

〔論文〕

ナノサイズ鉄超微粒子の分散状態と巨大磁気抵抗効果

村上 聖*¹・黒瀬 正行*²・森脇 隆行*³
林 伸行*⁴・松尾 重明*⁵・蓮山 寛機*⁶Physical states of Fe nano-sized particles and
the giant magnetoresistanceTakashi MURAKAMI, Masayuki KUROSE, Takayuki MORIWAKI
Nobuyuki HAYASHI, Sigeaki MATSUO and Hiroki HASUYAMA

Abstract

We have shown that metal-insulator nanocomposite layers can be synthesized by high-dose implantation of magnetic metal ions into insulating oxides, and that the granular layers provide attractive structures such as giant magnetic tunneling junctions. An eminent tunneling magnetoresistance (TMR) effect was observed in α -Al₂O₃ single crystals implanted with 100 keV Fe⁺ ions, where the implanted layers exhibit a magnetoresistance (MR) ratio of about 7~8%. The obtained value is about twice as large as that observed for popular granular Fe/Al₂O₃ films prepared by standard techniques such as rf sputtering. In this study we estimated the size of nanoparticles distributed in the Al₂O₃ matrix by analyzing the X-ray diffraction pattern and investigated the change in the size and distribution with the implanted doses. We also studied the dependence of the TMR effect on the dose and found that effective TMR effect can be still observed in spite of the decrease in zero-field resistance over several orders with increasing doses, in contrast with sputtered Fe/Al₂O₃ films. It is shown that the dependence is well correlated with the start of cluster percolation and the change in the nanoparticle size.

酸化物絶縁体中に埋め込まれたナノサイズ・オーダーの金属超微粒子（数百～数千の原子集団）により構成されるグラニュー層は、超微粒子に特有な光学的、電気的及び磁気的特性を有することが知られている。例えば、強磁性金属の微粒子の場合には“超”常磁性とかスピングラス的挙動など、その微小サイズの故に特異な磁性が現れるようになる。我々は、このような超微粒子に現れる新規な磁性の研究、トンネル型巨大磁気抵抗効果(Tunneling type Giant Magnetoresistance, TMR)の発現、及びその応用を目指す研究を行ってきた^[1]。特に2種類の金属イオン、Fe及びCuやCoのイオンを共注入して合金超微粒子を作製することに成功し、Fe-Co系グラニュー層においては世界的に報告されている中では最高のTMR効果が現れることを見出している^[2]。本研究は、イオン注入法で作製したFe/Al₂O₃系グラニュー層材料の鉄微粒子の分散状態を解明することを目的として行った。絶縁性酸化物基板に α -Al₂O₃（サファイア）単結晶を用い、Feイオンを注入する実験を行い、X線回折による構造解析と磁気抵抗測定の結果とが互いに関連するとの結果を得た。イオン注入量を増していくと、微粒子はナノサイズで二つの粒径分布をとることを実験的に明らかにした。また、その分散状態は微粒子間のパーコレーションによる粒成長によってもたらされることを示し、これらの結果をもとに微粒子の磁性とTMR機構に関する考察を行った。以上により、前年度までの報告を更新しうる全く新たな知見を得ることができた。

連絡先：林 伸行，〒815-0033 福岡市南区大橋4丁目8-12-507

*^{1,2} 前久留米工業大学機械システム工学科（*¹ (株)五十鈴製作所，*² (株)サンマルクホールディングス）*³ (株)日立金属・冶金研究所 *⁴ (有)オリマッキー *^{5,6} 久留米工業大学

