



放射光の鉄鋼研究への応用-1

放射光利用の基礎と SPring-8

—工業材料への利用を中心に—
Outline of the Industrial Application at SPring-8

廣沢一郎
Ichiro Hiroswawa

(財) 高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門 I 主幹研究員

1 はじめに

20年前につくばのフォトンファクトリー (PF) よりはじまった日本国内での工業分野での放射光利用は、SPring-8でも7年前の共用開始とともに行われている。これらの施設以外にも、立命館大学SRセンターや現在建設が行われている佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターなど多くの放射光施設が各地に設立され、産業界による放射光利用の機会がより大きくなってきている。海外でもESRF、APSといった大型放射光施設が運用されているが、電子のエネルギーはSPring-8の8 GeVが放射光施設としては最高である。ここではSPring-8内の共用ビームラインBL19B2 (産業利用ビームライン) での利用例を中心に紹介し、工業分野での放射光利用の可能性を検討する上での参考にして頂ければ幸甚である。

2 放射光の発生と特徴

実験室でのX線回折測定などに広くもちいられているX線発生装置は、フィラメントから発生した電子を数10KVの電圧で加速し、Cu、Moなどのターゲットに衝突させてX線を得ている¹⁾。このようにして得られるX線は、ターゲットの元素種によって決まる特性X線と連続スペクトルを有するX線からなる。通常は、強いX線が得られる特性X線を利用して散乱、回折などの測定が行われる。

一方、放射光は加速器中で高エネルギーの荷電粒子が磁場によってその軌道を曲げられる際に、軌道の接線方向に放出される電磁波である。放射光の利用を目的とした施設では、荷電粒子に電子、または陽電子が用いられ、加速エネルギーが大きくなるほど放出される電磁波の発散が小さく (指向性が高く)、エネルギーが高く (波長が短く) なる¹⁾。また、電子の軌道面内に放出される電磁波は直線偏向となる。X線か

ら可視光、赤外線に至るまで広い範囲で連続スペクトルを有する電磁波が得られるが、電子を8 GeVに加速しているSPring-8では、閉じた電子軌道を形成するために電子の向きを変える偏向電磁石 (図1) からの放射光では20-30KeVのX線が最も強くなる。偏向電磁石のほかに、複数の磁石を規則正しくならべて形成される交番磁場中を電子が通過する際に発生する放射光を利用する挿入光源 (アンジュレータ、ウイグラー) が数多く設置されている (図2)。アンジュレータからの放射光は、偏向電磁石からの放射光よりも水平方向の発散が一層小さく、輝度 (単位面積の光源から単位立体角中に放出される光子数) が著しく高い。さらに、偏向電磁石から得られる放射光が連続スペクトルである一方、アンジュレータからの放射光は、特定のエネルギー (波長) の光が特

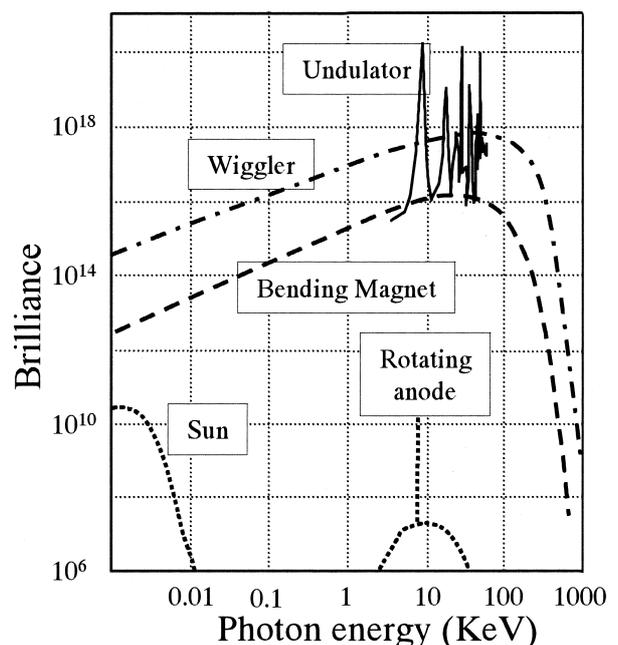


図1 偏向電磁石光源から発生する放射光 (SR) のイメージ

に強い輝度を有する“準単色”となる特徴も有している。そのため、SPring-8で利用されるX線の輝度は実験室で用いられる通常のX線発生装置より得られるX線と比較して、偏向電磁石光源で数桁、アンジュレータでは10桁程度大きくなる(図3)。

