

蛍光 X 線ホログラフィーによる機能性物質の 三次元原子配列イメージの構築

細川 伸也*・尾崎 徹*・八方 直久**・林 好一***

(平成21年10月31日受理)

Construction of three-dimensional atomic images of functional materials by x-ray fluorescence holography

Shinya HOSOKAWA, Tōru OZAKI, Naohisa HAPPO and Kouichi HAYASHI

(Received Oct. 31, 2009)

Abstract

In order to bridge experimental results for the atomic structure in mixed crystals between x-ray diffraction showing a Vegard's law and x-ray absorption fine structure spectroscopy indicating preservations of each Pauling's bond length, an x-ray fluorescence holography (XFH) experiment was carried out on $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ single crystal for drawing a three-dimensional atomic image around the Zn atom. The XFH image intensities of Te atoms in $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ with respect to the reference ZnTe are almost constant beyond the five chemical bonds from the central Zn atom, while the nearer Te atomic images are much weaker, indicating that the Pauling's bond length interconnects with Vegard's law at about five chemical bonds. The randomness of the atomic positions is well explained by a locomotive wheel atomic configuration model. The feasibility of the XFH technique is also described by reviewing results on other functional materials, such as a mixed crystal $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$, a DVD material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, and a shape memorial alloy $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$.

Key Words: Imaging, Crystal structure, Local environment, Synchrotron radiation

1. 序

あえて詳しく言うまでもなく、物質の原子配列を知ること、物質の性質を理解するために非常に重要なことである。もし、物質が完全な単結晶であったなら、X線回折(XD)あるいは中性子回折(ND)を用いた単結晶構造解析は完全な方法であり、単結晶の周期的構造を完全に把握できる。たとえその結晶がタンパク質のように巨大なユニットセルであったとしても、最近では強力な放射光 X 線光源ある

いは中性子線源を用いることにより、単結晶の原子配列を完全に得ることが可能になっている。粉末結晶構造解析法もまた、多結晶試料の結晶形や格子定数を決定することができる。適切なモデルを必要とするが、単結晶ユニットセル中の個々の原子の詳細な位置を決定できる。

試料が完全な単結晶でない場合、例えば多種の元素によって混合された場合には、上記の構造解析手段では、個々の元素の位置を完全に決定することはできない。それは、原子構造の完全周期性が壊れ、原子位置にゆらぎが導入さ

* 広島工業大学第三世代放射光利用研究推進センター

** 広島市立大学大学院情報科学研究科

*** 東北大学金属材料研究所

れるからである。その結果、結晶のユニットセルの大きさは原理的には無限大になってしまう。最近では、ほとんどの機能性材料は、数多くの元素が混合されることによってできており、不完全結晶と分類される。したがって、上記のような構造決定手段をこのような物質群に適用することは、必ずしも完全な方法ではない。このことを研究者は銘記すべきである。

原子配列の情報を得るための別の方法には、X線吸収微細構造(XAFS)がある。この方法は、特定元素のまわりの局所的な原子配列を探求するために広く用いられる方法であり、結晶に限らず非晶質物質にも適用されている。しかしながら、この方法からは、角度方向に平均化された動径方向だけの一次元的な情報しか得られない。また、得られる情報は、X線によって励起される光電子の平均自由行程が短いことから、せいぜい第二あるいは第三近接原子に限られている。

XD(あるいはND)およびXAFS実験で、観測される距離範囲の違いにより、混晶系の第一近接原子間距離についてでさえも、異なった結果が報告されている。例えば、この論文で主に取り上げる $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 希薄磁性半導体は、このような差異が報告されている混晶系の一つである。 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 希薄磁性半導体は、 Zn^{2+} イオンがランダムに Mn^{2+} イオンと置換されて、 $x = 0.86$ までの組成で閃亜鉛構造を構成する。¹⁾この混晶系は、興味ある磁氣的、²⁾あるいは磁気光学的³⁾な性質を示すため、光磁気素子の材料として精力的に研究されている。図1に、XD⁴⁾およびXAFS⁵⁾実験によって求められた第一近接原子間距離の組成変化を示す。混晶系であっても非常に鋭いBragg反射を示すXDの結果⁴⁾から得られた格子定数 a [nm]から、閃亜鉛構造を持つこの混合系で算出できる第一近接原子間距離 $\sqrt{3}a/4$ を図に△で示す。図から明らかなように、XDの結果は、

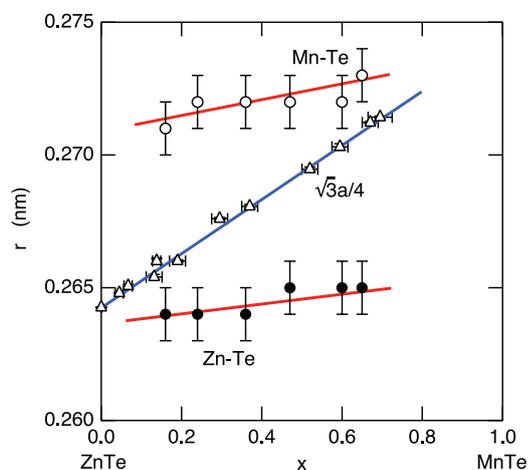


図1 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 希薄磁性半導体混晶系について、XD⁴⁾およびXAFS⁵⁾実験によって求められた第一近接原子間距離の組成変化

Vegard則⁶⁾に従った振る舞い、すなわち第一近接原子間距離が組成に対して直線的に変化している。これに反して、○および●で示される、それぞれMn-TeおよびZn-Te原子間距離についてのXAFSの結果⁵⁾は、非常に小さな組成変化を示しており、お互いに0.07-8 nmの違いのあるPaulingの結合長⁷⁾を、ほぼ保っているように見える。

このようなXD(あるいはND)とXAFSの結果の差異は、例えば、 $Si_{1-x}Ge_x$ 、⁸⁾ $Ga_{1-x}In_xAs$ 、⁹⁻¹²⁾ $ZnSe_{1-x}Te_x$ 、^{13,14)} $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 、¹⁵⁾ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 、^{16,17)}あるいはイオン性固溶体^{18,19)}のようにさまざまな混晶系の結果として広く報告されている。この長距離秩序を反映したXDと短距離構造を観測するXAFSの実験結果の差異を埋めるために、双方の結果に矛盾の無いモデルをたてる、^{8,14,17)}XDによって短距離側に情報を広げる、^{11,12)}あるいはXAFS技術をもっと長い距離まで適用しようとする^{14,19)}など、数々の試みがなされている。しかしながら、この情報のギャップを埋めるためには、混晶系の中距離秩序を正確に求めることのできる新たな実験技術が必要である。そのために、構造解析の信頼できる手段としてTegzeとFaigel^{20,21)}によって確立されてきた、蛍光X線ホログラフィー(XFH)は非常に良い方法である。

この論文では、 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 希薄磁性半導体混晶結晶のどこでPaulingの結合長がVegard則とつながっているかをXFH測定により明らかにすることができたので報告する。また、 $Ga_{1-x}In_xSb$ 系混晶半導体やDVD材料である $Ge_2Sb_2Te_5$ 、あるいは形状記憶合金 $Ti_{50}Ni_{44}Fe_6$ についてのXFH実験の結果についても概説する。

2. 蛍光X線ホログラフィーの原理

XFHは、単結晶中で蛍光X線を発生するある特定の元素のまわりの原子配列について、特別なモデルを必要とせず3次元的なイメージを描くことのできる近年非常に発達した原子配列解析の方法である。図2に、蛍光X線ホログラフィーの原理図を示す。(a)はノーマルモードと呼ばれる蛍光X線ホログラフィーの検出過程である。試料に、構成する元素のX線吸収端より高いエネルギーのX線を照射すると、その吸収端に対応してある特定エネルギーの蛍光X線を発する。それが直接検出器に到達すると、参照波(Reference wave)となる。また、蛍光X線は、蛍光を発する元素のまわりの原子に散乱され検出器に入ることもある。この蛍光X線は、物体波(Object wave)となり、参照波と干渉を起こす。従って、蛍光X線の角度変化を測定すれば、蛍光X線強度に干渉による強弱が現れ、これをホログラムと呼ぶ。(b)は逆モードと呼ばれる過程で、ノーマルモードとは光学的に逆過程である。このモードでは蛍光X線を発生する元素に直接照射される入射波が参照波となり、まわりの原子に散乱された入射波が

