

解説

アルカリハライド基板上での
有機薄膜のエピタキシー吉本 則之¹・表 和彦²・齋藤 嘉夫³

有機化合物をアルカリハライド基板上に真空蒸着すると、化合物はアイランド状に結晶成長し、多くの場合、各アイランドはエピタキシャルに面内で配向する。また、膜の厚み方向の配向や現れる結晶多形についても、成膜条件や基板種類によって異なる場合が多い。我々は、主にX線回折を用いて、このような有機薄膜のエピタキシーに関する現象を様々な有機化合物について調べてきた。本稿では導電性有機化合物を中心にアルカリハライド上の多様なエピタキシーを紹介する。また、これらの現象を通して考えられるエピタキシーの機構を議論する。

1. はじめに

有機半導体を用いたトランジスタの実用化を目指した研究が、近年盛んに行われている。有機半導体を用いた電子デバイスは、低温プロセス、低コストかつ大面積で作製でき、また、材料自体が軽く、柔らかいことから、ディスプレイ駆動用のTFTや太陽電池、情報タグなどへの応用に期待が寄せられている。有機トランジスタを実用化するためには、その作動性能の向上が課題となっており、有機半導体層の結晶性を向上させることは、実用化へ向けた有効なアプローチであると考えられる¹⁾。

真空蒸着法は最も一般的な有機薄膜の作製法であり、有機トランジスタの作製にも頻繁に用いられている。一般に、無機基板上に有機化合物を真空蒸着すると、有機分子は核形成過程を経てアイランド状の結晶粒を形成する。多くの場合、各アイランドは独特の晶癖を持った単結晶であり、基板面に対する配向方位は、蒸着温度や蒸着速度などの蒸着条件と基板の温度や種類によってしばしば変化することが知られている。さらに、有機結晶に特徴的な多形現象も現れる場合が多く、問題をさらに複雑にしている。有機トランジスタの活性層に有機半導体の蒸着膜を用いる場合、アイランド成長のために膜は多結晶となり、さらに多形や配向の異なる結晶粒の混在のために、粒界や結晶内でのキャリアの散乱により移動度は低下する。したがって、有機蒸着膜を面内で配向させ、多形を制御し、高品質化することができれば、有機デバイスの特性を飛躍的に向上させることが出来ると考えられる。

有機蒸着膜を面内で配向させる手段として、エピタキシーの利用が有効である。特にKCl、KBrなどアルカリハライド単結晶上では多くの有機化合物がエピタキシャル成長

することが以前から知られている²⁾。アルカリハライド単結晶は劈開により容易に安定な清浄表面を得ることができ、また水面上で膜を基板から剥離できることから電子顕微鏡観察用試料を得るためによく使用されてきた。このために、有機蒸着膜に関しては、アルカリハライド基板上の有機薄膜を透過型電子顕微鏡(TEM)で評価する研究が歴史的に主導的な役割を担ってきた。エピタキシーの機構については、TEM観察されたKCl基板上的フタロシアニンのエピタキシーについて、一分子内の原子配置と基板上の原子配置が整合するという考え方で説明できることが示され^{3,4)}、吸着エネルギーの計算からこの方位関係が安定であることが証明された⁵⁾。また、二次元の格子整合がみつからない配向関係についても、一次元の格子整合(point-on-line)によって安定化されることが示されている⁶⁾。

有機薄膜の面内配向を制御する技術を確立するためには、面内配向の度合いを定量的に求める技術が必要である。これまで、面内配向の評価には、電子顕微鏡を用いた電子回折が一般的であった。しかし、電子回折では、電子線による試料の損傷の問題や、膜を基板から剥がして測定するため基板と膜の方位関係の決定が困難であるなどの問題があった。最近、薄膜用の四軸X線回折装置が開発され、薄膜の面内構造の評価を精度よく行うことが可能となった⁷⁾。我々は、この装置を用いアルカリハライド基板上的の有機分子の蒸着膜の構造を調べてきた。ここでは、いくつかの特徴的な例を取り上げ、多形現象、配向およびエピタキシャル方位関係について結晶成長の観点から紹介する。

2. 蒸着条件とX線回折による薄膜の評価

有機薄膜の作製は真空蒸着法によって行った。Knudsenセル型の蒸発源を用い、基板温度は室温から200℃の間で

¹ 岩手大学工学研究科 〒020-8551 盛岡市上田4-3-5 E-mail: yoshimoto@iwate-u.ac.jp

² 株式会社リガクX線研究所 〒196-8666 昭島市松原町3-9-12

³ 京都工芸繊維大学工学学部 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

一定に保持した。基板には NaCl, KCl, KBr の $\{100\}$ 劈開面を用いた。蒸着速度は $0.1 \sim 10 \text{ \AA/s}$ の間で設定し、膜厚は水晶振動子の膜厚計でモニタした。真空装置のベース圧力は $2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 程度であった。膜の評価には薄膜用四軸 X 線回折装置 (Rigaku, ATX-G) を用い、対称反射 ($2\theta / \omega$ スキャン) だけでなく、基板面に対して斜めの面や垂直な面からの反射をも測定した⁷⁾。銅の回転対陰極を用い、放物面多層膜ミラーによって、平行ビームに変換され、ある程度単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。

