

人工格子金属



新 庄 輝 也*

Artificially Structured Metallic Multilayers

Teruya SHINJO

1. はじめに

本誌の読者の多くの方々にとっては「鉄」は安い金属の代表的な例であり、その値段はtあたりで計算されるのが常識であろう。ところで、これから紹介するのは1gあたり数百万円という値段の高い鉄を用いた研究である。我々の研究の推移に沿った順序で話を進めさせていただくとして、まずメスバウアー分光法を用いた界面磁性の研究について説明し、ひきつづき新物質として注目されている人工格子について解説する。

2. 界面磁性

原子核が放出するガンマ線の共鳴吸収（メスバウアー効果）を利用して物性を研究する手段がメスバウアー分光法である。 ^{57}Fe がメスバウアー効果にたいへん都合の良い原子核であつたことが幸いし、鉄を含む物質を調べる手段としてメスバウアー分光法はたいへん有用であり、したがって読者の中にはその内容を承知しておられる方も少なくないと思われる。紙面に制限があり、ここではその原理などの解説ははぶくので必要があれば参考書などを見ていただきたい¹⁾。

界面磁性の問題としてとり上げるのは、たとえば「強磁性金属であるFeにおいて、表面（界面）層の原子も内部と同様の磁気モーメントを持って強磁性秩序に参加しているかどうか」といつた点である。表面や界面に対する関心は近年高まっているが、磁性の分野においても結晶内部についての理解が進んだせいもあつて特殊な環境である表面界面のふるまいが注目されるようになった。界面磁性の実験的研究の難しさは、磁気モーメントが界面効果で変化するとしてもせいぜい1ないし2原子層程度にしか現れないところにある。通常のマクロな実験手段で磁気的な界面効果を観測することは非常に困難である。このような界面磁性の研究にメスバウアー分光法を導入してみようというのが筆者のもくろみであり、研究を開始してすでに約17年が経過した。その間の成

果のひとつがFig. 1のような構造の試料を作つてメスバウアー分光法を界面研究に応用する手法の開発である²⁾。

メスバウアー分光法で観測の対象となる ^{57}Fe は、天然のFeの中に約2%含まれている安定同位元素である。Feの主成分は約92%を占める ^{56}Fe であるが、 ^{57}Fe や ^{56}Fe をそれぞれ分離濃縮したものを購入することができる。Fig. 1はこれらの同位元素を真空蒸着法によつて順次積層して作成したものである。界面の研究は三次元的な厚さを持つ試料（できれば単結晶）の界面を対象として始めることが望ましい。この研究に用いる試料は蒸着膜で単結晶ではないが、蒸着Fe層の厚さが100Å程度あればバルクとほぼ等しい磁気的性質を示すことが認められている。Fig. 1(A)の場合まず ^{56}Fe の100Åの層を作り、ついで ^{57}Fe を3.5Å蒸着する。更にその表面に非磁性金属Vを蒸着し、強磁性Feと非磁性Vが接する界面を人工的に作る。 ^{56}Fe と ^{57}Fe の性質には全く差はないので図のような構造が実現されればFe層としては103.5Åの厚さを持つが、メスバウアー効果のためのプローブの ^{57}Fe は界面から深さ3.5Å、すなわち界面2原子層にのみ配置された試料が得られる

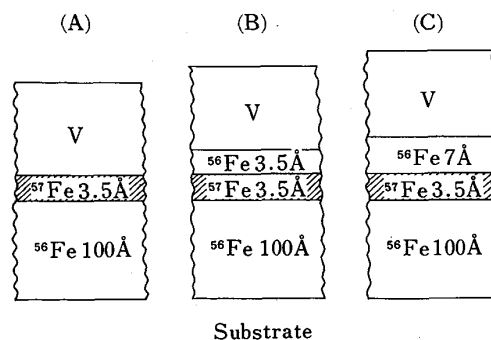


Fig. 1. Schematically illustrated cross sections of surface-selectively enriched samples for the study of interface between Fe and V by means of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy.