物体波となる。これらが干渉して入射 X 線強度が入射角度により変化し、蛍光 X 線強度もそれに合わせて変化する。従ってこのモードの場合、検出器の位置を試料に対して固定し、入射 X 線の角度を試料に対して変化させることになる。

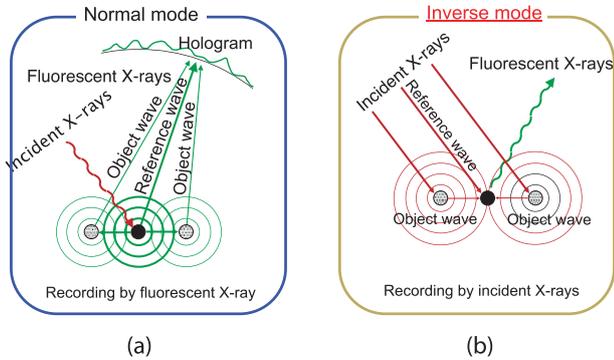


図2 蛍光 X 線ホログラフィーの原理図。(a)はノーマルモード、(b)は逆モードを示す。

観測される蛍光 X 線強度 $I(k)$ は、

$$I(k) = \frac{I_0}{R^2} \left[1 + 2 \operatorname{Re} \left(\sum_j a_j \right) + \left| \sum_j a_j \right|^2 \right]$$

と表すことができる。ここで I_0 は入射 X 線強度、 R は試料と検出器の間の距離、 a_j は近接した j 原子からの散乱の寄与を示す。従って、[] 内の第一項はバックグラウンド、第二項が目的とするホログラム信号に対応し、第三項は無視できるほど小さな物体波同士の干渉になる。ホログラム成分はバックグラウンドに対し、およそ千分の一ほどの大きさであるのが標準的で、そのため信用できるデータを得ようとすれば、非常に X 線強度の強い放射光 X 線光源が必要となる。

3. 蛍光 X 線ホログラフィー実験

蛍光 X 線ホログラフィー実験は、茨城県つくば市にある高エネルギー加速器研究機構にある放射光科学研究施設フォトンファクトリー (PF) のビームライン BL6C を用いて行った。測定は逆モードで行った。放射光 X 線を用いた蛍光 X 線ホログラフィー測定のダイアグラムを模式的に図3に、その写真を図4に示す。平坦な面を持つ試料を、2軸ゴニオメータの試料ステージに固定する。単色化した X 線ビームを試料に照射し、X 線ビームに対する仰角 θ を 0° から 70° まで 1° ステップで、回転角 ϕ を 0° から 360° まで 0.35° おきに変化させ、試料から放出される蛍光 X 線を測定する。蛍光 X 線は、円筒型結晶グラファイトでエネルギー分析したのち、高速のアバランシェ・フォトダイオード (APD) で検出する。測定には、1 全走査あたり 11 時間を要する。測定法の解説は、文献 22 と 23 に詳しい。

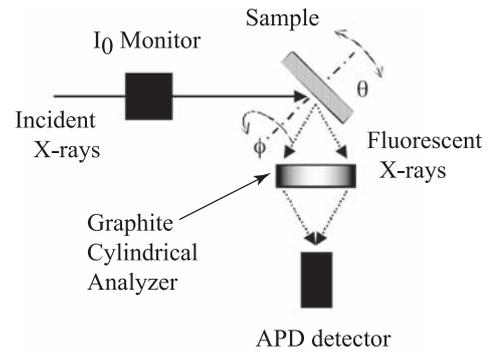


図3 放射光 X 線を用いた蛍光 X 線ホログラフィー測定のダイアグラム

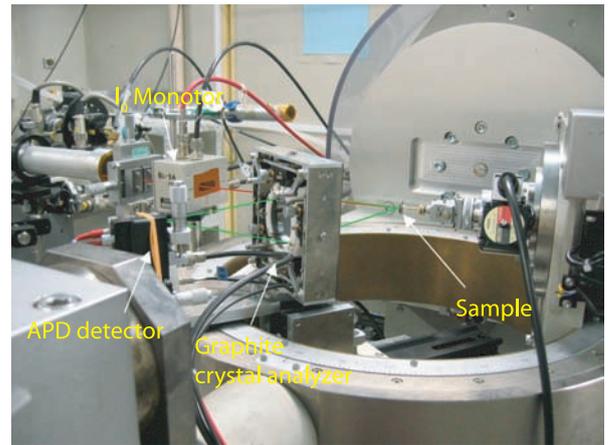


図4 測定装置の写真

ホログラムは、0.5 keV おきに 11 keV から 15 keV までの 9 つの入射 X 線エネルギーで測定した。ホログラム振動のデータは規格化した強度からバックグラウンドを差し引く。その振動の大きさは、バックグラウンドと比較すると、0.1% のオーダーの極めて小さなものである。ホログラム信号の完全球イメージへの拡張は、結晶の対称性とホログラムに観測される X 線定在波線を参考として行う。図5に全球イメージに拡張した $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ のホログラムの例を示す。入射 X 線エネルギーは 11.5 keV である。図の球の動径方向は仰角 θ を、角度方向は回転角 ϕ を示す。図に矢印で示した直線的な陰影は、X 線定在波線を起源とするもので、その指数を図に示してある。

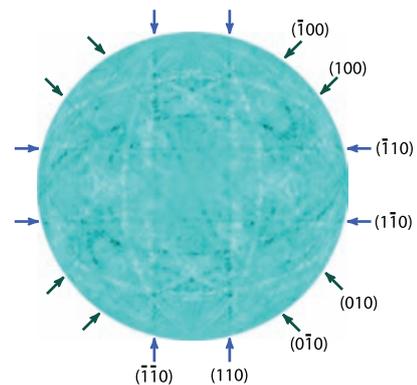


図5 全球イメージに拡張した $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ のホログラムの例。

このホログラムを単純にフーリエ変換すれば3次元原子イメージは得られるが、それと同時にそのイメージとは点対称の位置に、偽の双対イメージが原理的に現れる。その偽のイメージをできるだけ低減させるために、パートンのアルゴリズム²⁴⁾を用いて解析を行い、異なった入射X線で測定した原子イメージを重ねあわせた。

4. 測定結果

図6(a)および(b)にそれぞれ、 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ および $ZnTe$ 単結晶で得られた、Zn原子のまわりの3次元原子イメージを示す。この図の(110)断面のイメージは図7(a)、(b)にそれぞれ示してある。Zn中心原子から見て第一近接Teの原子像は、測定誤差の範囲でXAFSの結果⁵⁾とよく一致している。しかし第二近接正イオン(ZnかMn, Zn中心原子より2つの化学結合)の像は、Teと比較して内殻電子数が少ないためであろうか、 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ ではほとんど見ることができず、また $ZnTe$ でも非常に弱い。これに対して、第三近接Te原子(3化学結合)は非常にはっきりと見る事ができる。

X線の散乱断面積は、おおまかには原子の内殻電子数の2乗に比例するため、XDで主として検出できるのは、Te原子が支配的である。したがって、XDの結果は、Te副格子に主として影響されている。図8(a)、(b)にそれぞれ、 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ および $ZnTe$ 単結晶の(001)断面を描く。そこにはTe原子だけが存在し、Zn中心原子は図の中心より $a/4$ だけ下にある。参考のために、図8(c)に閃亜鉛鉱構造を模式的に示す。大きな○印がTe原子、小さな○印がZnあるいはMn原子を示し、太い○印は(a)、(b)で見られる(001)断面に存在するTe原子である。