平成19年4月26日受理

1. 緒 言

近年、ナノ微粒子、特に金属ナノ微粒子により構成される材料研究は世界中で極めて盛んに行われており、多くの論文や特許が発表されている^[3]。このようなナノサイズ材料が注目されるのは、物質の構成単位をナノ（10億分の1 m）単位、即ち数百～数千またはそれ以下の原子集団にすることによって、我々が日常的に用いているバルクとは異なった新たな物性や材料特性の発現が期待されるからである。その新たな物性とは、量子サイズ効果によってもたらされるものであり以前から知られていた。しかし、実験的に物質をナノサイズに加工する技術、または原子分子から構築する技術、及びそれらを観測・計測する技術が確立されてきたことにより、特に1990年代以降にナノ材料研究が活発化したのである。近年では、ナノサイズ金属超微粒子のもつ特異的な物理的性質として、非線形光学効果、クーロンブロッケード、巨大磁気抵抗効果などが着目されている^[4,5]。例えば、金属クラスターを絶縁体中へ分散させたグラニューラ層が示す非線形光学効果として、光スイッチなどの素子化などが注目されている。他方、磁性金属イオンを分散させたグラニューラ膜は、磁気記憶メディア、磁気冷凍などの分野において重要な応用の可能性を示している。

強磁性金属の微粒子の場合には“超”常磁性とかスピングラス的挙動など、その微小サイズの故に特異な磁性が現れるようになり、その結果としてトンネル型巨大磁気抵抗効果（Tunneling type Giant Magnetoresistance, TMR）が発現される。このTMR効果については、それぞれ厚さ数nmの強磁性薄膜と酸化物薄膜のサンドイッチ構造の多層膜や、磁性微粒子を構成要素とするグラニューラ膜等において実現されていてナノ材料技術として注目されている。強磁性金属微粒子が非磁性酸化物絶縁体中に分散されたグラニューラ膜では、外部磁場を印加することにより微粒子の磁化方向が揃うために電子のトンネリング確率が増加し、電気抵抗が減少して巨大磁気抵抗（Giant Magneto Resistive: GMR）効果が発現されている。この内容の一部については久留米工大知能工学研究所報告にて紹介した^[6]。このTMR効果は、磁気ランダムアクセスメモリー（Magnetic Random Access Memory: MRAM）やHDDの再生磁気ヘッドとしての応用も視野に入れた研究開発が活発に進められている。例えば、旧来のMRヘッドが用いられていた1996年におけるHDDの記録密度は1Gbit/in²ほどで

あったのに対し、GMRが採用された2000年には10Gbit/in²に上がり、現在ではMR比が10%以上となるGMRヘッドの採用により100Gbit/in²が実現されている。このお陰で我々はパソコンを安価にかつ使い易く用いているのである。さらにHDDはデジカメ、携帯電話やカーナビ等の家電用途に広く用いられ、より大きなTMR効果を持つ材料開発の研究が進められている。

我々は、イオン注入法が粒子サイズや組成を精密にコントロールできるナノクラスター合成技術になりうる可能性が高いことに着目し、 α -Al₂O₃、SiO₂及びMgO等の単結晶基板中へFeイオンを注入して磁性グラニューラ層を作製する研究を行ってきた。その結果、それらのグラニューラが顕著なTMR効果を示すことを見出した^[1,7]。即ち、FeイオンをAl₂O₃中へ注入して作製したグラニューラは、多くの研究機関で通常採用されているRFスパッタ法によるグラニューラ膜のそれよりも倍近いMR効果を示すことを見出している。さらに、2種類の金属イオン、Fe及びCuやCoのイオンを共注入して合金超微粒子を作製することに成功し、Fe、CoまたはFe-Co系グラニューラにおいては国内外で報告されている中では最高のTMR効果を見出している^[2]。本研究では、Fe/Al₂O₃グラニューラ層のX線回折法による微粒子サイズの評価を行い、特に高注入量での超微粒子の分散状態について得られた新たな知見について報告する。さらに、微粒子分散状態とMR比との相関について議論し、TMR効果のメカニズムを調べることを目的とする報告を行う。なお、これらの内容の一部については平成18年度応用物理学会九州支部学術講演会にて発表を行っているほか^[8]、平成19年には、Nucl. Instrum. and Methods^[9]等の学術誌に発表済みであり、本報告はこれらに若干のデータと考察を新たに加えたものである。

2. 実験方法

サファイア（ α -Al₂O₃）単結晶R面基板へ⁵⁷Fe⁺イオンを（1.0～3.5）×10¹⁷ions/cm²のドーズ（Dose）範囲で注入して試料を作製した。ターゲット基板はイオンビームに対して傾き5°で取り付けられた。ビーム電流は数 μ A/cm²であり、3.5×10¹⁷ions/cm²試料の注入には約30時間を要した。⁵⁷Fe⁺の投射飛程は、TRIM codeのシミュレーションから約50nmであると計算される。即ち、基板の表面から深さ100nmまでの表層部に微粒子が分散している構造である。また、1×10¹⁷ions/cm²まで注入した金属の濃度は凡そ15～20%と見積もられる。

