

解説

高压低温下のX線回折実験

辻 和彦

慶応義塾大学

X-Ray Diffraction Measurements under High Pressure and Low Temperature

Kazuhiko Tsuji

Keio University

A diamond anvil cell and a cryostat for x-ray diffraction under high pressure and low temperature were constructed. X-ray diffraction at pressures up to 30 GPa and temperatures down to 10 K was measured using x-ray from synchrotron radiation. This system was applied to observe the pressure-induced phase transitions of black phosphorus, Sm_4Bi_3 , indium antimonide, iodine and amorphous semiconductors.

1. はじめに

圧力は物質の体積を変化させ、原子間の相互作用を変える。物質の電子状態や構造もこれにともなって影響を受ける。多くの物質では高压下で圧力誘起の相転移が引き起こされる。物性の圧力変化や高压相での物性、さらに圧力誘起相転移の研究などは常圧での物質の性質の理解をより深くしてくれるし、新しい物質の開発にも大きな指針を与えてくれるであろう。

一方、温度は圧力とともに物質の状態を決める重要な熱力学変数であり、低温にすることによって格子振動で隠されていた弱い相互作用による物

性の研究が可能になることが多い。超伝導や磁気的性質などがその代表例である。

しかしながら、高压低温の発生には実験上の困難が多く存在し、とくにX線回折実験との組合せは世界的にもみて十分に行われているとは言えないのが現状であろう。

この困難は、小型軽量でありながら、十分高い高圧力を発生できるダイヤモンドアンビル型超高压装置の発展と、放射光の高輝度X線の利用によって解決されつつある。ここでは、高压低温下のX線回折実験法と、これを用いた研究例をいくつか紹介したい。

2. 高圧低温の発生

2.1 低温用ダイヤモンドアンビル型超高压装置

ダイヤモンドアンビル型超高压装置は小型でありながら、高い圧力を発生できるので、高圧低温実験に適している。図1に圧力の発生原理を示す。2個のダイヤモンドに挟まれた金属ガスケットの中心に空けられた穴の中に、圧力媒体と試料を入れ、ダイヤモンドに力を加えると、圧力は金属ガスケットで保持されて、穴の中に高い圧力が発生する。ダイヤモンドは可視光や高エネルギーX線に対してはほぼ透明であるので、図のようにX線を通過させることにより、高圧X線実験ができる。このとき発生する圧力は、加える力に比例し面積

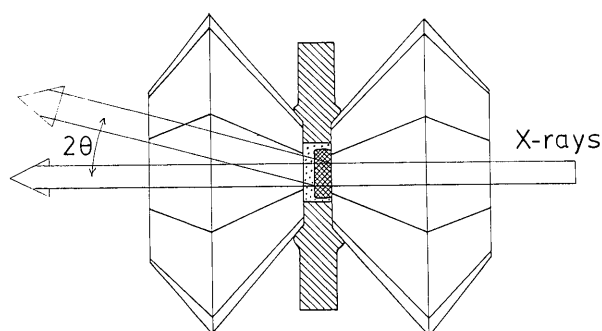


Fig. 1 Schematic view of opposed diamond anvil configuration with a metal gasket.

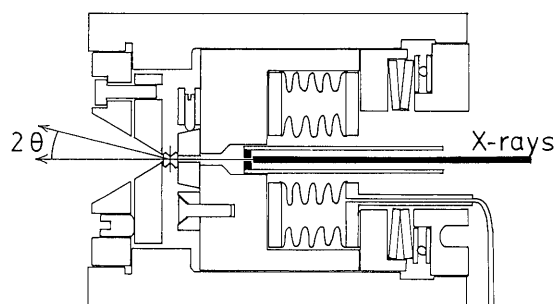


Fig. 2 Schematic diagram of diamond anvil cell for low-temperature experiments.

This cell was driven by He gas to allow the continuous pressure control at low temperatures.

に反比例するので、より高い圧力を発生するには、より小さい試料を用いる必要がある。したがって、回折に寄与する原子数が少なくなるため、十分に強い回折強度を得るには放射光からの高輝度のX線を用いることが必要となる。

ダイヤモンドアンビル型超高压装置には、ネジクランプ式のものが多いが、低温にすると圧力が変わってしまうし、低温で圧力を変えることが困難である。低温下でも圧力が自由に換えられるようにするには、特別の注意が必要である。¹⁻³⁾ 図2に低温用に作られた装置の模式図を示す。試料部に発生する圧力は、金属製ベローズに加えるガスの圧力を変えることにより、遠隔操作で自由に換えられる。加圧ガスとしてヘリウムガスを用いれば、極低温下でも使用できる。図3に低温用ダイヤモンドアンビル型超高压装置を装着できるクライオスタットを示す。これらは高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のBL-6Cに設置されている低温用大型ゴニオメータに取り付けることができ、高圧低温下のX線回折実験ができる。³⁾

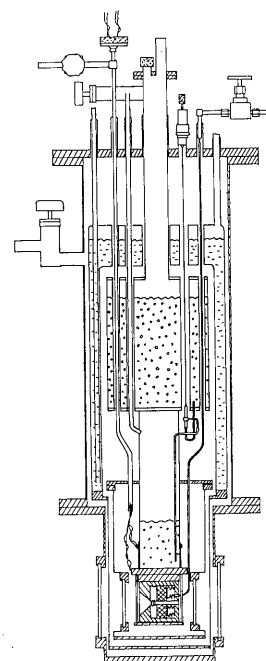


Fig. 3 Cryostat for high-pressure experiments.