昭和62年1月28日受付 (Received Jan. 28, 1987) (依頼解説)

* 京都大学化学研究所教授 理博 (Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho Uji 611)

Key words: Mössbauer effect; magnetic thin film; vacuum evaporation; artificial superlattice; magnetic hyperfine field; magnetism; superconducting materials; laminated thin film; ^{57}Fe .

はずである。Fig. 1(B) および(C)のように ^{57}Fe 層の上に更に適当な厚さの ^{56}Fe 層を蒸着すれば ^{57}Fe プローブ層は界面から任意の深さに配置され、深さ方向に層別解析を行うことができる。

Fig. 1 の試料によるメスバウアースペクトルが Fig. 2 に示されている。 ^{57}Fe 層が界面から7ないし10.5Åの深さ領域にある時のスペクトルはシャープな6本の吸収からなり、バルクの状態と等しい(ただし強度比は3:4:1:1:4:3となっており、磁化が面内にねていることを示している。)3.5~7Åの領域でも変化はわずかである。0ないし3.5Å、すなわち界面2原子層ではスペクトルがかなり変化し、ブロードになっている。このスペクトルは、界面層の内部磁場にはかなり分布があり、平均値はやや減少していることを示している。したがって界面層のFe原子の磁気モーメントは若干減少しているものと思われる。しかし常磁性の状態は全く存在していない。すなわち界面第一原子層のFe原子も磁気モーメントを持つて強磁性配列している。このような実験を

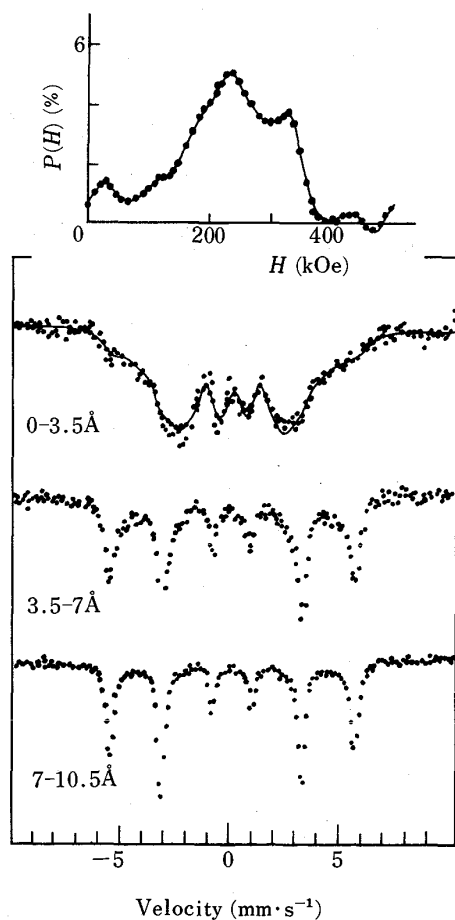


Fig. 2. ^{57}Fe Mössbauer absorption spectra at 4.2 K for the samples shown in Fig. 1. The distribution of the hyperfine field in the sample with the depth range of 0 to 3.5 Å is also shown in the top-most figure. H and $P(H)$ are the hyperfine fields and the probabilities.

Vと接する場合ばかりでなく、いろいろの界面について行つた。その結果、界面Fe原子の磁気モーメントがわずかに減少する場合(Cu, Mg, Sbなどと接する界面)と逆にわずかに増加する場合(MgO, MgF_2 などと接する界面)があることがわかつた³⁾。いずれの場合も界面層の原子は磁気モーメントを持つており、界面では磁気モーメントが消失するという仮説(Dead layerモデルとよばれ、1970年頃に提案された⁴⁾)を明瞭に否定している。

このような界面の磁気モーメントの挙動に対して統一的な解釈を与えるにはいたっていないが、最近の理論的研究では真空表面の磁気モーメントは増加すると予想されている⁵⁾。他方界面を被覆する物質との化学結合は磁気モーメントを減少させると考えられる。この両者が競合することにより、界面原子の磁気モーメントには増加する場合と減少する場合が存在するのであろうと解釈できる。