これ以外の放射光の特徴として、極短周期のパルス光であることや加速器中に蓄積される電子が時間とともに減衰するために、光源の強度が時間変化することなどが挙げられる。放射光のパルス性は時分割測定などへの応用が考えられる一方、強度の経時変化は試料に入射するX線強度を常に測定することを要求する。なお、現在試験中のTop-Up運転が本格的に運用されれば、多くの実験で入射X線強度の経時変化による補正を行う必要がなくなることが期待できる。以上のような高輝度、連続スペクトル、及び高エネルギーといった放射光の特徴を利用することによって、これまで実験室系の装置では困難であった実験が可能となることが期待される。

3 実験に用いるX線の形成

放射光にかぎらず、X線による実験では単色化されたX線をもちいることが多い。そのため、連続スペクトル、もしくは

準単色スペクトル光源である放射光を単色化する必要がある。硬X線の単色化はSiやGeなど完全性が高い結晶のブラッグ反射を利用した二結晶分光器によっておこなわれる²⁾。SPring-8のBL19B2では、他の多くの偏向電磁石光源と同様に表面が(311)面になるように切り出された2つのSi結晶から成る二結晶分光器を備えている。2つのSi結晶の方位を変えることにより(111)面、および(511)面も利用して4.7KeVから110KeVまでの広い範囲のX線を利用することができる。

波長 λ のX線がブラッグ条件を満たす場合、 $\lambda/2$ 、 $\lambda/3$ 等、 λ/N (N は自然数)の波長のX線も同時にブラッグ条件を満たす。このため二結晶分光器から得られたX線は、基本波の他に高調波も含まれている。Si(111)、Si(311)で分光した場合、二倍波はSiの結晶構造の特徴から微弱であるが、三倍波は基本波に匹敵するほど強い場合も多い。例えば、BL19B2で二結晶分光器からの5KeVのX線をそのまま使用する場合、3倍波である15KeVのX線の方が光源での輝度が高い上に大気等の散乱や吸収によるX線輸送中の減衰も小さいために、基本波よりもむしろ3倍波の方が強い。このような状態では実験に重大な支障をきたすために高調波の除去が重要になってくる。

高調波を低減するためには①分光結晶のdetune、②全反射ミラーの使用といった2つの方法が挙げられる²⁾。①分光結晶のdetuneは、波長の短い3倍波の方が基本波よりもブラッグ回折をおこす分光結晶の角度幅が小さいことを利用している。通常、二結晶分光器の2つの結晶面が互いに一致するように各々の結晶の角度を調整する。高調波を除去するためのdetuneでは、基本波の回折条件の範囲内で、どちらか一方の結晶面を僅かにずらすことにより3倍波の回折条件からはずす方法である。一方、②全反射ミラーはX線の全反射臨界角のエネルギー(波長)依存性を利用するものである。一般にX線領域では物質の屈折率は1よりも僅かに小さい。このため、真空から物質表面に入射するX線の角度を浅くすることによりX線の全反射が起こる¹⁾。物質の屈折率と真空の屈折率との差はX線の波長に比例するため、波長が長いX線ほど全反射臨界角が大きくなる。そこで、基本波の全反射臨界角未満及び3倍波の全反射臨界角以上となる条件でX線を物質表面に入射した場合、3倍波の多くは物質中に進行する一方、基本波は100%が反射されるため、反射X線中の3倍波を大幅に低減することができる。BL19B2では二結晶分光器の下流に設置された2基の全反射ミラーを用いて高調波を除去している。さらにこれらのミラーは、表面を湾曲させて試料位置にX線を集光するためにも用いられている。