グラニュー層の結晶構造については、斜入射 X 線回折法 (Glancing Angle X-Ray Diffraction: GXRD) により調べた。X 線装置には Cu ターゲットの強力 X 線源 (40KV, 300mA) を用い、入射角を $\theta=2.5^\circ$ とし、 2θ スキャンによる GXRD 測定を行った。得られた回折ピークについては、bcc 鉄の主回折線である (110) ピーク形状にガウス関数を仮定して最小二乗法によるフィッティングを行い、ピーク位置や半値幅などのパラメータを求めて構造解析を行った。超微粒子系であるグラニュー層では規則的な配列をした原子集団 (微粒子) 個々のサイズが小さいため、多数の同一結晶面からの協現象として生じる X 線回折の強度が小さく、かつピーク幅も広がって S/N も悪くなる。そこで、X 線装置メーカーによるお仕着せのデータ解析ソフトを用いずに、著者ら自ずから適切な解析手法を開拓してグラニュー層構造の情報を得た。

グラニュー層試料の磁気抵抗 (Magnetoresistance: MR) 比を調べるために磁場を印加した時の電気抵抗変化を測定した。MR 測定は、電磁石を用いて最大約 ± 1.2 T の外部磁場を印加した時の抵抗変化を直流二端子法により測って行った。また、試料の磁化測定は振動試料磁化測定装置 (VSM) を用いて行った。VSM 測定は、共同研究を行っている産業技術総合研究所つくば事業所で行った。以上の実験は全て室温で行った

なお、我々は、イオン注入種に同位体存在比が最も多い ^{56}Fe ではなく、存在比が 2.16% しかない ^{57}Fe を用いている。これは、内部転換電子メスbauer分光法 (CEMS) を用いて超微細相互作用 (原子核と周囲結晶場との相互作用) を調べ、微粒子の物性と集積状態を明らかにするためである。イオン注入と CEMS 法とを組み合わせることにより、メスbauer核である ^{57}Fe が鉄微粒子を形成し、かつそれ自身がその物性測定プローブとなること、内部転換電子の飛程が表面層から約 100nm (注入イオンの深さとほぼ同程度) であること等によって、イオン注入層の超微粒子の物理的・化学的状態について原子的スケールで微細に、高感度でかつ効率よく解明するのに非常に有力な観測手法となる。絶縁体に ^{57}Fe を注入する CEMS 研究は以前から各国の幾つかの研究所で行われてきた手法ではあるが、高ドーズに注入してイオン注入層にグラニュー層を形成して TMR 機構を調べる実験手法は、我々が独自に開拓した研究手法であり、最大の特徴にもなっている。

3. 結果と考察

注入量を変化させて得られた Fe/Al₂O₃ グラニュー層試料の GXRD パターンの変化を Fig. 1 に示す。すべての回折パターンにおいて、 $2\theta \approx 44.5^\circ$ 付近で bcc (体心立方格子) の $\alpha\text{-Fe}$ (110) 面からの回折ピークが現れている。この Fe 回折ピークは、注入量を増していくとその強度を増す一方でピーク幅は小さくなり鋭いピークになっており、bcc 相の微粒子の粒径が増加している様子が明らかである。GXRD 測定のより詳しい、定量的な解析を行うためにこの回折ピークの形状にガウス型分布、

$$N(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(\theta - \theta_0)^2\right]$$