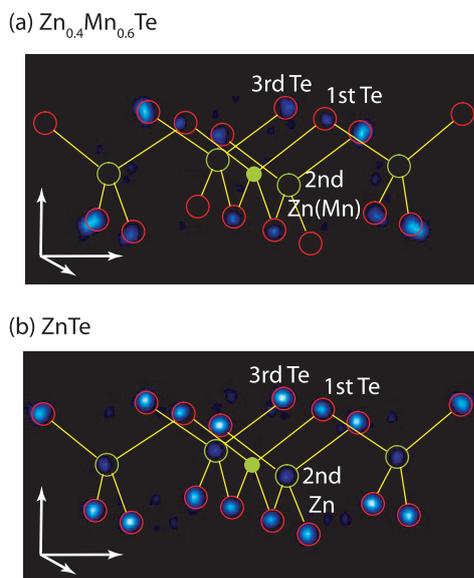


図6 (a) $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ および (b) $ZnTe$ 単結晶の、Zn原子のまわりの3次元原子イメージ。

詳細に2つの原子イメージを見比べると、第一近接(1化学結合)および第五近接(3化学結合)に存在するTe原子のイメージは、 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 混晶のものは $ZnTe$ 完全結晶と比較して非常に弱い。しかしながら、ここで最も大事な結果は、第十三近接(5化学結合)になると $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 混晶のTeの原子像の強度は再び強くなって来る。さらに、それよりも遠いTe原子についても明瞭な原子イメージを見いだすことができる。この結果を明らかにするために、図9(a)に $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ および $ZnTe$ のTe原子のイメージ強度を示す。その比も図中に記載してある。得られた比の値は少しばらついてはいるけれども、0.8 nmまでの比較的近くに位置するTe原子については、0.5から0.6くらいの値を示す。それに対して、0.8 nmよりも遠い原子のイメージ強度の比は、0.7から0.8くらいの大きな値になっている。したがって、Te副格子は、中心原子から遠いところで、長距離周期性を保っていることがわかる。

このイメージ強度の比は、正イオン(ZnあるいはMn)副格子でも得られ、同様に図9(b)に示す。Te原子のイメージ強度のスケールよりは、かなり拡大して表してあり、実際の正イオン原子のイメージ強度は、(a)に示したTe原子と比べてかなり小さい。正イオンイメージ強度の比は、Te原子のものと同じような振る舞いを示す。すなわち、0.8

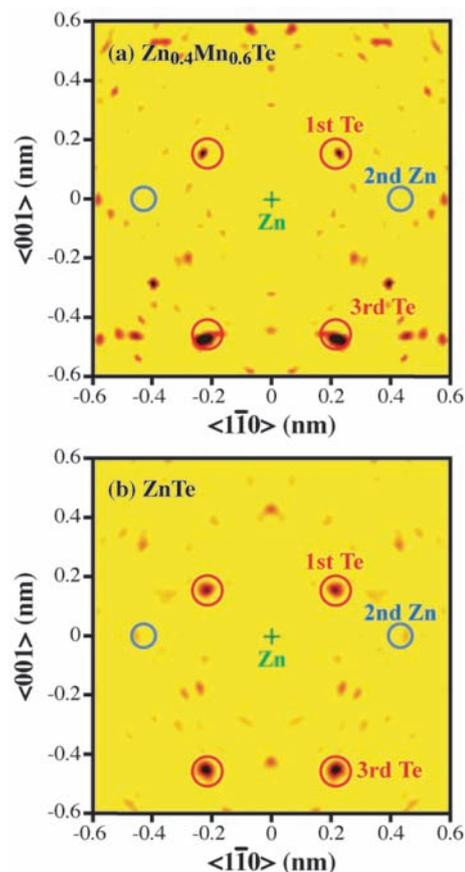


図7 (a) $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ および (b) $ZnTe$ 単結晶の、Zn原子のまわりの3次元原子イメージの(110)断面図。

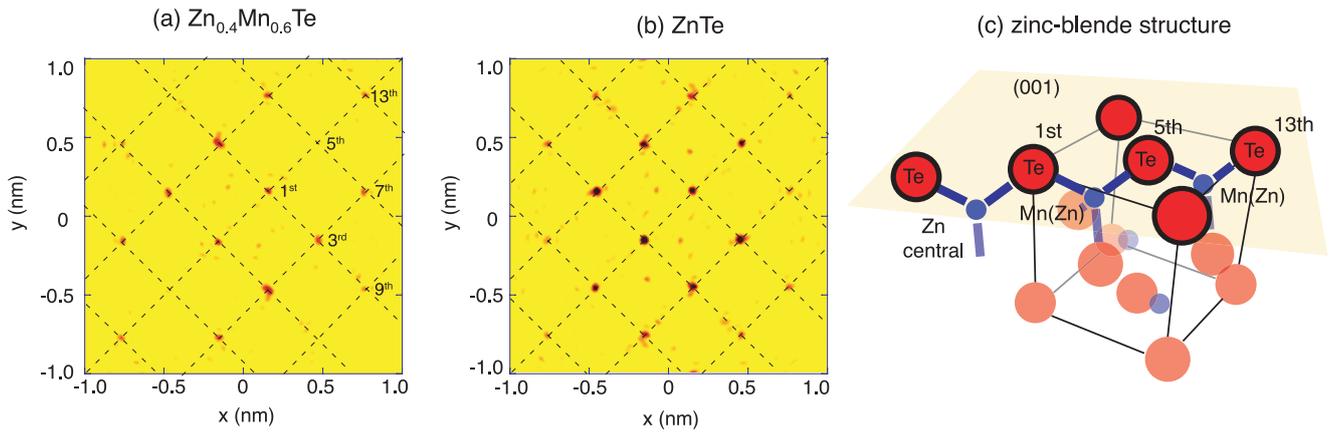


図8 (a) $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ および (b) $ZnTe$ 単結晶の原子配列イメージの(001)断面。(c)閃亜鉛鉱構造の模式図。

nm よりも中心 Zn 原子より近い範囲（第二および第六近接原子, それぞれ 2, 4 化学結合に対応する）では, 比は 0.6 くらいである。Mn 原子の X 線散乱因子は Zn 原子のものと比較して小さいので, 混晶のイメージ強度は Zn を Mn に置換されているだけで 10% ほど弱くなるが, これを考慮しても, イメージ強度の比は 0.65 程度となり, それでも本質的に Te 原子の値とほぼ同じである。それに反して, それより遠方にある正イオンのイメージ強度比は, データにばらつきがあるにせよ, 1 に近い値に近づいている。したがって, 正イオン副格子もまた, 長距離の周期性を保っているように見える。

5. 議論

XAFS 測定の結果より Zn-Te 結合の距離はほぼ Pauling の結合長に固定されているので, 第一近接 Te 原子の原子イメージのランダム性は角度方向にのみ現れる。第五近接 Te 原子 (3 化学結合) もまた, 第二近接原子として結合距離の異なる Zn あるいは Mn が配置するので, 位置的なゆらぎは, 動径方向にも角度方向にも起き得る。したがって, 第一, 第五近接 Te 原子のイメージ強度が, $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 混晶のものと $ZnTe$ 完全結晶を比較して非常に小さくなることは定性的には理解できる。

これ以降, 原子位置のランダムさと XFH 測定の結果を定量的に関係付けてみる。XFH で得られる原子イメージの位置分解能は, およそ 0.05 nm である。²¹⁾したがって, 原子位置の違いが 0.05 nm 以内であれば, 原子像が分かれて見えることは残念ながら無い。しかしながら, XFH イメージの強度は, 原子位置のゆらぎと大きく関係しており, その関係は理論的に計算することができる。