2.2 高圧低温下のX線回折実験

放射光からの白色X線は、ゴニオメータに取り付けられた入射スリットを通った後、ダイヤモンドアンビル型超高压装置に取り付けられたピンホールコリメータを通して、ダイヤモンドアンビルに挟まれている試料に照射され、回折強度はGeSSDでエネルギー分散法により測定される。ダイヤモンドアンビル型超高压装置の出口側の窓は回折角 2θ が 30° まで測定できるように空けられている。試料の位置はクライオスタットの温度を変えると数mmほど動くので、回折強度が低下したり、回折角が変わったりしてしまう。これらを正しくするため、クライオスタットの横に設けてある光学窓から望遠鏡で試料位置を確認して前後を合わせる。左右の位置はピンホールコリメータが入射スリットを通ったX線ビームの中心になるように合わせる。また、X線が試料だけに照射され、ガスケットに照射されないように、試料テーブルの ω 回転と α 回転で、ピンホールコリメータを通ったビームが試料だけに当たるように全体の傾きを調整する。これらの操作はゴニオメータに組み込まれたモーターにより遠隔操作で行える。

試料に発生する圧力は、試料部に試料と混ぜて入れたNaClの格子定数から求めるが、ルビー蛍光法による測定ができることが望ましい。

3. 応用例

3.1 リンの圧力誘起相転移

リンの同素体としては、黄リン、赤リン、黒リンの3つがよく知られている。黒リンは大気圧下で安定に存在し、斜方晶系に属する層状物質である。常圧ではnarrow gapの半導体であり、加圧とともにエネルギーギャップが減少し、1.7GPaで半金属となる。⁴⁾室温では5GPa付近で斜方晶から菱面体晶に相転移し、さらに10GPaで単純立方晶に相転移する。菱面体晶と単純立方晶はともに金属である。⁵⁾室温以上における相転移は亀

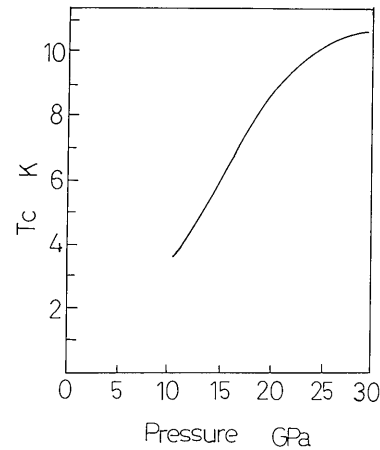


Fig. 4 T_c of black phosphorus as pressure is applied at 4.2 K.¹⁰⁾

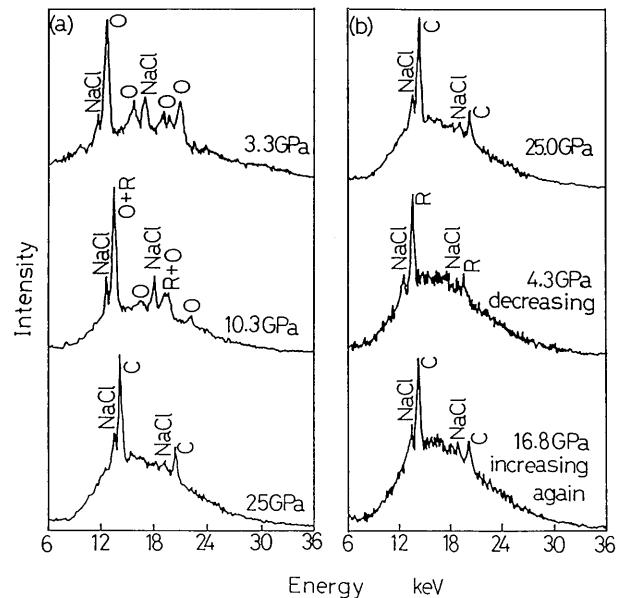


Fig. 5 Energy dispersive x-ray diffraction profiles of black phosphorus and NaCl at 21 K.¹⁰⁾

掛川らによって詳しく研究されている。⁶⁾一方、低温下ではリンは高圧下で興味深い超伝導を示す。超伝導の転移温度(T_c)は室温で加圧してから冷却したときと、低温にしてから加圧したときでは、 T_c の圧力変化が異なる。極低温下で加圧したとき、リンの T_c は圧力とともに急上昇して11Kに達する(図4参照)。^{5, 7-10)}このような加圧経路による T_c の圧力依存性の違いがどのような構造

