

光電子分光と光物性

分子科学研究所 極端紫外光実験施設
木村真一

1. はじめに

物質の電子状態を調べるために、昔から光吸収や光電子分光の実験が行われてきた。光電子・逆光電子分光はそれぞれ、物質の電子状態の占有・非占有状態を観測できるのに対し、光吸収は占有状態と非占有状態の掛け合わせのものが観測できる。一電子的に考えれば、バンド計算から光電子・逆光電子分光や光吸収のスペクトルが予測されるはずである。しかし、電子相関が強い場合には、実際には、電子の配置間相互作用や原子内のクーロン相互作用で一電子的な描像からは、かなり違ったものになっている。

光電子・逆光電子分光には多くの名前がついている。光電子分光は XPS (X-ray photoemission spectroscopy) と UPS (ultraviolet photoemission spectroscopy) と一般に呼ばれており、また XPS は ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) と呼ばれることもある。この 2 つの測定の手法は基本的に同じものであるが、違いは光電子を励起する光のエネルギーが、前者は例えば Al の K_{α} 線 ($h\nu = 1486.6$ eV) 等の X 線であるのに対し、後者は例えば He-I 共鳴線 ($h\nu = 21.22$ eV) からの真空紫外線であるところである。また、後者は光電子の運動エネルギーが小さいために、角度分解した光電子分光が可能であり、バンドの分散を測定できる。シンクロトロン放射光を用いた共鳴光電子分光 (resonant photoemission spectroscopy) は励起光のエネルギーを変化させることにより、特定の原子に属した電子の状態を観測する方法である。

逆光電子分光 (IPES: inverse photoemission spectroscopy) は主に BIS (bremsstrahlung isochromat spectroscopy) という手法が用いられている。これは、物質に入射する電子のエネルギーを変化させ、発生する特定のエネルギーの光を検出して、非占有電子状態を測定するものである。最近では、真空紫外領域の分光測定技術の発達により、入射電子のエネルギーを一定にし、発生する光を分光することにより IPES を測定する方法が開発されている。このことにより、共鳴逆光電子分光が可能となりつつある。

光吸収の測定は、電気抵抗の直流伝導度と対比させて、交流伝導度を観測していることになる。光反射率を Kramers-Kronig 変換して得られる光学伝導度と呼ばれているものがそれである。つまり、直流伝導度は、光学伝導度の 0 エネルギーでの値であり、また、プラズマ端まで積分した有効電子数は、キャリアの有効質量に対応する。バンド的に考えれば、直流伝導度はフェルミ準位上の状態密度に対応し、光学伝導度は、その振動数 (エネルギー) に対応した状態密度のかけ合わせに光学的な遷移確率 ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta s = 0$) をかけたものである。また光吸収では、光学活性な格子振動も測定できる。

以上の内容について解説していくが、光学的な測定は多くの種類が行われており、すべてについて深いところまで入るのは不可能である。ここでは、光電子分光と光吸収について取り上げ、どのような物理量が観測されているのか説明していく。またここでは、特に断らない限り、希土類化合物、特に Ce 化合物を念頭においている。

2. 光電子・逆光電子分光

光電子・逆光電子分光は、最近になって目覚ましい進展をとげており、現在では、通常の光電子分光だけではなく、共鳴（逆）光電子分光、高エネルギー分解光電子分光、スピン分解光電子分光等も行なわれている。ここでは、光電子・逆光電子分光でどのような物理量を観測しているのかと、現在盛んに行われている共鳴光電子分光・高分解光電子分光及び内殻光電子分光から得られる情報について解説する。

2.1. 光電子・逆光電子分光

光電子 (PES)・逆光電子分光 (BIS) は、物質の状態密度やエネルギー分散が測定できるものとして一般に知られている。しかし、強相関伝導系の物質では、正確には正しくなく、以下の式で与えられる 1 不純物アンダーソン模型で予測される 1 電子（ホール）励起後の情報が得られる。[1]

$$H_0 = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \epsilon_f \sum_{\sigma} f_{\sigma}^+ f_{\sigma} + U_f \sum_{\sigma,\sigma'} f_{\sigma}^+ f_{\sigma'} f_{\sigma'}^+ f_{\sigma} + \sum_{k,\sigma} (V_{kf} a_{k\sigma}^+ f_{\sigma} + c.c.)$$

$$H'_0 = H_0 - U_{fc} \sum_{\sigma} f_{\sigma}^+ f_{\sigma}$$

ここで、 H_0 , H'_0 は始状態及び終状態のハミルトニアンで、 H_0 の第 1 項は伝導電子や価電子帯の電子のエネルギー、第 2 項は 4f 電子のエネルギー、第 3 項は 4f-4f 間のクーロン相互作用であり、第 4 項では 4f 電子の伝導電子や価電子との混成を表している。 H'_0 の第 2 項では、4f を光電子として取り出した場合に残ったホールと 4f 電子とのクーロン相互作用を表している。これから得られるピーク強度やエネルギーを実験結果にフィッティングすることにより、各パラメータが得られる。[2]

例えば、f 電子系の化合物の PES では、以下で示される終状態を観測していると考えられる。



ここで c は伝導電子や価電子を示しており、 \bar{c} は伝導帯に生じたホールを表している。 $e.$ は光電子を表す。つまり、 $|4f^n c\rangle$ で表されている始状態は 4f と伝導帯・価電子帯との混成であり、混成が強い場合は、結果として $|4f^{n-1} c\rangle$ と $|4f^n \bar{c}\rangle$ に対応する 2 つのピークが現れる。