ところで、 ^{57}Fe は購入できるとはいえ、1 mgあたり約3000円という高価な消耗品であり、 ^{56}Fe はひとけた安いもののやはり高価である。しかもこれらをひとたび混合してしまうと分離再生は不可能で、高いものどうし混ぜたものが「ただ」の鉄になつてしまう。幸い真空蒸着法ではごく少量の蒸発源によつて試料を生成できる。一回あたりの消費量はmg単位ですむのでこのような実験が可能である。 ^{56}Fe と ^{57}Fe を複合しても実用上の性質は普通のFeとなんら変わらず、応用面での利用価値にはなんのプラスもない。しかし基礎研究にとつてたいへんユニークな試料であり、試料の高価さに十分見合う情報を与えてくれる。我々はこの手法が新しい界面研究手段として評価できるものと自負しているが、読者諸兄はこの研究内容をどのように評価されるであろうか。

このような実験を通じて我々は薄膜生成の経験を積み、オングストローム単位の膜厚制御が不可能ではないという感触を得てきた。蒸着膜の厚さを数原子層にできるなら複数の物質の積層によつて新しい物質が作り出せるのではないかという発想が当然浮んでくる⁶⁾。多層膜は界面磁性の研究にとつても興味深い対象であり、我々は次章に述べるような多層膜作りに向かうことになつた。界面磁性という基礎的な研究の延長が次に紹介するような新物質として注目される多層膜生成という発展に結びついた。多層膜作りが可能であれば逆にFig. 1のような試料の構造の信頼性に強力な保証を与えることができる。Fig. 1の構造が試料中に本当に実現しているかどうかを検証することは困難であり、その点に関していえば我々の10年前の研究発表は説得力に欠けていたことは認めざるをえない。当時は数原子層の厚さの金属膜がフラットな層を作っているはずがないと考えておられる専門家が少なくなかつた。しかし多層膜作りの成功

によつて、おそまきながら Fig. 1 の設計どおりの試料が作られていたと信じる根拠を得ることができた。

3. 人工格子の生成

Fig. 3 は我々が多層膜の生成に用いている超高真空蒸着装置の概要である。電子銃加熱によつて蒸着を行い、蒸着膜の厚さは水晶発振式膜厚計によつて測定し、その指令によつて開閉するシャッターが各層の厚さを制御する。たとえば物質 A を $a\text{\AA}$ 、物質 B を $b\text{\AA}$ ずつ交互に蒸着し、数 100 回の繰返しを行う。A と B が 3 原子層ずつ積層できたとすれば得られる構造は挿入図のようであろう。このような人工的周期性が作られた時、その存在を確認するための第 1 の手段は X 線回折である。通常の X 線回折では結晶中に自然に存在する面間隔 d が観測の対象となり、いわゆるブラッグの式 $2d \sin \theta = n\lambda$ を満足する角度 θ で反射が起こる。人工周期構造の波長が Λ とすると、 d より Λ は通常かなり長いので、ブラッグ反射角は低角度となる。すなわち人工周期性が生成された証拠を得るためには低角度領域の X 線回折の測定が必要である。

金属元素を組み合わせた多層膜生成の試みはわれわれをはじめ日本とアメリカのいくつかのグループで最近活発に行われているが、いろいろな組合せについての成功例がすでに報告されている。組合せによつては人工周期の長さを $10\text{\AA}$ 以下にすることも可能であり、一方を単原子層にすることもできる。人工周期の長さが数原子層という短さになれば、その構造はもとの物質の格子を組

み合わせたというより全体として新しい格子が作られたと見なすべきであり、そのような多層膜を我々は人工格子と呼んでいる⁷⁾。

人工格子を構造面から大別すると、よく似た元素を組み合わせて全体がエピタキシャルに成長する場合と、異質な元素の組合せによるノンエピタキシャルな場合に分けられる。エピタキシャル人工格子では結晶構造は連続であり、化学組成が変調されている。半導体の分野では単結晶多層膜の合成が盛んであり、たとえば GaAs と AlAs を組み合わせた超格子がよく知られている。金属元素によるエピタキシャル人工格子も同様のイメージで理解することができる。

