

## スピナノ構造体の創製

未来科学技術共同研究センター  
大学院工学研究科

高橋 研 (migaku@ecei.tohoku.ac.jp)  
角田匡清 (tsunoda@ecei.tohoku.ac.jp)  
斉藤 伸 (ssaito@ecei.tohoku.ac.jp)  
小川智之 (tomoyuki@ecei.tohoku.ac.jp)

### 1. はじめに

ユビキタスネットワークの普及により、あらゆる情報が多方向にかつ瞬時にやりとりされるためには、スピナノテクノロジーを基盤とした超高周波動作を可能とする超大容量スピストレージデバイスの構築が不可欠である。現在のハードディスクドライブ (HDD) の面記録密度は $\sim 200$  Gbit/inch<sup>2</sup> であり年率 30%前後で上昇傾向を示しているものの、現行プロセス技術ならびに金属材料学的知見の単なる延長では記録密度の飛躍的向上は大変難しいのが現状である。今後、300Gbit/inch<sup>2</sup> を越える超高記録密度 HDD や磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) を中心としたスピントロニクスデバイスを実現するためには、材料・プロセス・物理的な観点から、新規プロセス技術の構築をにらみつつ従来プロセス技術の一層の精査熟察を図り、ナノスケールの構造精密制御が必要不可欠となる。

300 $\sim$ 500Gbit/inch<sup>2</sup> の高記録密度を有する次世代ストレージ媒体として期待される垂直磁気記録媒体の実現には、熱減磁耐性に優れたナノサイズの結晶粒径、粒径分布の狭鋭化による媒体ノイズの低減、結晶粒の磁氣的孤立化を可能とする粒間の非磁性析出層の形成、異種材料間のヘテロエピタキシャル成長技術の確立が急務とされている。さらに、500 $\sim$ 1000Gbit/inch<sup>2</sup> を越える超高記録密度実現の可能性を秘めるパターン媒体では、究極的には、粒径分布の狭鋭化およびナノサイズ粒子の周期的配列構造プロセス技術の確立が必須となる。MRAM や HDD 用ヘッドを構成するトンネル磁気抵抗 (TMR) 素子や巨大磁気抵抗 (GMR) 型スピナルバルブ (SV) 素子の高性能化には、40%以上の高 TMR 比かつ低抵抗化を可能とする高品位絶縁膜の形成、強磁性／

反強磁性層の擬単結晶界面における交換磁気異方性の増大ならびに反強磁性層の極薄化、0.5 nm 以下の平坦性とサブミクロンサイズの面内結晶粒径を有する巨大結晶成長技術の確立が重要な技術課題となる。

筆者らの研究グループでは、スパッタリング成膜雰囲気を超清浄 (UltraClean: UC) 化することで、現行の薄膜磁気記録媒体のシード層、磁気記録層の結晶粒径制御および MRAM や HDD 用ヘッドを構成する TMR 素子や GMR 型 SV 素子中の磁性層、絶縁層の高品位化を追求してきた。しかしながら、垂直磁気記録媒体作製における技術課題になっている磁性結晶粒の磁氣的孤立化は本質的な結晶の対称性により定まる偏析構造のため不十分となり、また媒体においてノイズや記録情報の消失を招く粒径分布の広がりを抑制することは非常に難しく、平均粒径に対して 20%以下の粒径分散値を達成するに至っていない。一方、近年、米国において化学的手法で合成された磁性ナノ粒子とその自己組織化配列構造が提唱され、その粒径分散値は 10%以下であり、非常に均一な粒径を実現している。これは将来の記録媒体プロセス技術のキーテクノロジーとなる可能性を示唆しており、テラビットを超える超高記録密度磁気記録媒体の実現手段のひとつとして早急に着手する必要がある。また、このようなナノ粒子材料は磁気記録媒体のみならず他の高周波電子デバイス材料としての応用展開も視野に入れた幅広い視点で磁気物性を把握し、材料設計を行うことが必要である。

以上の経緯を踏まえ、本グループでは、従来から培ってきた UC プロセスを基盤としたドライブプロセス技術を駆使し、磁氣的・材料学的知見を結集することで、垂直磁気記録媒体を実現し得る材料設計・プロセス技