BIS でも同様で、

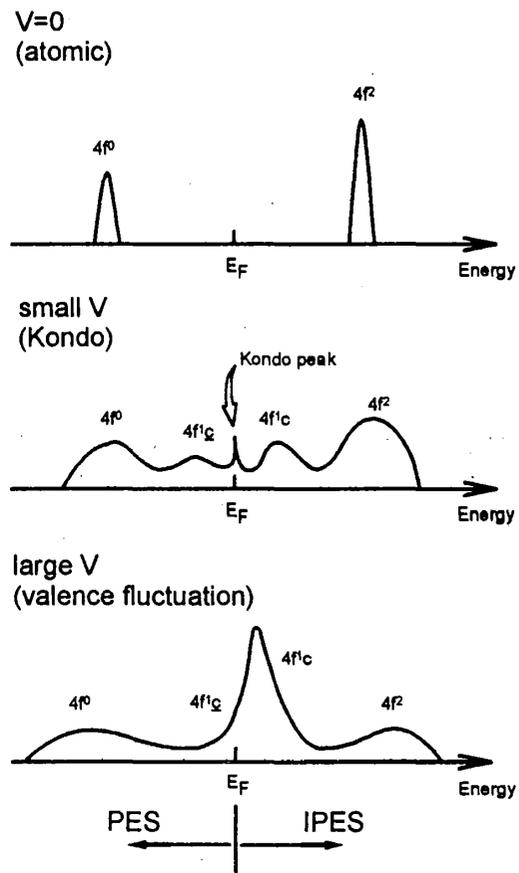
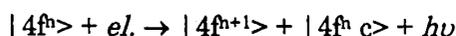


図1 Ce 化合物の混成強度 V の大きさと、予測される PES, BIS のスペクトル。

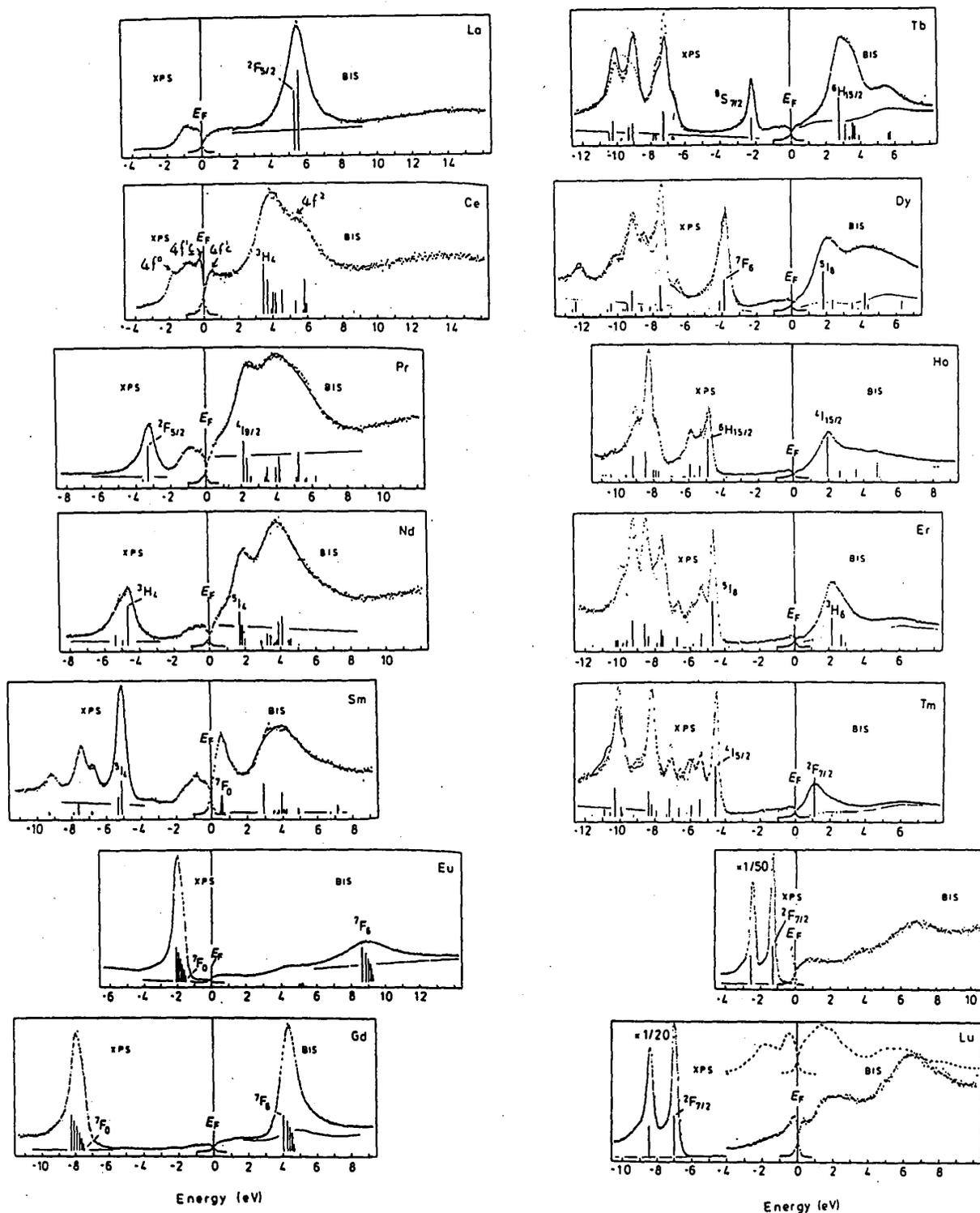


図2 希土類金属のXPSとBISのスペクトル. [3] フェルミ準位を基準にして, 原子番号順にならべてある.