の違いによるかを調べるために高圧低温下のX線回折実験が行われた。^{9, 10)}

77Kでは斜方晶から菱面体晶への転移は約6 GPaで始まる。これは室温にくらべ1 - 2 GPa高い。転移の速度は室温よりも遅くなり、両相は高い圧力まで共存する。菱面体晶から単純立方晶への転移は約10GPaで室温の場合とほとんど同じである。減圧時の単純立方晶から菱面体晶への転移は10GPa付近で始まり、ほぼ可逆的である。これは体積変化が小さく、2次転移的な性格が強いためと思われる。減圧下での菱面体晶 - 斜方晶転移は起こらず、77Kでは菱面体晶がクエンチされる。

図5に21Kでの測定例を示す。¹⁰⁾ 21Kでは菱面体晶への転移は約10GPaから始まる。菱面体晶から単純立方晶への転移圧力も16GPaに上昇する。斜方晶から菱面体晶への転移は室温でもゆっくりと起こり、低温ではますます遅くなるので、両相の共存する圧力の範囲は低温になるほど著しく広がる。25GPaから16GPaに減圧すると、単純立方晶は菱面体晶に転移し、菱面体晶は常圧までクエンチされる。

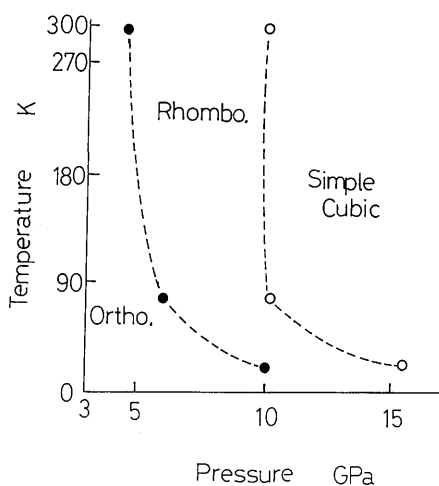


Fig. 6 P-T phase diagram of black phosphorus at low temperature.¹⁰⁾

The dashed line shows the pressure where the phase transition starts.

図6にこれらの結果をまとめた低温でのP-T相図を示す。¹⁰⁾ 破線は加圧時に相転移が始まる圧力を示している。低温になるほど転移開始圧力が高くなっていくことがわかる。

超伝導転移温度のP-T相図上での加圧経路による違いを、X線回折実験の結果をもとに考えてみよう。斜方晶から菱面体晶への転移圧力は21Kで約10GPaであり、4.2Kでは12GPaまで上昇するものと予測される。斜方晶金属が実現していると思われる12GPa以下でのTcは2 - 4 Kである。菱面体晶の単一相は4.2Kでは約15GPaで実現するものと思われるが、その圧力でのTcは5 - 6 Kである。単純立方晶のTcは加圧により6 Kから10Kへ上昇するものと思われる。このように黒リンの3つの相はいずれも超伝導を示す。単純立方晶が3次元的な構造をもつことが、他の2つの層状構造の相よりも高いTcを与えるものと思われる。また、2相以上の相の共存がより高いTcを与えることも考えられる。

3.2 Sm₄Bi₃の圧力誘起相転移

Sm₄Bi₃中のSm原子は、Sm³⁺とSm²⁺の2つの状態をとっており、平均価数は2.3であると考えられている。このことはL_{III}X線吸収の実験でも確かめられている。¹¹⁾ Sm²⁺は6個の4f電

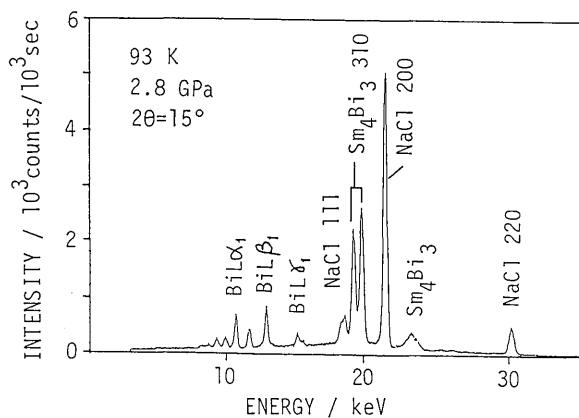


Fig. 7 Energy dispersive x-ray diffraction profile of Sm₄Bi₃ and NaCl.¹³⁾

子をもっており, Sm^{3+} は5個の4f電子をもっているが, 4f電子と5dあるいは6s電子とはそのエネルギーの圧力依存性が異なるために, 高圧下で Sm^{2+} から Sm^{3+} への電子転移が起るものと思われる。 Sm_4Bi_3 においてこの転移が起こることが室温以上でのX線回折実験によって明らかにされた。¹²⁾ この転移は同じ結晶構造のまま格子定数が不連続に減少する同形転移である。このような同形転移はCs, Ce, SmSなどごく少数の物質

