金属の超格子薄膜(人工格子)

新 庄 輝 也* 細 糸 信 好**
川 口 建 二*** 高 田 利 夫*

1. は じ め に

真空蒸着法やスパッター法を用いて2種類の金属を交互に規則正しく積層させると、膜面に垂直方向に1次元の周期性を持った多層膜が得られる。各層の厚さを0.1 nm 単位†の精度で制御し、人工的周期の長さを数原子層程度にまで短くしたものを人工格子と呼んでいる。非常によく似た金属元素どうしはいう迄もないが、かなり異質の元素どうしの組合せでも人工格子が生成できることが最近明らかになり始めた。人工格子法によって、自然には存在しない超格子構造が合成されるばかりではなく、本来、合金を作りえないような元素を組合せた多層膜が生成できる。したがって、熱平衡状態では存在しえない新物質を合成する手法として注目されるようになった。

多層膜を生成しようとする試みは古くから行われているが、膜厚を0.1 nm 単位で制御することが可能になったのは最近であり、真空技術や膜厚測定法の進歩に負う所が大きい。金属多層膜の構造と物性が本格的に研究され始めたのも極く最近であり、特にアメリカで盛んに研究が進められている。日本でも、数カ所で研究が開始され、次々に新しい報告が出されている現状である。したがって現在迄に出された報告をすべて網羅し、将来の展望まで含めた up-to-date な解説を書くことは非常に困難である。ある程度広い範囲にわたる総説的な記事を他誌に記したので⁽¹⁾、ここでは重複を避け、我々の使用している試料生成装置についての technical な内容に重点をおき、他の方式との比較を簡単に述べる。人工格子の実例として、我々の行っている Fe-V および Fe-Mg の

多層膜の構造解析に関する結果を紹介し、人工格子と呼んでいる多層膜は実際にはどの程度デザイン通りに作成されているのかを説明する。なお、これらの研究はまだ進行中のものであり、結論というよりは、中間発表的な内容が多いことを予めお断りしておく。

図1 (a)は2種類の元素を3原子層ずつ積み重ねた人工格子の断面の概念図である(便宜上 A, B の2物質としよう)。A, B が共によく似た原子半径を持ち、本来の結晶構造も同じであれば、界面で coherency を保つことは容易であり、いわゆる epitaxy が成り立つことが予想される。したがって多層膜全体としても単結晶的に成長する可能性もある。一方、原子半径が非常に異なればA層とB層が同じ結晶構造を持って積層することは不可能である。同じ図の(b)の場合にはAとBがそれぞれ層状になって人工格子が形成されているが結晶構造は coherent にはつなっていない。したがって狭義の epitaxy は成り立っていないが界面での結晶の関連性が全くないとは考えられず、各々の界面原子層が多少変形することによ

図1 (a) 人工格子の断面(A, B 2物質の原子半径がよく似ており epitaxy が成り立つ)。
(b) 人工格子の断面(A, B の原子半径は異なっており non epitaxial な多層膜の場合)。

* 京都大学教授；化学研究所

** 京都大学助手；化学研究所

*** 京都大学大学院；化学研究所

Synthetic Metallic Superlattice : Teruya Shinjo, Nobuyoshi Hosoi, Kenji Kawaguchi, Toshio Takada (Institute for Chem. Research, Kyoto Univ. Uji)

Keywords : vacuum deposition, thin film, superlattice, X-ray diffraction, iron-vanadium, iron-magnesium, synthetic materials
1984年2月24日受理

† 0.1 nm = 1×10^{-10} m = 1 Å

って、なんらかの coherency が生じているものと想像される。以下に紹介するように Fe-V の組合せは(a), Fe-Mg は(b)のかなり典型的な例と考えることができる。

2. 人工格子生成装置

(1) 装置の概略

我々は超高真空蒸着法によって人工格子を生成しているが、最近3年間にわたって使用してきた装置(日電アネルバ社製)の概要は以下のようである。

まず、主排気装置としてはクライオポンプ(CTI社製 Cryotorr 10: 排気速度 $1.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)を使用し、予備排気用および補助排気用にチタンサブリメーションポンプ、ターボモレキュラーポンプおよびソーブションポンプを備えている。試料生成部チェンバーは外径40 cm, 体積約 0.16 m^3 であるが、蒸着前に約86 ks(約1日)のベキング(〜400 K)を行うことによって 10^{-8} Pa 台の清浄な超高真空が得られる。