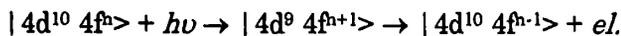
という終状態に対応する2つのピークが現れる。ここで eI は入射電子、 $h\nu$ は出てくる光である。以上から予測される Ce 化合物のスペクトルは、図 1 の様になる。このスペクトルで、フェルミ準位上に現れるものは Kondo peak と呼ばれている。ほとんど混成していない場合には、 $4f^0$ 、 $4f^1$ があられわずに U_n だけはなれた 2 つのピーク $4f^0$ と $4f^1$ のみが観測される。逆に混成が大きい時は、フェルミ準位近傍の状態密度が大きくなり、 $4f$ をバンド的に扱うことができる。

Ce-metal の XPS, BIS のスペクトルでは、分解能がよくないために Kondo peak は見えておらず、図 2 に示されるように、PES・BIS のどちらも 2 つずつの $4f$ によるピークのみが現れているのがわかる。[3] また $4f$ と価電子帯（伝導帯）との混成が弱い場合、例えば図 2 の Gd-metal の場合では、 $4f$ と伝導帯との混成が弱いために、 $4f$ - $4f$ 間のクーロン相互作用で分裂した 2 つのピークが現れることになる。[3]

図 2 に示されているように、希土類金属の $4f$ 電子準位のエネルギー位置は、各希土類イオンの終状態の多重項構造が現れるにしても、La から Gd に進むにつれてフェルミ準位から遠ざかっていき、それと同じ様に $4f$ ホール準位がフェルミ準位に近づいていくことがわかる。この変化は Gd で折り返されており、Tb より重い希土類金属では Gd より更に深くなっていく $4f$ 電子準位の他に、フェルミ準位近傍に新たにピークが現れている。この深い準位は up spin, 浅い準位は down spin の準位であると解釈できる。ここで、他の希土類金属が 3 価であるのに対し、Eu と Yb は 2 価なので、上の関係はない。

2.2. 共鳴光電子分光

光電子放出強度分布は、入射光のエネルギーにより変化する。このことを利用すると、光電子に基底状態の情報を持たせることができる。例えば、希土類の $4d \rightarrow 4f$ 吸収のエネルギーの光（例えば Ce^{3+} の場合は $h\nu = 121$ eV）を励起光として入射し、 $4f$ 電子に着目すると、super Coster-Kronig (sCK) 過程を含む、次に示す一連の光学過程が生じる。[4]



第 1 の過程は $4d \rightarrow 4f$ 吸収、第 2 の過程が sCK 過程であり、 $4f$ 準位の Auger 崩壊に伴って、 $4f$ 電子が強く励起される。このように、 $4d \rightarrow 4f$ 吸収によって、 $4f$ 電子の選択的な励起がおこる。この現象は、 $4f$ 電子にのみ働くのではなく、希土類サイトの $5p$ 等の他の電子準位にも作用する。

このように、共鳴光電子分光は特定の原子に帰属している電子の部分状態密度を識別することができる。例えば、CeAs と $Ce_3Au_3Sb_4$ の $4d$ - $4f$ 共鳴光電子スペクトルは図 3 のようになり、差分スペクトルは $4f$ の部分状態密度を表していると考えられる。図中の L は配位子 (ligand) の電子を表わしており、 \underline{L} は配位子 (価電子帯) 中の

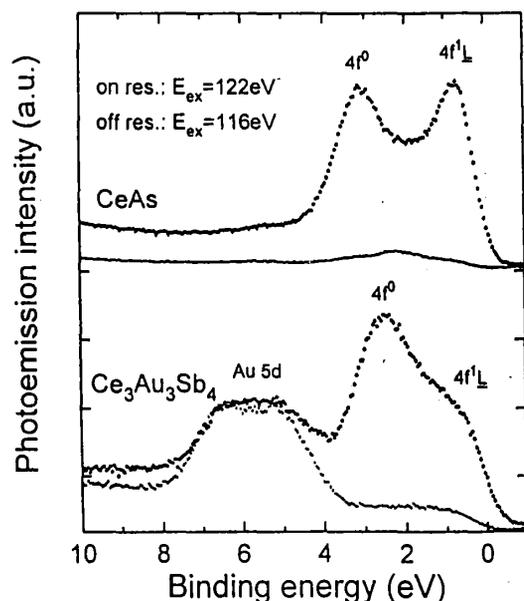


図 3 CeAs と $Ce_3Au_3Sb_4$ の $4d$ - $4f$ 共鳴光電子スペクトル。

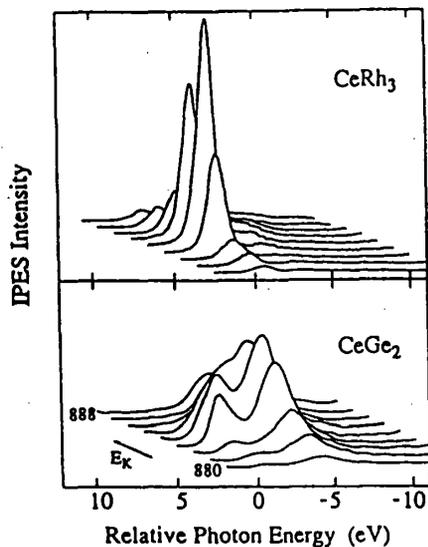


図4 CeRh₃とCeGe₂の3d-4f共鳴逆光電子スペクトル. [6]

