

多層膜構造によるプロトン導電性酸化物中の人工的なドーパント分布制御

佐多 教子 本藤 大祐* 鶴井 隆雄** 樋口 透***
長尾 祐樹*,**** 井口 史匡* 湯上 浩雄*

Tuning of Dopant Distribution in Proton Conducting Oxides by Multilayer Structure

Noriko SATA, Daisuke HONDO*, Takao TSURUI**, Tohru HIGUCHI***
Yuki NAGAO****, Fumitada IGUCHI* and Hiroo YUGAMI*

Dopant distribution tuning has been realized in multilayer structures of proton conducting perovskite-type oxides by pulsed laser deposition. Proton conducting oxides are promising materials for high temperature fuel cells, hydrogen sensor and hydrogen pump. The host material is SrZrO₃ (SZO) and Ytria (Y) and Y doped SZO (SZY50) are employed as dopant layers. In-plane electrical conductivity revealed that multilayer thin films are proton conductive and the conductivity depends on the multilayer structure in both type of dopant layers. Electronic structure has been studied by x-ray photoemission spectroscopy (XPS) and x-ray absorption spectroscopy (XAS). The electronic structure around the band gap of SZO/Y multilayer thin films are the same independently of the crystal structures and are different from that of SZY bulk crystals. SZO/SZY50 multilayer thin films are proton conductive when SZO layer is thinner than 3 nm and the proton conductivity is higher when SZO is thinner.

1. はじめに

効率よく燃料を電気エネルギーに変換するシステムである燃料電池は、環境・エネルギー問題の深刻化と共に、その実用化と普及への期待が高まっている。中でも酸化物をベースとした固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は、長寿命であることや高い効率が得られることから次世代の燃料電池として期待されている。SOFC の電解質材料としては酸素イオンやプロトンが電荷担体として高いイオン導電性を示す材料が用いられる。このような酸化物をベースとしたイオン導電性物質では、絶縁性の酸化物に価数の異なる不純物イオン (ドーパント) を添加することで酸素イオンが動くための酸素イオン空孔や格子間サイトのプロトンなど、電荷担体の濃度を増加させ、イオン導電性を向上させる。ドーパントを添加する際、母物質の構造が安定に保たれることや、電荷担体の移動度が大きな影響を受けない程度であることなどを考慮して、実用的にはド

ーパント濃度は 10~30%程度が一般的である。一方、ドーパントは原子スケールで一様に 3 次元に分布しているのが理想的であるが、ドーパント濃度が高いとドーパントイオンクラスターや不純物相の生成を完全に防ぐことは必ずしも容易ではない。また、ドーパントが目的のサイトにランダムに置換されている場合も、電荷担体となるイオンが固体電解質の中を移動する際にはホスト原子とドーパント原子の近くを通過し、ドーパントイオンの空間的な分布は可動イオンのダイナミクスに少なからず影響を及ぼしていると考えられる。ドーパントイオンと可動イオンの相関について調べる研究は行われているが、本研究ではドーパントの分布がイオン導電性に及ぼす影響について、人工的なドーパントイオンの空間的な分布の制御によって評価することを試みた。ドーパントの分布がイオンのダイナミクスに果たす役割を明らかにすることができれば、より高性能な SOFC 材料の開発の指針に有益な知見を得られると期待される。

モデル物質として、ペロブスカイト型酸化物のプロトン導電体¹⁾の一つとして知られる、3 価の Y をドーパントイオンとする SrZrO₃ を選んだ。この物質はドーパントイオンの種類や濃度によってもプロトン導電性が異なり^{2,3)}、ドーパントイオンがプロトンダイナミク

2007 年 04 月 10 日 受理

*東北大学大学院工学研究科

**東北大学金属材料研究所

***東京理科大学理学部

****東北大学特定領域研究推進支援センター

スに与える影響が大きいと考えられている^{4,5)}. この物質ではホスト原子の Zr より価数の低い 3 価のドーパントイオンを添加すると電荷補償のため水蒸気や水素を含む雰囲気中でプロトンが結晶中に取り込まれ、酸素イオンとの結合を切り替えながら伝導する.