一方、原子半径も異なり、構造の違う物質を組み合わせた場合はエピタキシャルな積層は不可能である。このような場合に人工格子が生成できるかどうかについては必ずしも楽観的な見通しが持たれてはいたわけではない。ところがいろいろな元素を組み合わせて試みていると非常に多くの場合に人工格子の生成が可能であることがわかってきた。異質な組合せの極端な例として Fe と Mg からなる人工格子の場合をここで紹介しておく⁸⁾。Fe と Mg は液相でさえほとんど溶け合わない組合せで Fe の結晶構造は bcc であるのに対し、Mg は hcp であり、原子半径は Mg の方が 20% 以上大きい。しかしこの 2 種類の金属を交互に蒸着するときれいな人工周期構造が

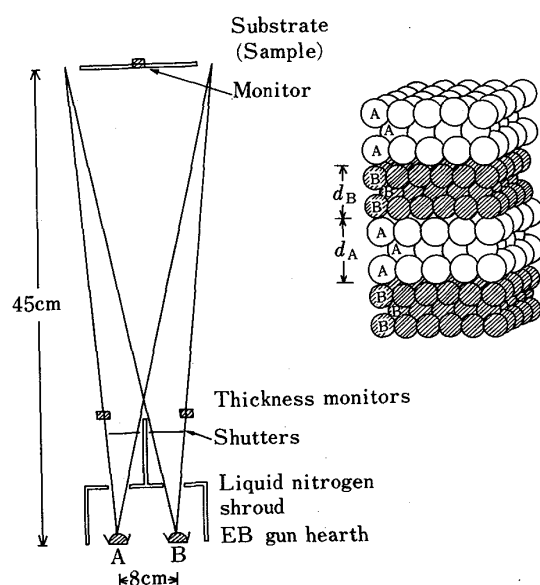


Fig. 3. The illustration of main part of vacuum deposition system for the preparation of metallic multilayers, whose structure for instance is shown in the inserted figure.

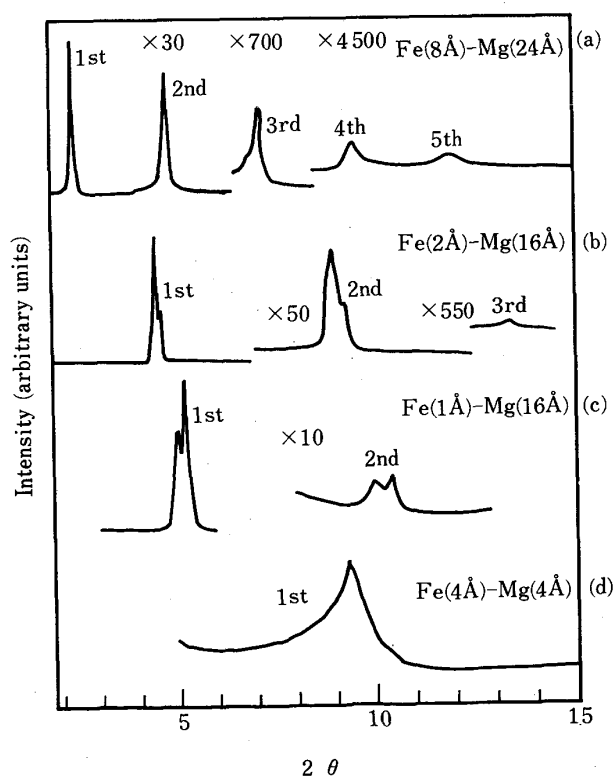


Fig. 4. Examples of X-ray diffraction pattern of Fe-Mg superlattice in a small angle region.

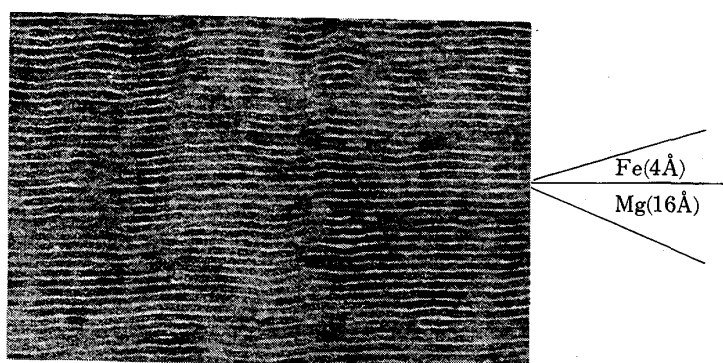


Photo. 1. Transmission electron micrograph of a cross section of an Fe-Mg multilayer, $[\text{Fe}(4 \text{ \AA})\text{-Mg}(16 \text{ \AA})] \times n$.