術の確立ならびに高品位・高性能MRAMやSVヘッド実現のための要素技術確立を目指すとともに、新規媒体プロセス技術のひとつとして、粒径分布の狭鋭化ならびに粒子の自己組織化規則配列の実現を可能とする化学的手法に着手し、超高密度スピントレージ媒体実現の途を切り拓くことを目的として研究を行っている。本稿では、本グループの最新の研究成果を紹介する。

## 2. 垂直磁気記録媒体 [1, 2]

超高密度HDD用垂直磁気記録媒体の薄膜材料・プロセス技術について研究を行っている。

### 2-1. グラニューラー型垂直媒体の層構成と課題

現行の垂直磁気記録媒体は大別して、記録層 (RL)、非磁性中間層 (NMIL)、軟磁性裏打ち層 (SUL) と呼ばれる3種類の機能を有する層からなる (図1)。NMILとしては、RLの六方晶磁性結晶の粒間相互作用の低減およびc面配向エピタキシャル成長の促進を目的として、nmオーダーの表面凹凸構造を有するc面配向hcp-Ru層と、Ru層のc面配向化のための結晶性seed層とからなるRu/seedエピタキシャル積層膜が用いられている。RLには、CoPt基金属磁性結晶粒が酸化物高濃度粒界で包囲されたグラニューラー層が用いられている。このような現状の垂直磁気記録媒体のさらなる高記録密度化のためには、「記録層 (RL) における

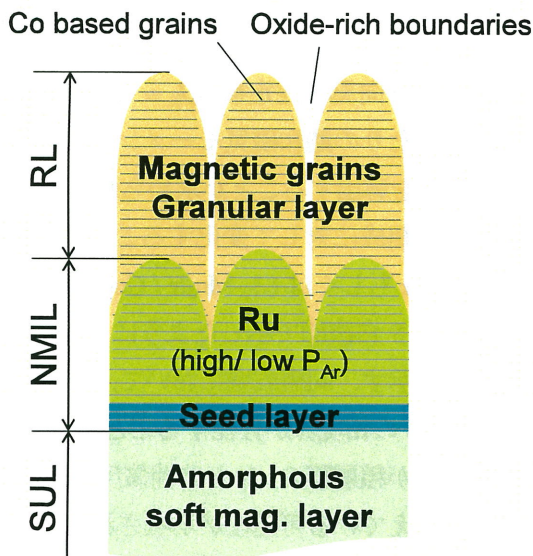


図1. 現行の垂直磁気記録媒体の層構成の模式図。記録層 (Recording Layer, RL), 軟磁性裏打ち層 (Soft magnetic underlayer, SUL), 非磁性中間層 (Nonmagnetic intermediate layer, NMIL) から構成される。

磁性結晶粒の粒径微細化, 「粒間の磁氣的交換結合の低減」, および「磁化容易軸 (c軸) の角度分散の低減」を全て満たすオングストロームオーダーの組織制御技術の確立が求められている。

### 2-2. 金属-酸化物グラニューラー層の成長様式

グラニューラー磁性層の特徴的な成長様式について、紹介する。図2にRu (8 Pa, 100 nm) / Co-SiO<sub>x</sub> (15 nm) 薄膜の断面明視野像を示す。分析を容易にする意図で、Ru結晶粒 (図中黒色組織) には10 nm程度の起伏の表面凹凸が形成される成膜条件を選んでいる。粒界部のSiO<sub>x</sub>相は比較的白色を呈して観察されている。Ru結晶粒の表面には灰色のコントラストで観察される部位 (例えば図中楕円部) が存在し、その内部には格子状の縞模様が認められる。EDX分析の結果、この灰色組織はCoであることがわかった。このことから、Co-SiO<sub>2</sub>グラニューラー膜の成長初期では表面エネルギーの高いRuを覆うようにCoが濡れて析出し、特に凸部に析出したCoが成長初期核となってコラム状組織が形成されることがわかる。このような初期部での磁性金属の析出は隣接結晶粒間の磁氣的交換結合の起源となるため、抑制する必要がある。