Fig.1 にドーパントの分布の模式図を示す. 左図はバルク結晶中でドーパントがランダムに分布している様子を示したもので, 右図は層状にドーパント層を挿入することによって, 2 次元面内にドーパントを配置し, ドーパントの濃度が高い領域とドーパントフリーの領域を形成するモデル図である. この時, 図中の矢印で示すように, プロトンがドーパント層に平行に移動する場合と垂直に移動する場合の違いを比較すると, プロトンがドーパントの周りを移動する場合とドーパントの無い場所を移動する場合のプロトン導電性を比較することが可能になり, ドーパント分布の影響について考察できると考えられる.

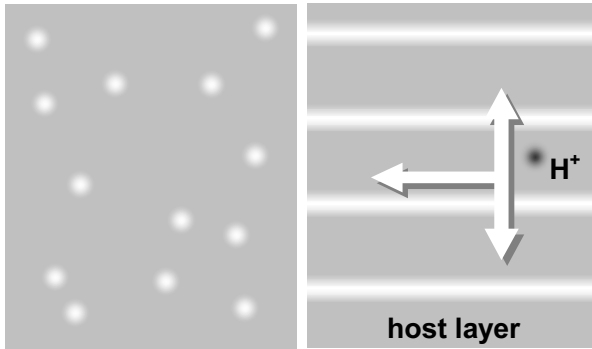


Fig. 1: A schematic illustration of dopant distribution in solid electrolyte. Random (3D) distribution in a bulk crystal (left) and an ordered conformation (2D) in multilayer structure of host and dopant materials (right). Brighter area shows the dopant ion or the dopant layer.

これまで, $\text{SrZrO}_3(\text{SZO})$ に Y_2O_3 をドーパント層として周期的に挿入した人工格子を作製し, ドーパントドーパント間距離とプロトン導電性の関係を調べた^{6,7)}. バルク結晶では原子レベルで局所的に Zr が Y で置換されていると考えられるが, Y_2O_3 層をドーパント層とした時, プロトンがキャリアとしてイオン伝導に寄与していることを確かめた. また, Y_2O_3 層と SZO 層の周期構造によって, Y をランダムにドーパした $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ (SZY5) 薄膜と同程度の電気伝導度を示すものと, 2 桁近く伝導度が低い構造のものがあることがわかった. 本研究ではこれらの構造の違いを電子構造から調べるために, X 線光電子分光(XPS)および X 線吸収分光(XAS)スペクトルの観測を行った. また, ドーパント層として Y_2O_3 に代えて $\text{SrZr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{3-\alpha}$ (SZY50) を挿入した構造のプロトン導電性について調べた.

2. 実験

2.1 多層膜の作製と積層構造

本研究では Y_2O_3 をドーパント層とした SZO/Y 多層膜と SZY5 をドーパント層とした SZO/SZY50 多層膜をそれぞれ作製した. 本研究では, 酸化物薄膜をナノメートルスケールで精度よく積層することが可能なパルスレーザーデポジション (PLD) 法を用いて成膜を行った. また, 基板は絶縁性の高い (001)MgO を用いた. Table 1 に SZO, MgO, SrTiO_3 (STO) の格子定数, 熱膨張係数をまとめた.

material	lattice parameter (Å)	crystal system	TEC ($10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$)
SZO	5.814, 8.196, 5.792	ortho.	9.7
MgO	4.213	cubic	13.3
SrTiO_3	3.905	cubic	9.4

Table 1: Lattice parameters and thermal expansion coefficient (TEC) of bulk crystals of SZO, MgO and SrTiO_3 .