作られることがわかった。Fig. 4 は Fe-Mg 人工格子の X 線回折パターンの例である。Fe(8Å)-Mg(24Å) を単位として積層した場合には高次の回折パターンも明瞭であり、組成変調がかなり角型波に近いと見なされる。同じ図に示されているように Fe 層を単原子層にまで薄くしても周期性は成立していることが明らかである。今までに作成した試料中で最も短い人工周期は Fe(4Å)-Mg(4Å)、すなわち 2 原子層ずつの積層である。X 線回折ピークの角度から試料中の組成変調周期の長さが求められるが、この値は膜厚計によつて設定されたデザイン値とよく一致しており、誤差は数Å以下である。このような X 線回折パターンから人工周期性の成立していることには疑問の余地はないが、更に直接的に構造を検証できる手段は試料断面の透過電子顕微鏡観察である。Photo. 1 は Fe(4Å)-Mg(16Å) の試料をマイクロトームによつて数 100Å の厚さに切断したものであり、構造は極めて均一であることが証明されている⁹⁾。Fe 層はわずか 2 原子層の厚みであり、人工周期は 20Å という長さにもかかわらずかなりフラットで連続的な層状構造が見られている。この写真は試料を切断したためのダメージを含んだものであり、切断前のもつと完全に近いものであつたと考えてもよからう。

周期構造の存在を検知する手段としてはオージェ電子分光やラザフォード後方散乱なども利用できる。しかし界面でどのように化学組成が変化しているかミクロに調べることはどの手段でもかなり難しい。一方メスバウアー分光法や NMR が有効に利用できる場合は感度の高い情報を得ることができる。しかしどの試料にでも応用できるわけではなく対象はかなり制限される。

4. 人工格子を用いた基礎研究

人工格子を作成すればどのような基礎研究に応用できるであろうか。Fe と Mg を組み合わせて周期構造に関して極めて品質の良い試料が得られることがわかつたので引き続き Fe-Mg 人工格子を利用した研究を紹介する。Fe は強磁性金属、Mg は非磁性であるが Fe 層の厚さをだんだん薄くしていくとどのような変化が起こるかを調べてみた。Fig. 5 は Fe 層の厚さが 15Å と 1Å

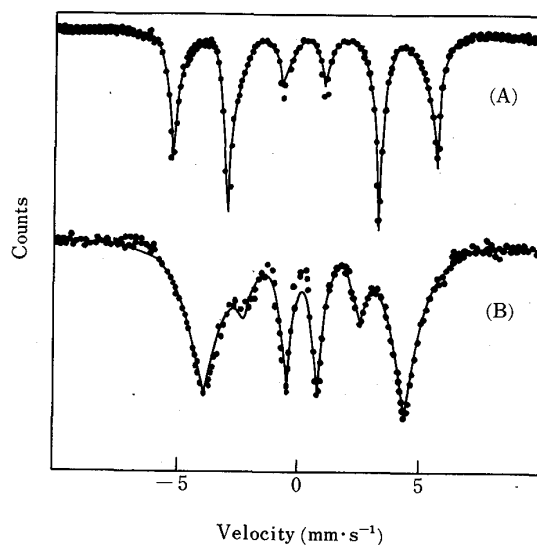


Fig. 5. ^{57}Fe Mössbauer absorption spectra at 4.2 K of (A) $[\text{Fe}(15 \text{ \AA})\text{-Mg}(30 \text{ \AA})] \times n$ and (B) $[\text{Fe}(1 \text{ \AA})\text{-Mg}(16 \text{ \AA})] \times n$.