を仮定し、最小二乗法による実験データとのフィッティングを行い、最適な関数パラメータ値を求めた。ここで、 σ は分布の標準偏差である。

Fig. 2 は、注入量 2.5×10^{17} ions/cm² 試料の回折ピークとその解析曲線を示す。単一のガウス関数を用いた Fig. 2 (A) では、ピークの裾野近辺で全くフィットしていない。そこで、二つのガウス関数を用いてフィッティングを行ったところ Fig. 2 (B) に示す結果が得られ、解析曲線と実測データとの良好な一致が得られた。この二つのガウス曲線 1, 2 のパラメータから得られた微粒子の格子定数などの結晶構造の値を Table 1 に示す。得られた格子定数値は、何れの場合も公知されているバルク鉄の値、0.287nm と一致している。一方、ガウス関数 1, 2 のそれぞれに対応する超微粒子の径は約 3 倍近くも異なっている。このように注入量が大きい場合には、微粒子のサイズ分布に二つの極大があると考えられる。しかし、これらの結果については透過電顕の観測結果などと整合させて、グラニュー層構造のモデルを確立する必要

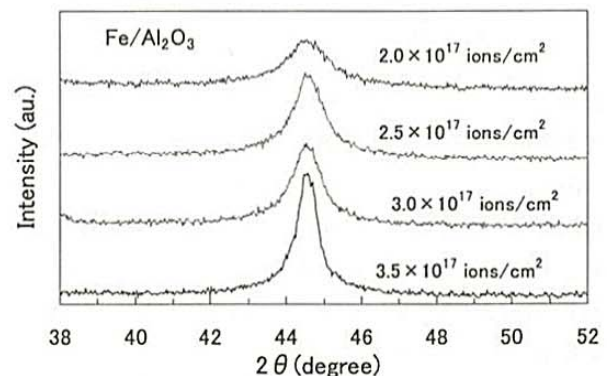


Fig. 1 GXRD patterns of Fe/Al₂O₃ granules with changing the dose of Fe implantation.

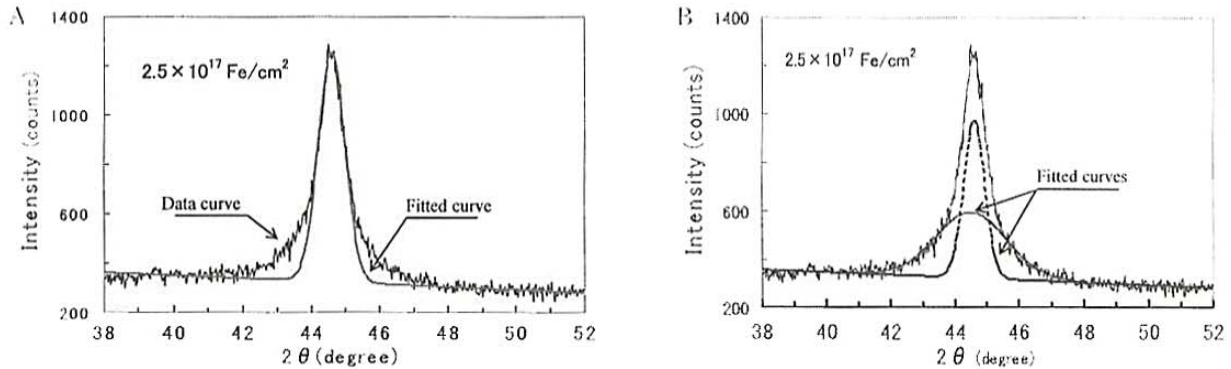


Fig. 2 GXR patterns of Fe/Al₂O₃ granule with a dose of 2.5×10^{17} Fe/cm². 2 (A) is the plots fitted with assumption of single Gaussian profile where thin line is the data and thick line is fitting curve. 2 (B) is the plots fitted with two Gaussian profiles.

Table 1 Lattice constant and radii of Fe nanoparticles obtained by GXR measurements and the analysis with the assumption of Gaussian profiles.

解析関数	ピーク位置 (2θ)	格子定数	ピーク幅	微粒子半径
ガウス関数 1	44.595°	0.287 ₁ (nm)	0.383°	11 (nm)
ガウス関数 2	44.503°	0.287 ₂	1.28°	3.4
単一ガウス	44.587°	0.287 ₂	0.457°	9.4

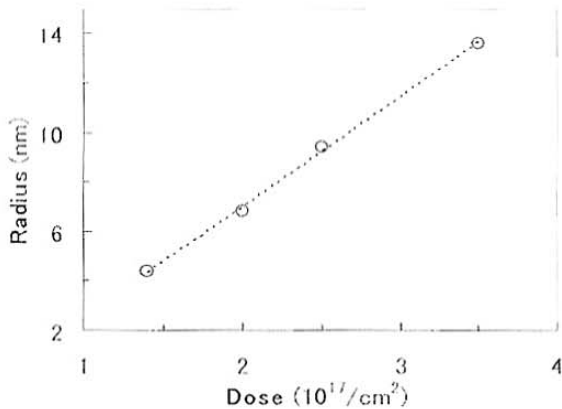


Fig. 3 Dependence of nanoparticle radius in Fe/Al₂O₃ granules on the dose of Fe ion implantation.