ドーパント分布を 2 次元面内で制御する場合, 全体のドーパント濃度が 5~10mol% 程度となるように SZO/Y の積層比を決めた. 一方, 固相反応で作製した SZY50 のセラミクスは SrY_2O_4 相と微量の $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 相を含んでおり, PLD で成膜した SZY50 薄膜も単相とはならなかった. しかし, 非常に薄い SZY50 層を SZO 層と交互に積層した多層膜の XRD パターンに不純物相のピークは観測されず, 多層膜では単相の SZY50 が得られることがわかった.

Table 2 に, XPS, XAS の測定に用いた薄膜, 多層膜の構造をまとめた. 多層膜の試料 A はプロトン伝導の活性化エネルギーが約 0.44eV と小さく, 電気伝導度の絶対値も SZY5 薄膜とほぼ同程度である. 一方, 他の 2 つの多層膜の活性化エネルギーは 0.8~1eV 程度と大きく, 電気伝導度の絶対値も試料 A と比較すると, B, C は 1~2 桁小さい⁷⁾. SZO, SZY5 薄膜は, バルク結晶の電子構造および試料 A~C との比較のために測定を行った.

sample	sample	period (nm)
SZO	SrZrO_3 thin film	
SZY5	$\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$ thin film	
A	$\text{SrZrO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ (214nm)	9.2 / 0.24
B	$\text{SrZrO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ (200nm)	4.0 / 0.43
C	$\text{SrZrO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ (181nm)	7.7 / 0.40

Table 2: SZO, SZY5 and SZO/Y multilayer thin film specimens for XPS and XAS measurements.

Table 3 に, SZO/SZY50 多層膜の SZO, SZY50 積層比をまとめた. MgO(001)基板の表面粗さが 1nm 程度であるため, SZY50 の層の厚さは SZO ペロブスカイトのユニットの大きさ 0.4nm の 2 倍程度とした. また,

バルク結晶中でドーパントがランダムに分布している時、ドーパント間の平均的な距離は、ドーパント濃度が 5mol% の時、およそ 1.1nm であるため、ドーパントフリーの SZO 層の厚さを 1nm 以下~7.5nm の異なる積層構造の多層膜を作製し、プロトン導電性の評価を行った。

Sample#	M (nm)	N (nm)
1	7.5	0.9
2	3.0	0.9
3	1.9	0.8
4	1.4	1.0
5	0.9	0.9

Table 3: Designed thickness ratio of SrZrO₃/SZY50 multilayer thin films. M and N are each layer thickness of SZO and SZY50, respectively.

2.2 多層膜の構造と導電性の評価

薄膜・多層膜の構造は X 線回折 (2θ-θ, ロッキングカーブ, 逆格子空間マッピング) および試料の断面の電子顕微鏡観察により解析した。

電気導電性は、基板表面に楕型白金電極を作製し、基板面内方向の導電性について交流複素インピーダンス法により評価した。水蒸気を含む雰囲気中でプロトンが酸化物中に取り込まれて伝導するため、水蒸気を含む雰囲気中で電気導電度を測定した。また、薄膜試料は PLD の真空に近い雰囲気中(酸素分圧: 0.1Pa)において 750°C で作製された。酸化物薄膜は高温で酸素分圧が大きく異なる条件下では酸素の不定比性の変化や成膜時に生じた結晶構造の歪みが緩和されるため、電気伝導度の測定は成膜温度より低い 600°C 以下で行い、あらかじめ 600°C において測定雰囲気中で十分構造、電気伝導度が変化しなくなったと考えられる状態になるまでアニールを行ってから開始した。

XPS および XAS の測定は高エネルギー加速器研究機構, Photon Factory の BL19B で行った。XPS, XAS 分光器のエネルギー分解能はそれぞれ、50meV および 100meV である。

3. 結果と考察

3.1 MgO 基板上的多層膜の格子定数

XRD の解析によって、SZO/Y 多層膜は MgO(001)基板上にエピタキシャルに成長しており、結晶系、原子間距離が異なる Y₂O₃ 層を挿入しても特に Y₂O₃ 層が薄い場合は結晶構造には大きな変化はなかった。一方、バルク結晶の格子定数と比較して、面内では SZO の格子定数が小さく、MgO や SZO よりも格子定数が小さい STO 上では SZO の面内の格子定数は MgO 基板上よりも大きく、よりバルク結晶に近い構造であることがわかっている。これらの格子定数の比較は PLD 成膜を