### 2-3. 大粒径シード層による微細粒径中間層の実現

上述のグラニューラー層の磁性結晶粒の成長メカニズムを踏まえ、2-1項で述べた課題を満たす非磁性中間層 (NMIL) の設計指針を提案する。図3には本提案のNMILについて積層の過程を(a)から(e)へと順に示す。このNMILは個々の機能を分担させた3種類の層、すなわち低配向分散の結晶性シード層 (SL), 微細結晶粒からなる第1中間層 (IL1), および粒界と結晶粒を

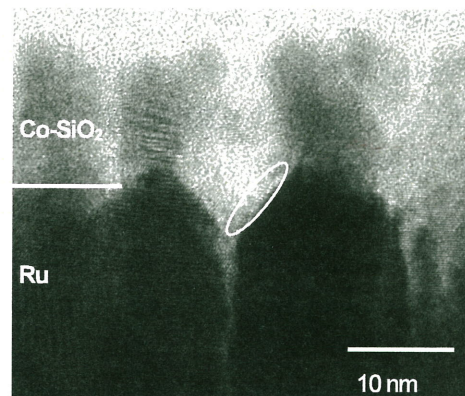


図2. 透過電子顕微鏡によるRu (8 Pa, 100 nm)上のCo-SiO<sub>2</sub> (15 nm)グラニューラー磁性層の断面明視野像。

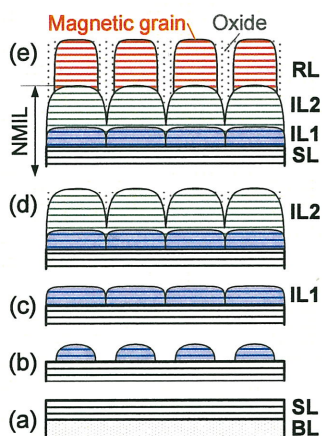


図3. 磁性結晶粒の粒径微細化，粒間の磁氣的交換結合の抑制，および  $c$  軸の配向分散の低減を実現する非磁性中間層の作製プロセス。

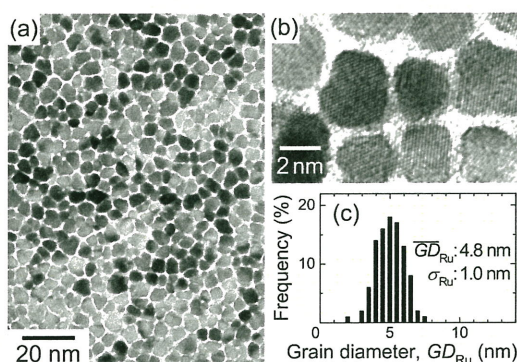


図4. 提案した Ru-SiO<sub>2</sub> 中間層の (a), (b) 平面の透過電子顕微鏡像と (c) 粒径分散ヒストグラム。

明瞭に分離した第 2 中間層 (IL2) を順にエピタキシャル成長させた積層構造を有する。初めに，配向分散を抑制するためにバッファー層 (BL) 上に大粒径の SL を形成する ((a))。大粒径結晶粒は Frank-van der Merwe 型の層状成長により実現されるため，SL としては低表面エネルギーの材料が適切である。次に，微細結晶粒を形成するために SL 上に核生成密度の高い IL1 を成長させる ((b), (c))。このような IL1 は Volmer-Weber 型の島状成長により得られる。したがって，IL1 には SL に対して濡れ性が低く格子定数が大きく異なる材料が必要である。最後に，酸化物粒界で包囲された非磁性結晶粒を IL2 に適用することにより，その上に個別成長する RL の Co 基結晶粒間の磁氣的交換結合の低減を図る ((d), (e))。以上の指針に基づく新規 NMIL として BL/Mg/Ru/Ru-(SiO<sub>2</sub>) を試行した。XRD により，Mg SL は 15 nm まで大粒径化していることを確認した。図 4 には，Ru-SiO<sub>2</sub> 層の (a) 面内 TEM 像，(b) その高分解像および (c) 粒度