試料生成部の構造の概略は図2の通りであり、蒸発源の加熱には電子銃2基(2 kW)を用いる。電子銃は蒸発源を直接加熱するので、ルツボを加熱する方式に比べると不純物の混入が少なく、真空度の低下も避けられる。また、融点の高い金属に対しては特に有効である。なお、蒸着中は真空度がやや低下するが、通常 10^{-7} Pa 領域を保持している。超高真空中では蒸発原子は衝突相手がなく、ビームとなって飛行するので、ルツボと基板の中間にあるシャッターの開閉によって蒸着膜厚が制御できる。基板部には水晶発振式膜厚測定素子が取り付けられ、プログラム付膜厚測定器(Inficon IC 6000)に接続さ

れている。この膜厚測定器の指令によって2つのシャッターの開閉が行われる。例えばA物質を厚さ a , B物質を厚さ b に交互に蒸着し、各層の蒸着の間にいつも一定の休憩時間(例えば8 s)を置く、などのプログラムを作る。

シャッターの開閉は圧縮空気によって速やかに行っているが、0.1 nm 単位の膜厚制御を可能にするためには蒸着速度は余り速くはできない。現在、蒸着速度は0.02 nm/s 程度である。したがって、必然的に真空度はかなり良いことが要求される。なお、現在の所、蒸着過程の繰返し回数は100ないし200回であるが蒸着速度が遅いため、全体で数時間を要する。図2中に書かれているモニター用膜厚センサーはシャッターの開閉とは無関係に蒸発状況を監視するためのものである。なお、現在の所、電子ビーム用電源のコントロールは手動であり、蒸発速度の厳密な制御は行っていない。基板温度は100〜500 K 間で可変であるが、通常200〜250 K 付近の温度を採用している。このため蒸着膜内での拡散は防止され、組成の点からいって「けじめ」のよい界面が得られる。一方、結晶成長はかなり阻止されるので、試料全体を単結晶的に成長させることは不可能である。我々は基板材料としてガラスやマイラー膜などの配向性のない材料を用いているので蒸着膜は非常に小さい粒子サイズを持つ微結晶の集りとなる。しかしながら微結晶はランダムに配向するのではなく、極めてよく配向した、いわゆる texture 構造を示すことが後の実例でわかる。

(2) 他の方式との比較

我々の行っている試料生成法の長所短所を述べ、他の方式と比較してみよう。まず、真空度に関してはかなり程度の高いもので、試料生成用としてはややぜいたくな装置である。しかし蒸着速度が遅いため、特にVやMgのような酸化され易い元素に対しては超高真空は必要条件である。金属膜を作成する際に必要となる真空度は元素の種類と蒸着速度に依存するが基礎研究としてはできるだけ良い真空を用いて始めることが望ましいことは当然であろう。

蒸着された各層の厚さは2つのシャッターの開閉によって制御されるが、その都度膜厚計が監視するので膜厚の制御に関しては最も丁寧なやり方である。次章で実例によって説明するように、実現された人工周期をX線で測定し、膜厚計の設定値とよく一致することが確認される。一方、蒸着速度は多少変動しても膜の構造には大した影響はないと考えられるので、我々の装置では蒸着速度の制御はマニュアルでしか行っていない。我々の方式の1つの欠点は試料生成時間が長くなる点である。金属多層膜の合成はHilliard らが先駆的実験を行ってきたが⁽²⁾、彼らの方式は2つのルツボ中の蒸発源を同時に

図2 人工格子製造装置の構造。

加熱し、スリットの入った円板状のシャッターを回転させ、交互に蒸発原子ビームにチョッパーとして働かせる。回転速度を速くすると各々の層はいくらでも薄くすることができるので、短時間に多層膜を成長させる簡便な方法といえる。ただしシャッターの回転数は一定に保たれても個々の層の厚さはチェックできない。この方法で均一性の良い人工周期を作るには蒸発速度を厳密に長時間一定に保持しなくてはならないので、品質のよい人工格子を作るのは容易ではない。この方式では2種類の物質を同じ厚さに重ねた多層膜を生成する場合が多い。

我々の方式は試料生成そのものに時間がかかるばかりでなく、その前後の準備にもかなり時間を要する。蒸発用ルツボの容積($1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ (1.5 cm^3))がかなり小さいため、毎回蒸発源の補給が必要であり、したがって超高真空を得るためには毎回ベーク時間が必要となる。準備を始めてから試料を取り出すまでには数日を要している。ルツボが小さいために蒸着膜の全体の厚さにも制限があり、繰返し蒸着回数がせいぜい200回、すなわち全体として厚さ $1 \mu\text{m}$ 以下の薄膜を生成している。下地をはがしても保持できるような厚さの人工格子を得るにはなんらかの改良が必要である。基板とルツボの距離も収率を良くする目的には近い方が良いが、2つのルツボから来る2種の原子が均等に蒸着されるためにはかなり離れていなければならない。