最も簡単な原子位置のランダム性の取り入れ方は, 中心 Zn 原子は固定されており, まわりの原子の位置は中心 Zn 原子に対して球状にガウス分布をしている, と考えることである。逆モードでの XFH の過程で起こる X 線散乱は, それぞれの原子の原子形状因子を用いて, 原子位置の分布幅 (ガウス関数の標準偏差 σ) を変化させながら, 簡単に計算することが可能である。しかしながら, その結果は, 単にそれぞれの原子のイメージ強度からそれぞれの独立な σ が得られるだけであり, どうして近い近接原子のイメージ強度だけが非常に抑圧されているのか, という本質的な質問には答えられていない。

XD 測定では, たとえ混晶系であっても, 鋭い Bragg ピークを示している⁴⁾ので, すべての原子は, ある平均的な格子位置のまわりに存在すると仮定したモデルからスタートすることとしよう。図 10 に, (a) $ZnTe$ 結晶の $\langle 110 \rangle$ 方向

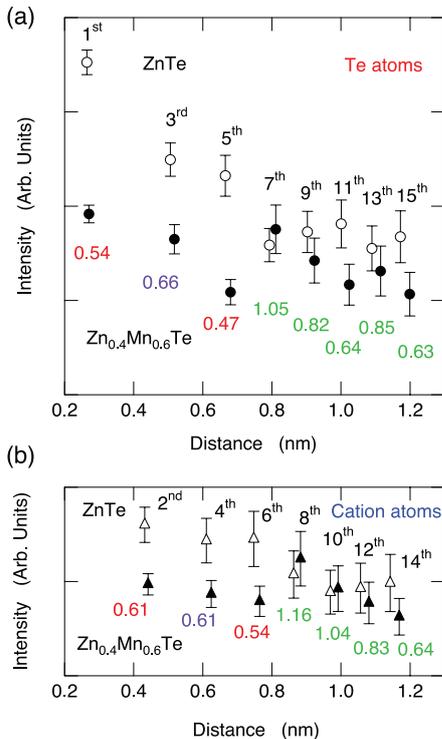


図9 (a) Te 原子, および (b) 正イオン (Zn あるいは Mn) のイメージ強度。 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ のものを黒塗りの記号, $ZnTe$ のものを白抜きの記号で表す。また, その比は記号の下に示す。

に沿った閃亜鉛鉱構造と、(b) $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 混晶に考慮したモデルの模式図を示す。このモデルでは、 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 混晶中のそれぞれの原子が、平均的な格子位置から平均半径 d_{dis} の球上に存在し、その位置には XAFS の結果⁵⁾で求まる適切な平均二乗変位だけゆらいでいるとした。図 10 (b)に見られる形からこのモデルを「機関車車輪」モデルと名付けた。

Te 原子のイメージ強度の計算は、中心 Zn 原子より 0.3, 0.6, および 0.9 nm の距離で行い、ほぼ同じような d_{dis} 変化を得たので、その平均の値を図 11 に示す。図の実線は Te 原子のイメージ強度の d_{dis} 変化を、同じ平均二乗変位を持つ ZnTe 完全結晶の値である、 $d_{dis}=0$ のときの値で規格化した結果を示す。第七近接原子よりも遠い Te 原子のイメージ強度の比の平均値は 0.73 であるが、これは $d_{dis} \sim 0.014$ nm に対応し、図中に○印で示した。この値は、Zn-Te と Mn-Te の結合長の差が 0.007–8 nm であるので、妥当な値であるといえる。

次に、第一近接 Te 原子についてであるが、先に述べたように、第一近接原子は主として角度方向に、すなわち 2

次元(2D)的な原子位置のゆらぎを持つ。このような Pauling の結合長による拘束をモデルに取り入れるために、XAFS 測定から求めた第一近接原子間距離とその平均二乗変位を動径方向の拘束として用いた。図 11 中の破線は、先に述べた第一近接 Te 原子の 2D 拘束を含んだ理論計算の結果で、遠距離の Te 原子について d_{dis} 値を用いると、理論的なイメージ強度の比はおよそ 0.8 となり、XFH の実験値 0.54 と比べるとかなり大きい。これは、第一近接 Te 原子の配置についての拘束が不十分であるからである。

図 10(b)中の中心 Zn 原子と第一近接 Te 原子の関係が示すように、もしも中心 Zn 原子が中心からある方向にシフトしたとすれば、その移動で作られる空き部分を埋めるために第一近接 Te 原子は反対方向にシフトしやすいであろう。これを 2D モデルに取り入れるために、Te 原子は Zn 中心原子とは反対の方向にのみ、すなわち、Zn-Te 結合は常に平均の結合と交差する配置 (2D_{cross}) となる、という拘束を取り入れた。このため、Zn-Te 結合の角度方向のゆらぎの大きさは、およそ 2 倍となった。図 11 中の点線はそのような拘束を第一近接 Te 原子に取り入れたときのイメージ強度の計算結果を示す。図からわかるように、XFH の実験結果であるイメージ強度比 0.54 は、 $d_{dis} \sim 0.016$ nm に対応し、遠距離の Te 元素から予想される $d_{dis} \sim 0.014$ nm とほぼ一致する。

第五近接 Te 原子 (3 化学結合) については、XFH 実験から求められるイメージ強度比は 0.47 であり、それはモデルでは $d_{dis} \sim 0.022$ nm に対応する。この値は、第一近接および遠距離に配置する Te 原子の値 $d_{dis} \sim 0.0014 - 0.016$ nm と比較するとかなり大きい。したがって、さらなる原子配列の拘束を考慮しなければならないことが予想できる。

さて、このモデルの妥当性を検証するために、モデルを使って XD および XAFS のスペクトルを理論から計算し、これを実験結果と比較することを試みた。図 12(a)の小さな●印は、実験から求めた Zn K 吸収端 XAFS 関数、 $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換関数、 $F(r)$ 、の主ピーク付近を逆フーリエ変換したスペクトルで、XAFS 関数のうち第一近接 Te 原子の寄与を示している。図 12(a)の実線は、同じ第一近接 Zn-Te 間距離および平均二乗変位の値を用いた「機関車車輪」モデルから、XAFS の解析プログラムとして最もよく用いられている FEFF8 パッケージ²⁶⁾を使って理論的に計算した XAFS 関数である。モデルは、XAFS から得られた最近接 Te 原子のデータを基準としているため、XAFS 実験から得られたスペクトルとの一致はもちろん非常に良い。図 12(b)の実線は、それぞれ、ZnTe (上) についてその閃亜鉛鉱構造を使って、および $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$

図 10 (a) ZnTe 結晶の $\langle 110 \rangle$ 方向に沿った閃亜鉛鉱構造と、(b) $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 混晶に考慮した「機関車車輪」モデルの模式図。

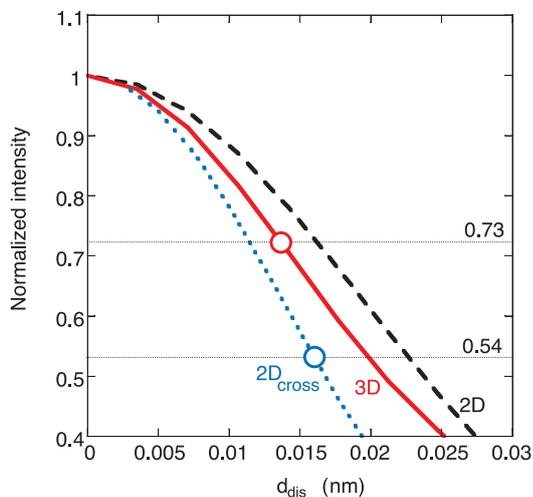


図 11 Te 原子の XFH イメージ強度の d_{dis} 変化。 $d_{dis}=0$ で規格化してある。

混晶（下）について「機関車車輪」モデルを使って、理論計算した Cu K_α 照射による XD の理論スペクトルを、破線はそれぞれの実験結果を示す。理論計算の結果、スペクトルには Vegard 則を満足する鮮明な Bragg ピークが現れ、その位置もピーク強度も実験と非常に良く一致している。したがって、本研究で提唱した「機関車車輪」モデルは、現存するすべての実験結果、すなわち XD, XAFS, および第五近接 Te 原子（3 化学結合）を除いた XFH の結果を非常に良く説明できる。