がある。従って、以下の考察においては単一ガウス関数による解析結果をもとに議論を行う。

Fig. 3には、このようにして求められた粒径とドーズ量との関係を示した。粒径が注入量と共に直線的に増加していることが著しい特徴である。注入量を増すと注入Fe原子濃度が増すから、この結果は一見合理的に見えるが、そのサイズ増大の仕方は異常に大きい。何故なら、Fig. 3に示した実験点を結ぶ最適な近似直線の勾配、即ち、[半径増加分]/[ドーズ増加分]が4.4にも達する

からである。微粒子が球形であると仮定すると、原子数が倍に増えても半径は $\sqrt{2} = 1.26$ 倍になるだけである。このことから、高ドーズ領域では既に存在していた微粒子同士が互いに接合するパーコレーション (percolation) によって粒径の増大がもたらされると考える必要がある。グラニュー層の微粒子濃度を増した場合にパーコレーションを生じることは多くの研究者によって仮定されているところであるが¹⁰、構造解析から実験的にこれを明らかにした例は少ない。なお、本報告ではSherrerの式を用いてGXRのピーク幅から微粒子径を評価したが、この手法は微粒子構造の解析手法として必ずしも確立されている訳ではない¹¹。しかし、我々が求めた微粒子径はTEM (透過電子顕微鏡) 観察の結果ともよく一致しており¹²、Sherrerの式が十分に満足できる評価手法であることを明らかにすることができた。GXRでは何よりも非破壊的に、かつ簡便に構造解析できるのが大きな利点である。

Fig. 4 (A) は注入量が 1.4×10^{17} ions/cm²である試料の、4 (B) は 2.5×10^{17} ions/cm²試料のMR曲線である。ここでMR比は、外部磁場 $H = 0$ での電気抵抗 R_0 に対する R_H の相対変化量(%)として、 $\frac{R_H - R_0}{R_0}$ により定義される。すなわち、MR比とはグラニュー層試料に外部磁場を印加した時の電気抵抗の相対変化を表す量である。このMR比が数%以上である場合に巨大磁気抵抗(GMR)効果があると称せられる。このMR比が大きい程、例えばHDDヘッドなどに用いられる場合に感度が優れた有用な材料であると云える。4 (A) 図の場合のMR比は測定磁場の範囲内で最大約7%であり、RFスパッタ法で作製されたグラニュー層よりも倍近くも大きく、優れたMR特性を示している。なお、図中で実験点