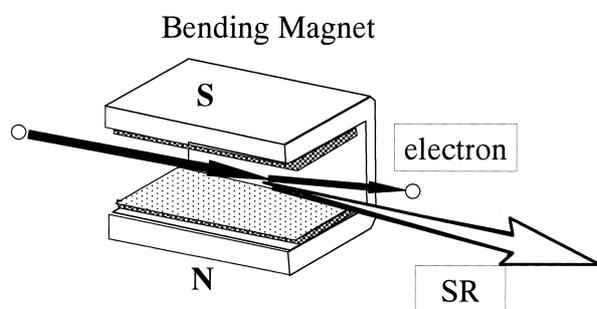


図2 Undulator光源から発生する放射光(SR)のイメージ

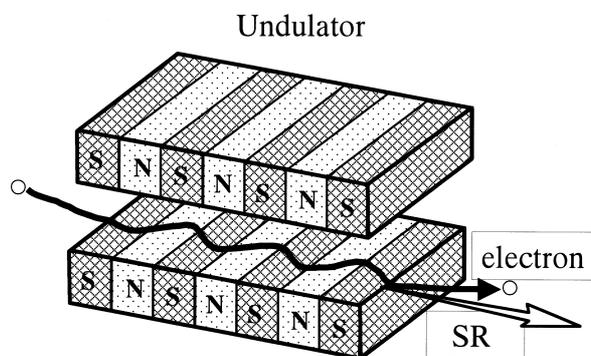


図3 光源の輝度スペクトル
輝度は単位時間(秒)、単位光源面積(mm²)、電磁波を観測する単位立体角、及び単位エネルギー幅(0.1%)あたりの光子数として定義されている

4 放射光をもちいた散乱、回折実験

これまでに記載したように、放射光は高輝度、連続スペクトル、高エネルギーといった特徴を有している。以下にそれぞれの特徴を利用した回折、散乱測定について紹介する。

4.1 高輝度を利用した測定

放射光は実験室で使用するX線装置と比較して数桁輝度が高いため、短時間で良好なデータを得ることが期待される。図4は、実験室系と放射光の粉末X線回折測定の比較である。実験室系のデータは、Moターゲットをもちいて50KeV×200 mAの出力で12時間かけて測定したものである。一方、SPring-8のBL02B2に設置された大型Debye-Scherrerカメラで取得したデータは、実験室系で測定したのと同じ試料を波長0.1nmのX線をもちいて測定したものである。輝度が高い放射光を利用したことに加えて、X線を二次元的に検出できるイメージングプレートにより全回折パターンを同時に測定しているために、測定時間(露光時間)15分で得られたデータである。両者を比較して明らかなように、指向性に優れ(発散が小さい)輝度の高い放射光を用いた測定の方は回折線幅が狭い上にバックグラウンドが著しく小さい良好なデータが得られている。

しかしながら、輝度の高い放射光をもちいた測定は必ずし

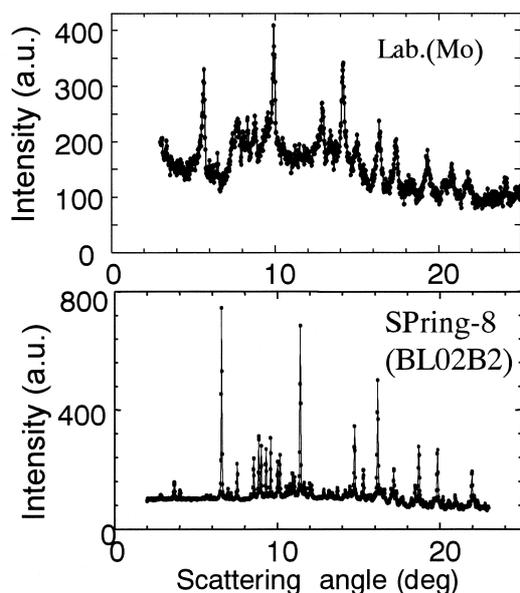


図4 粉末X線回折における実験室装置と放射光の比較
直径0.3mmのガラスキャピラリーに封入した粉末試料 ($\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$) を実験室の二軸回折装置(回転対陰極Moターゲット 50KV×200mA、シンチレーションカウンタ)で測定したデータ(上図)と、BL02B2の大型デバイシェラーカメラ(波長0.08nm、イメージングプレート)で測定したデータ(下図)それぞれの測定に要した時間は、実験室系装置12時間、放射光15分である(以上のデータは大阪市立大学 谷垣教授よりご提供いただきました)