分布の解析結果を示す。図 4 (a) の TEM 像によると，密に詰まった個々の Ru 結晶粒が SiO<sub>2</sub> 粒界で包囲されており，クラスタリングが抑制されていることが分かる。図 4 (b) では，各 Ru 結晶粒中に(10.0)面に相当する 6 回対称の格子縞が観察され，いずれの結晶粒とも  $c$  面配向していることが分かる。この Ru-SiO<sub>2</sub> 層は  $c$  軸の配向分散が 4.1°，平均粒径が 4.8 nm であり高配向かつ微細粒径の Ru 結晶粒からなることが判明した (図 4 (c))。

このように，材料の表面・界面エネルギーを十分に活用し，エピタキシャル成長を制御することがオングストロームオーダーの粒界組織の形成を可能とする。ドライプロセスのみを駆使して，初期核発生サイトを自己組織化配列させることが残された課題である。

### 3. スピントロニクスデバイス

HDD 再生ヘッドや MRAM 記憶セルに用いられるスピバルブ型強磁性トンネル接合素子の薄膜材料・プロセス技術について研究を行っている。

#### 3-1. 界面制御による交換磁気異方性の増強 [3]

再生ヘッド素子の微細化に伴い，反磁界の影響の顕在化，ならびに体積の減少に伴う強磁性層磁化の熱擾乱などによって，再生ヘッド素子のピン層磁化が不安定化しヘッドノイズの増大を引き起こす。そのため，スピバルブ薄膜内で，反強磁性層を積層した強磁性層 (ピン層) の交換磁気異方性を増強し，より大きな一方向異方性定数 ( $J_k \equiv M_s d_f H_{ex} : M_s d_f$  は単位面積あたりの飽和磁気モーメント， $H_{ex}$  は交換結合磁界) を導出することが求められている。 $J_k$  は強磁性層の組成に対して変化することが知られ， $\gamma$ -Mn-Ir / Co-Fe もしくは L1<sub>2</sub>-Mn<sub>3</sub>Ir / Co-Fe 積層膜においては，図 5 白抜印で示したように，Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> 付近で極大値を示す。同組成域において，Co-Fe 合金には bcc と fcc の相境界が存在することから，Co-Fe 層の結晶構造が積層膜の  $J_k$  と非補償反強磁性スピに影響を与えている可能性が示唆される。そこで，Mn-Ir/Co-Fe 積層膜の界面に極薄の Co-Fe 層を挿入することで積層界面における Co-Fe 層の結晶構造を変化させ，それによる  $J_k$  の変化について検討を行った。図 5 中の中塗印は，積層界面に 0.5-nm 厚の Co-Fe

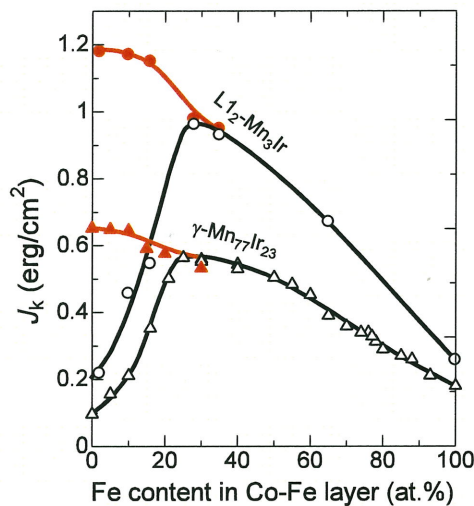


図5.  $\gamma$ -Mn-Ir/Co-Fe および  $L1_2$ -Mn<sub>3</sub>Ir/Co-Fe 積層膜の一方  
向異方性定数の Co-Fe 層組成依存性 (白抜印), ならびに  
 $\gamma$ -Mn-Ir/Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> および  $L1_2$ -Mn<sub>3</sub>Ir/Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> 積層膜の界面  
に極薄 Co-Fe 層を挿入した場合の挿入層組成依存性 (中塗  
印).

