Fig.3(m)

α の得られた値は、正四面体的配置をとる他の結晶に関するそれと異なり、30 K以下の限られた温度領域で、わずかに負になる。Fig. 3(d)から、我々は、GaPの熱膨張が正の熱膨張の以前の予言[12]と逆に低温部で負になることがわかる。以前の研究[12]では、我々は、フォノン振動数とそれらの圧力依存性の実験値を用いて、現象論的取扱いをした。それゆえ、我々は、等式(1)でブリリアン帯の既約1/48部分の全ての \mathbf{q} 点の総和をとることが出来ず、低温でのGaPの負の熱膨張を発見出来なかった。

我々の提唱した13種の半導体化合物の $r_i(\mathbf{q})$ 、 $r(T)$ 及び $\alpha(T)$ の値は、これらの化合物の非調和性を研究する上で有用であり、この分野での尚一層の実験的研究が望まれる。尚、本数値計算は、東北大学大型計算機センターのACOS-6 S 1000システムによって行なわれた。

参 考 文 献

- 1) C.J. Buchenauer, F. Cerdeira and M. Cardona, *Light Scattering in Solids*, edited by M. Balkanski, R.C.C. Leite and S.P.S. Porto (Flammarion, Paris, 1976), P. 280.
- 2) Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor and T.Y.R. Lee, *Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 12 (1975) and Vol. 13 (1977). Thermal Expansion (IFI/Plenum, New York), in which comprehensive references are cited.

- 3) B.A. Weinstein and G.J. Piermarini, Phys. Rev. **B 12** (1975) 1172.
- 4) B.A. Weinstein, Solid State Commun. **20** (1976) 999.
- 5) B.A. Weinstein, J.B. Renucci and M. Cardona, Solid State Commun. **12** (1973) 473.
- 6) S.S. Mitra, O. Brafman, W.B. Daniels and R.K. Crawford, Phys. Rev. **186** (1969) 942.
- 7) R. Trommer, E. Anastassakis and M. Cardona, *Light Scattering in Solids*, edited by M. Balkanski, R.C.C. Leite and S.P.S. Porto (Flammarion, Paris, 1976), p. 396.
- 8) K. Aoki, E. Anastassakis and M. Cardona, Phys. Rev. **B 30** (1984) 681.
- 9) R. Trommer, H. Müller, M. Cardona and P. Vogl, Phys. Rev. **B 21** (1980) 4869.
- 10) B.A. Weinstein, Solid State Commun. **24** (1977) 595.
- 11) T.F. Smith and G.K. White, J. Phys. **C 8** (1975) 2031.
- 12) 相馬俊信・松尾弘子・斎藤泰昭, 物性研究 **35** (1981) 223.
- 13) 加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究 **41** (1984) 457.
- 14) 相馬俊信・加賀屋弘子, 物性研究 掲載予定 (1986).
- 15) 加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究 掲載予定 (1986).
- 16) Y.K. Yagurtcv, A.J. Miller and G.A. Saunders, J. Phys. Chem. Solids **42** (1981) 49.
- 17) H.J. McSkimin, A. Jayaraman and P. Andreatch, J. appl. Phys. **38** (1967) 2362.
- 18) H.J. McSkimin, A. Jayaraman, P. Andreatch and T.B. Bateman, J. appl. Phys. **39** (1968) 4127.
- 19) D.N. Nichols, D.S. Rimai and R.J. Sladek, Solid State Commun. **36** (1980) 667.
- 20) D.A. Smyt and D.E. Schuele, unpublished.
- 21) G.I. Peresada, Soviet Phys. –Solid State– **14** (1972) 1546.
- 22) B.H. Lee, J. appl. Phys. **41** (1970) 2988.