行った後の as-deposited の状態で測定した値によるものであるが、Fig.2 に示すように、電気導電率の測定を行った後に面内の格子定数は増大し、バルク結晶のペロブスカイト格子の大きさ、約 4.1Å に近づいていることがわかる。電気導電率の測定では、600°C の水蒸気を含む空気中で数十時間保持し、その後もゆっくりと温度を降下させて測定を行っている。このため、薄膜試料はいずれも 50 時間以上アニールされ、面内方向の歪みが緩和されてバルク結晶の格子定数に近づくものと考えられる。また、一般に、酸素分圧が低く酸素欠陥濃度が高い場合、格子は膨張するが、これらの as-deposited 薄膜では格子体積はバルク結晶よりも小さい。as-deposited の試料で MgO 上においてのみ面内方向で歪む原因としては、Table1 に挙げた熱膨張係数の差が大きいが考えられる。すなわち、薄膜は成膜後の温度降下中に MgO の大きな熱膨張係数で面内方向に縮んで歪んだものと考えられる。一方、XRD の解析から、長時間のアニール後に結晶性などの変化は認められなかった。

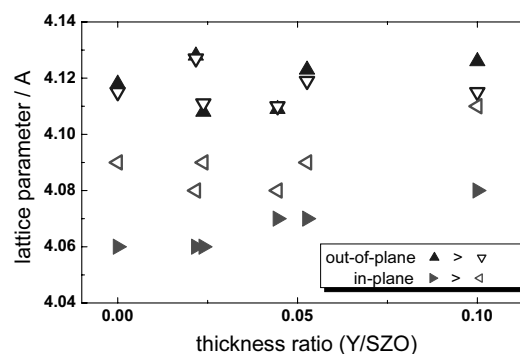


Fig. 2. Lattice parameters of SZO/Y multilayer thin films before and after conductivity measurements determined by XRD analysis.

3.2 多層膜断面の観察

Fig. 3 に SZO/Y 多層膜断面の高分解能電子顕微鏡写真を示す。MgO 基板上では、SZO と同じペロブスカイト型酸化物である STO をバッファ層として 5nm 程度積層することによって配向性のよい SZO 薄膜が得られ、Fig.3 に見られるようにエピタキシーのよい多層膜が得られる。MgO 基板の界面の STO バッファ内では格子の乱れがやや目立っているが、多層膜の成長と共に、結晶性が向上し、薄膜試料の表面付近ではエピタキシーが非常によいことがわかった。

Fig. 4 に SZO/SZY50 多層膜断面(as-deposited)の電子顕微鏡写真を示す。SZO/Y 多層膜とは薄膜作製装置の加熱機構が異なり、XRD 解析の結果からエピタキシャルな薄膜ではなく配向性のない多結晶質の薄膜であることがわかった。電子顕微鏡による観察では、as-deposited では MgO 界面付近がアモルファスであり

(Fig.4(b)), MgO から約 40nm 程度のところから結晶相が生成し, ここからそれぞれの結晶粒が成長し, 多数の異なる結晶方位を有する多結晶質膜となっていることが確認された. また, Sr, Y, Zr は周期律表でこの順で並んでいるため, コントラストとしては僅かだが, Fig.4(a)に見られるように結晶相の領域では SZO と SZY50 の積層構造が観測されている. 結晶方位は異なるが, SZO, SZY50 層は交互に積層されていることが確かめられた.