3. 電荷移動錯体のエピタキシー

3.1 BEDT-TTF

BEDT-TTF (dibisethylenedithiotetrathiafulvalene; 図 1a) は代表的な電子供与性の有機化合物であり、種々の電子受容性分子と共に導電性の電荷移動錯体を形成する。なかでも、 $(\text{BEDT-TT})_2\text{I}_3$ や $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ は、擬 2 次元の金属的な導電性を示し、極低温領域で超伝導体へ転移することが知られている^{8,9)}。BEDT-TTF 単体の結晶構造は単斜晶系に属し、二量体のヘリングボーン構造をとる¹⁰⁾。

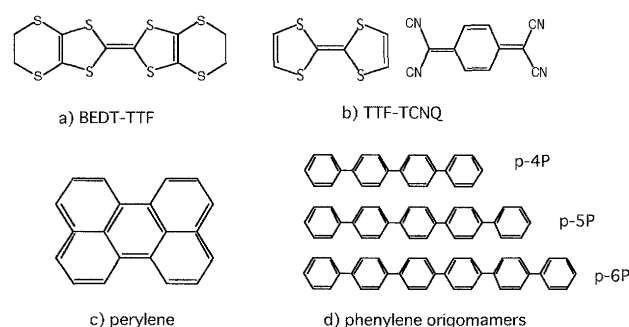


図 1 真空蒸着膜を作製した有機化合物

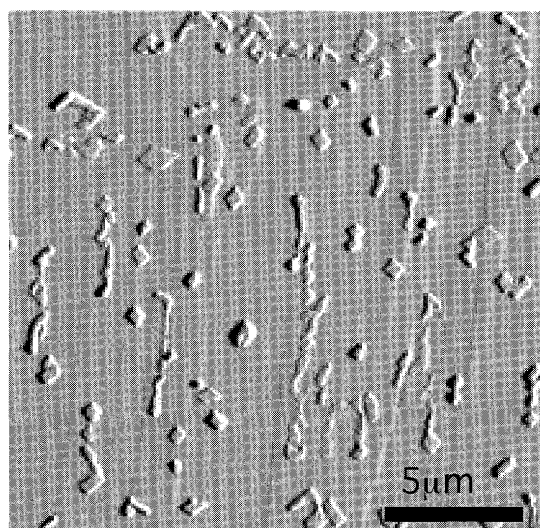


図 2 KCl (001) 劈開面上に蒸着した BEDT-TTF 薄膜の成長初期過程の AFM 像。

図 2 に KCl (001) 劈開面上に蒸着した BEDT-TTF 薄膜の成長初期過程の AFM 像を示す。図にみられる平行四辺形の突起が BEDT-TTF 結晶のアイランドであり、各アイランドは明瞭な晶癖を示すことから単結晶であると推定できる。図 3 は蒸着膜の高分解能電子回折像である。高分解能電子回折像からは、薄膜結晶の面内配向に関する平均的な情報が得られ、スポットパターンになっていることから BEDT-TTF 薄膜が KCl 基板に対してエピタキシャル成長していることが明らかである¹¹⁾。さらに、基板とのエピタキシャル方位関係を精密に決定するために X 線回折法を用いた¹²⁾。図 4 は KCl 基板上に蒸着した BEDT-TTF 薄膜の X 線回折パターンである、この測定は通常粉末測定と同じように入射角 ω と回折角 2θ を連動させて測定したもので、散乱ベクトルは常に膜面に垂直である。したがって、この測定からは膜の厚さ方向の格子周期に関する情報が得られ、基板と接している膜の結晶面を特定することが出来る。図 4 では、 15° 付近に BED-TTF 薄膜からの $10\bar{2}$ 反射が観測された。それ以外のピークは基板結晶からのものである。このことから、BEDT-TTF は KCl 基板上で