人工格子の生成法として、真空蒸着法以外にスパッター法がある。アメリカで現在行われている人工格子の試料作成はほとんどスパッターによっている。この方式は前に述べた回転シャッター方式と似た所があり、例えば、回転する基板に2物質が交互にスパッターされて積層していく。やはり、一層毎に制御することは難しいのでスパッター速度が一定であることが要求される。生成速度はかなり速いが、一般的に言って蒸着法よりも飛行原子に大きなエネルギーを与えるので、界面での拡散の可能性が大きくなる。したがって蒸着法と比較すれば、非常に薄い層を作るのには不適当と思われるが、2~3 nmの短い人工周期がスパッター法によって生成できることは既に報告されている⁽³⁾。入射エネルギーが大きいことは一方では密着性の良い膜が作られる長所があり、実用面では利点となる。スパッター法を使用する場合には最高到達真空度は低い場合が多いが、この点は膜の生成速度が速いために必ずしも問題にしくなくてもよい。むしろ、アルゴンが試料中にかなり混入するのではないかとこの点に留意しなければならない。

既に述べたように、我々は冷却した基板を用いて多層膜を生成しており、この点は世界的に見ても独特である。蒸着膜にepitaxyを持たせるためには、基板を高温に保持することが常識となっており、多くの実験が図1

(a)のような単結晶状多層膜を目的としているため、高温基板を用いている。基板温度が高い場合、結晶成長には有利であるが、必然的に拡散が避けられなくなる。我々の試料は界面での拡散を最小限に抑えているので、界面での組成に関する「けじめ」のシャープさという点では最も優れている。単結晶基板ではなく、マイラーやガラスなど配向性のない物質を基板として蒸着しているが、決して無配向の膜が得られるのではない。超高真空中で蒸着した金属膜は最密結晶面が表面を形成するような配向をとり易いことが、次の章で示す実例でも明らかである(ただし物質によっては下地温度が低いとアモルファスになり、真空度が低いと更にアモルファスになり易いことが知られている)。しかしながら、単一結晶となっているドメインは極めて小さく、膜面垂直方向以外では多結晶的であり、texture構造と呼ぶのが妥当であろう。試料全体を単結晶状に成長させるには配向性のある基板を選び、多少温度を上げる必要がある。界面での拡散を最小限に抑える一方、結晶成長に必要なエネルギーを持たせる妥協点が最適の基板温度ということになる。

3. 人工格子の実例

(1) Fe-V 人工格子⁽⁴⁾

人工格子の実例としてFeとVからなる多層膜について、まず紹介する。FeとVは共にbcc構造を持つ3d金属で、かなり類似した所もあるが原子半径は約6%異なっている。

一般に、2種類の物質を交互に蒸着した多層膜に予定通りの周期性が形成されたかどうかは、まず、X線回折によって判定される。例えばFeを厚さ a 、Vを厚さ b ずつ積層すると人工的組成変調の波長は $(a+b)$ のはずである。X線回折によって、この周期 $D=a+b$ に対応するBragg反射が観測される。通常Braggの式 $2d \sin \theta = n\lambda$ における d は結晶中の面間隔を意味するが、ここでは人工周期 D が当てはめられる。 D をかなり長い周期とすると θ は相当小さな角度となる。図3(a)にはFe-V多層膜の示す小角領域のX線回折パターンの一例が示されている。FeとVの組合せは次に紹介するFe-Mgの場合に比べると、かなりX線回折に対する条件は悪い(散乱能の差が小さく、バックグラウンドも余り小さくできない)。しかし、図に示すように、 D に対応する小角のピークが明らかに観測され、その角度から実際に作成された試料中に存在する D の長さが決定される。

Fe-V多層膜に対し、X線の散乱ベクトルを膜面と垂直とした通常の θ - 2θ 測定を行うとbcc構造に対応する(110)ピークが強く現れるが、その他のピークはほとんど見られない。したがって膜面内に(110)が配向したbcc

図3 (a) Fe(3.0 nm)-V(6.0 nm) の人工格子の小角領域のX線回折パターン。
(b) Fe(1.5 nm)-V(3.0 nm) の人工格子の中角領域のX線回折パターン。