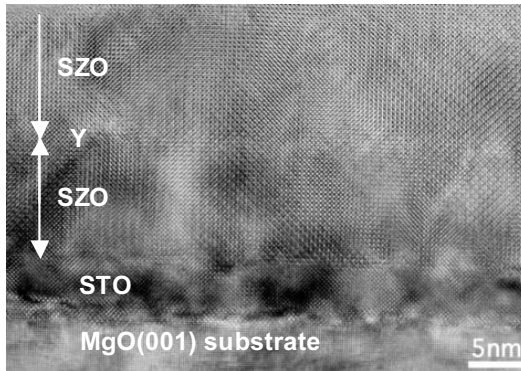


Fig. 3: A cross sectional HREM image of an SZO/Y multilayer thin film. (SZO/Y period~5 nm)

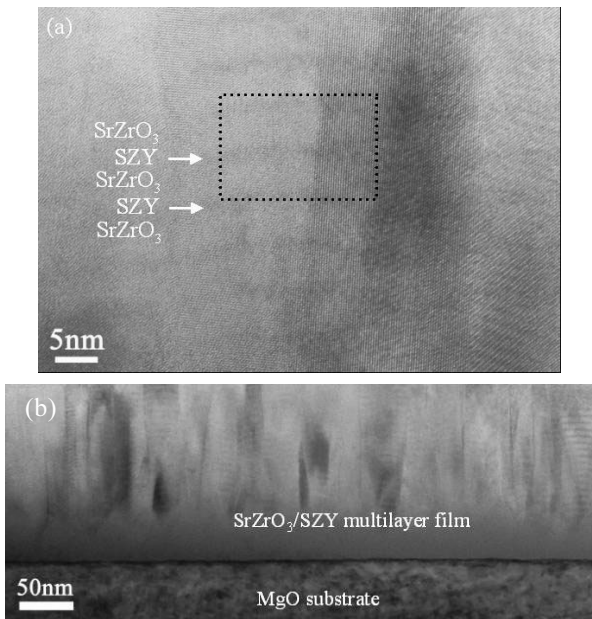


Fig. 4. Cross sectional HREM (a) and TEM (b) images of an SZO/SZY50 (sample B: 3.64/0.8nm) multilayer thin film.

XRD パターンの解析から, SZO/SZY50 多層膜の格子定数が SZY50 と SZO/SZY50 のそれぞれの厚さの比にほぼ比例していることがわかった. このことは, 観測された格子定数は SZO, SZY50 のそれぞれの値の平均値であり, それぞれの層の中で大きな歪みは生じて

いないことを示唆している.

3.3 SZO/Y 多層膜の電子構造

SZO/Y 多層膜, および SZO 薄膜などが 2.1 で述べたような電気導電性を示すことを電子構造の観点から考察するため, XPS, XAS スペクトルの測定を行った. Fig. 5 に Zr 4d の XPS スペクトルを示す. これらのスペクトルにはほとんど違いは見られず, いずれの試料においても Zr の価数は同じであることを確認した.

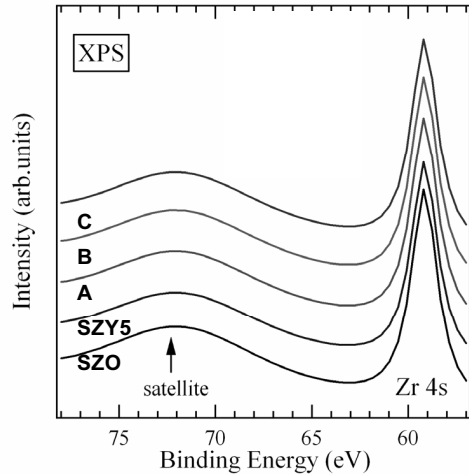


Fig. 5: Zr 4d XPS spectra of SZO, SZY5 and multilayer thin films (A, B and C).