も短時間で良好なデータが得られるとは限らない。例えば、無配向の多結晶試料を発散角が 0.5° の実験室系の装置で測定した場合と発散角 $1.0 \times 10^{-3}^\circ$ の放射光で測定した場合を比較すると、回折に寄与する結晶粒子数が放射光で測定した場合には実験室系の装置で測定した場合の0.2%となり、実験室系と同じ積分強度を得るためには 2.5×10^5 の輝度が必要となる。配向した多結晶試料を測定する場合は、放射光の指向性の高さが積分強度に与える影響が更に大きくなる上、回折をおこす個々の結晶粒の配向が回折ピークのプロファイルに直接影響するため十分注意する必要がある。

一方、表面・界面や薄膜の構造評価は指向性がよく輝度が高い放射光の特徴を活かした測定が可能である。表面や薄膜の構造評価として広く行われている微小角入射X線散乱では、物質表面にX線をごく浅い角度で入射した場合におこるX線の全反射を利用して物質表面や薄膜からの散乱X線を感度良く測定する手法であるため、試料表面への入射角を精密に制御することが必要であるため、指向性が高い放射光に適した手法である。更に、散乱に寄与する試料体積が極く小さいために光源の輝度が高いほど有利である。微小角入射X線散乱は表面に形成される長周期構造、及び結晶化した薄膜の構造や配向の評価を中心に行われているが、基板上的非晶質薄膜の構造に関する知見も得ることができる。その一例としてBL19B2で行われた反射防止膜の事例を紹介する³⁾。

図5は8KeVのX線を試料表面に 0.18° で入射した際に得られた厚さ60nmの非晶質SiO_x薄膜試料(Si基板上にECRプラズマスパッタで製膜)からの散乱強度と、Si基板のみからの散乱強度との比較である。この際の全反射臨界角は 0.21° であり、入射角 0.18° ではSi基板内へのX線の侵入深さは数nmとなるためSi基板からのX線散乱強度は大幅に抑

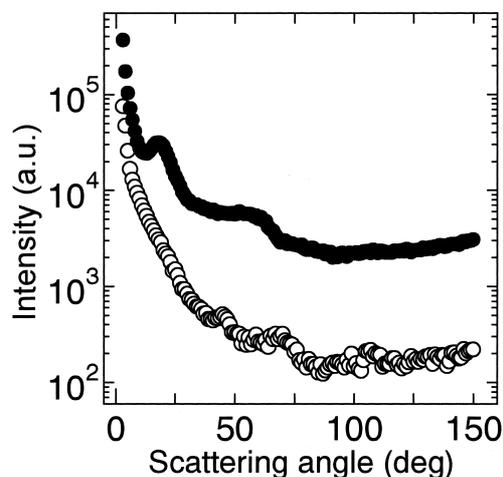


図5 入射X線エネルギー8KeV、X線の試料表面への入射角 0.18° で測定した、シリコン基板からの散乱強度(○)と、シリコン基板上に堆積した約60nmのSiO_x膜からの散乱強度(●)

制され、基板上的薄膜からの散乱X線を感度良く検出できる。図6は、この測定より得られたX線散乱強度プロファイルより導出された動径分布関数であり、この薄膜はバルクの溶融石英にみられるSi-Oが形成する四面体構造よりも、非晶質Siにみられるような4つのSi原子により形成される構造が支配的であることを示している。この手法はDVDなどの光記録材料をはじめ、非晶質薄膜の構造評価に適用されつつあり、今後の発展が期待される⁴⁾。

指向性が高く輝度が強いことは、格子歪測定(応力測定)にも有効である。BL19B2では、土屋氏(三菱マテリアル)の切削工具被膜をはじめ、格子歪(応力)の深さ分布測定に関する多くの事例がある⁵⁾。格子歪(応力)の深さ分布を測定するにあたり、BL19B2では、試料面法線とX線の散乱ベクトルとの角度(ψ 角)のほかに、試料表面へのX線の入射角と回折X線の試料表面取り出し角、試料表面でのX線の照射域を制御することで、X線の試料表面からの侵入深さを測定点ごとに制御した測定を行っている。X線の侵入深さは試料表面へのX線の入射角と回折X線の試料表面取り出し角に特に敏感であるため、指向性が高い放射光を用いることで精密な侵入深さ制御が可能となった⁵⁾。