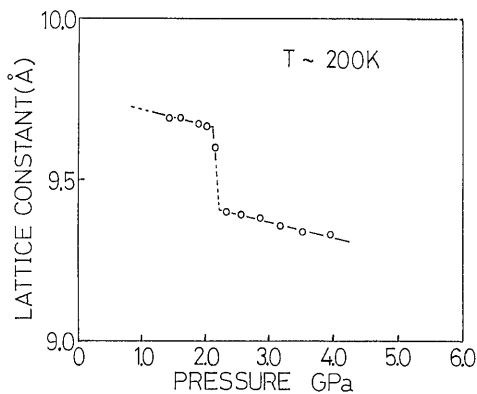


Fig. 8 Lattice constant of Sm_4Bi_3 as a functions of pressure.¹³⁾

A discontinuous drop of d occurs due to the isostructural transition.

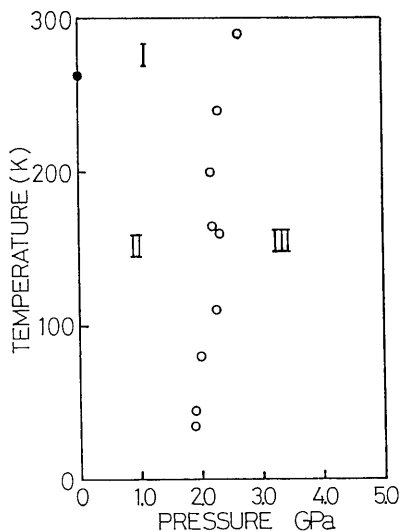


Fig. 9 P-T phase diagram of Sm_4Bi_3 .¹³⁾

でしか知られていない興味深い現象である。 Sm_4Bi_3 では常圧で温度を変えたときに別の相転移が起こることが知られている。しかしながら, このような転移は試料依存性が大きい。そこで, 良質の試料に対して相境界を正しく決定するために, 放射光を用いた高圧低温実験が行われた。¹³⁾ 図7に測定例を示す。試料からの回折線以外に, 圧力測定のために用いたNaClからの回折線と, Biからの蛍光X線がみられる。 Sm_4Bi_3 の(310)回折線に注目すると, 回折線が2本に分裂しているのがわかる。図8にはこの回折線の格子間隔 d を圧力の関数として示している。2.2GPaで格子間隔が不連続に減少しているのがわかる。このような転移点を温度を変えて求め, P-T相図上に示したものが図9である。低温にはIとIIの相があるが, X線回折実験では変化はみられなかった。高圧側に相IIIがある。

Clausius-Clapeyronの関係式から相転移にともなうエントロピーの変化を見積ることができる。その結果, ΔS (I - III) と ΔS (II - III) はどちらも -22J/mol deg であった。各相のエントロピーは, Sm^{2+} と Sm^{3+} の割合と, 結晶場によるエネルギーの分裂を考慮して論議されている。¹³⁾

3.3 InSbの相転移前駆現象

4配位構造のシリコンやインジウムアンチモンなどの半導体は常圧ではダイヤモンド型の結晶構造をもつが, 高圧下で β -Sn型の構造をもつ金属に相転移する。このとき, 相転移の直前に価電子の電子密度が急激に変化する相転移前駆現象が存在するという報告がなされた。¹⁴⁾

ダイヤモンド型の結晶では, 原子の周りの電子分布が球対称であるときは, (222)回折線は消滅則のために強度をもたないことはよく知られている。InSbでは, In原子とSb原子はほとんど同じ数の電子をもつために, 同じように回折強度の打ち消しが起こるが, 電子数に少し差があるために,

打ち消し合いは不完全で、弱いながらも回折強度が生じる。

ところで、ダイヤモンド構造の物質中で、もし原子の周りの電子の分布が非対称であって、原子間の方向に集中しているとすると、回折強度の打ち消し合いは不完全となり、(222)強度が有限の大きさをもつ。この事情は、ダイヤモンド構造の格子点に、In原子とSb原子が交互に並んだInSb結晶についてもほとんど同じである。したがって、ダイヤモンド構造の結晶で(222)回折線強度を測定することにより、結晶中の原子の周りの電子分布が球対称からどれだけずれてくるかを調べることができる。

このような考え方で、Yoder-Shortらは、SiとInSbの(222)回折線強度の圧力変化を室温で測定し、転移圧力の直前で強度の急激な減少を見出した。¹⁴⁾そして、これは相転移直前に原子の周りの電子分布が非対称分布から球対称分布に変わるため、共有結合電子のsmearingか、格子振動の非調和性の増加によると議論している。一方、理論的な計算ではこのような電子分布の変化は回折線強度の変化を説明するほどの大きさをもたないのではないかと結論された。¹⁵⁾

この問題を実験的により詳しく調べるために、InSbの(222)回折線強度の圧力変化の測定が77Kの低温で行われた。¹⁶⁾もし、(222)回折線強度の減少が電子分布の変化に起因するのであれば、低温下においても同じ体積で、あるいは、熱収縮効果を考えればより低い圧力で起こるであろうと考えられたからである。InSb相転移圧力は室温で3GPa、77Kでは4.5GPaである。77Kでの3GPa付近での様子を調べればよいわけである。