Fig. 6 にこれらの試料の XAS スペクトルを示す. 樋口らによって報告されたバルクセラミックスの XAS スペクトル⁸⁾と比較すると, SZO, SZY 薄膜はバルク結晶とほぼ同じスペクトルであることがわかる. SZO 薄膜でもバンドギャップ付近に特にバルクとの違いは認められなかった. SZY5 薄膜ではバルクと同様に, Valence Band (VB)の直下にホールの準位が観測され, フェルミ準位(F_E)の上にはアクセプター準位が観測されている. 同じペロブスカイト型構造を持つ他のプロトン導電体, SrTiO₃, SrCeO₃, BaCeO₃においても同様に価電子帯(V.B.)のトップにホール, V.B.の直上にアクセプター準位が観測される⁹⁻¹¹⁾. また, これらの物質ではプロトンが吸蔵すると, ホールの準位のピークがほとんど観測されなくなり, アクセプター準位の上に新たな準位が観測される. 本研究では測定したすべての試料は水蒸気中処理を行った後であるが, SZY5 薄膜のスペクトルはバルクセラミックスの処理前とほぼ同じであった⁸⁾. SZY5 薄膜はセラミックスにおけるプロトンの吸蔵前と同じスペクトルであることから, この状態でもまだホールが存在し, 新たな準位ができていないと考えられる. この結果は, SZY5 薄膜ではバルクセラミックスのようにプロトンが吸蔵されていない可能性を示唆している.

一方、SZO/Y 多層膜においてはバンドギャップ内に SZY5 で観測されたような準位は観測されず、また、積層構造の違いによる差異もほとんど見られなかった。しかし、XAS スペクトルの Zr 4d の構造は SZO, SZY5 のいずれとも異なり、SZY バルクセラミックスのプロトン吸蔵後のスペクトルに類似している。ここで、Zr 4d (t_{2g}) の構造は t_{2g} が結晶場の影響を受けるが、多層膜の場合は Zr 4d の構造が SZO 薄膜と異なっており、SZY セラミックスと類似していることから、Y の影響が表れているものと考えられる。今後、プロトン導電性への影響について明らかにするために、プロトン吸蔵や結晶構造の異なる多層膜の測定を行い、プロトン導電性との考察を行う必要がある。

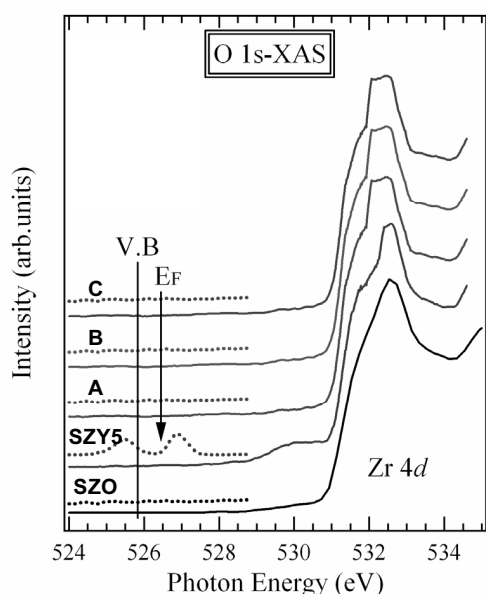


Fig. 6: O 1s XAS spectra of SZO, SZY5 and multilayer thin films (A, B and C).

3.4 SZO/SZY50 多層膜のプロトン導電性

SZO/Y 多層膜では約 400°C 以下でプロトンが電気伝導に寄与していることを確かめられている^{6,7)}。しかし、Table 2 に示した試料 A 以外は SZO 薄膜と同程度の電気導電性を示し、多層膜の構造によってプロトン導電性が大きく異なる。SZO/Y 多層膜とは異なるドーパント層である SZY50 とホスト層の SZO を積層した SZO/SZY50 多層膜の電気導電率のアレニウスプロットを Fig.7 に示す。図中には比較のため、SZO, SZY5 単結晶の値^{12,13)}を示した。また、バルクと粒界の伝導度を分けることができなかつたため、このグラフには全導電率の値を示している。このグラフを見ると SZO/SZY50 多層膜はバルク結晶の SZO よりも電気導電率が高く SZY5 よりも 2 桁程度低いことがわかる。また、曲線の傾きからわかるように、活性化エネルギーも同様に SZO, SZY5 の間の値を示している。これ