層を挿入した本研究の積層膜試料について、得られた  $J_k$  の大きさを挿入 Co-Fe 層の組成に対してプロットした結果である。先ず不規則合金の  $\gamma$ -Mn-Ir を用いた場合について見る。 $J_k$  の大きさは、挿入層の Fe 濃度の低下に伴って徐々に増大し、純 Co 膜を挿入した場合には  $0.65 \text{ erg/cm}^2$  に至る。成膜後の熱処理によって 3.5-nm 厚の Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> 層と 0.5-nm 厚の挿入 Co-Fe 層が拡散して均一な組成の Co-Fe 合金層となったと仮定すると、純 Co 層を挿入した場合においても平均組成は Co<sub>56</sub>Fe<sub>44</sub> となり、図中白抜印のプロットから期待される  $J_k$  の値 ( $0.55 \text{ erg/cm}^2$ ) では上記  $J_k$  の増大効果を説明できないことが判る。反強磁性層に規則合金の  $L1_2$ -Mn<sub>3</sub>Ir を用いた場合にも、同様の  $J_k$  増大効果が認められる。本実験で用いた挿入 Co-Fe 層厚はおおよそ 2 原子層と薄く、格子の歪みと原子位置の僅かな移動によって (111) 配向 fcc 構造から (110) 配向 bcc 構造への転移が生じる。実際透過電子顕微鏡 (TEM) 法によって積層膜の断面構造を観察すると、界面に挿入した富 Co の極薄 Co-Fe 層が、成膜後の熱処理によって fcc  $\rightarrow$  bcc の相転移を起こしていることが判った。

### 3-2. 極薄 MgO 膜の結晶化促進プロセス [3]

MgO トンネル障壁層を有する強磁性トンネル接合 (MgO-MTJ) を次世代超高密度 HDD 用再生ヘッド素子に応用するためには、大きな TMR 変化率を

保ったまま低 RA 化することが必要不可欠である。これまでの先行研究によると、下部強磁性 CoFeB 層と MgO 障壁層界面に金属 Mg 層を挿入し下部強磁性表面の酸化を抑制する方法や、Ta ゲッター作用によりチャンバー内の残留 H<sub>2</sub>O を排除することで MgO (001) 面配向性を向上させる方法が報告され、いずれも従来と比べて低 RA 側での TMR 変化率の向上が認められた。しかしながらおよそ  $RA < 10 \Omega\mu\text{m}^2$  の領域において、TMR 変化率は依然として 200 % から徐々に減少する傾向となっている。これは MgO 障壁層膜厚を 4~5 ML 以下まで薄膜化させると、成膜直後において、非晶質 CoFeB 層上に MgO(001) 面配向結晶相が形成されずアモルファス化し、 $\Delta_1$  対称性を有する電子のコヒーレントトンネル伝導の効率が劣化することが原因と考えられている。そこで本研究では、非晶質 CoFeB 層上に極薄 MgO 障壁層の結晶化を促進するプロセスを開発し、低 RA 領域における TMR 変化率の更なる向上を目指した。

MgO-TMR 積層膜の代表的な構成は、Si 基板 / 下部電極層 / Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub> (4) / MgO  $d_{\text{MgO}}$  / Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub> (3.6) / Ru (0.8) / Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> (4) / Mn<sub>75</sub>Ir<sub>25</sub> (10) / 上部電極層 (膜厚単位: nm) とした。MgO 障壁層膜厚は 0.7 ~ 2.0 nm まで変化させた。MgO 障壁層を成膜直後に、真空中で赤外線ランプヒーターで 300°C に加熱した場合 (新規成膜プロセス) と加熱を行わなかった場合 (従来プロセス) の比較を行った。

図 6 に MgO-MTJ の TMR 変化率と RA 値を示す。従来の成膜法による TMR 変化率は約  $50 \Omega\mu\text{m}^2$  を下回る接合抵抗において 200 % から減少しはじめ、約  $5 \Omega\mu\text{m}^2$  においては 100 % まで減少した。このような接合抵抗による TMR 変化率の推移傾向は、先行研究のそれ (図中三角印) とよく一致している。一方で新規成膜プロセスを適用した場合においては、接合抵抗の減少に伴う TMR 変化率の減少が抑制され、 $1.6 \Omega\mu\text{m}^2$ , 210 % という極めて優れた特性を得た。現在までに積層膜の断面 TEM 観察から、真空中加熱プロセスの適用によって極薄 MgO 障壁層の (001) 面配向結晶性が向上したことが判明しており、MgO トンネル障壁層を介した CoFeB 電極間

