プレーナマグネトロン型高周波スパッタによる a-Si:H 膜の作製—赤外吸収と光電特性—*

臼井 正明**, 鯨井 武**, 長友 隆男**, 大本 修**

(昭和56年9月21日 受理)

Preparation of Amorphous Si:H Films by rf Planar-Magnetron Sputtering —Infrared Absorption and Photoelectric Properties—

Masaaki USUI, Takeshi KUJIRAI, Takao NAGATOMO
and Osamu OMOTO

(Shibaura Institute of Technology, Shibaura 3-9, Minato-ku, Tokyo 108)

(Received September 21, 1981)

Amorphous Si:H films have been prepared by rf planar-magnetron sputtering. Deposition of amorphous Si:H films was attempted under various sputtering conditions as follows. Substrate temperature: 250°C, rf input power: 25~145 W, Ar/H₂ gas ratio: 60/40, gas pressure: $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr (0.13~13 Pa). A detailed study of these films has been carried out using infrared absorption, dc dark- and photo-conductivity, optical energy gap and activation energy measurements. These results indicate that the high-quality a-Si:H films included many Si-H bonds are prepared as the gas pressure is low and the rf input power is large.

1. はじめに

水素を含まないアモルファスシリコン膜は、原子配列の長距離秩序の欠除、および、格子欠陥やダングリングボンド（不飽和電子対）など化学結合の不完全性のために高密度の局在準位が存在準位が存在し、p, n 伝導型の制御はもとより、キャリア濃度の制御すら不可能とされ、電子材料として使用するには問題があった。1969年 Chittick らによって、Si H₄ ガスのグロー放電法により得られた水素を含むアモルファスシリコン (a-Si:H) 膜は、膜中に多量に含まれる水素がダングリングボンドを埋めるために大きな光電特性を示すことが報告された¹⁾。

さらに、この方法で作製される a-Si:H 膜は置換形不純物のドーピングによって p, n の価電子制御できるこ

とが Spear らによって報告され²⁾、翌年 Carlson らはアモルファス Si 太陽電池で2.4%の変換効率が得られたことを発表して³⁾、大きな注目を集めるようになった。

この a-Si:H 膜の作製法には、上に述べた Si H₄ ガスのグロー放電法の他に、CVD 法、反応性スパッタリング法などあり、グロー放電法は、現在最も良い膜質が得られている方法であるが、放電ガス圧が高いため原料ガスの影響が大きいこと、堆積速度が遅いこと、ガスに用いている Si H₄ の毒性⁴⁾ が非常に強いことなどの欠点を持っている。CVD 法は、膜中の構造欠陥を補償する結合水素をほとんど含まないにもかかわらず価電子制御が可能である⁵⁾。また、ドーピングの不純物原子の一部が膜中の欠陥を電気的に不活性化する⁶⁾ などの長所を持つが、ガスに Si H₄ を使用すること、ガスを500~550℃まで加熱しなければならないため製作に要するエネルギーが高いなどの欠点を持っている。これらに対して反応性

*昭和56年3月31日 第28回応用物理学関係連合講演会で講演

**芝浦工業大学電子工学科 (東京都港区芝浦3-9-14)

Fig. 1 Schematic diagram of the planar-magnetron rf sputtering equipment.

スパッタリング法は、Ar 雰囲気中に H_2 ガスを導入することでグロー放電法で製作した膜と同様な良好な特性の a-Si:H 膜が得られること、使用ガスが Ar と H_2 であるので毒性がないこと、グロー放電法に比較して高真空中でのスパッタであり、膜形成条件の選択自由度が大きいことなどの長所を持っている。さらにここで述べる方法は、マグネトロン型であるために比較的堆積速度が速いこと、および2次電子の影響を少なくする特長を持っている。

本論文では、プレーナマグネトロン型高周波スパッタ装置（大亜真空技研(株)製）を用い、スパッタガス圧と高周波入力電力を変化させて a-Si:H 膜を作製し、膜の赤外吸収スペクトルおよび、光電特性の測定から膜質の評価を行っている。