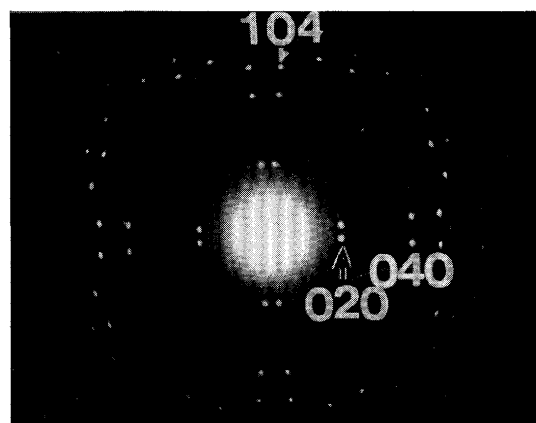


図 3 KCl (001) 上に蒸着した BEDT-TTF 薄膜の高分解能電子回折像¹¹⁾。

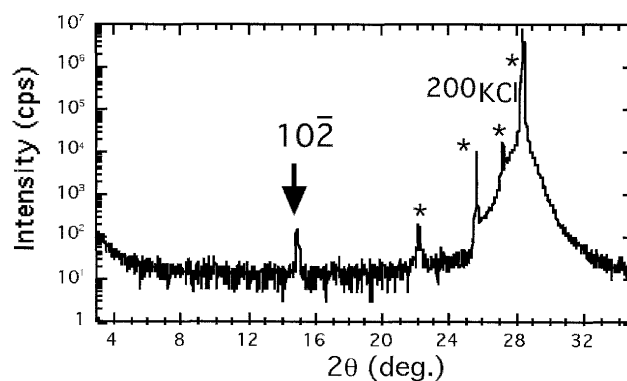


図 4 KCl (001) 上に蒸着した BEDT-TTF 薄膜の $2\theta / \omega$ X 線回折パターン。

(10 $\bar{2}$)面を基板表面と平行に配向することが明らかとなった。この配向方位は、基板温度や基板の種類に依存して変化することはなく、極めて安定であり、(10 $\bar{2}$)は表面エネルギーが比較的低い面であると考えられる。

次に、非対称X線回折測定を行った。この測定ではBEDT-TTFの032反射の回折を観測できる位置に入射角と回折角を設定し、基板法線を回転軸とする ϕ 軸の回転角の関数として032回折強度を測定した。図5に得られた回折パターンを示す。90°ごとに4本ずつ計16本の鋭いX線回折ピークが得られた。このことから、BEDT-TTF蒸着膜は面内で強く配向していることが確認された。(10 $\bar{2}$)面を法線面とした場合、単結晶あたり2本の等価な032回折が観測される。このことと基板方位のインプレーン測定の情報に合わせて解析した結果、BEDT-TTFの各アイランドは[211]方位をKClの<110>と平行に面内配向していることが明らかとなった。基板表面は4回回転対称で

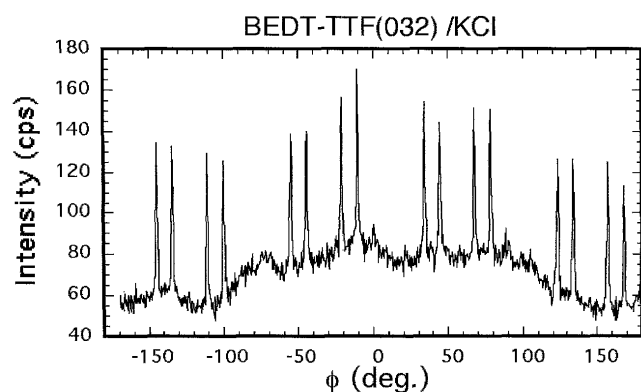


図5 KCl(001)上に蒸着したBEDT-TTF薄膜の032回折パターン

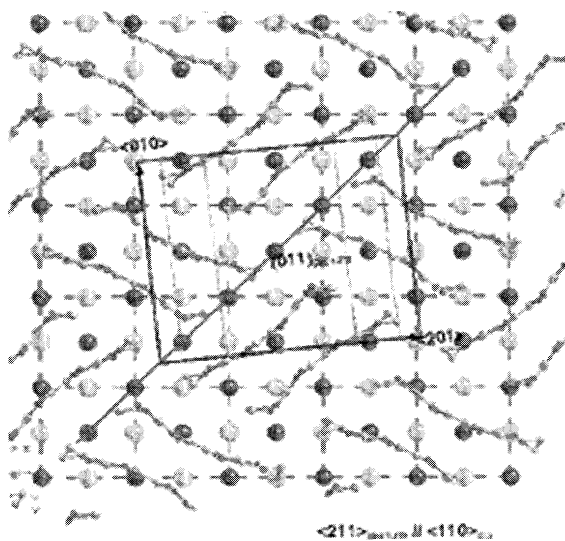


図6 KCl(001)上に蒸着したBEDT-TTF薄膜エピタキシャル方位関係

あるために、等価な8方位の面内配向が混在している。得られたエピタキシャル方位関係を図6に示す。BEDT-TTFの面内のユニットセルの対角線である[211]方位をKClの<110>と平行に配向しておりこの方向には1次元の格子整合(point-on-line)が認められる。この関係におけるミスフィット比は1.2%と比較的小さな値であることから、この格子整合による界面エネルギーの利得によってエピタキシャル方位関係が決定されるものと考えられる。