試料は(112)面で切り出されたInSb単結晶で、厚さ80 μ m、直径200 μ mである。ダイヤモンドの先端面の直径は1mmであり、ガスケットに空けられた穴の直径は300 μ mである。試料部に発生する圧力は、あらかじめベローズの加圧ガス圧力との関係をルビー蛍光法により校正しておき、加

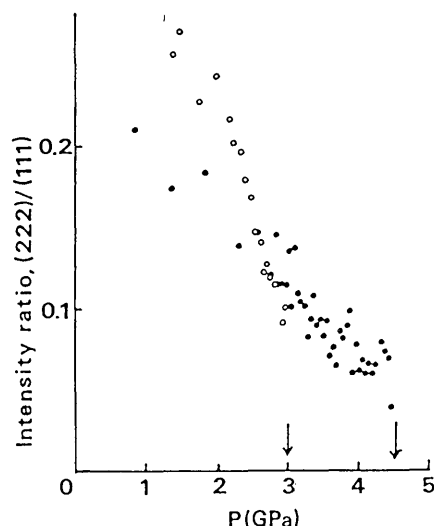


Fig. 10 Intensity ratio $I(222)/I(111)$ of InSb as a function of pressure.¹⁶⁾ Open circles: room temperature. Closed circles: 77K.

圧ガス圧から決められた。

図10に(222)回折線強度と(111)回折線強度の比が圧力に対して示されている。77Kでは、3GPa付近でもとくに著しい強度の変化は起こらず、滑らかに変化している。したがって、電子分布の変化に起因して(222)回折線強度が変化したとは考えにくい。しかしながら、77Kでも転移圧力直前では(222)回折線強度の減少が観測されており、Yoder-Shortらの指摘している格子振動の非対称性の増加に起因している可能性が強い。

3.4 ヨウ素の圧力誘起分子解離相転移

水素は周期律表ではアルカリ金属の上にあるので、高圧下では当然金属化するものと考えられ、多くの高圧研究者が水素の金属化の実現に挑戦してきた。最近ダイヤモンドアンビル型超高压装置により250GPa以上で水素が金属化するとの報告がされた。¹⁷⁾水素の金属化と2原子分子から単原子相への分子解離の関係は理論的にも注目されて、多くの研究がある。

水素と類似した構造をもつ分子性結晶としては窒素、酸素、ハロゲン等が知られている。とくに、

常圧で半導体のヨウ素はエネルギーギャップが加圧とともに減少し、16GPaで連続的に金属化することが知られている。¹⁸⁾ 水素の金属化と分子解離の関係はこれから実験的に解決されるべき問題であるが、類似の系として金属化と分子解離を起こすハロゲンに興味ある問題であり、わが国の研究者によって系統的な研究が行われ、多くの成果が得られている。¹⁹⁻²⁷⁾

X線回折実験の結果、ヨウ素の金属化は2原子分子の相で起こり、その後21GPaで分子解離を起こし、単原子金属相となることが明らかとなっ

た。²⁰⁾ 電気抵抗の測定²⁶⁾ や、光反射率の測定²⁷⁾ でも変化が観測されている。しかしながら、低温(4K)での高圧メスバウアー実験では30GPaまで分子解離は起こっていないという報告がなされた。²⁸⁻³⁰⁾ そこで、高圧低温でのX線回折実験が行われた。³¹⁾ 図11に298Kと約40Kでの回折パターンを示す。298Kでは21GPaで新しい相に対応するピークが出現し、25.4GPaで相転移が完了した。この結果は角度分散法による結果と完全に一致した。33-46Kの低温においても室温とほとんど同じように、分子解離に対応する回折