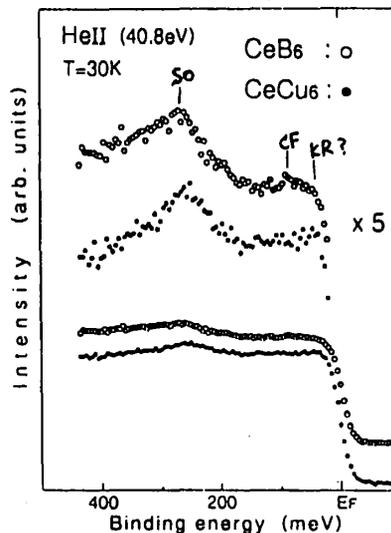


図5 CeB₆とCeCu₆のフェルミ準位付近の光電子スペクトル. [7]

ホールである。ここでCeAsとCe₃Au₃Sb₄を比較した場合、4f_{7/2}のピーク強度は4f_{5/2}の強度に比べてCeAsの方が大きい。このことは、CeAsの方がCe₃Au₃Sb₄に比べ、p-f混成が強いことを表していると解釈できる。[5]

共鳴光電子分光は、励起光のエネルギーを変化させるため、連続した波長分布を持つ光から必要なエネルギーの光のみを取り出して使う。そのために、赤外からX線にかけて連続した光源である、シンクロトロン放射光が主に用いられている。放射光の詳細については、本題の趣旨からはずれるので省略するが、現在の分解能は、次のセクションで述べるHe放電管を用いた高分解をねらったものに比べ1桁程度悪い(最大50 meV程度)。しかし、今後測定技術の進歩によって、分解能が向上していくと思われる。

共鳴逆光電子分光も最近になって行われるようになった。例えば、図4はCeRh₃とCeGe₂の3d-4f共鳴逆光電子分光[6]であるが、入射電子の運動エネルギーが884 eV(3d → 4f吸収の位置)で4f_{7/2}と4f_{5/2}の共鳴増大が起こっている。図1からの考察より、CeRh₃は混成が強く、CeGe₂では混成が弱いことが明確にわかる。

2.3. 高分解能光電子分光

最近のHe放電管を用いた光電子分光のエネルギー分解能は10 meVをきるころまできている。このことによって、これまでに測定が不可能であったもの、例えばCe-4fのスピン-軌道分裂や結晶場分裂、高温超伝導体の超伝導ギャップ等を観測できるようになった。図5は東北大学の森本・高橋等によるCeCu₆とCeB₆のフェルミ端付近の光電子スペクトルであるが、約270 meV付近にスピン-軌道分裂による4f_{7/2}のピーク、またCeB₆の約60 meV付近に結晶場分裂によるピークが見られる。[7] この測定での分解能は35 meVであった。しかし、Kondo温度はどちらの試料とも数Kであり、Kondoピークは観測できていない。

2.4. 内殻光電子分光

内殻準位の光電子や X 線吸収を測定することにより、物質の価数等の情報を得ることができる。例えば、混合原子価状態にある Ce 化合物の 3d 内殻の光電子 (3d-XPS) は、

$$|3d^{10} 4f^0\rangle + h\nu \rightarrow |3d^9 4f^0\rangle + |3d^9 4f^1 \underline{L}\rangle + e.$$

$$|3d^{10} 4f^1 \underline{L}\rangle + h\nu \rightarrow |3d^9 4f^1 \underline{L}\rangle + |3d^9 4f^2 \underline{L}^2\rangle + e.$$

.....

という光学過程の重ね合わせになる。よって、観測される 3d-XPS は、 $|3d^9 4f^0\rangle$, $|3d^9 4f^1 \underline{L}\rangle$, $|3d^9 4f^2 \underline{L}^2\rangle$ の 3 つの状態である。実際、いくつかの Ce 化合物の 3d-XPS は図 6 のようになり、スペクトルの解析から、 $n_f = 0 \sim 1$ という値が得られている。[8]