3.2 TTF-TCNQ

TTF-TCNQ(図1b)は金属的電気伝導性を示す代表的な有機導体である。ドナーであるTTFからアクセプターのTCNQに電荷が移動することで安定な電荷移動錯体を形成する。実験は、TTFとTCNQを有機溶媒中で反応させ、得られた電荷移動錯体TTF-TCNQ粉末結晶を蒸着原料とした。まず、蒸着膜の $2\theta/\omega$ スキャンより、TTF-TCNQはab面を基板と平行に配向していることが確認された。次に、非対称面と基板の面内回折を測定し、エピタキシャル関係を決定した。図7に非対称面(20 $\bar{2}$)スキャンの結果を示す。図に見られるように4本の20 $\bar{2}$ ピークが観測され、互いに90°異なる方位に面内配向していることが示された。

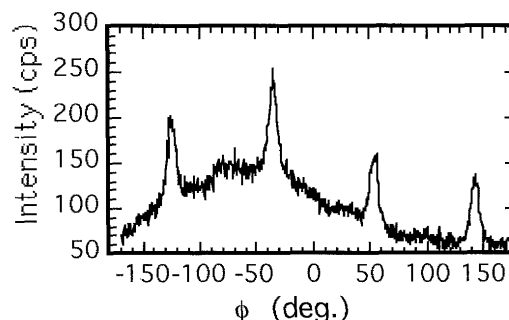


図7 KCl(001)上に蒸着したTTF-TCNQ薄膜の20 $\bar{2}$ 回折パターン

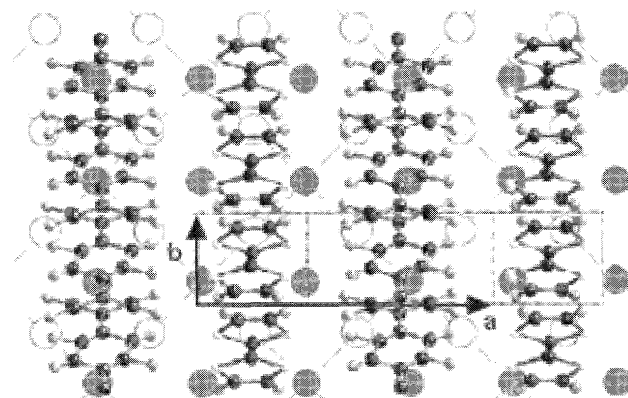


図8 KCl(001)上に蒸着したTTF-TCNQ薄膜のエピタキシャル方位関係。図の上下方向が基板の<110>方位であり、この方向にTTF-TCNQのb軸が沿っている。

基板との方位関係を解析した結果 $[010]_{\text{TTF-TCNQ}} // \langle 110 \rangle_{\text{KCl}}$ であることが確認された。この配向方位は過去に報告された方位と同じである^{13,14}。図8に得られたエピタキシャル方位関係を示す。この系では、ドナー (TTF⁺) とアクセプター (TCNQ⁻) の格子間隔が基板結晶の陽イオンと陰イオンの格子間隔に整合する方位に配向している。基板を NaCl, KBr としても配向方位は変わらず、ミスフィットは NaCl で 2.9%, KBr で 7.7%, KCl では 12.0% である。このような大きなミスフィットであってもこの方位のみに TTF-TCNQ が配向することは、この系の特徴であり、静電的な相互作用がエピタキシャル方位関係を決定しているものと考えられる。

4. 有機半導体のエピタキシー

ここで、特徴的な有機半導体のアルカリハライド基板上

のエピタキシーについて述べる。ペリレンは蒸着条件によって面内配向が変化するという点で特徴的であり、フェニレンオリゴマーは鎖長によって面内配向が変化する。

4.1 ペリレン

ペリレン (図1c) は赤色発光の有機 EL に使用できる有機半導体であり、KCl 上の配向膜を用いた EL デバイスに関する報告もなされている¹⁵。また、ペリレンの誘導体は高機能の有機半導体材料として注目されている。ペリレンには α と β の二つの多形が知られており^{16,17}、一般に真空蒸着膜では α 型が優勢に発現する。NaCl, KCl, KBr 基板上では、蒸着条件によらず α 型の (001) 面を基板に平行にした配向が現れ、この配向では分子面内の長軸を基板と垂直に分子が基板に対して立つ配置をとる。膜の厚み方向の配向だけをみると、基板や成膜条件による違いはみられないが、面内の配向は複雑に変化する。図9は基板温