2. 実験方法

2.1 実験装置

a-Si:H 膜を作製するために用いた プレーナマグネトロン型高周波 2 極スパッタ装置を Fig. 1 に示す。

電源周波数は 13.56 MHz、磁石は図示されているように磁界が Si ターゲットに対して平行にかかわるように取付けられている。スパッタガスは、ミキシング済みのボンベからチェンバ内の基板に対し平行に導入し、流量はニードルバルブで調整し、その値は電離真空計で確認した。

装置の特徴は、ターゲットホルダー背面に水冷された同軸の円柱状（内極 S）と円筒状（外極 N）の永久磁石を有していることである。このマグネットの位置とターゲットに印加される磁界（Si ターゲット表面上最大 400 G）の様子およびターゲットの浸蝕状態の関係などを Fig. 2 に示す。

マグネトロンスパッタにおいては電界 E と直交する成分すなわち磁界 B が重要であり、これらの直交電磁界 $E \perp B$ により電子の平均自由行程が長くなり、電離度が高まる。それゆえ次に示す効果が期待できる。

Planar magnet

Fig. 2 Schematic diagram of the planar-magnetron cathode, magnetic field configuration.

- (1) 低ガス圧でも放電が安定に励起・持続する。
- (2) ターゲット近傍のイオン密度が高くなりスパッタ速度を高くできる。
- (3) $E \perp B$ 場に 2 次電子がとらえられ、基板表面に対する電子衝撃とそれともなう局所的加熱を減少できる。

2.2 製作条件

Table 1 は、ここで述べる膜の製作条件である。

スパッタリングガスとして H_2 40%, Ar 60% の混合ガスを使用し、ターゲットとして直径 70 mm、抵抗率 710 Ω -cm の n 形単結晶 Si の (111) 面を使用した。基板には電氣的測定用として熔融石英板、赤外吸収測定用として抵抗率 80~100 Ω -cm の単結晶 Si ウェハを使用した。

製膜は、チェンバ内を 1×10^{-6} Torr (1.3×10^{-4} Pa) 以下に排気した後ボンベからガスを導入し 3×10^{-4} Torr (3.9×10^{-2} Pa) にニードルバルブを調節して圧力を設定し、メインバルブを調節してスパッタガス圧 (P_{dep}) に設定した。その範囲は、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ Torr ($1.3 \times 10^{-1} \sim 13$ Pa) である。また、プレート電圧 (V_{plate}) は 1.5 kV (rf パワー 95~110 W)、基板温度 (T_{sub}) は 250°C 一定と

Table 1 Preparation conditions of sputtered a-Si:H films.

Gas	H_2/Ar	press. 40/60
Target	N-type (111)Si	710 $\Omega\text{-cm}$ dia. = 70mm
Substrate	fused quartz	
	Cry-Si	(80~100 $\Omega\text{-cm}$)
Target-Substrate Distance, D_{t-s}	40, 55 mm	
P_{back}	1×10^{-6} Torr	(1.3×10^{-4} Pa)
P_{set}	3×10^{-4} Torr	(3.9×10^{-2} Pa)
P_{dep}	$1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ Torr	($1.3 \times 10^{-1} \sim 1.3 \times 10$ Pa)
V_{plate}	1.5kV (rf power 95~110w)	
T_{sub}	250 $^{\circ}\text{C}$	
P_{dep}	1×10^{-3} Torr	(1.3×10^{-1} Pa)
V_{plate}	0.8~1.8kV (rf power 25~145 w)	

し、ターゲット基板間距離 (D_{t-s}) を 40 mm と 55 mm にそれぞれ変化させたものについて作製し、次のこれらの条件のうちスパッタガス圧 (P_{dep}) を 1×10^{-3} Torr (1.3×10^{-1} Pa) 一定とし、プレート電圧 (V_{plate}) を 0.8~1.8 kV (rf パワー 25~145 W) まで変化させたものについても作製した。

3. 実験結果および考察

3.1 堆積速度

a-Si:H 膜の堆積速度のスパッタガス圧 (P_{dep}) 依存性を Fig. 3 に、プレート電圧 (V_{plate}) 依存性を Fig. 4 に示した。