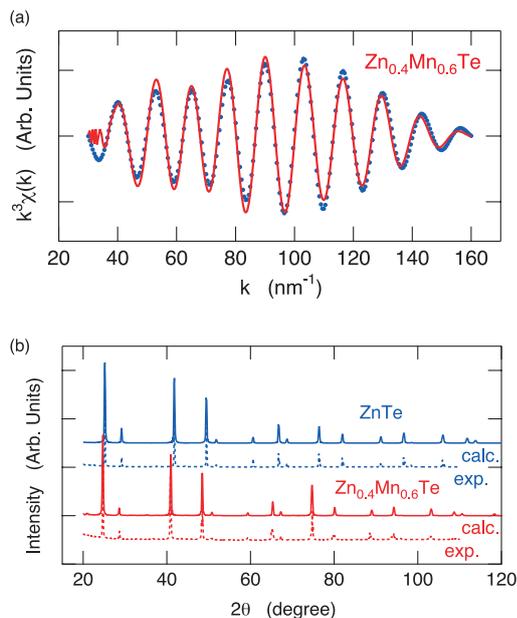


図12 モデルを使った理論計算（実線）および実験（破線）によって求められた (a) XAFS および (b) Cu K_α 照射による XD のスペクトル。

これに加えて、図9に示した XFH の結果を慎重に観察することにより、Vegard 則への回帰、あるいは自己組織化は、決して等方位的に起こるわけではないということがわかる。すなわち、第三近接（3 化学結合）あるいは第七近接（5 化学結合）に位置する Te 原子のイメージ強度は、それぞれ第五近接（3 化学結合）あるいは第十三近接（5 化学結合）より早く強くなる。これは、第三近接（3 化学結合）あるいは第七近接（5 化学結合）Te 原子は、結晶の $\langle 110 \rangle$ 方向に沿っていないため、であると考えられる。すなわち、これらの原子と中心原子との間の化学結合には、二面角が介在している。結合長や結合角に比べて二面角は、より変形しやすいと考えられるので、上の結果は容易に納得できる。

XD と XAFS の間の実験的な差異を解消するために、これまで多くの研究者によって、双方に矛盾の無いモデル^{8, 14, 17)}を試みたり、XD によって短距離側に情報を広げる^{11, 12)}あるいは XAFS 技術をもっと長い距離まで適用しようとする^{14, 19)}など、数々の試みがなされている。しかし

ながら私たちが知る限り、確立した原子配列の情報はいぜん局所構造の範囲についてか、あるいは、例えば X 線散乱実験によって得られる長距離にわたる周期性の乱れに限定されており、その間の中間距離領域の情報は今なお不明瞭であり、言うところの「未開の地」である。XFH の位置分解能は現在のところあまり優れているとは言い難いが、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 希薄磁性半導体についての本研究、あるいは次節で紹介する $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ 混晶半導体についての研究²⁸⁾は、中間距離範囲での結晶格子の Vegard 則からのゆがみについて、極めて有益な情報を与えている。

今後、高エネルギーで非常にフラックスの強い新世代放射光施設からの X 線の利用は、XFH の位置分解能を確実に改善させることができる。また、XFH 技術の位置分解能や信頼性は、三次元原子イメージの構築のためのアルゴリズムを進展させる²⁸⁾ことにより向上する。そして近い将来には、XFH 測定から得られる三次元原子イメージから、あらゆる構成元素の近接原子について、すべての近接距離における原子位置のゆがみが、すべて同じくらいの誤差で見ることができるようになるであろう。

6. 結論

本研究では、XFH 測定を放射光 X 線を用いて行うことにより、希薄磁性半導体 $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ 混晶の中距離スケールにおいて、格子のゆがみを観察することに成功した。それにより、比較的「遠視眼的」な手法である XD と比較的「近視眼的」な手法である XAFS の間で、混晶試料で本質的に観測されていた第一近接原子位置についての相違を解決し、橋渡しをすることができた。混晶化による格子のひずみは、およそ 5 化学結合の範囲で解消される。このような本研究の結果は、単に $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 希薄磁性半導体にとどまらず、類似の格子ひずみは、そのひずみの大きさに違いはあれ、すべての混晶系に普遍的に存在すると考えられる。

この論文に示した $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 希薄磁性半導体についての XFH 実験の結果は、既に文献 29 に原著論文として公表し、そこにはさらに詳しい説明が書かれてある。

7. 他の機能性物質についての XFH 測定とその意義

上に紹介した XFH 技術は、これまで他にもさまざまな機能性材料、例えば赤外線検知用材料である混晶半導体 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ ²⁷⁾ DVD 材料である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ³⁰⁾ あるいは形状記憶合金の一つである $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ ^{31, 32)} などの実験を行ってきた。それらの XFH 測定の結果について、短く紹介したい。

7-1. $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ 混晶半導体

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ 混晶半導体は、赤外線通信のための基礎材料物質として、赤外線の発光や検知のために広く用いられて

いる半導体の一つである。それは、単に In と Ga の組成比を変化させるだけで、この系の狭い光学ギャップを変化させ、赤外線の波長に合ったデバイスを作ることができるからである。非常に大きな格子定数の違い (InSb: 0.6479 nm, GaSb: 0.6095 nm) により、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ 混晶半導体の単結晶を育成することは、InSb あるいは GaSb のすぐ近くの希薄領域を除いて決して簡単ではなく、ほとんどすべての組成領域で単結晶を作ることができる $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 希薄磁性半導体とはこの点が異なる。

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ 混晶半導体においても、他の混晶半導体と同様に第一近接原子間距離について、Vegard 則に従う XD 実験と Pauling 結合長を主張する XAFS 実験で、明瞭な差異が見られた。²⁷⁾ この矛盾を解決するために、Ga K_{α} 蛍光 X 線を用いた XFH 実験を $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ を対象として行い、Ga 原子のまわりの近接原子の 3D 原子イメージを構築した。測定法、実験技術は、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 希薄磁性半導体の場合と全く同じであるが、Ga K 吸収端のエネルギーは、Zn K 吸収端のエネルギーと比較して高いため、BL6C/PF で測定できた入射 X 線エネルギーは 5 つにとどまった。そのため、偽イメージの除去および位置分解能は $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 希薄磁性半導体の場合より劣る。

図 13 に、 $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ 混晶半導体単結晶の、Ga 中心原子のまわりの原子イメージの (110) 断面を示す。参考として、この閃亜鉛鉱構造を図 14 に模式的に示す。図 14 で、小さな○印は正イオン (In または Ga) を、大きな○印は負イオン (Sb) を示し、太い○印はいずれも (110) 平面上に位置して、図 13 の原子イメージに対応する。

図 13 で実線の○印は、純粋な InSb 単結晶の原子位置に対応し、破線の○印は、Ga 中心原子から見た第一近接 Sb 原子の位置を、XAFS の測定結果²⁷⁾ から推察したものである。第五近接原子よりも遠い距離に位置する原子のイメージは、小さく尾を引いていることを除いて、いずれも誤差の範囲で、純粋 InSb 単結晶の位置に存在し、これは希薄な Ga 組成の混晶半導体として容易に想像できる結果である。しかしながら、それよりも近い近接原子については、かなりばらついている。したがって、Ga 不純物原子による $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ 混晶半導体単結晶の格子のひずみは、Ga 原子からおおよそ第五近接 Te 原子までの距離で起こり、それ以上は、閃亜鉛鉱構造の完全な周期性を保っていることが結論できた。