輝度が高いことは薄膜のように微小体積試料の測定に有効であるほかに、構造の経時変化を調べる時分割測定にも有効である。BL19B2で行われた時分割測定では住友金属の谷山氏らによって行われた溶融亜鉛めっきの合金化過程に関する研究が第一に挙げられるが、詳細は本誌の2005年2号に掲載予定の同氏による記事をご参照頂きたい⁶⁾。

4.2 連続スペクトルを利用した測定

放射光が連続スペクトルをもつ光源であることを散乱・回折に積極的に用いた手法として異常分散効果の利用があげられる。X線の散乱能の指標である原子形状因子は

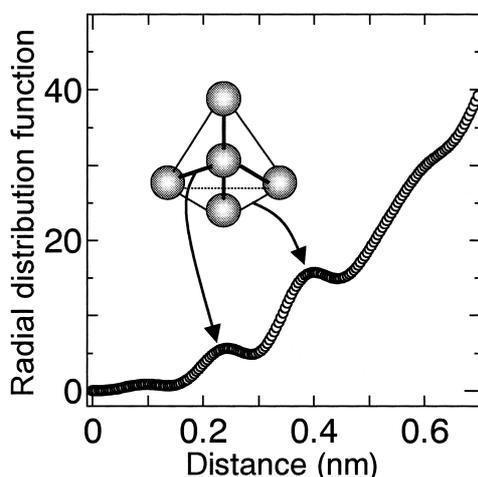


図6 シリコン基板上に堆積された60nmのSiOx膜の動径分布関数

$$f_0 + f' + if''$$

なる3つの項で表記される。このうち第2、第3項の絶対値はX線のエネルギー(波長)に対する依存性を有し異常分散項と呼ばれ、それらの絶対値は通常第一項よりも小さい⁷⁾。一方、第一項(トムソン散乱)は大雑把に言えば元素番号に比例し、軽元素では小さく希土類などの重元素では大きい⁷⁾。原子形状因子の主体であるトムソン散乱(第一項)が元素に応じて異なるために、X線散乱より多くの物質の構造を推定することができる。しかしながら、元素番号が近い元素同士では散乱能の差が小さいためにそれぞれを区別することが困難となる。このような場合に異常分散効果の利用が有効である。異常分散項は各元素の内殻電子順位とほぼ等しいエネルギーのX線を入射した場合に大きくなる性質を有するため、注目する元素の吸収端付近で複数のエネルギーのX線による回折測定を行うことで元素番号が近い原子同士の識別に有効なデータを得ることができる。例えば、散乱角 0° でのFeとCoの原子散乱因子は、波長0.1000 nmのX線ではそれぞれ $26.23 + 1.56i$ 、 $27.16 + 1.78i$ とその差は小さいが、FeのK吸収端よりも僅かにエネルギーが低い0.17432 nmのX線に対してはFeが $8.56 + 3.95i$ 、Coが $24.67 + 0.54i$ と原子散乱因子の違いが明瞭になる。

4.3 高エネルギーを利用した散乱、回折実験

BL19B2では、名古屋大学の田中先生、秋庭先生及び新潟大学の鈴木先生が中心になって高エネルギーX線を用いた応力測定が行われている。これは、高エネルギーX線がもつ高い透過性を利用して従来は困難だった物質内部の応力を測定する方法である。応力測定では、回折角の微妙な変化を検出するため、高エネルギーばかりでなく放射光の指向性が高いことも有効に活用されている。放射光応力測定の詳細については、本誌次号に掲載予定の田中先生による記事をご参照頂きたい。

5 放射光を用いた分光測定

5.1 X線吸収微細構造の測定

X線の吸収は原子の内殻軌道にある電子の励起が中心であるため、X線のエネルギーが内殻電子のエネルギー準位(吸収端)に一致した場合に吸収が極大となる。孤立した原子の場合は、内殻準位よりX線のエネルギーが高くなるに従い、次の吸収端までの間はVictreenの式で近似されるように吸収係数は単調に減少する。しかし、固体や液体などX線を吸収する原子の周囲に配位する原子があると、X線の吸収によって発生した光電子は周囲の原子により散乱されて自由に運