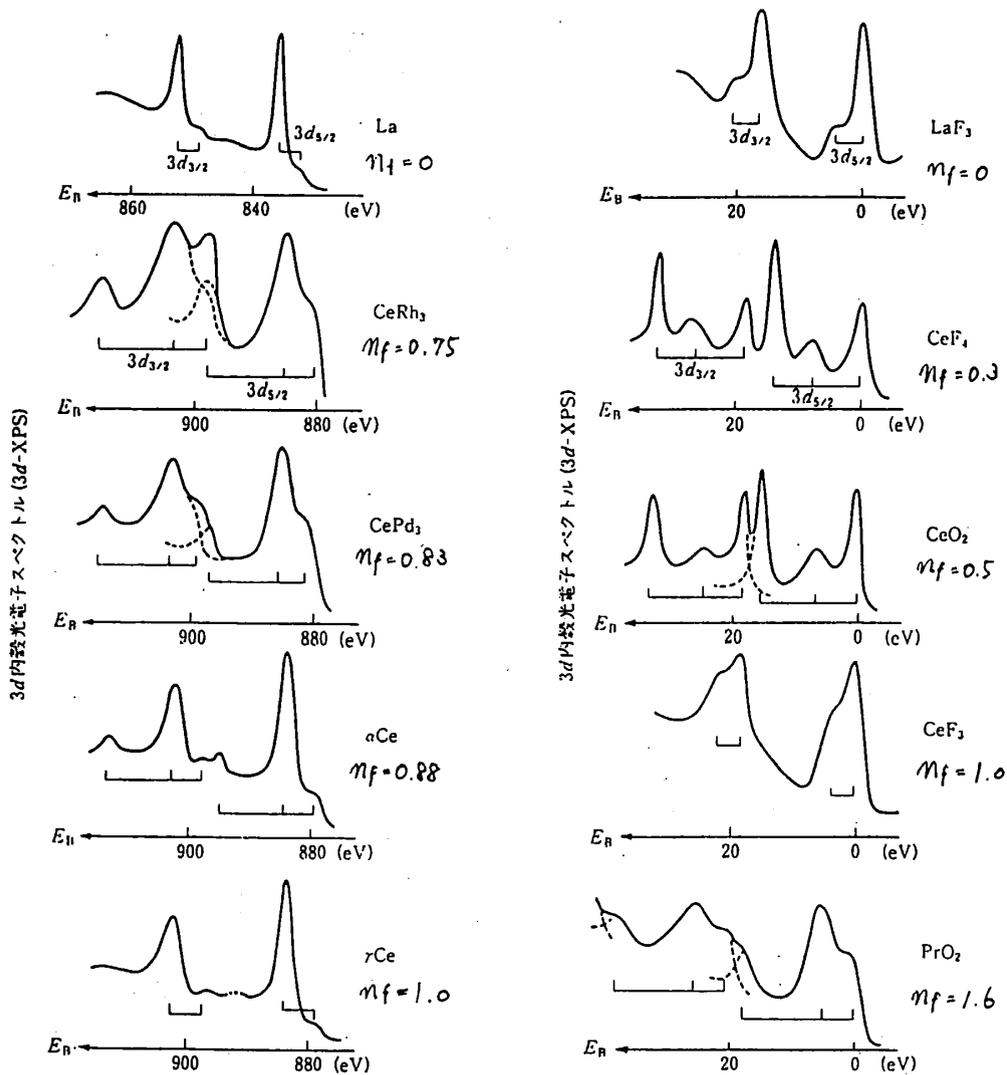


図 6 いくつかの Ce 化合物と La, LaF₃ 及び PrO₂ の 3d-XPS. [8] n_f はスペクトルから解析された 4f 電子数. 右の図の結合エネルギー (E_B) は、 $3d_{5/2}$ の最も低い結合エネルギーのピークを 0 として相対的に表わしている.

3. 光吸収

光電子分光と比較して、光吸収ではスペクトルに含まれている情報が多い。そのため、解釈が比較的難しいのであるが、それだけ、多くの物理量を引き出すことができる。

一般に、光学スペクトル、特に光反射スペクトルの解析には、Kramers-Kronig (KK) 変換で得られる光学伝導度を用いる。光学伝導度は、その面積が吸収量である有効電子数であるように、吸収の大きさのエネルギー微分を表しているものである。KK 変換では、反射スペクトルの絶対値を必要とするばかりではなく、測定範囲も 0 から無限大のエネルギーが必要である。このことは現実的に無理であるので、一般には測定範囲をできるだけ広くとり、測定ができない領域は、予測される関数で外挿して KK 変換を行う。実際に我々による測定は、これまで 1 meV から 40 eV の光のエネルギーで行われていた。このエネルギー範囲は伝導電子による吸収から、5p 内殻から 5d への吸収までの範囲をカバーしている。現在では、200 eV までの測定が行われており、4d-4f 吸収まで測定可能である。

以下では、観測できる物理量を測定範囲で分け、3.1. 可視・真空紫外分光では、バンド間遷移によりどのような情報が得られるかを示し、3.2. 赤外分光では、伝導電子による吸収から何がわかるのかと、強相関伝導系のエネルギーギャップの起源について得られる情報について解説する。

3.1. 可視・真空紫外分光 ($h\nu > 2$ eV)

このエネルギー領域では、上に述べたように、主に価電子帯から伝導帯への遷移や、内殻電子からの遷移が観測できる。バンド計算から、一電子的な光学伝導度や結合状態密度が導かれるが、例えば、Kondo insulator かどうかで話題になっている FeSi では、図 7 に示されるように、バンド計算から求めた光学伝導度は測定された結果をほぼ再現していると考えてよい。[9] このことは、3d 系ではバンド計算が物質の状態をよく表していることを示していると考えられる。

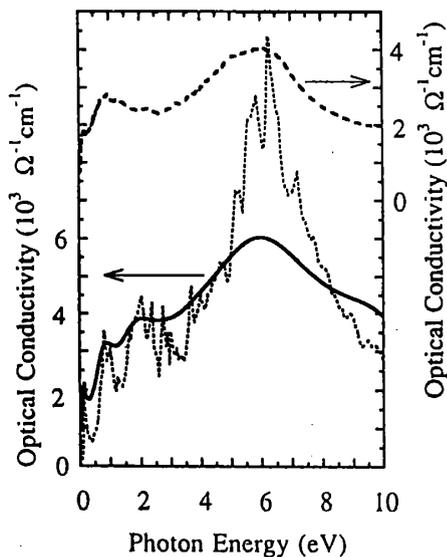


図 7 FeSi の測定された光学伝導度 (上側) とバンド計算から導かれた伝導度 (下側) との比較。 [9]

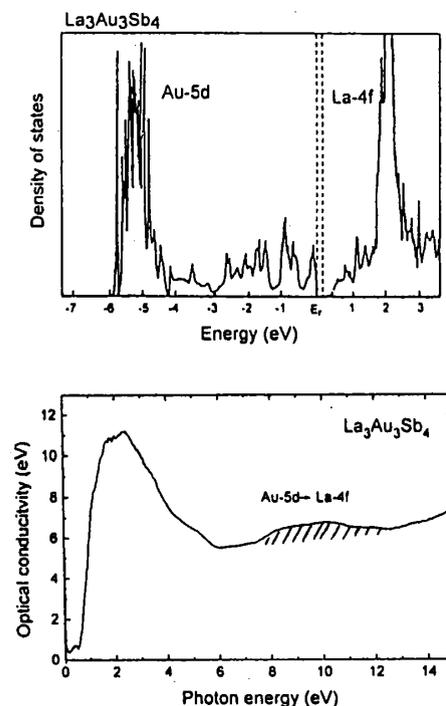


図 8 $\text{La}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$ のバンド計算から導かれた状態密度 (上図) [11] と測定された光学伝導度 (下図) . [12]