構造をとっていることがわかる。図3(b)に見られるように(110)ピークの周囲にはサテライトピークが観測される。[110]方向の面間隔の平均値を $\bar{d}$ とし、人工周期 D が長波長の変調として重なっていると考え、サテライトピークの現れる角度は $2 \sin \theta / \lambda = (1/\bar{d}) \pm (n/D)$ で表され、この式から D の値を求めることができる。すなわち、FeとVの層がそれぞれ非常に厚い場合は別々の d の値に対応する回折ピークが現れるはずであるが、数nm以下の薄さの多層膜になると平均化された値、 $\bar{d}$ の場所の主ピークと、長周期 D に対応するサテライトが観測されることになる。このサテライトピークの強度を解析するとFe層とV層の(110)面間隔はそれぞれのバルクの値にかなり近いと考えられる⁽⁵⁾。

図4は今迄に作成されたFe-V多層膜試料の構成を示したものであり、縦軸、横軸はそれぞれVおよびFeの一層の厚さを意味する。○印は2種類のX線回折によって周期性が確認された試料であることを示し、△印はどちらか一方の方法でしか観測されず、×印はX線で周期性の証拠が確認できなかったという意味である。実験の手順としてはFe(2.5 nm)-V(5 nm)の厚さから始め、人工周期が確認されると次第に各々の膜の厚さを薄くする方向へ進んだ。X線の測定結果だけから判断すると次のような結論が得られる。まず、Fe(0.8 nm)-V(0.8 nm)より厚い膜では、かなり品質の高い人工周期が実現される。Fe(0.4 nm)-V(0.8 nm)，Fe(0.8 nm)-V(0.4 nm)

図4 Fe-V多層膜試料の構成。縦軸、横軸はVおよびFeの一層の厚さ(○, △および×の意味は本文参照)。

あるいは、Fe(0.2 nm)-V(2 nm)でも周期性が作られていることは確認できるが、欠陥を含む割合が大きくなっていくようである。Fe(0.4 nm)-V(0.4 nm)つまり2原子層ずつ規則正しく積層することには成功していない。Fe(0.4 nm)-V(0.4 nm)以外の試料についてX線で求めた人工周期の長さや膜厚計が設定した値を比較したのが図5である。すでに説明したように小角領域および中角領域のX線回折から試料中に実現された人工周期の長さが求められる。図から明らかなように「実現した周期」と「設計図の周期」はかなりよく一致している。すなわち、膜厚計で決定したそれぞれの層の厚さの絶対値が相当信頼できることがわかる。例えば、0.4 nmのFe層とは2原子層の厚さのFe膜を意味すると考えて大きな間違いはない。ただし、よく見ると、X線による値は膜厚計による値よりやや大きくなっている。これは実際に作られた試料は空格子点など格子欠陥を含むため、若干伸びているためか、単なる膜厚計の測定誤差か、まだ断定できない。膜厚計は0.1 nm単位の測定に十分な感度を

図5 X線回折による人工周期(実現した周期)と膜厚計による人工周期(設定値)との比較。

持つものの、絶対値には数%程度の誤差が生じることはやむを得ない。多層膜の構造を明らかにするには種々の角度からX線を入射させて検討する必要がある。現在、測定は進行中である。現段階で結論できることは、FeとVはbcc構造を取って、(110)面が膜面を形成するような配向を持ち([110] texture), coherentに積み重ねられて人工格子が生成されているという点である。なお(110)X線回折ピークはかなりブロードであるが、ブロードとなる原因が結晶粒径が有限であるためと仮定すると粒径は膜面内では約15 nm、垂直方向では20 nmという値が得られる。すなわち直径15 nm、長さ20 nm程度の柱状結晶が形成されていることが示唆される。ただし線幅を広げる原因は他にも考えられるのでこのサイズは最小に見積った数値である。しかし単一結晶を形成しているグレインがかなり微細なものであることは間違いない。