堆積速度は、膜厚を繰返し反射干渉計 (楕円屈光学工業所製) を用いて測定し製膜時間で割って求めた。ターゲット基板間距離 (D_{t-s}) が 55 mm と比較的遠い場合、膜の堆積速度は、圧力が変化しても 90~100 Å/min 程度であるが、ターゲット基板間距離 (D_{t-s}) が 40 mm となると堆積速度は、55 mm の場合に比べて大きくなるが、スパッタガス圧が 5×10^{-3} Torr (6.5×10^{-1} Pa) でピークを生じ、その後急激に減少する。これは、このガス圧下では陰極からスパッタされた Si 原子の平均自由行程が陽極と陰極間の距離に比較して非常に短いために、また圧力が高くなってガスの流れが変化し、ターゲット基板間に取込まれるガス量が減少するために堆積速度が減少すると考えられる。

プレート電圧 (V_{plate}) に対しては、堆積速度はほぼこ

Fig. 3 Gas pressure dependence of deposition rate at plate voltage $V_p = 1.5$ kV.

Fig. 4 Plate voltage dependence of deposition rate at gas pressure $P_{\text{dep}} = 1 \times 10^{-3}$ Torr (0.13 Pa).

の範囲では比例し、プレート電圧 (V_{plate}) の増加と共に堆積速度も増加している。

3.2 赤外吸収

赤外吸収の測定に用いた試料は、単結晶 Si 基板上に a-Si:H 膜を成長させたもので、赤外分光光度計 (日本分光工業製 A-302) にて透過率を求め、次に示す透過率と吸収係数の関係式⁷⁾より吸収係数 α を求めた。

$$T = \frac{4T_0^2 \exp(-\alpha d)}{(1+T_0)^2 - (1-T_0)^2 \exp(-2\alpha d)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 T_0 は単結晶 Si 基板自体の透過率、 T は a-Si:H 膜により吸収が生じた時の透過率、 α は吸収係数、 d は膜厚である。

膜中の水素原子濃度 (at.%) は、(1) 式を解いて求めた α の値を用いて次式の Freeman, Paul らの方法⁸⁾により求めた。

$$C_H (\text{at. \%}) = 1.06 \int_{\omega_s} \alpha d(\hbar\omega) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 C_H は水素原子濃度である。そして各吸収積

Fig. 5 Infrared absorption spectra (the range of 1900~2200 cm^{-1}) for undoped a-Si:H films prepared at several gas pressure P_{dep} , and plate voltage $V_p=1.5$ kV and target substrate distance $D_{t-s}=55$ mm.

分量を(2)式に代入して水素原子濃度を求めた。

プレート電圧 (V_{plate}) およびターゲット基板間距離 (D_{t-s}) を一定としスパッタガス圧 (P_{dep}) を 1, 5, 10×10^{-3} Torr (0.13, 0.65, 1.3 Pa) と変化させた場合の赤外吸収スペクトルを Fig. 5, Fig. 6 に示した。

ターゲット基板間距離 (D_{t-s}) が 40 mm, 55 mm と同様に $5, 10 \times 10^{-3}$ Torr (0.65, 1.3 Pa) では 2100 cm^{-1} を中心とした吸収を示し, 2000 cm^{-1} での吸収は現れないが, 1×10^{-3} Torr (0.13 Pa) と低い圧力では, 2100 cm^{-1} のみならず 2000 cm^{-1} でもかなり大きな吸収を示しあきらかに圧力を下げると 2100 cm^{-1} から 2000 cm^{-1} の方へ吸収の重心が移動していることがわかる^{9,10}。これは 2100 cm^{-1} 付近の吸収が SiH_2 および $(\text{SiH}_2)_n$ のストレッチングモードによる吸収, 2000 cm^{-1} における吸収が SiH のストレッチングモードによる吸収であることから $5, 10 \times 10^{-3}$ Torr (0.65, 1.3 Pa) の圧力で製作した膜には SiH はほとんど含まれず, SiH_2 および $(\text{SiH}_2)_n$ 結合により膜が形成されているが, 1×10^{-3} Torr (0.13 Pa) では SiH_2 および $(\text{SiH}_2)_n$ がまだ含まれているものの SiH 結合がかなり多く膜に含まれる様になる。良質の a-Si:H 膜の赤外吸収スペクトルでは, SiH 結合の振動によるもののみが現れその他の結合による吸収はほとんど現れない。従って, プレーナマグネトロン型高周波スパッタによる製膜方法では, スパッタガス圧 (P_{dep}) が 1×10^{-3} Torr (0.13 Pa) 程度, または, それ以下の低圧でスパッタを行った方が良質の a-Si:H 膜が得られることがわかる。