らの多層膜がプロトン導電性を示しているかどうかを確かめるために、水蒸気中で測定した導電率 ($\sigma(\text{H}_2\text{O})$) と十水蒸気中で測定した導電率 ($\sigma(\text{D}_2\text{O})$) の比較を行った。Fig.8 は、試料#2, #4, #5 の導電率の比を温度の逆数に対してプロットしたものである。明らかに、#2 は導電率の比がほとんど 1 に等しく、プロトン導電性がないと考えられる。一方、SZO 層の薄い #4, #5 では導電率の比が温度の低下と共に増加し、プロトン導電性を示す理論比の $\sqrt{2}$ 程度であることから、観測された導電率はプロトン導電性のものであることが確かめられた。この多層膜と同じ条件で作製した SZO 薄膜も #2 と同様にプロトン導電性を示さなかつたことから、SZY50 の厚さに対し、SZO の厚さが 3nm 以上ではドーパントが導電性にほとんど寄与していないことが示唆される。

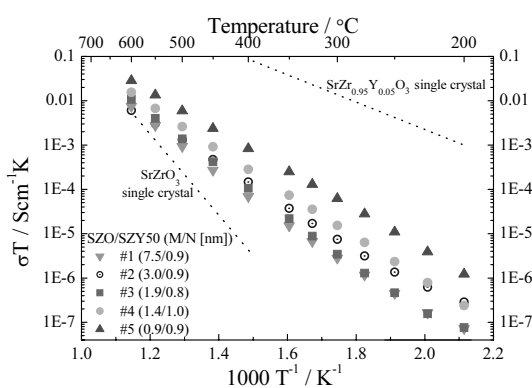


Fig. 7: Arrhenius plot of electrical conductivity (wet air).

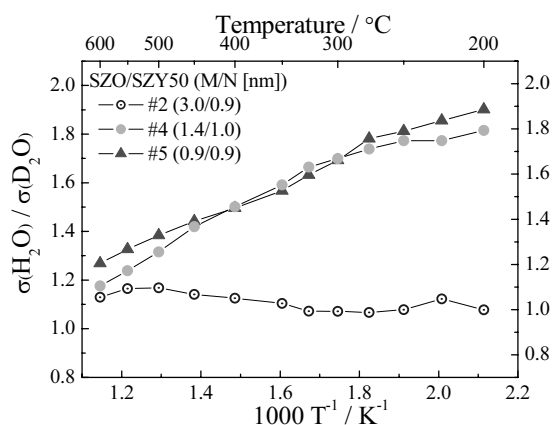


Fig. 8: Electrical conductivity ratio in wet air, H₂O and D₂O. At low temperatures, isotope effect is clearly observed for sample #4 and #5, therefore, those main carrier is found to be proton.

そこで、SZO の厚さが 3nm 以下の試料、#3, #4, #5 についてプロトン導電性が確認された低温の値を比較した。Fig.9 に示すように、250°C における導電率は SZO

が薄いほど、したがって SZO/SZY50 の周期が短いほど導電率が高く、#3 と #5 では約 1 桁以上異なることがわかる。ここで、SZY50 層の厚さはどの試料でも同じであり、全膜厚はほぼ同程度であるため、SZO 層の厚さを薄くすると、SZO/SZY50 の界面の数が増加し、Y の量も増える。しかし、Fig.8 に示すように、SZO/SZY50 の界面数で割った値も明らかに同様の傾向を示している。3.2 で述べたように、SZO、SZY50 それぞれの層の格子定数に顕著な周期依存性はないため、これらの試料では、プロトン導電性が主に SZO 層の厚さに依存していると考えられる。このことは、2 次元面内にドーパントを高濃度で分布した環境ではドーパント距離が短い場合にプロトンが動きやすくなっていることを示唆している。