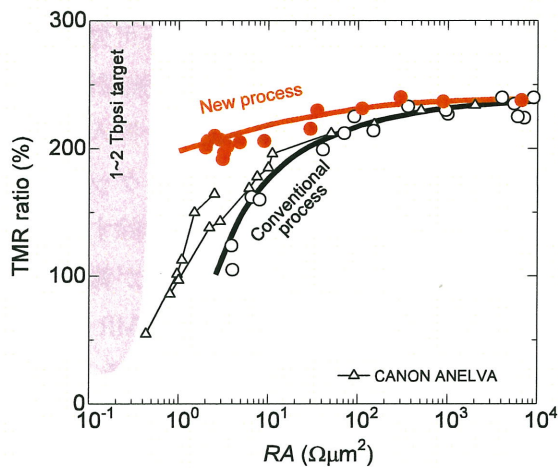


図6. CoFeB/MgO/CoFeB-MTJのTMR変化率と接合抵抗面積積(RA)との相関。成膜直後のMgO障壁層にin-situ加熱処理を施した場合(中塗り)と施さなかった場合(白塗り)。

のコヒーレントトンネル伝導がより維持されたことが、著しいTMR比の増大の原因と考えられる。

#### 4. 磁性ナノ粒子

GHz帯域高周波デバイスを念頭とした、磁性ナノ粒子の化学合成技術および動的磁化過程について研究を行っている。

##### 4-1. 鉄基ナノ粒子の化学合成技術 [4, 5]

情報通信機器の低消費電力化・高速動作化を目的として、磁性ナノ粒子は誘電体と複合化した高周波電子デバイス用磁性誘電材料への応用展開が期待されている。最近の我々の試算によると、GHz帯域対応のアンテナを約半分まで小型化することを想定した場合、2.0以上の透磁率が必要とされ、そのため、高飽和磁化を有しかつ10nm以下の均一粒径磁性ナノ粒子を高充填率で誘電体中に均一に分散した複合材料が不可欠となる。

我々は、ナノサイズ化することで発現する超常磁性に着目した新規磁性誘電材料の提案を行い、化学的手法によりFeおよびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子の開発を行ってきた。重要な技術課題として、①Feナノ粒子の酸化抑制手法の確立、②相・粒径・均一分散制御の高い再現性、③ナノ粒子の動的磁気過程の把握、が挙げられる。

Feナノ粒子は、有機金属錯体(Fe(CO)<sub>5</sub>)を熱分解する熱分解法、および塩化鉄を還元する還元法を用いた直接合成により得ている。反応溶媒には無極性溶媒を用い、溶液中の良好な粒子分散性を得るために界面活