第一近接 Sb 原子イメージは、遠い側の成分は純粋 InSb 単結晶の位置よりもさらに遠い位置に見いだされ、XAFS の結果²⁷⁾ と矛盾した。原子イメージの位置の矛盾は、入射 X 線エネルギーの数が不足していることがその原因である可能性が高い。一方、そのばらつき具合は、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 混晶半導体で得られた XAFS の結果、^{9, 10)} すなわち負イオ

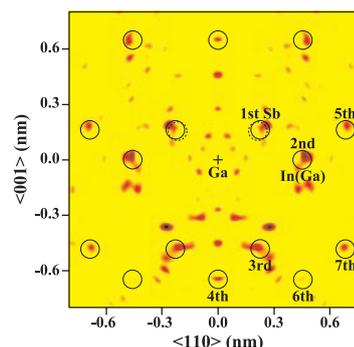


図13 $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ 混晶半導体単結晶の原子イメージの(110)断面。

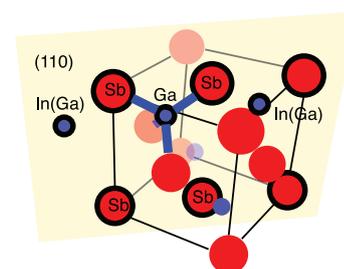


図14 $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ 混晶半導体単結晶の閃亜鉛鉱構造の模式図。

ン副格子は分布が2つの距離に分かれていることによく合致している。

ここに示した $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ 混晶半導体についての XFH 実験の結果は、既に文献 27 に原著論文として公表し、そこにはさらに詳しい説明が書かれてある。

7-2. DVD 材料 ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$)

最近、書き換えが可能な DVD のような光学メディアは、膨大なデータを記憶させるために広く用いられるようになった。広く知られていることは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (DVD-RAM の場合) などの薄膜メディアのデータ記憶の過程は、レーザー光により励起される結晶 - アモルファス転移に支配されていることである。しかしながら、この転移はナノ秒レベルの非常に早い速度で起こることから、通常考えられるレーザー光による融解と再結晶化だけで理解することは非常に難しく、真のメカニズムは実用的に使用され始めて以来 20 年の日々が経過したにもかかわらず今なお神秘的である。

薄膜状の多結晶 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の結晶構造は、粉末 XD により調べられ、^{33, 34)} 室温で最も安定な六方晶ではなく、準安定な面心立方構造であることがわかっている。この実験結果をもとにして、負イオン位置には Te 原子が存在し、正イオン位置には Ge, Sb, および 20% の空孔が存在する岩塩鉱構造が提唱された。Kolobov らは、レーザー誘起薄膜結晶およびアモルファスの局所原子配列の詳細を明らかにするために XAFS 測定を行った。³⁵⁾ その結果、彼らが提唱

した構造モデルを図 15 に示す。準安定な結晶相は、(a)に示すように歪んだ岩塩鉱構造をしており、そこでは本来同じ性質を持つはずである Ge 原子のまわりの 6 つの Ge-Te 結合が 3 つの短い結合と 3 つの長い結合に分かれている。また、レーザー誘起非結晶化の結果、Ge 原子は、傘が風で裏返る（アンブレラ・フリップ）ような動きをして、6 配位の八面体構造（結晶）から 4 配位の四面体構造に、局所構造が変化すると予想した。そして彼らは、強い共有結合を切断することなくその過程を起こすことができるため、早くて可逆的な相変化が可能になると主張した。しかしながら現実的には結晶化の過程では、強い 1 つの共有結合を切断し、弱い 3 つの結合と置き換えるの必要があり、最後の考えは必ずしもそのままでは正しくない。XFH は、試料が薄膜であっても十分にその三次元原子配列イメージを構築できるため、このユニークな物質の構造評価に非常に有力な手段であるので、その測定を行った。

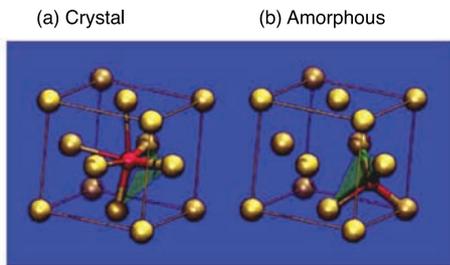


図 15 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の (a)結晶-(b)非結晶(アモルファス)転移に提唱されたアンブレラ・フリップモデル。赤色は Ge 原子、金色は Te 原子を示す。

厚さが約 $2\mu\text{m}$ の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ のエピタキシャル薄膜単結晶は、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ をスパッターによって温度 200°C で GaSb 単結晶基板の (100) 表面上に積層成長させた。XD 測定により、この薄膜は格子定数が 0.60751 nm の面心立方構造を持つことを確認した。この値は、以前の XD の結果 (0.6096 nm) と比較すると少しだけ大きく、基板との間のわずかな格子定数の違いによる積層ひずみの結果であると考えられる。入射 X 線は薄膜試料の (001) 面に照射し、Ge K_{α} 蛍光 X 線のホログラムを測定した。XFH ホログラムは、入射 X 線エネルギーが 11.5 keV から 14.0 keV までの範囲で、 0.5 keV おきに 6 つのエネルギーで測定した。

図 16 に、入射 X 線エネルギーが 12.0 keV で測定したホログラムの例を示す。矢印で示したように 4 回対称の陰影線を見ることができる。これは、X 線定在波線によるものと考えられ、結晶は確かに 6 回対称の六方晶構造ではなく、正方晶であるらしいことがわかる。また、その指数を図中に示す。これより格子定数が $0.604 \pm 0.005\text{ nm}$ であることがわかった。

入射 X 線エネルギーの異なった 6 つのホログラムより、Barton のアルゴリズム²⁴⁾を用いて求めた 3D 原子像の

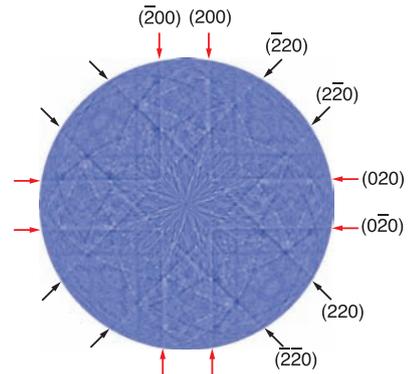


図 16 入射 X 線エネルギーが 12.0 keV で測定した $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の (001) 面でのホログラムの例

(001) 断面を図 17(a) に示す。図の中心に + 印で示したのが、中央の Ge 原子の位置である。非常に明瞭に 4 回対称な原子構造を見ることができる。このイメージは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜単結晶が Ge 原子のまわりでは六方晶型ではないことを確実に示している。中心 Ge 原子からの最も近い原子までの距離は約 0.45 nm であり、これは XAFS 測定³⁵⁾から求められた Ge-Te 最近接原子結合距離 (0.283 nm) よりはかなり長い。したがって、この原子イメージは、第二近接原子である Ge あるいは Sb のものと思われる。また、上下左右にも 4 回対称の原子イメージを見ることができるが、これは中心 Ge 原子からすると第四近接 Ge(Sb) 原子に対応する。このような結果は、Ge(Sb) 副格子について、立方構造をしていると考えるのが合理的である。しかしながら、原子構造が完全な岩塩鉱構造であるとすれば、当然破線の○印の位置に見えていいはずの Te 近接原子は、観測することができなかった。

図 17(b) に、3D 原子像の (110) 断面を示す。大きな○印で示したように、中心 Ge 原子の肩のところに 2 つの原子像を見ることができる。その距離は $0.27 \pm 0.005\text{ nm}$ であるので、これらが第一近接 Te 原子である。また、Te-Ge-Te 結合角は四面体構造の値に近い、およそ 110° である。また、第三近接 Te 原子もまた、図の下部に大きな○印で示したように 1 対見られる。この観察されたイメージは、以前観測された閃亜鉛鉱構造を持つ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 希薄磁性半導体の原子イメージと極めて良く似ており、Ge 原子は