動できないため、X線の吸収係数に影響を与える。このため、X線の吸収係数のエネルギー依存性は振動構造を有する。X線の吸収係数に現れるこの振動構造はX線吸収微細構造(XAFS)と呼ばれ、X線を吸収する原子の価数などの電子状態や配位距離、配位数などの局所構造に関する知見を与える⁸⁾。

図7は、BL19B2で測定したプラズマディスプレイパネル(PDP)に用いられている蛍光体BaMgAl₁₀O₁₇:EuのEuのXAFSスペクトルである⁹⁾。大気中900℃で行った熱処理の前後でXAFSスペクトルが大きく異なっている。吸収が最大となるエネルギーの変化は、熱処理により2個のEuが3個のEuに変化したことに対応している。図8はXAFSより求めたEuからの動径構造関数である。熱処理によりEuとEuに配位した酸素との距離が短くなっていることがわかる⁹⁾。現在、

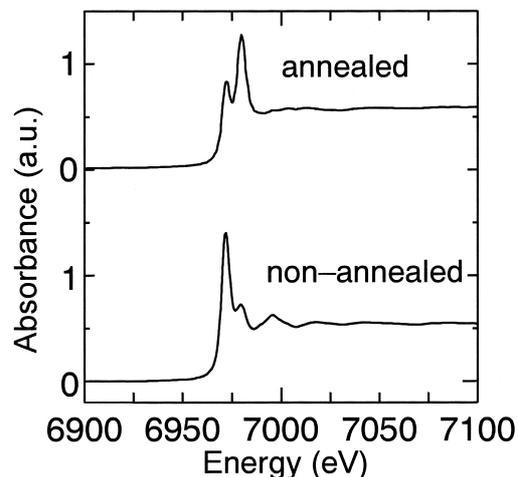


図7 PDP用青色蛍光体BaMgAl₁₀O₁₇:EuのEu L₃吸収端でのXAFSスペクトルの加熱処理(900℃ 8時間)前後での比較

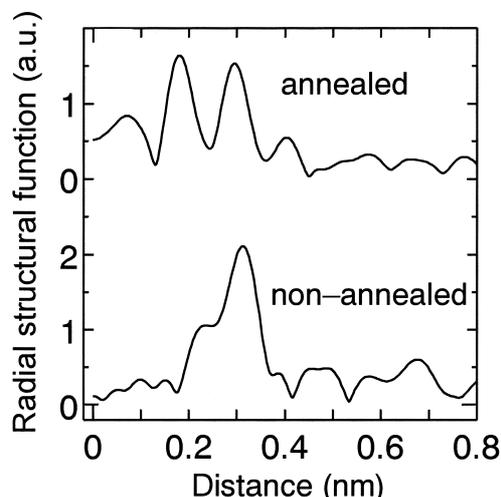


図8 青色蛍光体BaMgAl₁₀O₁₇:EuのEuを中心とした動径構造関数

BL19B2ではTiより原子番号が大きい元素、BL01B1ではCaより重い元素のXAFS測定が可能である。

6 イメージング

X線イメージングは空港の手荷物検査などにも利用され、最も身近なX線の利用法である。X線は原子番号が大きい元素ほど吸収されやすいので、対象とする試料がもつ元素種や密度、厚さの違いによるX線の吸収量(透過量)の差から形態に関する知見を得ることができる。複数の方位から測定した試料によるX線の吸収量分布(吸収像)を再構成して物質の3次元的形態についての知見も得ることができる。X線の吸収像を測定する場合、発散が大きいX線を用いたイメージングでは半影が発生するために像のコントラストが低下し、高い分解能を得ることができない。放射光は指向性にすぐれているためにコントラストの高い吸収像が得られる¹⁰⁾。