次に, 膜中の水素量のスパッタガス圧 (P_{dep}) 依存性を Fig. 7 に示す。

この図には, SiH , SiH_2 ($(\text{SiH}_2)_n$ を含む), SiH_3 各結合モード別の水素量とそれらの合計を示してあるが,

Fig. 6 Infrared absorption spectra (the range of 1900~2200 cm^{-1}) for undoped a-Si:H films prepared at several gas pressure P_{dep} , and plate voltage $V_p=1.5$ kV and target substrate distance $D_{t-s}=40$ mm.

Fig. 7 Hydrogen content in the a-Si:H films as a function of gas pressure P_{dep} at the substrate temperature of 250°C .

膜中の全水素量は, 圧力が低い場合には多いが圧力が高くなるに従って減少する傾向にある。ターゲット基板間距離 (D_{t-s}) の違いによってその傾向が異なることから, 膜中の水素量は, スパッタガス圧に依存すると考えるよりはむしろ堆積速度に依存していると考えた方が説明しやすい。すなわち, 堆積速度が遅い方が膜に含まれる水素の量が多く, 堆積速度が速いと膜に含まれる水素の量が少なくなる。これは, Si 原子と反応して膜中に取り込まれる水素量に対して, スパッタされて堆積する Si 原子の量が相対的に変化するため膜中の水素の量が

Fig. 8 Infrared absorption spectra (the range of 1900~2200 cm^{-1}) for undoped a-Si:H films prepared at several plate voltage V_p , and gas pressure $P_{\text{dep}} = 1 \times 10^{-3}$ Torr (0.13 Pa) and target substrate distance $D_{t-s} = 55$ mm.

Fig. 9 Infrared absorption spectra (the range of 1900~2200 cm^{-1}) for undoped a-Si:H films prepared at several plate voltage V_p , and gas pressure $P_{\text{dep}} = 1 \times 10^{-3}$ Torr (0.13 Pa) and target substrate distance $D_{t-s} = 40$ mm.

変化するものと考えられる。

スパッタガス圧 (P_{dep}) 1×10^{-3} Torr (0.13 Pa) 一定とし、ターゲット基板間距離 (D_{t-s}) を 55 mm, 40 mm としたときの赤外吸収のプレート電圧 (V_{plate}) 依存性を **Fig. 8**, **Fig. 9** に示した。

ここではプレート電圧 (V_{plate}) を増加させると、2100 cm^{-1} の SiH_2 ストレッチングモードを中心とした吸収から 2000 cm^{-1} の SiH ストレッチングモードを中心とした吸収へと変化している。すなわち、膜中の水素の結合モードは、プレート電圧 (V_{plate}) を高くするほど SiH

Fig. 10 Hydrogen content in the a-Si:H films as a function of plate voltage V_p at the substrate temperature of 250 °C.

結合が多くなることがわかる。

膜中の水素量については **Fig. 10** に示すように、プレート電圧 (V_{plate}) の増加と共に膜中の水素量は減少している。これはプレート電圧の増加に伴って堆積速度が増加し、膜中に取り込まれる水素量と堆積される Si の量の相対値が減少するためである (スパッタガス中の水素量は一定で、プレート電圧の増加に伴ってスパッタされる Si 量は増加するので 水素量/Si 量の比は減少する)。前述したスパッタガス圧依存性の場合と同様に考えることができる。

3.3 光電特性

試料の電気伝導度の測定は、溶解石英板上に 120 μm の間隔で付けられた Al 電極上に試料を形成し、電極間に適当な電圧を印加し、試料に流れる電流を測定する方法で行った。

光伝導度は、試料に励起光源として He-Ne レーザ光 ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$, Power 1.1 mW) を照射し、その時の試料に流れる電流を測定して求めた。なおこれらの測定は、室温において行ったものである。