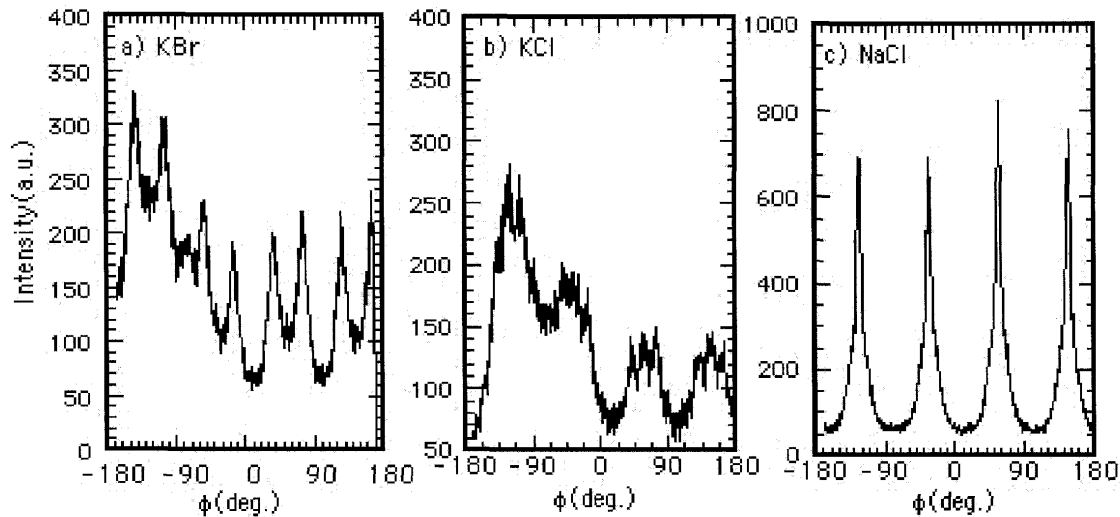


図9 低過飽和度条件でアルカリハライド基板上に蒸着したペリレン薄膜の 220 X線回折パターン。a: KBr 基板, b: KCl 基板, c: NaCl 基板。

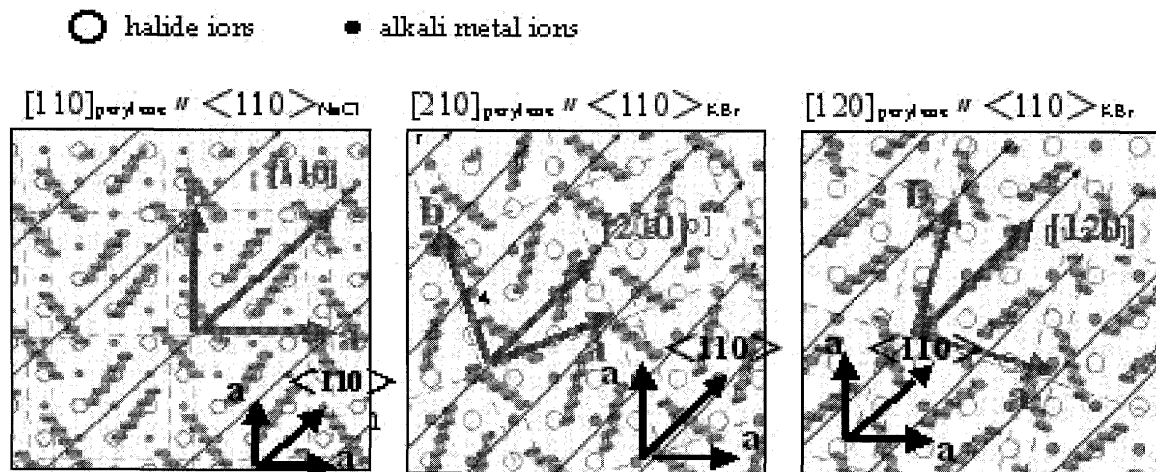


図10 アルカリハライド基板上のペリレン薄膜にみられる3種類のエピタキシャル方位関係。

度 30 °C, 蒸着速度 0.1 Å/s の比較的過飽和度の条件で, 3 種類のアルカリハライド基板上に蒸着したペリレン薄膜の 220 面内 X 線回折パターンである. 基板の種類によってそれぞれ異なる面内配向パターンが観察された. これらを解析した結果, NaCl 基板上では $[110]_{\text{perylene}} // \langle 110 \rangle_{\text{sub}}$ の配向関係であり, KBr 基板上では $[210]_{\text{perylene}} // \langle 110 \rangle_{\text{sub}}$ と $[120]_{\text{perylene}} // \langle 110 \rangle_{\text{sub}}$ の 2 種類の面内配向の混在, さらに, KCl 基板上では上記の 3 種類の配向の混在であることが明らかとなった. 図 10 は 3 種類のエピタキシャル方位関係を図示したものである. この図に見られるように point-on-line による格子整合がみられ, この系でも格子整合がエピタキシャル方位関係を決定づける要因であると考えられる.