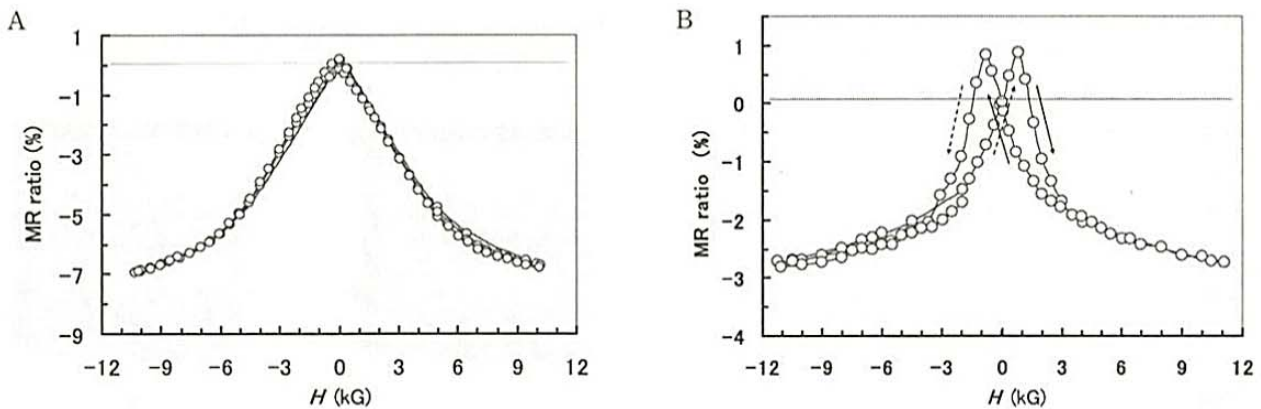


Fig. 4 MR curves for Fe/Al₂O₃ granules with doses of 1.4×10^{17} Fe/cm², and 2.5×10^{17} Fe/cm² (B).

を結ぶ線が多重に見えるのは、何回も磁場を走査して繰り返し測定を行っているためであり、その重なりからも信頼できる実験結果が得られていることが分かる。注入量を増やした場合、MR比は減少する一方で4 (A) 図には現れなかったヒステリシスが現れてくる大きな特徴である。即ち、印加磁場 H を減らしていく場合、 $H = 0$ が最大の抵抗値にはならず、さらに逆方向の磁場の印加で抵抗増加が観測される。注入量が 1.4×10^{17} ions/cm² と少ない場合には、超微粒子のサイズが小さいために磁気異方性エネルギーが小さく、磁化方向が熱エネルギーによって変動して超磁性 (Superparamagnetism, SPM) の挙動を示す。このため Fig. 4 (A) に示すような TMR 効果が現れることになる。これに対し注入量を増すと、Fig. 3 に示したように微粒子サイズが増大するので、超常磁性緩和がブロックされて微粒子は強磁性的特性が現われることになる^[13]。その結果、Fig. 4 (B) で示したような強磁性に特有なヒステリシス

が現れるのである。ヒステリシスが現れることは、もはや微粒子は単一磁区構造でないことを意味している。

この 2.5×10^{17} ions/cm² 注入グラニューラー試料の磁化曲線を Fig. 5 に示した。図中の 0° は試料面に平行に、 90° と記したカーブは垂直に磁場を印加しながら測定した磁化曲線である。両者の差から微粒子は面内方向に磁化され易いことが分かる。この磁気異方性から微粒子が表面に平行な方向に長軸を持つような楕円形状をしていること、また、パーコレーションに際しては主にその長軸方向で接合していくことが考察される。そしてこの磁化曲線のヒステリシスは、Fig. 4(B) の MR 曲線の形状とよく対応している。即ち、 $H \rightarrow 0$ としてもグラニューラー試料内には残留磁化が残るため、抵抗値は R_0 とはならないのである。MR比が磁化 M の変化の様相に追従することは、TMR効果の理論的考察からも予測されるところである。何故なら MR比は、

$$\frac{R_H - R_0}{R_0} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}, \text{ 及び } P = \frac{n_u - n_d}{n_u + n_d}$$

と表されるからである^[14]。ここで、 P_1, P_2 は微粒子 1, 2 のスピンの極率であり、 n_u, n_d はそれぞれアップ及びダウンスピンの電子数である。従って、同一微粒子間のトンネリングでは、MR比は、 $P_1 \cdot P_2 = kM^2$ によって変化をすることになり、磁化 M の磁場変化 (磁化曲線) に従うことになる。ここで k は比例定数である。(注)

このような MR比は、イオン注入の条件に大きく左右される。Table 2 には Fe/Al₂O₃ グラニューラーの TMR 効

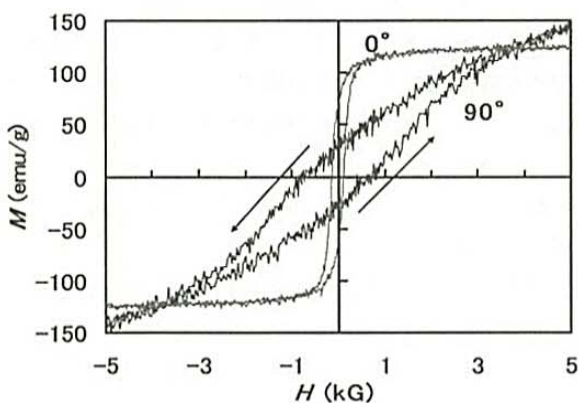


Fig. 5 Magnetization curves for Fe/Al₂O₃ granule with a dose of 2.5×10^{17} Fe/cm², in perpendicular (90°) and in-plane external magnetic fields (0°).