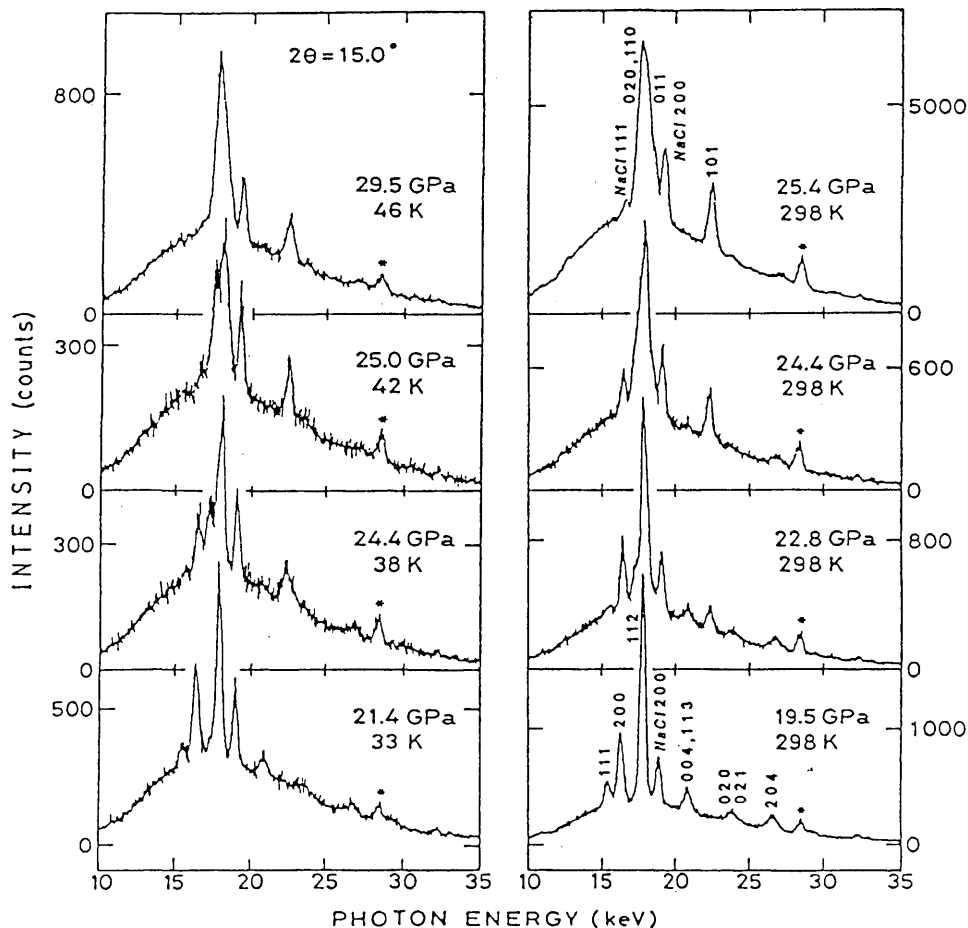


Fig. 11 Energy dispersive diffraction profiles of iodine and NaCl at room temperature and low temperatures.³¹⁾

Diffraction indices assigned to the bottom and top figures are based on the orthorhombic molecular and monoatomic phases, respectively.

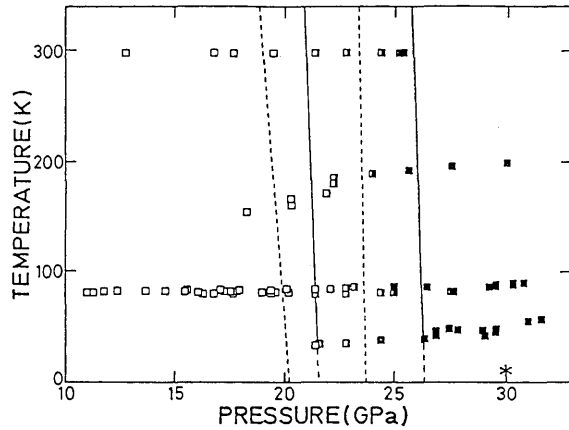


Fig. 12 P-T phase diagram of iodine.³¹⁾ The asterisk shows the location where the Moosbauer experiment was reported to be made.²⁸⁾

パターンの変化が21.6-26.3GPaにおいてみられた。このようにして得られたP-T相図を図12に示す。白抜き点は2原子分子相に対応し、黒塗りの点は単原子相に対応する。2本の実線は加压時に相転移が始まる圧力と相転移が完了する圧力を示している。破線は減圧時の結果である。この図から明らかなように高压メスバウアー実験の行われた圧力が30GPaであるとすれば、ヨウ素は単原子相になっているはずであると思われる。

3.5 アモルファスSi_{1-x}Ge_x合金の圧力誘起相転移の可逆性

SiやGeなどのIV族半導体はダイヤモンド型構造であるが、高压下で相転移をし、β-Sn型結晶の金属になる。これらのアモルファスも同じような相転移を結晶よりも低い圧力で起こすが、アモルファスSiでは圧力を下げたときに、結晶から元のアモルファスへ戻るといった興味深い現象が見いだされた。³²⁻³⁴⁾ アモルファスGeでは結晶から準安定相の結晶構造に変わる。そこでアモルファスSi_{1-x}Ge_x合金では転移がどのようになるか、また、低温にして相転移のポテンシャル障壁の高さより熱エネルギーを小さくしたときに、相転移の様子がどのように変わることが調べられた。³⁵⁾ 図13

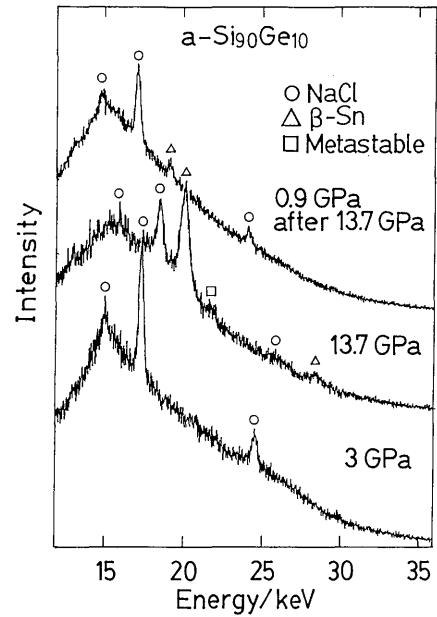


Fig. 13 Energy dispersive diffraction profiles of a-Si₉₀Ge₁₀ and NaCl at room temperature.³⁵⁾