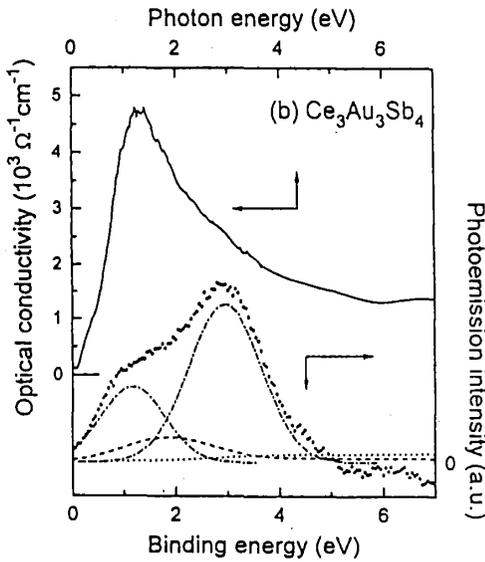


図9 Ce₃Au₃Sb₄の光学伝導度(上図)と4d-4f共鳴光電子の差分スペクトルの比較。光学伝導度のピークの方が光電子分光のピークより低エネルギー側にあることに注意。[12]

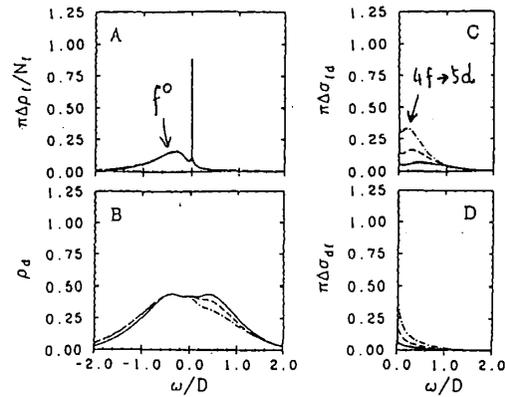


図10 高山等によるU_{df}を導入した不純物アンダーソン模型による計算結果。[13]

希土類化合物では、4f-4f間のクーロン相互作用(U_{ff})が大きいために、光吸収で観測される4f準位はバンド計算から予測されるものからはずれてくる。例えば、La₃Au₃Sb₄の光学伝導度[10]と竹ヶ原らによるバンド計算による状態密度[11]をならべたものを図8に示す。バンド計算では、Au-5d → Ce-4f遷移は約8 eVに観測されることが予測できるが、光学伝導度は、約10 eVの位置にあることを示している。バンド計算は、電子を励起する前の初期状態を表しており、電子を励起した後の状態を観測している光吸収とは単純な比較はできないのに加え、4f-4f間のクーロン力U_{ff}の値をパラメータとして取り込んでいるために、このような食い違いが生じていると思われる。

バンド間遷移による光吸収は、光電子・逆光電子分光の結果を掛け合わせるによって予測されると考えられるが、実際には、4f-5d間の原子内クーロン相互作用(U_{df})によるエキシトニックな効果によって、光吸収のピークが光電子分光等から予測される位置より低エネルギー側にシフトすることが、実験・理論の両面から確かめられている。[12] 図9は、Ce₃Au₃Sb₄の光学伝導度と4d-4f共鳴光電子の差分スペクトルであるが、光電子の4f⁰ピークより低エネルギー側に光学伝導度の4f-5d遷移のピークがきており、図10に示した高山らによる理論計算の結果[13]と同じであることがわかる。このことは、U_{df}が光学スペクトルを解釈する上で重要であることを示していると考えられる。

3.2. 赤外分光 (hν < 2 eV)

伝導電子(ホール)による吸収は、基本的に以下の式で示される古典的なDrudeモデルで説明される。[14]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}, \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 N}{m_{eff}}$$

ここでε₀は光学的誘電率、ω_pはプラズマ振動数、eは電子の電荷、Nはキャリア密度、m_{eff}は

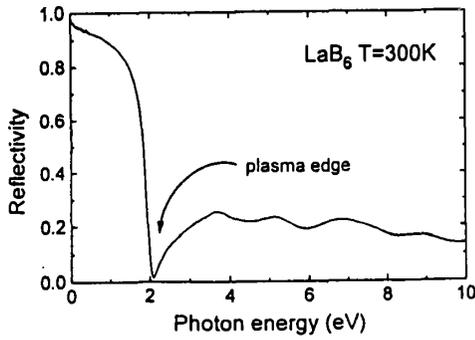


図 11 一価金属である LaB₆ の反射スペクトル. [15]

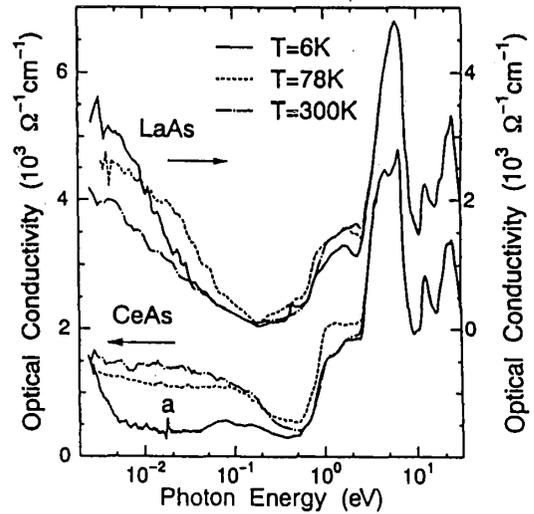


図 12 LaAs, CeAs の光学伝導度の温度変化. 6 K で CeAs の 5 meV 以下でヘビーフェルミオンの伝導が観測される. [16]