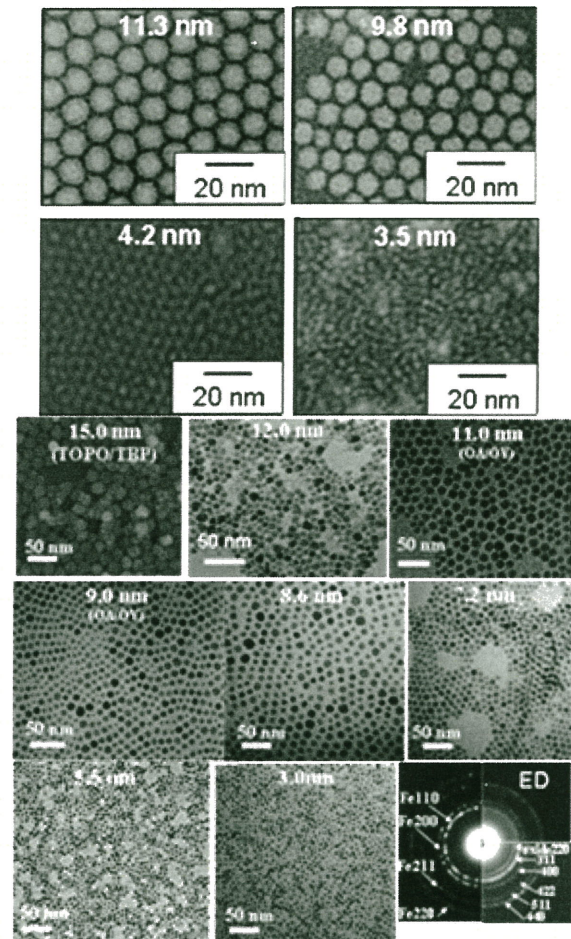


図7. 直接合成法で粒径制御したFeナノ粒子の電子顕微鏡(TEM)観察像。熱分解法(上図)および還元法(下図)。

性剤を適量添加している。

①の技術課題に対し集合体形成までの一連のプロセスのどの段階で酸化が起きているかを反応溶液中やグローブボックス中への水分・酸素添加により系統的に検討し、ナノ粒子の酸化が合成後の構造・磁気特性評価時のみならず、合成中でさえ起きていることを明らかにした。特に、ナノ粒子合成のための界面活性剤、溶媒に含まれる酸素原子および溶存する酸素分子や水分がナノ粒子の酸化に大きく寄与することを見出し、それらを凍結真空排気法を用いて界面活性剤・溶媒から排除することで、5Kにおいて196emu/gの高い飽和磁化を有するFeナノ粒子を得ることができた。

上記技術課題②中の粒径制御に関しては、熱分解法と還元法で合成パラメータが異なることを見出し、前者では、Fe(CO)<sub>5</sub>/溶媒比率の増大とともにFeナノ粒子の粒径は3.5nmまで低減が可能となり、一方、後者では、界面活性剤/Fe原材料比率の増大とともに、Feナノ粒子の粒径は3.0nmまで低減することが可能とな

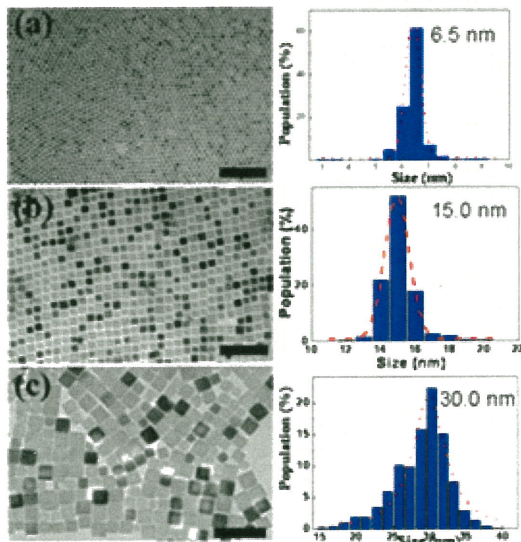


図 8. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノキューブ粒子の TEM 像.

った。結果として、図 7 に示すように、平均粒径を 3 ~ 10 nm 程度まで制御した Fe ナノ粒子を溶液中に均一分散した状態で得ることが可能となった。また、最近では、還元法の適用と界面活性剤種や量、反応温度の最適化により、図 8 に示すような粒径を 6.5 nm から 30 nm まで制御した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノキューブを合成することに成功している。

#### 4-1. 超常磁性ナノ粒子の動的磁化過程 [6]

上記技術課題③「ナノ粒子の動的磁気過程の把握」では、ナノ粒子の磁気モーメントの挙動を支配する有効磁界中に熱磁界を取り入れた Landau-Lifshits-Gilbert (LLG) 方程式を用いて運動論的磁化過程の検討を行った。その結果、超常磁性動作の限界であるブロッキング周波数( $f_b$ )は粒径を微細化することで強磁性材料に真性的な強磁性共鳴周波数( $f_r$ )を超えて高周波化することを新たに見出した。図 9 に示すように、例えば、3~4 nm の Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> ナノ粒子の場合、 $f_b = 1.5$  GHz に対し  $f_r = 2.2 \sim 4.6$  GHz の高周波帯域まで超常磁性動作を維持しつつ  $\mu_r^{\text{particle}} = 17 \sim 40$  程度の透磁率を示し、さらに、1 nm まで粒径を小さくすると、透磁率は  $\mu_r^{\text{particle}} = 1.6$  と小さいものの  $f_b = 114$  GHz まで超常磁性動作を高周波化することが可能となることを明らかにした。また、熱エネルギー ( $kT$ ) が支配的な場合、 $K_u$  の符号に関わらず静的磁化過程は一軸磁気異方性エネルギー ( $K_u V$ ) の影響を受けずランジュバン関数で説明される 3 次元等方的な超常磁性を示すことを明らかとした。一方、 $K_u V$  が支配的な場合、負の  $K_u$  を有する磁