ペリレン蒸着膜の特徴として, 蒸着条件を変えることによって面内配向が変化することが挙げられる. 基板温度を下げ, 蒸着速度を増加して, それぞれ, -30 °C, 10 Å/s の高過飽和度条件に設定すると, 面内の配向パターンは基板によらず $[110]_{\text{perylene}} // \langle 110 \rangle_{\text{sub}}$ のエピタキシャル方位関係をとることが明らかとなった. このことは, 高過飽和度条件で臨界核のサイズが減少することにより, クラスターの安定性に対する格子整合の効果が減少するものとして説明できる.

4.2 フェニレンオリゴマー

フェニレンオリゴマー (図 1d) は, 青色発光が可能な有機半導体である. パラ位に配位している分子中のフェニレン基 (C_6H_4) の数に応じて, p-4P (para-Quaterphenyl), p-5P (para-Quinquephenyl), p-6P (para-Sexiphenyl) と呼ばれる. フェニレンオリゴマーの蒸着膜は, 蒸着条件によって膜の厚み方向配向が変化することが知られている. 一

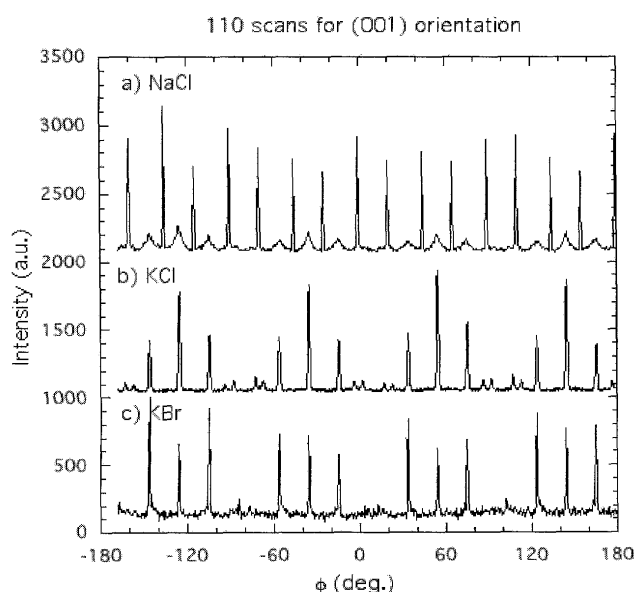


図 11 アルカリハライド基板上に蒸着した (001) 配向 p-6P 薄膜の面内 110 X 線回折パターン.

般に, 基板温度の低い高過飽和度の条件では, 分子軸を基板と平行にする「平行配向」が現れ, 基板温度の上昇と共に分子が基板に対して立つ「垂直配向」が優勢となる. p-6P については最も詳しく調べられており, 基板に (001) 面を接する垂直配向と, $(1\bar{1}\bar{1})$, (111) , (201) , $(20\bar{3})$ 面を基板面と接する 4 種類の平行配向が存在することがわかっている¹⁸⁾. KCl 基板上では, それぞれの配向がエピタキシャルな方位関係をもって面内配向し, すべての方位関係が決定