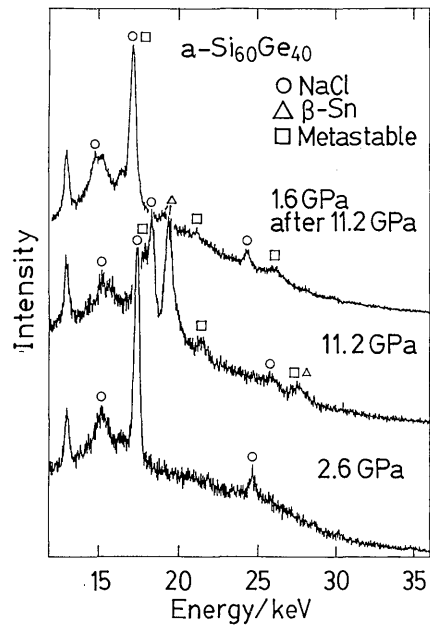


Fig. 14 Energy dispersive diffraction profiles of a-Si₆₀Ge₄₀ and NaCl at room temperature.³⁵⁾

~16に結果の一例を示す。a-Si₉₀Ge₁₀合金では高压下で生じたβ-Sn型結晶に対応する回折ピー

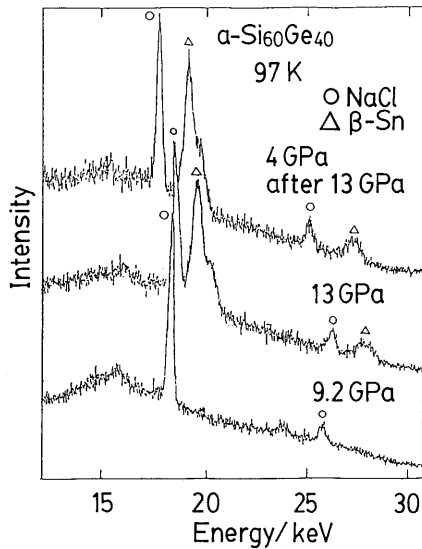


Fig. 15 Energy dispersive diffraction profiles of $\alpha\text{-Si}_{60}\text{Ge}_{40}$ and NaCl at 97 K.³⁵⁾

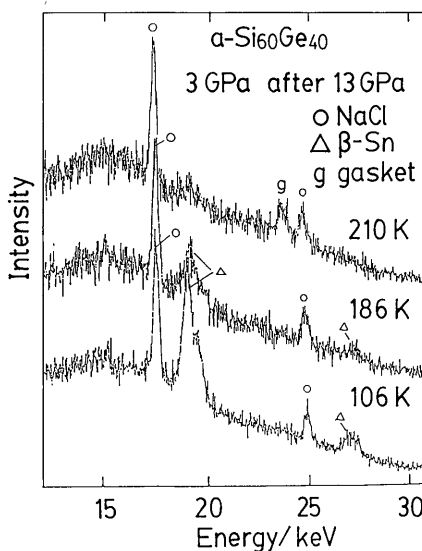


Fig. 16 Energy dispersive diffraction profiles of $\alpha\text{-Si}_{60}\text{Ge}_{40}$ and NaCl on heating.³⁵⁾

クが減圧していくと消失し、元のアモルファスに戻る事がわかる。 $\alpha\text{-Si}_{60}\text{Ge}_{40}$ では室温で減圧すると $\beta\text{-Sn}$ 型結晶から準安定相の結晶に変わる。低温では $\beta\text{-Sn}$ 型の結晶が減圧してもクエンチされ、低圧でも存在するが、低圧下で温度を上げていくと、元のアモルファスに戻った。これらの結果から、各圧力での結晶各相とアモルファス相の

エネルギーの大きさの関係と、各相間の転移の際のポテンシャル障壁の高さについての議論が可能となるであろう。

4. おわりに

以上のように、高圧低温下でのX線回折の実験により、種々の物質でのいろいろな相転移の研究が可能になってきた。とくに特定の低温状態を長時間保持することは困難であることが多く、測定を短時間に終えるには放射光の高輝度X線の利用は有用である。今後、磁場や電場との組合せによる物性の研究など多くの興味あるテーマが残されている。さらに、格子定数の精密測定や、微小歪みに対応した接近した2本の回折線の分離を行なうためには、単色X線を用いた角度分散法による測定を行なう必要があるだろう。