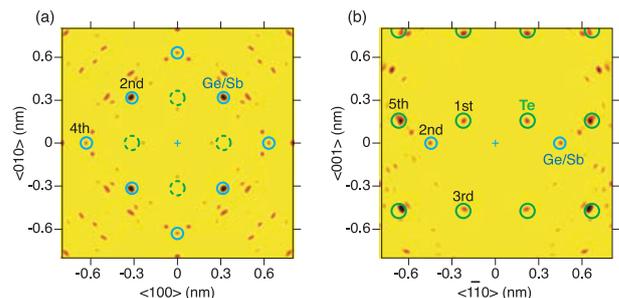


図 17 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の 3D 原子イメージの (a) (001) 断面および (b) (110) 断面

Te 原子と四面体構造をしていると結論付けられる。

市販の DVD がポリカーボネート上に蒸着された多結晶であるのに対して、本研究で測定した DVD 材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は、少し格子定数の異なる基板上に積層成長させた単結晶であり、基板からのひずみを受けるので、性質が全く同じものであるとは言えない。しかしながら、ほんのわずかに作成条件を変えることによって、結晶中にアモルファスと類似な 4 配位の四面体構造が準備されることを見出したことは非常に興味深い。したがって、市販の DVD 材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 多結晶は、確かに Ge のまわりで 6 配位の岩塩鉱構造をしているのであろうが、ほんのちょっとしたひずみをかけることによって、容易にアモルファス的な 4 配位の四面体構造に変わりうる、別の言い方をすれば、両者のエネルギー差が非常に小さなものであることを示している。この性質が、DVD 材料薄膜が高速の書き換え、消去を行うことができるキーになっていることを、本研究の実験結果は強く示唆している。

ここに示した DVD 材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ についての XFH 実験の結果は、既に文献 30 に原著論文として公表し、そこにはさらに詳しい説明が書かれてある。

7-3. 形状記憶合金 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$

形状記憶合金は、温度を変化させたときに、可逆的で大きな応力と強い復元力を有するため、エネルギーを運動に変換する駆動装置（アクチュエータ）の素材として非常に有望視されている。この特徴は、可逆的な相変化であるマルテンサイト変態によって、母相とマルテンサイト相を行き来することによって起こる。 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金は、現在最も実用的な形状記憶合金であり、試料の冷却により母相の B2 構造（立方晶）からマルテンサイト相の B19' 相（単斜晶）に原子構造が変化する。この Ni 原子を 6% だけ Fe に置換すると、一次相転移が緩和されるとともに、前駆現象を観測できるようになり、容易にマルテンサイト変態の研究を行うことができるようになる。

$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ 合金を冷却していくと、まず温度 220 K で母相からマルテンサイト相の一つであるインコメンシュレート相に転移し、180 K でインコメンシュレート相からコメンシュレート相へさらに相転移する。³⁶⁾ この研究では 225 K の母相および 100 K のコメンシュレート相の XFH 実験を行い、相転移に伴う原子配列やそのゆらぎの状態の変化について観測を行った。

$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ 合金の単結晶試料は、フローティングゾーン法により直径約 6 mm に結晶成長させたものを、(110) 面が表面となるように切断して用いた。入射 X 線エネルギーは、8.0 keV から 12.0 keV まで 0.5 keV おきに 9 つのエネルギーで行った。Fe K_{α} 蛍光 X 線用に特注したトロイダル

状に湾曲させたグラファイト分析結晶を用いて集光を行うことにより、検出 X 線強度をさらに増加させた。

図 18(a) および (b) は、(a) 母相（温度 225 K）および (b) コメンシュレート相（温度 100 K）の、Ni(Fe) だけが存在する典型的な原子面である、 $z=0 \text{ \AA}$ での (001) 断面の原子イメージを示す。原子像の強度は、全般的には、中心 Fe 原子から遠くなるほど弱まっているが、その傾向は両者で異なっている。すなわち、100, 200, および 210 のような近い位置にある原子像の強度は、(b) コメンシュレート相のほうが (a) 母相よりも強い、という一般的な温度変化を示すが、300, 310, および 320 のような遠い位置にある原子像の強度は、逆に (b) コメンシュレート相のほうが (a) 母相よりも弱い。

母相からコメンシュレート相へ変化するとき観測された、それぞれの原子イメージの強度変化を明瞭に示すため、図 18(b) と (a) の強度の比を図 19(a) に、同じく Ni(Fe) だけが存在する原子面である、 $z=3.0 \text{ \AA}$ での (001) 断面の原子イメージの強度の比を図 19(b) に示した。スケールは図の右端に示してある。いずれの図からも明らかのように、およそ直径 8 \AA の範囲で強度比が相転移により著しく増大していることがわかる。したがって、低温のマルテンサイト相（コメンシュレート相）では、直径 8 \AA のクラスター的に安定した原子配列が形成されることが明らかとなった。

図 18(c) および (d) はそれぞれ、(c) 母相（温度 225 K）および (d) コメンシュレート相（温度 100 K）の、Ti だけが存在する典型的な原子面である、 $z=1.5 \text{ \AA}$ での (001) 断面の原子イメージを示す。両図を比較すると、第一近接 Ti 原子のイメージの強度に大きな違いが見られる。XAFS

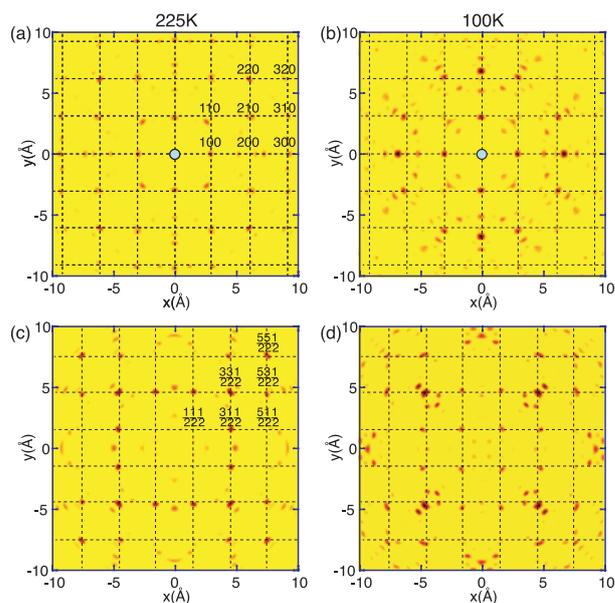


図18 (001)原子面での原子イメージ。Ni/Fe面($z=0 \text{ \AA}$)：(a)母相(温度 225K)および(b)コメンシュレート相(温度 100K)。Ti面($z=1.5 \text{ \AA}$)：(c)母相および(d)コメンシュレート相。

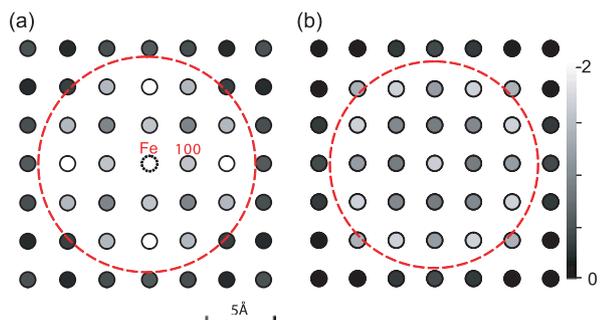


図19 Ni(Fe)だけが存在する原子面である, (a) $z=0\text{\AA}$ および(b) $z=3.0\text{\AA}$ での (001) 断面の原子イメージの, コメンシュレート相と母相の強度比。