Fig. 11 は、電気伝導度のスパッタガス圧 (P_{dep}) 依存性について示したものである。

暗伝導度 (σ_{dark}) は、 5×10^{-3} Torr (0.65 Pa) でピークを生じ、その前後で減少して、特に 1×10^{-3} Torr (0.13 Pa) では非常に低く $10^{-11} \sim 10^{-10} \text{ } \Omega/\text{cm}$ 程度である。光伝導度 (σ_{photo}) は暗伝導度が最も小さいスパッタガス圧のところ、すなわち 1×10^{-3} Torr (0.13 Pa) で最も大きな値を示し、 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ } \Omega/\text{cm}$ 程度と約 10^3 倍を示した。その他の条件ではこのような大きな $\sigma_{\text{photo}}/\sigma_{\text{dark}}$ 比

Fig. 11 Dark and photoconductivity (under illumination of He-Ne laser; $\lambda=6328 \text{ \AA}$, power 1.1 mW) as a function of gas pressure P_{dep} measured at room temperature for a-Si:H films prepared at plate voltage $V_p=1.5 \text{ kV}$ and substrate temperature $T_s=250^\circ\text{C}$.

は示さなかった。このことは Fig. 5 および Fig. 6 に示した赤外吸収スペクトルの測定結果と対応するものである。一般的に、SiH 結合を多く含む膜は高い光伝導度を示すと言われており、Fig. 5 および Fig. 6 の赤外吸収スペクトルから明らかなように $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ (0.13 Pa) で作製した試料だけに 2000 cm^{-1} (SiH ストレッチング) での吸収が生じている。これは $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ (0.13 Pa) で作製した a-Si:H 膜中に SiH 結合が多く含まれていることを示し、高い光伝導度をもつ膜を作製するには膜中の SiH 結合の割合を高めてやれば良いことが確認された。

光学的禁制帯幅すなわちオプティカルギャップ E_{opt} (E_o) は、ガラス基板上に形成した試料を分光光度計 (堀島津製作所 MPS-5000) 製を用い、透過率 T , 反射率 R , の測定値より、次式を用いて吸収係数 α を求めた¹⁰⁾。ここで、 d は膜厚である。

$$T = \frac{(1-R^2) \exp(\alpha d)}{\exp(3\alpha d) - R^2} \quad (3)$$

アモルファス半導体の場合、バンド間の光吸収は結晶

Fig. 12 Optical gap E_{opt} and activation energy E_{act} as a function of gas pressure P_{dep} .

Fig. 13 Optical gap E_{opt} and activation energy E_{act} as a function of plate voltage V_p .

の場合と異なり光遷移の選択律が緩和され、伝導帯、価電子帯ともに放物型の状態密度と仮定すれば、吸収係数 α は次式で表わされる。

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_o)^2}{h\nu} \quad (4)$$

また活性化エネルギー E_{act} (E_a) については、電気伝導度の温度依存性を測定し、電気伝導度と絶対温度の逆数の関係をプロットし、その直線部分の傾きから求めた。

E_o , E_a のスパッタガス圧 (P_{dhp}) 依存性を Fig. 12 に、プレート電圧 (V_{plate}) 依存性を Fig. 13 に示した。

Fig. 12 に示すようにスパッタガス圧 (P_{dep}) $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ (0.13 Pa) では 1.8 eV で、スパッタガス圧 (P_{dep}) $1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ (1.3 Pa) では 2.1 eV、とスパッタガス圧の増加に従ってオプティカルギャップ (E_o) が増加する傾向にある。活性化エネルギー (E_a) については D_{t-s} が 55 mm の場合は E_o と類似の傾向を示している。 D_{t-s} が 40 mm の場合は大幅に異なる結果が現われている。これは膜質が悪く、電気的特性には敏感に反映されたものと考えられる。また、Fig. 12 からはプレート電圧 (V_{plate}) 0.8 kV でほぼ 2.0 eV、プレート電圧 (V_{plate})

1.8 kV で 1.8 eV と、プレート電圧 (V_{plate}) の増加に従ってオプティカルギャップ (E_0) は減少する傾向にある。活性化エネルギー (E_a) は、ほぼオプティカルギャップ (E_0) の半分であることから、かなり良好な真性の膜になっていると考えられる。これらの特性は、前に示した膜中の水素量とスパッタガス圧およびプレート電圧との関係ある程度対応するものである。一般に、水素量が増加すると共にオプティカルギャップは増加する。これは、Si と H との結合エネルギー (3.4 eV) が Si-Si (2.5 eV) よりも大きく、そのために Si が H と結合すると共に増加すると考えられている。