参考文献

- 1) N.Sakai, T.Kajiwara, K.Tsuji and S.Minomura: Rev. Sci. Instrum. 53 (1982) 499.
- 2) 辻 和彦: 日本結晶学会誌 24 (1982) 345.
- 3) K.Tsuji: "Solid State Physics under Pressure", ed. by S. Minomura, KTK/Tokyo, 1985, p.375.
- 4) Y.Akahama, S. Endo and S.Narita: Physica, 139 & 140B (1986) 387.
- 5) 城谷一民, 川村春樹, 辻和彦: 日本金属学会会報 12 (1988) 943.
- 6) T. Kikegawa, H. Iwasaki, T. Fujimura, S. Endo, Y. Akahama, T. Akai, O. Shimomura, T. Yagi, S. Akimoto and I. Shirotnani: J. Appl. Crst., 20 (1987) 406.
- 7) H. Kawamura, I. Shirotnani and K. Tachikawa, Solid State Commun. 49 (1984) 879; 54 (1985) 775.
- 8) J. Wittig, B. Birekoven and T. Weidlich: "Solid State Physics under Pressure", ed. by

- S.Minomura, KTK/Tokyo,1985, 217.
- 9) I.Shirotani, H.Kawamura, K.Tsuji, K. Tsuburaya, O.Shimomura and K.Tachikawa: Bull. Chem. Soc. Japan, 61 (1988) 211.
- 10) I.Shirotani, K.Tsuji, M.Imai, H.Kawamura, O.Shimomura, T.Kikegawa and T.Nakajima: Phys. Lett. A(in press).
- 11) T. K.Hatwar, R.M.Nayak, B. D. Padalia, M.N.Ghatikar and R.Vijayaraghavan:Solid State Commun.34 (1980) 617.
- 12) A.Jayaraman, R.G.Maines and E. Bucher: Proc.14th Rare Earth Res.Conf. (Penum, New York, (1980) p.239.
- 13) T.Nakajima, K.Tsuji, T.Ishidate, H.Takahashi, S. Suzuki, A. Ochiai, T.Suzuki and T. Kasuya: J.Mag. Mag. Mater.47 & 48 (1985) 292.
- 14) D. R. Yorder-Short, R. Colella and B. A. Weinstein:Phys.Rev. Lett.49 (1982) 1438.
- 15) M.T. Yin and M L.Cohen: Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2472.
- 16) B.Okai, K. J.Takano, J.Yoshimoto, H.Takahashi, A. Izawa and K.Tsuji:Modern Physics Letters B3 (1989) 1101.
- 17) H.K.Mao and R.Hemley: Science 244(1989) 1463.
- 18) A.S.Balchan and H.G.Drickamer: J.Chem. Phys.34. (1961)1948 ; B M Riggelman and H. G. Drickamer: J. Chem. Phys.38 (1963) 2721.
- 19) K.Takemura, Y.Fujii, S.Minomura and O. Shimomura: Solid State Commun.30 (1979) 137
- 20) K. Takemura, S. Minomura, O Shimomura and Y. Fujii: Phys. Rev. Lett.45 (1980)1881.
- 21) K.Takemura, S.Minomura, O.Shimomura, Y. Fujii and J. D. Axe: Phys. Rev. B26 (1982) 998.
- 22) Y.Fujii, K.Hase, Y Ohishi, N. Hamaya and A.Onodera:Solid State Commun.59(1986)85.
- 23) Y. Fujii, K. Hase, N. Hamaya, Y. Ohishi, A.Onodera, O.Shimomura and K.Takemura: Phys.Rev.Lett.: 58 (1987) 796.
- 24) Y.Fujii, Y.Ohishi, A.Onodera,K.Takemura and R. L. Reichlin: Jpn. J. Appl. Phys.24 (1985) 606.
- 25) 藤井保彦: 日本結晶学会誌 30 (1988) 185.
- 26) N.Sakai, K.Takemura and K.Tsuji:J.Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 1811.
- 27) K.Syassen, K. Takemura, H. Tups and A. Otto:“Physics under Pressure”, Terra Sci. Pub.1985, p.43.
- 28) M.Pasternak, J.N.Farrell and R.D.Taylor: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 575.
- 29) K.Takemura, O.Shimomura and Y. Fujii : Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 944.
- 30) M.Pasternak, J.N.Farrell and R.D.Taylor : Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 945.
- 31) H.Fujihisa, Y.Fujii, K.Hase, Y.Ohishi, N. Hamaya, K.Tsuji, K.Takemura, O.Shimomura, H.Takahashi and T.Nakajima : Proc,12th AIRAPT Intern. Conf.,Paderborn, 1989, in press.
- 32) K.Tamura, J.Fukushima, H.Endo, S.Minomura, O Shimomura and K.Asaumi: J.Phys. Soc. Jpn. 36 (1974) 558.
- 33) O.Shimomura, S.Minomura, N.Sakai, K. Asaumi, K. Tamura, J. Fukusima and H. Endo: Philos. Mag. 29 (1974) 547.
- 34) S.Minomura: J.de Physique 42 (1981) C4 -181.
- 35) M.Imai, T.Mitamura, K.Yaoita and K. Tsuji: Photon Factory Activity Report, 1989, in press.