(注) 最近の我々の研究では、MR比は M^2 ではなく、 $M^{3/2}$ の変化をすることが見出されている^[8]。これは、TMR機構の解明に資する新たな結果であり、現在その解析を進めている。

Table 2 Dependence of zero-field resistance R_0 and MR ratio on the dose of Fe ion implantation.

Fe 注入量 (Dose)	R_0	MR 比
1.4 (10^{17} Fe/cm ²)	1.73 (GΩ)	6.9 (%)
2.0	431 (MΩ)	5.6
2.5	22.9	3.9
3.0	18.0	2.8
3.5	1.37	2.2

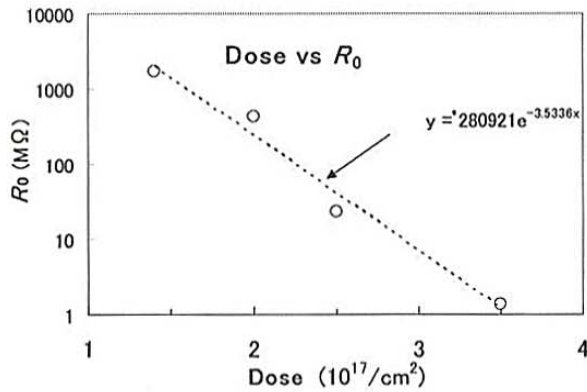


Fig. 6 Dependence of zero-field resistance R_0 in Fe/Al₂O₃ granules on the dose of Fe ion.

果の注入量依存性を纏めて示した。ゼロ磁場抵抗 R_0 が 3 桁も変わっているのに関わらず、有意な MR 比が観測されるのが大きな特徴である。この結果は、我々によって初めて提示されたものであり、今後グラニューール試料の TMR のメカニズムを考える上で有効な基礎データを与えるものと考えられる。

Fig. 6 にゼロ磁場抵抗 R_0 のドーズ量依存性を図示した。この半対数グラフで R_0 は直線的に減少しており、ゼロ磁場抵抗は注入量に対して指数関数的に減少することが分かった。この結果は、Fig. 3 の結果と対応して考察される。即ち、パーコレーションによって接合した部分が金属伝導になると、試料の抵抗値が低くなる。一方、グラニューール層内には依然として超常磁性の小さな超微粒子から成る領域があり、そこではトンネル伝導が支配すると考えられる。この二つの伝導機構による抵抗値の並列接続によってグラニューールの抵抗が決められていると仮定すると、数桁に亘る R_0 変化があっても有限な MR 比が観測されるものと考察される。

以上の実験結果を纏め、さらに TEM 観察の結果^[12]を踏まえてイオン注入で作製したグラニューール層の構造を図式的に Fig. 7 に示した。この図はイオン注入分布も考慮に入れて作成したものであり、注入分布最大の 50nm

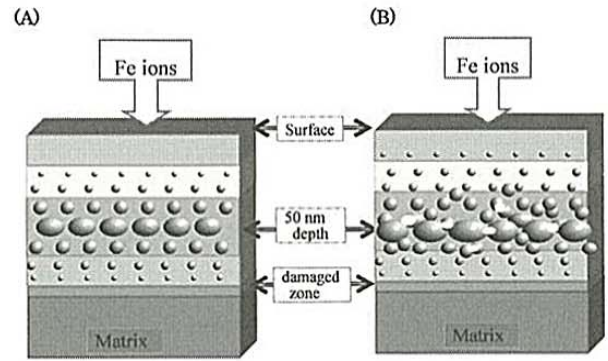


Fig. 7 Schematic models of nanostructure in Fe/Al₂O₃ granules with lower dose of Fe ions (A) and higher dose (B).