この結果からある程度結晶学的な多層膜の構造のイメージが得られるが、界面で原子配列がどの程度の面積にわたってフラットかなどについては更に検討が必要である。

次に界面では、どの程度相互拡散があるかを考えてみる。界面で反応が起って金属間化合物などが生成される場合は別として、epitaxyが成り立つ界面でわずかな拡散が起っているかどうかを結晶学的手段から判定するのは不可能に近い。例えばGaAs型半導体はMBE法によって非常に結晶性のよい多層膜が形成されるが、界面での拡散がどの程度かを判定するのは非常に困難である。一方、我々のFe-V多層膜の場合は磁性の測定によって、ある程度ミクロな検討を行うことができる。もともと、我々の研究は界面の磁性を対象とし、その延長として多層膜に取り組んできたが⁽⁶⁾、例えば、Vと接するFeの界面では第1原子層でのみ磁気モーメントが約30%減少していることを結論した⁽⁴⁾。界面での磁性を調べるため、界面層の⁵⁷Feのメスバウアー効果⁽⁴⁾や⁵¹VのNMR⁽⁷⁾によって内部磁場を測定するが、その磁場分布の議論から界面の原子配列について考察することができ⁽⁸⁾。

内部磁場分布の解析の結果の一例は次のようである。FeとVの界面において、FeとVの入り混りは3原子層にわたっているとす。すなわち、V層からFe層へ各原子層の組成が(100V, 0Fe) (95V, 5Fe) (50V, 50Fe) (5V, 95Fe) (0V, 100Fe)と変化しているとして、内部磁場の分布を予想すると、⁵⁷Feについても⁵¹Vについても、よく測定値を再現することができることがわかった。つまり原子配列についてはFeとVの界面での入り混れは2, 3原子層に限られていると考えてよい。なお、Fe層の中心部(つまり界面から数原子層離れた場所)のV濃度や、V層中心部のFe濃度が無視できる程度であることもメスバウアースペクトルの解析から確認されて

いる⁽⁴⁾。上に挙げた数値は試料によって異なる性質のものであるが、この程度の界面の入り混れは現実にはやむを得ないのではないかと考えている。なお磁性の考察の詳細は原著論文を参照して頂きたい⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

(2) Fe-Mg 人工格子⁽⁹⁾

次にFeとMgの多層膜について説明する。FeとMgは非常に異質な金属どうして、液相でさえほとんど溶け合わない。安定な結晶構造はFeがbccであるのに対し、Mgはhcpであり、原子半径はMgの方が20%以上大きい。つまり、FeとMgの合金は作りようがなく、今迄Fe-Mg合金の性質の研究はあり得ないものであった(液相を急冷しただけでは非晶質合金も生成できないが、極く最近、同時蒸着法を利用すれば非晶質は生成できることが報告された⁽¹⁰⁾)。この2種類の金属を交互に蒸着すると非常にきれいな人工周期性が作られることを紹介する。図6に小角X線回折の一例としてFe(0.8 nm)-Mg(2.4 nm)の試料のパターンを示す。Fe-Vの場合よりX線回折についての条件が恵まれており、高次のピークまで、極めて明瞭に観測される。

いくつかの試料についてFe-Vの時と同様に蒸着時に膜厚計が設定した周期とX線によって観測された値を比較したのが図7である。やはり0.1 nmの単位で両者はよく一致しており、予定した通りの周期性が実現していることが明らかである。現在までに生成した最も短い周期はFe(0.4 nm)-Mg(0.4 nm)であり、X線では約0.9 nmの周期が実現していることが確認された。これはFe 2原子層、Mg 2原子層を重ねたものと考えざるを得ない。FeとMgは熱平衡状態では全く混り合わず、自然界ではお互いに顔を向け合いたがらない組合せといってもよい。それが2原子層ずつ重ね合されればFeの隣には必ずMg、Mgの隣には必ずFeが来るという配置を余儀なくされているということになる。つまり物質のすべてが界面部分から構成されているわけで、熱平衡状態では存在しえない新物質と呼んでもよい。この物質の物

図6 Fe(0.8 nm)-Mg(2.4 nm)の人工格子の小角領域のX線回折パターン。

図7 X線回折による人工周期実測値と膜厚計の人工周期(設定値)との比較: Fe-Mg 人工格子の場合.

性は極めて興味深い, 目下, 測定を進めており, 近いうちに別に報告する.

Fe と Mg の各々の層がどのような結晶構造を持っているかを知るためには中角度の X 線回折が必要であるが, Fe はやはり bcc 構造の (110), Mg は hcp の (00.1) が膜面内に配向していることが認められる. すなわち, Fe も Mg も非晶質やランダムな配向をするのではなく, 一定の規則性を持っている. しかし, それぞれの層が薄くなるとピークは非常にブロードとなり, 結晶としての相関はほとんど各層の内だけにしか存在しないと考えられる (例えば Mg 層をへだてた上下の Fe 層の方位は無関係である). 2 原子層ずつといった薄い層が 2 次元的に形成されるためには界面で Fe 原子と Mg 原子が出鱈目であるとは考えられず, なんらかの規則を持って接しているものと思われるが, 更に詳細な X 線による検討を今後進める予定である.