の時のメスバウアースペクトルである。Mg 層はそれぞれ 30Å と 16Å であり、Fe 層間の磁気相互作用は切断されていると見なしてよい。15Å の試料はかなりシャープな 6 本の吸収を示し、バルクの鉄のスペクトルとほとんど差がないように見える。しかし注意深く調べると内部磁場が減少した部分が存在していることがわかる。図中の曲線はバルクの内部磁場の 0.99 倍の部分が 65%、0.92 倍の部分が 35% 存在すると仮定したシミュレーションの結果である。この 2 つの内部磁場は Fe 層の内部 (バルク部分) と界面層の寄与であり、前者はバルク、後者は界面に対応すると考えるのが当然であろう。内部磁場 1% の差は誤差の範囲であり、電子状態はほとんどバルクと差はないといえる。一方内部磁場の減少している部分の体積比は 35% であり、全体の厚さ 15Å に 0.35 をかけると 5.3Å となる。Fe 層の上下 1 原子層がこの界面部分の内容であるとすれば約 4Å のはずであり、かなり近い値である。界面に乱れがあれば見かけ上少し大きな値が出るのは自然である。すなわち Fe 層の

電子状態の変化は界面第一原子層でのみ顕著であると結論できる。その界面効果は内部磁場の減少がわずか8%であることを考えるとかなり小さいものである。先に述べたFeとVの界面に比べると界面効果つまり内部磁場の減少度は小さい。FeとMgの結合はFeとVの結合に比べて弱いことと対応しているのであろう。

次にFe層が1Åの時のスペクトルに移る。1Åの層とは有限面積の単原子層の集まり（いわゆるFractional monolayer）と考えられる。スペクトルはやはり強磁性を示しており、常磁性状態は全く存在しない。15Åのスペクトルと比べるとややブロードになっているが内部磁場の平均値を求めるとバルク値の0.77倍である。すなわち磁気モーメントの値は減少しているものの単原子層でもなおかなりの大きさの磁気モーメントが存在していることになる。さらに興味深い点は6本のピークの強度比の変化である。15Åの試料では形状異方性が支配的であり、磁化は面内にねているため3:4:1:1:4:3の比を示すのに対し、1Åの試料のスペクトルでは3:0:1:1:0:3に近づいており、磁化方向が面垂直に変わったことを示している。このような垂直磁化はFe層が2Å以下の時にのみ見られ、単原子層の磁性に特有の性質であり、表面異方性が支配的になったためと考えられる。メスバウアースペクトルの温度変化を調べると内部磁場の消失する温度は2Åでは約55 K、1Åの試料では約35 Kである。しかしマクロな磁化測定を行うと室温でもある程度短距離秩序が残っていることがわかる。これらの事実は単原子層の持つ磁化は熱運動によつてゆらぎやすいという特徴にもとづいていると思われる。

上に述べたように、磁性層と非磁性層によつて構成された人工格子は界面磁性を研究する試料となり、更に単原子層磁性体の研究対象を作ることでもでき、その磁気特性が興味深いものであることが調べられつつある。ところでこれらの研究の場合は人工格子を薄膜の集合と見なしているわけで、薄膜の磁性の研究を行つていることになり、人工周期そのものが反映する物性を対象とはしていない。しかし薄膜磁性を研究するための人工格子の有用性は明白であり、たとえば単原子層を数100回含む試料であればすべての測定が容易になる上、周期性を利用して中性子回折を応用することができる。さらに、構造評価も単層の試料より人工格子の方が簡単であるなど多くのメリットをあげることができる。

磁性の分野では人工周期性が直接反映する性質を研究した例はごくわずかである。その1例は最近アメリカで行われているDy-Y人工格子の研究である¹⁰⁾。この試料は単結晶積層膜であり、人工周期と相関性のある波長100Å以上の長周期磁気構造が作られていることが報告されている。