放射光利用したイメージングで最も特徴的なのは位相コントラスト(屈折コントラスト)である。先に記したように、X線の屈折率は1より極わずかに小さいために、“へり”のように曲率が小さい部分を通過することにより、X線の進行方向がわずかに変化する。物質中の空孔のように周囲と比較して密度が小さい部分の“へり”の部分を通じたX線は、凸レンズを通過した光のように、空孔の中央部を通じたX線に向かう。このため試料を透過したX線は空孔の“へり”に近い部分で弱くなりその内側で強くなる。これを像として観察すると、黒い部分(X線が弱い部分)に隣接した内側に白い部分(X線が強い部分)を有する空孔の輪郭に対応した像が得られる。これが屈折コントラストであり指向性の高い放射光ならではのイメージング法である。屈折コントラストは吸収コントラストが得ることが困難な軽元素が主体となった対象の観察に有効である。X線イメージング詳細と事例は2005年1号に掲載予定の神戸製鋼の中山氏による記事を参照して頂きたい。

7 その他の測定技術

以上、BL19B2での利用技術と事例を紹介してきたが、SPring-8にはWiggler、Undulatorなど更に高エネルギーもしくは高輝度のX線が得られる挿入光源のビームラインがある。これらのビームラインでは、以下のような特徴ある利用が行われている。

7.1 マイクロビーム

ゾーンプレートやKBミラー、結晶の非対称反射などの手法により数ミクロンからサブミクロン径のX線を形成し、微

小試料の蛍光X線分析、XAFS、マイクロトポグラフィ、微小部の応力分布測定などBL24XU、BL37XU、BL47XU等で行われている。Undulatorは輝度が高い放射光が得られるためマイクロビームの形成に適した光源といえる¹¹⁻¹³⁾。

7.2 光電子分光

SPring-8では、約6KeVとエネルギーの高いX線を用いた光電子分光(HXPES)が行われている。通常の光電子分光ではエネルギーが低いX線を用いるためにX線の侵入深さや光電子の脱出深さが極く浅く、試料表面の状態に敏感になり、埋もれた界面に関する知見を得ることが困難である。一方、X線のエネルギーが高くなると、X線の試料内への侵入も深くなり、高い運動エネルギーを有する光電子の脱出深さも深くなる。そのため、高エネルギー光電子分光(HXPES)は薄膜と基板界面の化学的状態についての知見を得ることが可能で、腐食等によって材料表面に発生する酸化膜の酸化状態(価数)の深さ分布の測定に有効ではないかと期待している。この高エネルギー光電子分光はBL29XU、BL47XUなどで測定技術のさらなる開発が行われている¹⁴⁾。

7.3 磁気円偏光二色性

円偏光したX線の吸収係数が化の向きにより極くわずかに異なる現象が磁気円偏光二色性である。この現象はX線の吸収端近傍において顕著であるため、複数の磁性元素からなる物質の元素ごとの磁化測定に用いられている。硬X線領域の測定はBL39XU、軟X線領域の測定はBL25SUを中心に行われている^{15,16)}。

これまで紹介した事例、技術以外にもSPring-8ではタンパク質など生体高分子の結晶構造解析などが盛んに行われている。詳細は「SPring8-Research Frontiers」「SPring-8年報」等の刊行物(ホームページ <http://www.spring8.or.jp/j/publication.html>より閲覧可能)をご参照頂きたい。

8 SPring-8の利用制度

高輝度光科学研究センターが管理運営している25本の共同ビームラインでは原則として全ビームタイムの80%が共同利用実験にあてられている。一般の共同利用実験は、高輝度光科学研究センターのホームページ(<http://www.spring8.or.jp/j/>)を通じて、年2回(BL19B2は年4回)行われる共同利用実験の課題募集に応募し、課題選定委員会による審査で採択された課題が実施される。共同利用実験は、実験によって得られた成果を実験終了後に施設側に提出する利用報告書により公開する「成果非占有課題」と、公開の義

務がない「成果占有課題」のどちらかで行われる。現行では、成果占有課題は8時間の利用につき472,000円の使用料が必要であるが、成果非占有課題は無料で実施できる。