4. ま と め

プレーナマグネトロン型高周波 2 極スパッタ装置を用いてスパッタ条件の中で、スパッタガス圧と高周波入力電力とを変化させて a-Si:H 膜を作製し、赤外吸収スペクトルおよび光電特性の測定結果から膜質の評価を行った。その結果をまとめると次のようになる。

- (1) スパッタガス圧が低い程 a-Si:H 膜中に含まれる SiH 結合が多く光伝導度が大きい。また、スパッタガス圧が低い場合膜の堆積速度が速い程 a-Si:H 膜中に含まれる SiH 結合が多く、光伝導度が大きい膜が得られる。
- (2) スパッタガス圧が高くなる程、また、膜の堆積速度が遅い程 a-Si:H 膜中の SiH 結合が減少、 SiH_2 および $(\text{SiH}_2)_n$ 結合が多くなり膜質は悪く光伝導度は小さい。
- (3) スパッタガス圧 1×10^{-3} Torr (0.13 Pa)、プレート電圧 1.5 kV (rf 110 W) で作製した a-Si:H 膜で、 $\sigma_{\text{dark}} = 3.5 \times 10^{-11} \text{ } \Omega/\text{cm}$ 、 $\sigma_{\text{photo}} = 4.0 \times 10^{-8} \text{ } \Omega/\text{cm}$ で、 $\sigma_{\text{photo}}/\sigma_{\text{dark}} \cong 1.2 \times 10^3$ 、オプティカルギャップ $E_0 = 1.8 \text{ eV}$ 、活性化エネルギー $E_a = 0.7 \text{ eV}$ を得ている。
- (4) 1×10^{-3} Torr (0.13 Pa) のスパッタガス圧で比較的良質の膜が得られており、また、これ以下の圧力

でより良質の膜が得られる可能性もあるが、この程度のスパッタガス圧では通常の高周波スパッタではプラズマを維持できないことから本方法は有効なものであると思われる。

結論としては以上であるが、赤外吸収測定の結果から、まだ製作条件しだいにより良質の a-Si:H 膜を作製することも可能であり、将来プラズマの解析が進めば太陽電池やその他の電子デバイスへの応用など多くの可能性を秘めているといえる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、赤外吸収測定に御指導、御協力いただいた芝浦工業大学工業化学科、吉富末彦教授に深く感謝する。

〔文 献〕

- 1) R. C. Chittick, J. H. Alexander and H. F. Sterling: J. Electrochem. Soc. **116** (1969) 77.
- 2) W. E. Spear and P. E. Lecomber: Solid State Com. **17** (1975) 1193.
- 3) D. E. Carlson and C. R. Wronski: Appl. Phys. Lett. **28** (1976) 671.
- 4) Institut nationl de recherche et de sécurité, Valeurs limites de concentration des sudstances toxiques dans l'air, note 829, Paris, 1973.
- 5) 広瀬全孝: 固体物理 **15** No. 7 (1980) 48.
- 6) M. Hirose, M. Taniguchi, T. Nakashita, Y. Osaka, T. Suzuki, S. Hasegawa and T. Shimizu: J. Non-Cryst. Solids **35-36** (1980) 297.
- 7) M. H. Brodsky: Phys. Rev. B **16** (1977) 3556.
- 8) W. Paul: Phys. Rev., B **18** (1978) 4288.
- 9) A. Matsuda, K. Nakagawa, K. Tanaka, M. Matsumura, S. Yamasaki, H. Okushi and S. Iizima: J. Non-Cryst. Solids **35-36** (1980) 183.
- 10) Y. Imamura, S. Ataka, Y. Takasaki, C. Kusano, S. Ishioka, T. Hirai and E. Maruyama: Jpn. J. Appl. Phys. **19**, Suppl. 19-1 (1980) 573.
- 11) R. L. Weiher and R. P. Ley: J. A. P. **37** (1966) 299.