磁性と並んで金属人工格子の基本的物性として興味深いのは超伝導性である。超伝導の基礎的研究としてはま

ず超伝導と常伝導層を交互にサンドイッチした多層膜の研究が行われている。アメリカではNbと常伝導物質を組み合わせる試みがいくつか報告された。我々は超伝導金属Vと単純な金属であるAgを積層させることに成功した¹¹⁾。この組合せもFe-Mgと同様液体状態でも溶け合わないものであり、今までの手法では調べられなかった新合金系である。このような系ではV層の超伝導性が近接効果によつてAg層にも浸入する。したがつてコヒーレンスの長さがAg層よりも長ければV層どうし結合し、三次元的超伝導体になる。逆にコヒーレンスの長さがAg層より短かければ二次元的となる。超伝導の次元性は臨界磁場の温度変化によつて判別される。コヒーレンスの長さは温度変化するのでAg層の厚さを適当に設定すると温度によつて同じ試料の超伝導性が二次元から三次元に移る、いわゆる次元クロスオーバー現象が観測できることがわかった。超伝導層をふくむ人工格子薄膜の性質は高橋と立木¹²⁾によつて理論的に考察され、いろいろな場合について臨界磁場の温度変化の予測が行われている。したがつて実験結果と理論的予測を比較し、定量的な議論を行うことができる。

このように人工格子は超伝導性に関する基礎的研究の対象として非常に興味深いものである。

5. 新物質としての人工格子

前章で紹介したように、人工格子を試料とした基礎研究については新しい成果が生み出されている。構造をオンゲストローム単位で制御するメリットを生かし、理論的な考察と実験を対比させて行く新しい物性研究の境地がひらかれつつある。また新物質開発について極めて有望であることが既に明らかである。ここに紹介したFeとMgあるいはVとAgのように液相でも混合できなかった金属どうしをミクロに複合した新しい合金は状態図には存在しない新物質であり、熱力学的には非平衡状態にある。蒸着法という新しい物質作りの手法を利用することにより我々の作りうる物質の種類は非常に広がった。蒸着法その他、超急冷法、イオン注入法、レーザー照射などの方法が物質作りに利用され始めており、これらもやはり非平衡状態の物質を作り出す特徴がある。我々の蒸着方法は超高真空中で行つているところにひとつの特徴があるが、超高真空といった特殊な技術を物質作りに利用できるようなつたのはかなり最近である。超高真空のみならず、超高圧、超高温あるいは無重力など、ひと昔前は特定の分野の専門家だけが使える、いわゆる極端条件が物質合成と結びつけられるようになってきたことを最近の進歩にあげることができる。

そのような新しい物質合成のもうひとつの特徴は「金がかかる」ということにある。我々の人工格子生成用の超高真空蒸着装置がざつと1式5千万円かかるとする。

1年間に50個の試料が生成できるとし、5年間使用し

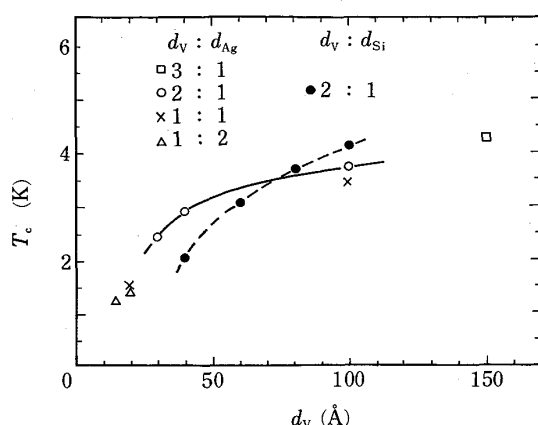


Fig. 6. Dependence of superconducting transition temperature on V layer thicknesses in V-Ag and V-Si multilayers.

たとして合計わずか 250 個である。試料ひとつあたりの装置代の原価だけで 20 万円がかかっていることになり、まことに高くついている。しかも重量でいえば得られる試料 1 個あたり数 mg であり、非常に高価な合金を作り出している計算になる。基礎研究の対象としてはたいへん興味深いとはいうものの応用面での価値はまだ未知数の域を出ておらず今後に期待せざるをえない。金属人工格子がどのような面で実用と結びつく可能性があるか、現段階で予想できることを若干記してみよう。

磁性材料としての研究は近年非晶質薄膜について行われてきたものとよく似た方向にあり、記憶材料やヘッド材料を目標としている。構造をミクロに制御することによって非晶質薄膜より特性を上げることが期待されている。最近 Tb-Fe 人工格子が垂直磁化を示し、光磁気材料として有望であることが報告されている¹³⁾。