界面での Fe と Mg の結合性についても興味を持たれるが, 本来溶け合わない組合せであるため, 相互拡散の危険性が少なく, 界面の組成の「けじめ」は必然的にかなり良好であろう. Fe-Mg 人工格子は非平衡状態の物質であるという点では典型的なもので少し温度を上げると 2 相分離の方向へ変化していく (ただし室温ではかなり安定である).

4. 終 わ り に

Fe と V および Fe と Mg の多層膜について人工周期を形成しうることを紹介し, 膜厚を原子のレベルで制御することに, どの程度成功しているかを説明した. 我々は, これら以外に Co-Sb, Fe-Sb, Fe-Mn, Fe-C などの組合せについてもかなり短い周期の超格子を合成できることを確認している⁽¹¹⁾.

世界的にみて, 今迄に行われた研究では図 1 (a) のような単結晶的多層膜にのみ注目が集まっていた傾向があるが, Fe-Mg のように分離するタイプ, Co-Sb のよう

に金属間化合物を作ってしまうタイプのように非常に異質な元素どうしからも人工周期が作り出されることが明らかになった. 最近, 非晶質どうしの超格子も報告されている⁽¹²⁾. このように多層膜の構成物質の選択の範囲は極めて広いものであり, 熱平衡状態では得られない種々の新物質が合成されることは確実である. 我々の研究はあくまで基礎的段階であり, 界面での磁性的変化を検討する目的で組合せを選んでおり, 応用を目的とした組合せの選択は今の所は行っていない. しかし, 我々の研究成果, 特に

(i) 蒸着法によって金属膜の膜厚が 1 原子層という単位で制御が可能である.

(ii) 人工格子を構成する金属の組合せはほとんど無制限に選べる.

という点が, 応用に関した目的意識をもつ材料開発への新しい刺激となるのではないかと期待している. また, 技術的な観点からも参考になる点があれば幸いであると考え, 研究の現状を紹介させて頂いた.

〔謝辞〕 我々の人工格子の研究全般にわたり遠藤康夫 (東北大理), X 線回折について 藤井保彦, 大西照人, 山田安定 (阪大基礎工), NMR について 高梨弘毅, 安岡弘志 (東大物性研), 内部磁場分布の解析について 浜田典昭, 寺倉清之 (東大物性研), 試料生成に関する山本亮一各氏の御協力に謝意を表したい. なお, この研究は文部省科学研究費 (特別推進研究) の援助によって行なわれている.

文 献

- (1) 新庄輝也: 固体物理, **18** (1983), 27.
- (2) 例えば, J.E.Hilliard: *AIP Conf. Proc. No. 53 American Inst. Phys.*, New York, (1979).
- (3) 解説としては例えば, I.K.Schuller and C.M.Falco: *VLSI Electronics. Microstructure Science*, vol.4, Academic Press, New York, (1982), p. 183.
- (4) N.Hosoito, K.Kawaguchi, T.Shinjo, T.Takada and Y.Endoh: *J.Phys. Soc. Jpn.* 投稿中.
- (5) Y.Endoh, K.Kawaguchi, N.Hosoito, T.Shinjo, T.Takada, Y.Fujii and T.Ohnishi: *J.Phys. Soc. Jpn.* 投稿中.
- (6) 解説としては例えば, 新庄輝也: 応用物理, **52** (1983), 298.
- (7) NMR 測定は高梨弘毅, 安岡弘志 (東大物性研) によって行われ, 論文は準備中.
- (8) 内部磁場の考察は浜田典昭, 寺倉清之 (東大物性所) によって行なわれ, 投稿準備中.
- (9) T.Shinjo, K.Kawaguchi, R.Yamamoto, N.Hosoito and T.Takada: *Chemistry Letters*, (1984), 59.
- (10) A.M.v.d. Kraan and K.H.J.Burchow: *Phys. Rev.*, **B25** (1982), 3311.
- (11) 発表準備中, ただし Fe-Sb 系人工格子は以下の論文に発表済; T.Shinjo, N.Hosoito, K.Kawaguchi, T.Takada, Y.Endoh, Y.Ajiro and J.M.Friedt: *J.Phys. Soc. Jpn.*, **52** (1983), 3155.
- (12) 東北大金研グループによる (例えば, N.S.Kazama and H.Fujimori: *J.Mag. Mag. Mat.*, **35** (1983), 86.).