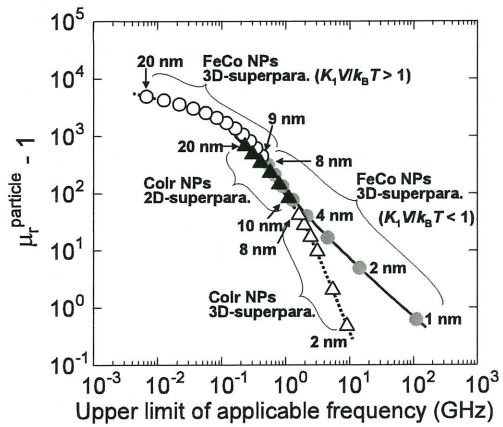


図 9. 各種超常磁性ナノ粒子の超常磁性動作適用限界周波数とナノ粒子の透磁率との関係。

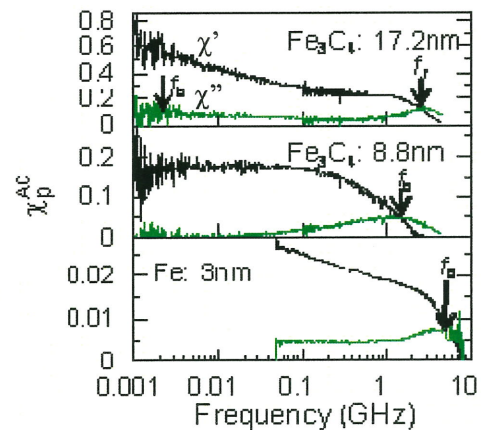


図 10. 様々な粒径における Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および Fe ナノ粒子の磁化率の周波数依存性。

性ナノ粒子集合体 ( $c$  面配向) においては磁化が磁化容易面内に閉じ込められた結果、2 次元等方的な超常磁性が発現し  $\mu_r$  が増大することを見出した。このような 2 次元超常磁性では、限界周波数は低周波化するものの 3 次元等方に比して高い  $\mu_r$  を実現することが可能であることを明らかにした。一方、実験的検討では、17.2 nm, 8.8 nm および 3~4 nm に粒径制御した Fe および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子集合体に対し透磁率の周波数依存性を詳細に検討した結果、図 10 に示すように  $f_b$  は粒径の減少とともに ~1 MHz, 1.3 GHz, 4~5 GHz へと高周波化することが分かり、超常磁性動作の限界周波数に関して上記の理論的検討結果を実験的に実証した。

#### 5. まとめ

本研究グループで、高性能磁気デバイスのためのスピナノ構造体の創製を最終目標として行っている、  
① 垂直磁気記録媒体の材料設計およびプロセス技術

の開発, ② 高品位・高性能 MRAM や SV ヘッド実現のための要素技術の開発, ③ 磁性ナノ粒子の化学合成技術の開発および磁気特性評価, について最新の研究成果を紹介した. 本研究で得たプロセス技術に関する成果および材料・磁気特性に関する知見は, 即座に産業界における開発・研究の現場で積極的に活用され, 実用化に大きく貢献している. また, 得られたプロセス技術および材料学的・物理的知見は磁気記録デバイスのみならず, 高周波デバイス等の他の多くの磁気デバイスへの応用が可能であり, 今後, 磁気記録産業を中心とした新しい磁気デバイス産業への貢献が期待できる.

#### 参考文献

- [1] M. Takahashi et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **320**, 2868 (2008).
- [2] N. Itagaki et al., *J. Phys. D*, **41**, 152006 (2008).
- [3] K. Komagaki et al., *IEEE Trans. Magn.*, in press (2008).
- [4] S. Isogami et al., *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 192109 (2008).
- [5] H. Yang et al., *J. Appl. Phys.*, **101**, 09J112 (2007).
- [6] H. Yang et al., *phys. stat. soli. A*, **204**, 4013 (2007).
- [7] 小川智之 他, *まぐね*, **1**, 594 (2006).