超伝導材料としては高い T_c を持つ新物質の発見に期待がかけられているが今のところ成功していない。既に知られている超伝導金属をベースに多層化しても T_c は低下してしまう。Fig. 6 は V-Ag と V-Si の例であり、V を薄くすると T_c は低下することを示している。Nb 系でもやはり同様の結果が得られている。人工格子は今までになかった新物質を作り出す手段である以上、非超伝導物質どうしを組み合わせた未発見の超伝導物質系を是非見つけ出したいものである。

人工格子はひずみを界面層に含んだ物質であるため異常な弾性的性質を持つことが予想され、実際異常な弾性率の観測を報告している例もあるが内容の信頼性は十分でない。いずれにしても試料の形状は薄膜であり弾性率を実用と結びつけるのは難しそうである。

もともと多層膜作りにもつとも古くから取り組んでいたのは X 線光学の分野であり、人工的に周期を作り、天

然の結晶では得られない波長の干渉用格子を作る試みがなされてきた。この分野での多層膜作りはしばらく中だるみの停滞期にあつたようであるが、薄膜作りの技術の進歩と放射光によって強力な X 線が得られることが刺激となつて再び研究が活発になつている。この分野では実用化もある程度進んでいるようで人工衛星に多層膜を搭載し、宇宙 X 線を集光して観測する計画が実施されると聞いている。

人工格子の試料のコストが 1 つあたり数 10 万円かかるのでは高価すぎて特殊な用途以外には実用化は難しうである。しかしひとたび作るべきターゲットが決まれば生成の能率化をはかつてある程度コストは下げることができよう。いずれにしてもコストの高い素材であることには違いないがそれを上回る価値のある特性を持つ人工格子が作り出されれば当然実用化が検討されよう。鉄を成分とする人工格子に思いがけない応用面の価値が発見されれば、鉄がミリグラムあたり何万円という新素材の主役となつて面目を一新するかもしれない。我々の基礎研究が刺激となつて、人工格子のような新物質の応用面を開発する研究が推進されたいへん喜ばしいことである。

文 献

- 1) たとえば、新庄輝也: 実験物理学講座 (伊達宗行編), 24 (1980), p. 404 [共立出版]
- 2) N. HOSOITO, K. KAWAGUCHI, T. SHINJO, T. TAKADA and Y. ENDOH: J. Phys. Soc. Jpn., **53** (1984), p. 2659
- 3) S. HINE, T. SHINJO, and T. TAKADA: J. Phys. Soc. Jpn., **47** (1979), p. 767
- 4) L. N. LIEBERWANN, D. R. FREDKIN and H. B. SHORE: Phys. Rev. Letters, **22** (1969), p. 539, L. N. LIEBERWANN, J. CLINTON, D. M. EDWARDS and J. MATHON: Phys. Rev. Letters, **25** (1970), p. 232
- 5) S. OHNISHI, A. J. FREEMAN and M. WEINERT: Phys. Rev., **B28** (1983), p. 6741
- 6) 新庄輝也: 科学, **52** (1982), p. 683 [岩波書店]
- 7) 金属人工格子の解説としては, Metallic Superlattices, ed. by T. SHINJO and T. TAKADA (1987) [Elsevier Science Publishers]
- 8) T. SHINJO, N. HOSOITO, K. KAWAGUCHI, N. NAKAYAMA, T. TAKADA and Y. ENDOH: J. Magn. & Magn. Mater. **54-57** (1986), p. 737, K. KAWAGUCHI, R. YAMAMOTO, N. HOSOITO, T. SHINJO and T. TAKADA: J. Phys. Soc. Jpn., **55** (1986), p. 2375
- 9) 撮影は石崎明美氏 (キャノン中研) による。
- 10) M. B. SALOMON, S. SINHA, J. J. RHYNE, J. E. CUNNINGHAM, R. W. ERWIN, J. BORCHERS and C. P. FLYNN: Phys. Rev., Letters, **56** (1986), p. 259
- 11) K. KANODA, H. MAZAKI, T. YAMADA, N. HOSOITO and T. SHINJO: Phys. Rev., **33** (1986), p. 2052
- 12) 高橋三郎, 立木 昌: 固体物理, **21** (1986), p. 589
- 13) N. SATO: J. Appl. Phys., **59** (1986), p. 2514