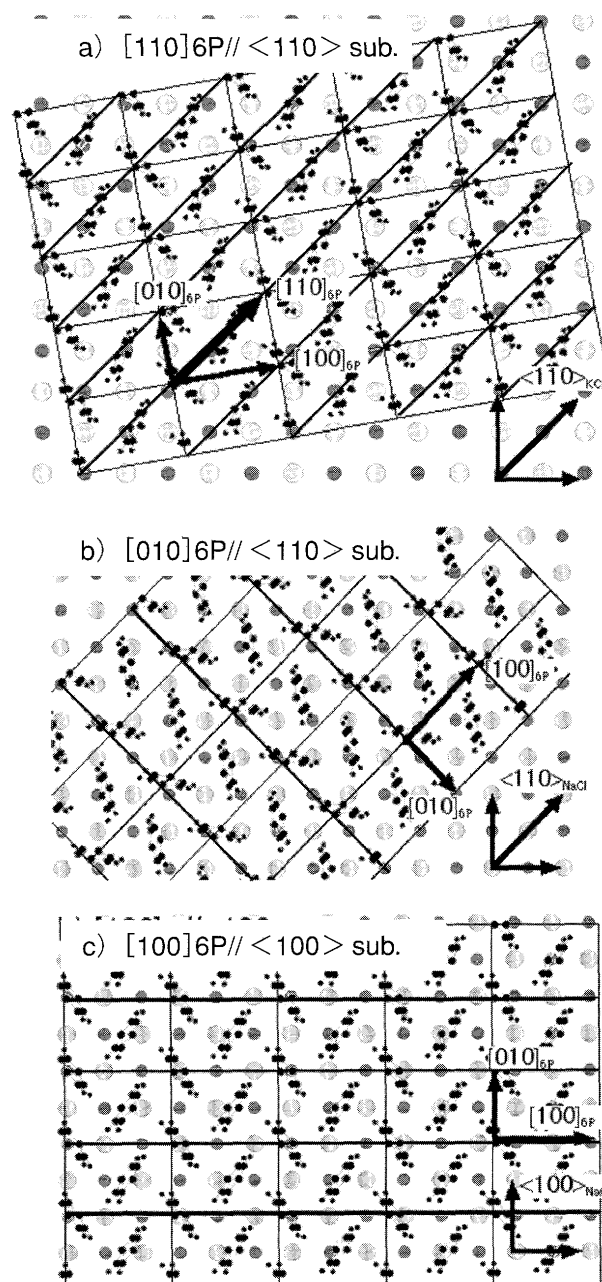


図 12 アルカリハライド基板上に蒸着した (001) 配向 p-6P 薄膜のエピタキシャル方位関係. a: KCl, KBr 基板上で観察された方位関係, b, c: NaCl 基板上で観察された 2 種類の方位関係.

表1 アルカリハライド基板上の p-6P 薄膜のミスフィット (実際に現れた方位関係のミスフィットを太字で示している.)

orientation of plane normal	in-plane orientation	misfit ratio (%) substrate		
		NaCl	KCl	KBr
standing (001)	$[110]_{p-6P} // \langle 110 \rangle_{sub.}$	15.6	3.6	1.3
	$[010]_{p-6P} // \langle 110 \rangle_{sub.}$	1.4	-9.1	-13.4
	$[100]_{p-6P} // \langle 100 \rangle_{sub.}$	-0.8	-11.1	-15.3
lying (111)	$[101]_{p-6P} // \langle 110 \rangle_{sub.}$	20.1	7.6	2.6
	$[011]_{p-6P} // \langle 110 \rangle_{sub.}$	13.0	1.3	-3.3

されている¹⁹⁾。アルカリハライド基板の種類を変えると、厚み方向の配向が異なり、KCl, KBr 基板では基板温度の上昇にともなう平行配向から垂直配向への変化が見られるが、NaCl 基板では低温で平行配向が見られず、垂直配向のみが現れる。このことは、面内配向の違いが影響しているものと思われる。

図 11 は、p-6P の垂直配向成分に対する面内の (110) X 線回折パターンである。KCl と KBr 基板では同じ方位に薄膜の (110) 面が面内配向しており、解析の結果 $[110]_{6P} // \langle 110 \rangle_{sub.}$ の方位関係であることが明らかとなった。一方、NaCl 基板では異なる配向パターンを示しており、解析の結果 $[010]_{6P} // \langle 110 \rangle_{sub.}$ と $[100]_{6P} // \langle 100 \rangle_{sub.}$ の 2 種類の面内配向が混在していることが明らかとなった。これらのエピタキシャル方位関係を図 12 に示す。図に見られるように point-on-line による格子整合があり、基板の格子定数に対応してミスフィットを小さくする面内配向が選択されている。平行配向について調べた結果も含め、薄膜の格子周期と基板の周期とのミスフィットを求めた結果を表 1 に示す。実際に現れた方位関係は数パーセント程度以下のミスフィットであり、格子整合が面内配向を決定づける要因であると考えられる。特に、NaCl 基板で現れた垂直配向成分に関する 2 種類の面内配向では、ミスフィット比が 1.4 % と -0.8 % と非常に小さく、一方で平行配向では大きな値である。このことは、NaCl 基板で平行配向が現れにくいという現象を解明するためのポイントであると考えられる。すなわち、膜形成の初期過程でクラスターの界面エネルギーが格子整合によって低減するならば、より有利な方位に配向したクラスターはより容易に核形成をすることが可能であり、結果として膜の配向が決定されると考えられる。

p-4P, p-5P についても同様にエピタキシャル方位関係を調べた結果、垂直配向成分に関しては、p-6P で見られたものと全く同じ配向関係をとることが明らかとなった。一方、平行配向成分については、分子の長さ方向の格子を整合させる配向をとり、分子の長さの増加とともに配向方位が変化することが明らかとなった。

5. ま と め

4 種類の有機結晶について、アルカリハライド基板上のエピタキシャル方位関係を X 線回折により調べた結果を示した。アルカリハライド基板上では、有機蒸着膜は多彩な配向関係をとることが明らかとなった。有機薄膜のアルカリハライド基板上でのエピタキシーを考える場合、有機結晶内での電荷の分布が第一に重要であると考えられる。TTF-TCNQ のようにイオン性の結晶である場合には、有機結晶の配向方位の決定に静電的な相互作用が重要な役割を果たしていると思われる。一方、永久双極子を持たない中性の有機結晶の場合には、ファンデルワールス力が配向方位を決定づける主役であると考えられる。この場合、有機結晶は基板原子との原子間距離を最も小さくするように配向する。アルカリハライド基板結晶の $\langle 110 \rangle$ 方位が、多くのエピタキシャル方位関係において対称軸となっていることは、原子間距離を最も小さくするという意味において合理的である。さらに、多くの観察された面内配向において、一次元の格子整合が見られたことは、有機薄膜のエピタキシーはクラスター単位での吸着エネルギーによって議論されるべきであることを意味している。面内配向や、厚み方向の配向、また、結晶多形が核形成の段階で決定され、その後の結晶成長が基板との相互作用と無関係に進むとしても、観察された実験結果を矛盾無く説明できる。同じ過飽和度であれば、クラスターの配向方位によって、クラスターの表面エネルギーが異なり、結果として臨界核のサイズが異なると考えられる。また、過飽和度が異なる場合には、与えられた臨界核のサイズの中でクラスターの表面エネルギーを最低にする分子配向が選択されると考えられることが出来る。