付近では微粒子濃度が多く、大きな微粒子に成長しやすく、またパーコレーションも起こり易いと考えられる。分布の裾野では、注入量を増しても超常磁性の微粒子が存在するため TMR 効果を発現させていると考えられる。

4. まとめ

イオン注入法が粒子サイズ及び組成の精密なコントロールを可能とするナノ材料技術であることを確立するための研究を行った。Fe イオンを Al₂O₃ 基板に注入し、その表面層にどのような超微粒子の分散状態が現れるかについて GXR (斜入射 X 線回折法) を用いて調べ、TMR 特性と VSM (振動試料磁化測定) による磁気的特性とを関連付けて論じた。我々が新たに見出した結果は以下の通りである。

- 1) 作製された Fe/Al₂O₃ グラニューール層では、Fe 注入量を増すと微粒子サイズが直線的増大することが GXR によって観測された。その増大はパーコレーションによってもたらされることを考察した。
- 2) このような微粒子サイズの増加に伴い、磁化曲線と MR 曲線にヒステリシスが観測された。これらの結果は、グラニューール層が超常磁性から強磁性相に転移することを示している。
- 3) 微粒子サイズの増大に伴い、グラニューール層内に金属伝導の領域が増してゼロ磁場抵抗値 R_0 は大幅に減少するものの、依然として有意な TMR 効果が認められた。3 桁もの R_0 変化に関わらず MR 比が観測された。この結果は、今後グラニューール試料の TMR のメカニズムを考える上で有用な基礎データを与えるものと考えられる^[15]。

以上の結果をもとに、イオン注入法で作製したグラニューール層の構造とその物性について考察した。

謝 辞

斜入射 X 線回折測定の一部は、当大学環境共生工学科の X 線装置 (理学電機製) を用いて行った。学内研究装置の活用は、乏しい研究費のなかでの研究の推進に誠に有用であり、便宜を頂いた蓮山教授ほか関係各位に謝意を表す。また、同装置の更なる学内活用を期待する。

参考文献

- [1] N. Hayashi, I. Sakamoto, H. Tanoue, H. Wakabayashi, and T. Toriyama, *Hyperfine Interact.*, **158/159** (2003) 193.
- [2] N. Hayashi, I. Sakamoto, H. Wakabayashi, T. Toriyama, and S. Honda, *J. Appl. Phys.*, **94** (2003) 2597.
- [3] P.M. Ajayan, L.S. Schadler and P.V. Braun, "Nanocomposite Science and Technology", Wiley-VCH, (2004).
- [4] C.E. Vallet, C.W. White, S.P. Withrow, J.D. Budal, L.A. Boatner, K.D. Sorge, J.R. Thompson, K.S. Beaty and A. Meldrum, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 6200.
- [5] C.L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **82** (1992) 6200.
- [6] 林 伸行, 久留米工業大学知能工学研究所報告, 第15号, p.2 (2003) .
- [7] Mochizuki, H. Wakabayashi, T. Toriyama, N. Hayashi, and I. Sakamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **29** (2004) 611.
- [8] 黒瀬正行, 村上 聖, 松尾重明, 林 伸行, 応用物理学会九州支部学術講演会 (大分大学, 2006年11月)
- [9] N. Hayashi, T. Toriyama, M. Yamashiro, T. Moriwaki, Y. Oguri, K. Fukuda, I. Sakamoto, and M. Hasegawa, *Nucl. Instru. Methods B*, **257** (2007) 25.
- [10] C. Wang, Y. Zhang, X. Xian, H. Hu, and Y. Rong, *Phys. Stat. Sol. (a)* **203** (2006) 970.
- [11] 米澤 徹, 表面技術, **56** (2005) 743.
- [12] 森脇隆行, 高知工科大学博士論文 (2007) .
- [13] N. Hayashi, T. Moriwaki, T. Toriyama, H. Wakabayashi, I. Sakamoto, *J. Mag. Mag. Mater.*, **290/291** (2005) 98.
- [14] H. Fujimori, S. Mitani, and K. Takahashi, *Mater. Sci. Eng. A* **267** (1999) 184.
- [15] N. Hayashi, F. Stromberg, W. Keune, T. Toriyama, M. Yamashiro, and I. Sakamoto, *to be published in J. Appl. Phys.*