測定^{31,32)}により, 動径方向には, 相の違いによってその位置にもそのゆらぎを示す平均2乗変位にもほとんど違いは見られないことから, 母相では角度方向のゆらぎが大きく, コメンシュレート相ではそれが非常に小さくなり, 原子位置が安定化するためであると考えられる。実際, 簡単なモデルを使って角度方向の原子位置のゆらぎの大きさを計算すると, コメンシュレート相では 0.1\AA 以下である平均2乗変位の値が, 母相では 0.4\AA 以上に大きく増加することがわかった。このような測定結果は, TiNi 形状記憶合金のマルテンサイト相変態のダイナミクスを理解する上で貴重な情報を与えている。

ここに示した形状記憶合金 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ についてのXFH実験の結果は, 既に文献31および32に原著論文として公表し, そこにはさらに詳しい説明が書かれてある。

8. 謝辞

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ のXFHの研究は, 本学大学院工学研究科の大学院生であった高田直樹君, 富山大学大学院理学研究科の池本弘之教授, および東北大学金属材料研究所の宍戸統悦准教授と共同で行った。DVD材料の研究は, 広島市立大学大学院情報科学研究科の藤原真講師および堀居賢樹教授, および産業技術総合研究所のP. Fons博士, A. V. Kolobov博士, および富永淳二博士と共同で行った。また, 形状記憶合金 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ の研究は, 中国科学院(上海)のW. Hu氏, H. Xie准教授, およびT. Xiao教授, 東北大学金属材料研究所の山本篤史郎博士, 大阪大学大学院工学研究科の寺井智之博士, 福田隆准教授, および掛下知行教授, およびSpring-8の鈴木基寛博士と共同で行った。XFH実験は, 高エネルギー加速器研究機構・放射光研究施設PFのビームラインBL6C(課題番号: 2005G127, 2005G129, 2007G514, および2007G573)を用いて行った。BL6C/PFでの実験を遂行するに当たっては, 東京工業大学応用セラミックス研究所の佐々木聡教授にお世話になった。

XFHの研究は, 文部科学省より平成17年度私立大学・大学院等教育研究装置施設整備費補助金を受けてスタート

し, 本学から運用費の支給を受けて発展させてきた。本文で紹介したDVD材料の研究には池谷科学技術振興財団から平成19年度研究助成金, また現在進行している熱電材料の研究には日本私立学校振興・共済事業団より平成20年度学術研究振興資金の助成を受けた。さらに, 東北大学金属材料研究所より共同利用研究の制度により, 平成18年度より21年度まで, 研究を推進し成果を論文にまとめることを目的とした研究打ち合わせのために, 主として旅費を支給いただいている。深く御礼申し上げます。

文 献

1. J. K. Furdyna and J. Kossut (ed), *Diluted Magnetic Semiconductors, Semiconductors and Semimetals*, vol. 25(New York, Academic Press, 1988).
2. T. M. Geibultowicz, J. A. Fernandez-Baca, R. M. Nicklow, J. K. Furdyna, and U. Debska, *J. Appl. Phys.* 73, 5660(1993).
3. D. Coquillat, J. P. Lascaray, J. A. Gaj, J. Deportes, and J. K. Furdyna, *Phys. Rev. B* 39, 10088(1989).
4. J. K. Furdyna, W. Giritat, D. F. Mitchell, and G. I. Sproule, *J. Solid State Chem.* 46, 349(1983).
5. N. Happo, H. Sato, T. Mihara, K. Mimura, S. Hosokawa, Y. Ueda, and M. Taniguchi, *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 4315(1996).
6. L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17(1921).
7. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bonds* (Cornell University Press, New York, 1967).
8. I. Yonenaga and M. Sakurai, *Phys. Rev B* 64, 113206 (2001).
9. J. C. Mikkelsen, Jr. and J. B. Boyce, *Phys. Rev. Lett.* 49, 1412(1982).
10. J. C. Mikkelsen, Jr. and J. B. Boyce, *Phys. Rev. B* 28, 7130(1983).
11. V. Petkov, I-K. Jeong, J. S. Chung, M. F. Thorpe, S. Kycia, and S. J. L. Billinge, *Phys. Rev. Lett.* 83, 4089 (1999).
12. I-K. Jeong, F. Mohiuddin-Jacobs, V. Petkov, S. J. L. Billinge, and S. Kycia, *Phys. Rev. B* 63, 205202 (2001).
13. J. B. Boyce and J. C. Mikkelsen, Jr., *J. Cryst. Growth* 98, 37(1989).
14. J. Pellicer-Porres, A Polian, A. Segura, V. Muñoz-Sanjosé, A. Di Cicco, and A. Traverse, *J. Appl. Phys.* 96, 1491(2004).
15. N. Motta, A. Balzarotti, P. Letardi, A. Kisiel, M. T. Czyżyk, M. Zimmel-starnawska, and M. Podogórny, *J. Cryst. Growth* 72, 205(1985).

16. A. Balzarotti, M. T. Czyżyk, A. Kisiel, N. Motta, M. Podogórny, and M. Zimmel-starnawska, *Phys. Rev. B* 30, 2295(1984).
17. A. Balzarotti, N. Motta, A. Kisiel, M. Zimmel-starnawska, M. T. Czyżyk, and M. Podogórny, *Phys. Rev. B* 31, 7526(1985).
18. J. B. Boyce and J. C. Mikkelsen, Jr., *Phys. Rev. B* 31, 6903(1985).
19. A. Di Cicco, E. Principi, and A. Filipponi, *Phys. Rev. B* 65, 212106(2002).
20. M. Tegze and G. Faigel, *Nature(London)* 380, 49 (1996).
21. M. Tegze, G. Faigel, S. Marchesini, M. Belakhovsky, and O. Ulrich, *Nature(London)* 407, 38(2000).
22. K. Hayashi, in *Advances in Imaging and Electron Physics*, edited by P. W. Hawkes(Academic Press, New York, 2006), Vol. 140, p. 120.
23. K. Hayashi, Y. Takahashi, E. Matsubara, S. Kishimoto, T. Mori, and M. Tanaka, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 196, 180(2002).
24. J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.* 67, 3106(1991).
25. S. Hosokawa, N. Happo, and K. Hayashi, *J. Magn. Mater.* 310, 2707(2007).
26. A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, *Phys. Rev B* 58, 7565(1998).
27. S. Hosokawa, T. Ozaki, N. Takata, N. Happo, H. Ikemoto, T. Shishido, and K. Hayashi, *J. Cryst. Growth* 311, 978(2009).
28. T. Matsushita, F. Z. Guo, M. Suzuki, F. Matsui, H. Daimon, and K. Hayashi, *Phys. Rev. B* 78, 144111 (2008).
29. S. Hosokawa, N. Happo, and K. Hayashi, *Phys. Rev. B* 80, 134123(2009).
30. S. Hosokawa, T. Ozaki, K. Hayashi, N. Happo, M. Fujiwara, K. Horii, P. Fons, A. V. Kolobov, and J. Tominaga, *Appl. Phys. Lett.* 90, 131913 (2007).
31. W. Hu, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Xie, T. Xiao, *J. Cryst. Growth* 311, 982(2009).
32. W. Hu, K. Hayashi, T. Yamamoto, N. Happo, S. Hosokawa, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Xie, T. Xiao, and M. Suzuki, *Phys. Rev. B* 80, 060202(R) (2009).
33. N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, and M. Takao, *J. Appl. Phys.* 69, 2849(1991)
34. N. Yamada and T. Matsunaga, *J. Appl. Phys.* 88, 7020 (2000) .
35. A. V. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga, and T. Uruga, *Nature Mater.* 3, 703(2004).
36. M.-S. Choi, T. Fukuda, T. Kakeshita, and H. Mori, *Philos. Mag.* 86, 67(2006).