さらに、SPring-8では「ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」(http://www.spring8.or.jp/j/for_users/nano_tech/)、「トライアルユース」(<http://support.spring8.or.jp/group/trialuse.html>)など、あらたにSPring-8の利用を検討している方を支援する取り組みが行われている。このうち「トライアルユース」はSPring-8の産業利用の促進と産学官の連携利用推進の一環として行う施策で、産業界等において直面している技術的な問題・課題等について、SPring-8の高輝度放射光を試験的に利用することにより放射光の有用性等が実証でき、また、技術的ブレイクスルーが期待されるものを対象に、計画の立案から実施、データの検討、試料作製・測定支援、旅費支援など、広範な支援を実施するものである。「トライアルユース」はBL19B2の共同利用実験課題募集と同時に行われるが(申請書の書式は一般課題と同じ)、審査は一般課題と別途行われる。トライアルユース課題として選定されなかった課題は、一般課題として改めて審査される体制をとっている。

幅広い分野にわたって、さまざまな機関に所属する方々によるSPring-8の利用を促進するために複数の施策が実施されているため、一見、利用制度が複雑になっているような印象をもたれる方もあろうかと思われる。SPring-8の利用制度については高輝度光科学研究センター利用業務部(http://www.spring8.or.jp/j/for_users.html)、利用技術(主として産業分野)に関する相談はコーディネータ(連絡先は<http://support.spring8.or.jp/group/forUsers.html#top>に記載)が対応するので、利用をご検討の方はぜひご連絡頂きたい。

産業利用共用ビームラインBL19B2での利用事例を中心にSPring-8での放射光利用の概要とSPring8の利用制度を紹介したこの記事が、放射光利用を検討していただくきっかけとなれば幸いである。

参考文献

- 1) 菊田惺志：X線回折・散乱技術(上)(物理光学実験 15)，東京大学出版会，(1992)
- 2) 大柳宏之：シンクロトロン放射光の基礎，丸善，(1996)
- 3) I. Hirose, Y. Uehara, M. Sato and N. Umesaki : J. Ceramic. Soc. Jpn, suppl., 112 (2004) 1, S1476.
- 4) M. Sato, T. Matsunaga, T. Kouzaki, and N. Yamada : Extended Abstracts of 2003 MRS fall meeting, (2003)

- 5) 土屋新, 大鹿高歳, 阿川聡, 広沢一郎, 佐藤真直: 日本材料学会第138回X線材料強度部門委員会研究討論会資料, (2002), 6.
- 6) A. Taniyama, T. Takayama, M. Arai, H. Kawata, M. Sato, I. Hirose, T. Fukuda and J. Mizuki: Proc. DIS '02, (2002)
- 7) 加藤範夫: 回折と散乱 (物性物理学シリーズ 6), 朝倉書店, (1978)
- 8) 宇田川康夫: X線吸収微細構造 (日本分光学会 測定法シリーズ 26), 学会出版センター, (1993)
- 9) I. Hirose, T. Honma, K. Kato, N. Kijima, and Y. Shimomura: Proc. IDW '03, (2003), 845. 及びJ. SID in press
- 10) K. Kobayashi, K. Izumi, H. Kimura, S. Kimura, T. Ibuki, Y. Yokoyama, Y. Tsusaka, Y. Kagoshima and J. Matsui: Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 132.
- 11) J. Matsui, Y. Tsusaka, K. Yokoyama, S. Takeda, M. Urakawa, Y. Kagoshima and S. Kimura: J. Cryst. Growth 237-239 (2002), 317.
- 12) K. Uesugi, A. Tsuchiyama, H. Yasuda, M. Nakamura, T. Nakano, Y. Suzuki and N. Yagi: J. Phys. IV (France) 104 (2003), 45.
- 13) Y. Sato, S. Hayakawa, Y. Nishida, A. Hamamoto, M. Suzuki and T. Hirokawa: Analy. Sci. 17, (2001), 1201.
- 14) K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Tanaka, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamazaki, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai, and S. Zaima: Appl. Phys. Lett. 83, (2003), 1005.
- 15) J. Chaboy, H. Maruyama, N. Kawamura and M. Suzuki: Phys. Rev. B 69, (2004), 14427.
- 16) A. Deb, M. Mizumaki, T. Muro, Y. Sakurai and V. Tsurkan: Phys. Rev. B 68, (2003), 14427.

(2004年3月26日受付)