有効質量, τ は緩和時間である. 一般には m_{eff} や τ は定数として扱っているが, 実際にはこれらは ω の関数である. この式からわかることは, $\omega = \omega_p$ で $\epsilon(\omega)$ は大きな分散を示し, 反射スペクトルでは, この振動数 (エネルギー)

のところでプラズマ端と呼ばれている鋭い反射率の落ち込みが見られる. (図 11) [15] 光学伝導度は, $\sigma(\omega) = \omega \text{Im} \epsilon(\omega) / 4\pi$ で表され, プラズマ端は $\sigma(\omega)$ の極小の点になる.

例えば, ヘビーフェルミオン状態では, キャリアの有効質量が極端に重いために, 上式を参考にすると ω_p が小さくなり, また, キャリアはコヒーレントな状態にいるため, τ が大きくなる. このことは, 通常の金属のプラズマ端が近赤外から可視領域 (0.1 ~ 数 eV) に観測される (図 11) のに対し, ヘビーフェルミオンのプラズマ端は, 遠赤外からミリ波領域 (1 ~ 数 10 meV) で観測されることを示している. 実際に, 図 12 に示した CeAs の光学伝導度は, 室温でのプラズマ端は 0.5 eV 付近であるが, 6K では 5 meV にシフトする. このスペクトルを上式でフィッティングすると, 室温から 6K に温度が下がるにつれて, 有効質量が約 25 倍になり, か

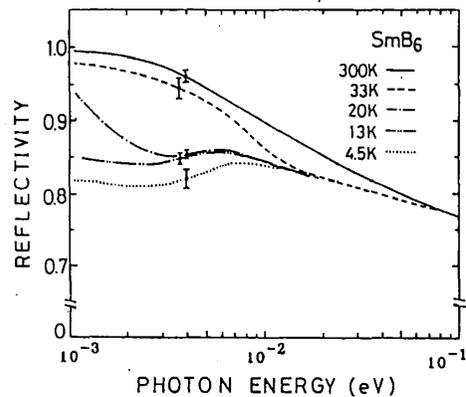
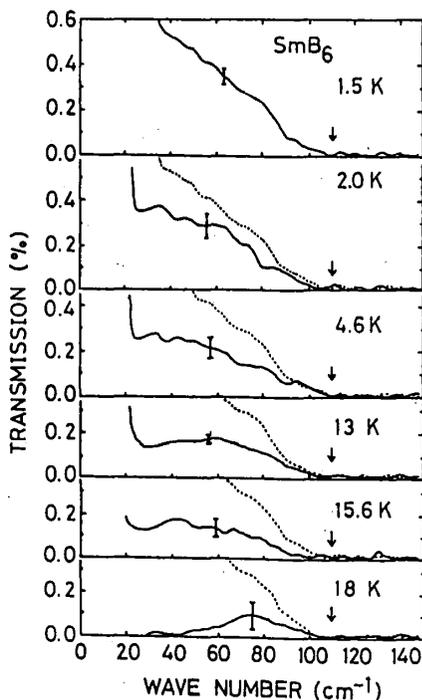


図 13 SmB₆ の遠赤外透過及び反射スペクトル. [17]

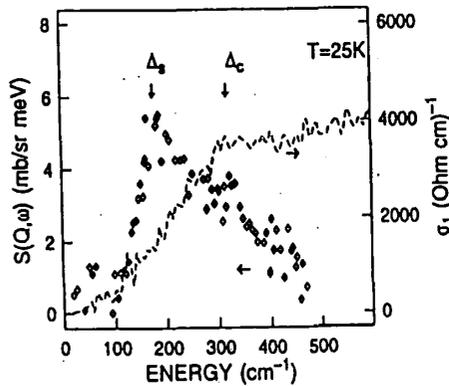


図 14 $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ の光学伝導度と中性子散乱の結果との比較. 中性子散乱のピークの位置が光学伝導度から見積もられる charge gap の位置の約半分である. [18]

つ緩和時間は 70 倍 ($3 \times 10^{-14} \text{ sec} \rightarrow 2 \times 10^{-12} \text{ sec}$) に変化していることがわかる. この事より, CeAs の 6 K での伝導は, ヘビーフェルミオンの性的であると考えられる. [16]

光吸収は, フェルミ準位上のエネルギーギャップの大きさやその性質を調べるのに有効である. 例えば, 絶縁体価数揺動系の SmB_6 では, 光反射・透過の両面からエネルギーギャップの測定を行い (図 13), ギャップの大きさが 14 meV であることを導いた. [17] また, 4f-5d 遷移が 0.1 eV と 0.5 eV に観測されることから, 4f の裾がエネルギーギャップを作り出すのに働いているものと思われる. この 2 つのピークは, $\text{Sm}^{2+}\text{-}4f$ の多重項構造によるものと考えられる.

また, Kondo insulator として知られている $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ でも, 図 14 に示すように Bucher らによってエネルギーギャップが観測されている. [18] 西野・上田の理論によると, Kondo insulator では, charge gap と spin gap が異なっていることが予想されている. [19] Bucher らは, 光学伝導度を中性子散乱と比較し, 上田らの理論に合っていることから, $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ は Kondo insulator であると結論付けている.