デバイス応用に向けた配向制御という観点では、多くの問題が残されている。対称性が高く格子定数の小さい無機基板上に、対称性が低く格子定数の大きな有機結晶が載る場合、配置の自由度が複数存在することから、単結晶薄膜にならないという問題がある。すなわち、別々の核から成長したアイランド同士が成長にともなって接合するとき、界面で方位や格子の周期が合わず粒界が形成され、結果として多結晶となる。この点が単原子エピタキシーと異なる有機エピタキシーの特徴でもある。今後、対称性の低い基板を用いるなど、有機単結晶薄膜の実現に向けた新たな展開が必要である。

謝辞

本研究の電子顕微鏡による評価は、神戸大学の上田裕清教授との共同研究である。また、本研究の一部は JST の地域結集型共同研究事業の支援を受け、岩手大学の小川智助教授、小川薫助教授、清水健司教授、森邦夫教授、吉澤正人教授との共同研究で行われた。ここに深謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 工藤一浩：有機半導体の応用展開，（シーエムシー出版，2003）。
- 2) 磯田正二，小林隆史：エピタキシャル成長のフロンティア，（共立出版 2002）。
- 3) M. Ashida: Bull. Chem. Soc. Jpn., **39** (1966) 2625.
- 4) M. Ashida: Bull. Chem. Soc. Jpn., **39** (1966) 2632.
- 5) Y. Saito: Appl. Surf. Sci., **22/23** (1985) 574.
- 6) A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata, T. and Kobayashi: J. Appl. Phys., **76** (1994) 4113.
- 7) K. Omote, J. Harada: Advances in X-ray Analysis, **43** (2000) 192.
- 8) E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Karatsovnik, A. V. Zvarykina and L. I. Buravov: JETP Lett., **39** (1984) 12.
- 9) H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Saito, K. Oshima, A. Kawamoto and J. Tanaka: Chem. Lett., (1988) 55.
- 10) H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito and H. Inokuchi: Bull. Chem. Soc. Jpn., **59** (1986) 301.
- 11) N. Yoshimoto, H. Maehara, Y. Ueda, J. Ni, K. Omote and M. Yoshizawa: Mol. Cryst. Liq. Cryst., **316** (1998) 129.
- 12) N. Yoshimoto, T. Sato, K. Ogawa and M. Yoshizawa: Mol. Cryst. Liq. Cryst., **377** (2002) 381.
- 13) N. Uyeda, Y. Murata, T. Kobayashi and E. Suito: J. Cryst. Growth, **26** (1974) 267.
- 14) K. Yase, O. Okumura, T. Kobayashi and N. Uyeda: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. **62** (4) (1984) 242.
- 15) Y. Toda and H. Yanagi: Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 2315.
- 16) D. M. Donaldson, J. M. Robertson and J. G. White: Proc. Roy. Soc., **A220** (1953) 331.
- 17) J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., **36** (1963) 1237.
- 18) N. Yoshimoto, T. Sato, Y. Saito and S. Ogawa, : Mol. Cryst. Liq. Cryst., **425** (2004) 1.
- 19) T. Haber, A. Andreev, A. Thierry, H. Sitter, M. Oehzelt and R. Resel: J. Cryst. Growth, **28** (2005) 209.

(2005年9月29日受理)

Review

Epitaxial Growth of Organic Thin Films on Alkali Halide Substrates

Noriyuki Yoshimoto¹, Kazuhiko Omote² and Yoshio Saito³

Vapor deposited organic thin films are constructed with aggregates of islands on alkali halide substrate. Generally, each island orients in the plane with specific epitaxial relationships. Furthermore, it is well known that orientation and polymorphism depend on the growth condition of thin films. We have so far investigated the epitaxy and polymorphism in vapor deposited organic thin films by X-ray diffractometry. In this article, a large variety of epitaxial thin films of organic compounds on alkali halide substrates are reported and the mechanisms are discussed.

¹ Graduate School of Frontier Materials and Functional Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, Japan

E-mail: yoshimoto@iwate-u.ac.jp

² X-Ray Research Laboratory, Rigaku Corporation, 3-9-12 Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokyo 196-8666, Japan

³ Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Kyoto 606-8585, Japan