磁気的な相互作用によってフェルミ準位の近傍に特徴的な電子状態を作る場合は, 赤外分光を磁場中で行うことが有効である. 例えば, 束縛磁気ポーラロンを示す Gd_2S_3 ($= \text{Gd}_{3-x}\square_x\text{S}_4$, \square : vacancy, $x \approx 1/3$) は, 低温で約 7 meV のエネルギーギャップを作るが, そのギャップは, 3.3T の磁場で崩壊し, 金属に転移することが磁場中での赤外分光で確かめられた. (図 15) [20] これは, 磁場による金属-絶縁体転移を光学的に観測した最初の例である.

4. まとめ

以上, 強相関伝導系の光電子分光と光吸収について概略を解説してきたが, この他にも, 高エネルギー分光の分野ではスピン分解光電子分光 [21], 内殻吸収の磁気円二色性 [22], X 線発光 [23] 等, 低エネルギー分光の分野では, 超高压力下での赤外分光 [24], 導波管を用いた交流伝導の直接測定 [25] 等, 多くの実験がなされている. これらに関しては, 巻末に上げた文献を

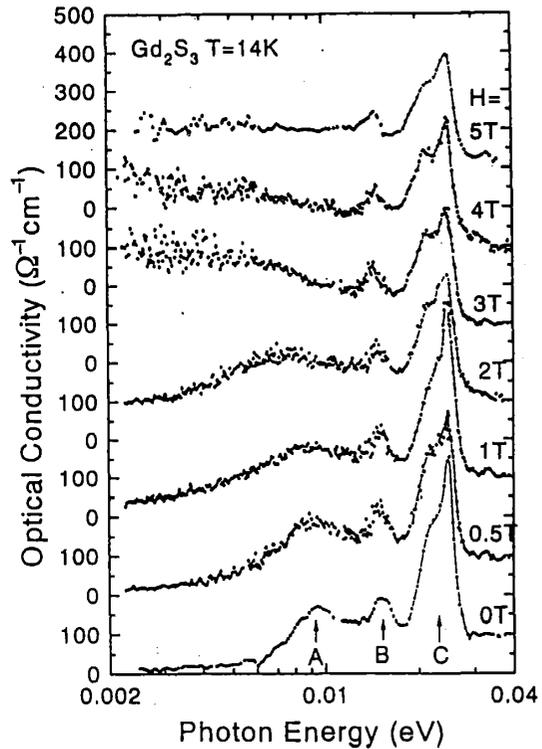


図 15 Gd_2S_3 の光学伝導度の磁場変化. 3 T 付近で絶縁体から金属へ転移していることがわかる. [20]

参考にして頂きたい。

高エネルギー分光はもちろんのこと、低エネルギー分光の実験でも、シンクロトロン放射光の利用は、今後ますます進んでいくものと思われる。実際に、赤外用の分光装置を取り付けている放射光施設も世界的に増えている。これまでの偏向電磁石部からの放射光を用いた第二世代の放射光源に変わって、現在は、アンジュレータ等の挿入光源を主に用いた第三世代の放射光が誕生しつつある。このような第三世代の放射光の利用は、高エネルギー分光の分野は言うにおよばず、赤外の領域でも挿入光源の利用によって高輝度・高強度で、かつ、円偏光等の実験に必要な条件の光を自由に作り出せる光源が現れてくると思われる。このことにより、現在より高分解能、多重極限状態での光学測定が可能になるであろう。今後の発展が待たれるところである。

参考文献

- [1] (e.g.) O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 4315.
- [2] (e.g.) A. Kotani, T. Jo and J. C. Parlebas, *Adv. Phys.* 37 (1988) 37.
- [3] J. K. Lang et al., *J. Phys. F: Metal Phys.* 11 (1981) 121.
- [4] E. J. McGuire, *Phys. Rev. A* 5 (1972) 1043; *ibid* 9 (1974) 1840.
- [5] S. Kimura, unpublished data.
- [6] M. Grioni et al., *Physica B* 206&207 (1995) 71.
- [7] 森本他, 日本物理学会 1994 秋の分科会講演概要集第 2 分冊 p.235.
- [8] 小谷章雄, *固体物理* 23 (1988) 825.
- [9] H. Ohta et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 63 (1994) 4206.
- [10] S. Kimura et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 62 (1993) 4174.
- [11] K. Takegahara and Y. Kaneta, *Prog. Theor. Phys. Suppl. No.* 108 (1992) 55.
- [12] S. Kimura et al., submitted to *J. Phys. Soc. Jpn.*
- [13] R. Takayama and O. Sakai, *Physica B* 186-188 (1993) 915; 高山立, 博士論文 (東北大学, 1994).
- [14] (e.g.) 工藤恵栄「光物性の基礎」(オーム社, 1977), p.102.
- [15] S. Kimura et al., *Phys. Rev. B* 46 (1992) 12196; *ibid* 50 (1994) 1406.
- [16] S. Kimura et al., *Physica B* 206&207 (1995) 780.
- [17] T. Nanba et al., *Physica B* 186-188 (1993) 440.
- [18] B. Bucher et al., *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 522.
- [19] T. Nishino and K. Ueda, *Physica B* 206&207 (1995) 813; K. Ueda et al., *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1030.
- [20] S. Kimura et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 64 (1995) 200.
- [21] (e.g.) 木下豊彦, *放射光* 7 (1994) 1.
- [22] (e.g.) B. T. Thole et al., *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1943.
- [23] (e.g.) J. A. Carlisle et al. *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1234.
- [24] Y. S. Kwon et al., *Physica B* 206&207 (1995) 389.
- [25] W. P. Beyermann et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 76&77 (1988) 207.