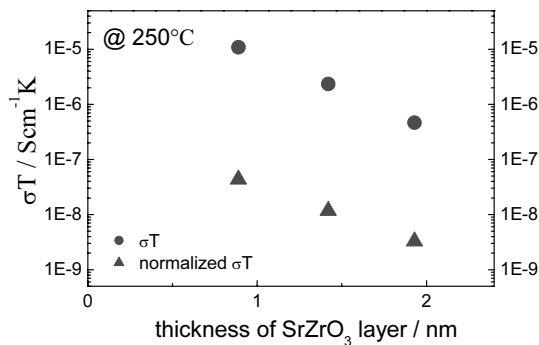


Fig. 8. Electrical conductivity (@250°C) as a function of SZO layer thickness. Normalized conductivity is also plotted to cancel contribution of dopant concentration.

4. まとめ

(001)MgO 基板上にエピタキシャルな SrZrO₃/Y₂O₃ 多層膜と多結晶質の SrZrO₃/SrZr_{0.5}Y_{0.5}O₃ 多層膜をパルスレーザーデポジション (PLD) 法を用いて作製し、結晶構造、電子構造およびプロトン導電性について評価と考察を行った。

SZO/Y 多層膜は周期構造によってプロトン導電性が異なることを報告していたが、本研究で行ったバンドギャップ付近の電子構造の観測では周期構造による差異はみとめられなかった。また、SZY5 バルク結晶とも異なり、バンドギャップ内にはプロトン導電体に特徴的な準位は観測されなかった。

SZO/SZY50 多層膜は多結晶質であったが、導電率の絶対値は SZO/Y 多層膜と同程度であった。また、SZO 薄膜や SZO の厚さが 3 nm 以下の多層膜ではプロトン導電性がないが、SZO が薄い時はプロトン導電性を示し、SZO の厚さが薄くなるに従って導電率が 1 桁以上増加した。

本研究では PLD 法によりドーパント層をホスト層と交互に積層した多層膜構造によって、ドーパント分布を制御したプロトン導電性多層膜の作製が可能であることが示された。導電率の絶対値はバルク結晶のものと比較して小さく、多層膜中でプロトンがどのように伝導しているのかはまだ明らかでないが、このような人工的な構造による固体電解質材料の研究には、今後新しい研究手法としての役割が期待される。

謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金特定領域研究『配位空間の化学』(課題番号: 16074202) によって行われた。

引用文献

- 1) H. Iwahara, T. Shimura, and H. Matsumoto, *Electrochemistry* **68** (2000) 154-161.
- 2) H. Yugami, Y. Shibayama, S. Matsuo, M. Ishigame, S. Shin, *Solid State Ionics*, **85** (1996) 319.
- 3) T. Higuchi, T. Tsukamoto, S. Yamaguchi, N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, and S. Shin, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) pp. 6440-6442.
- 4) F. Shimojo, K. Hoshino, *Solid State Ionics*, **145** (2001) 421-427.
- 5) R. Hempelmann, *Physica*, **B 226** (1996) 72-77.
- 6) 佐多, 本藤, 鶴井, 桑田, 湯上, 豊田研究報告 **59** (2006) 121-125
- 7) D. Hondo, T. Tsurui, N. Kuwata, N. Sata, F. Iguchi, H. Yugami, *Solid State Ionics* (2007) in press.
- 8) T. Higuchi, T. Tsukamoto, H. Matsumoto, T. Shimura, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, S. Shin, T. Hattori, *Solid State Ionics* **176** (2005) 2435-2438.
- 9) T. Higuchi, T. Tsukamoto, H. Matsumoto, T. Shimura, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, S. Shin, T. Hattori, *Solid State Ionics* **176** (2005) 2967-2970.
- 10) T. Higuchi, T. Tsukamoto, K. Kobayashi, S. Yamaguchi, Y. Ishiwata, N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Shin, *Physical Review* **B 65**, 033201
- 11) T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, T. Hattori, S. Yamaguchi, S. Shin, *Solid State Ionics* **175** (2004) 549-552
- 12) T. Higuchi, T. Tsukamoto, S. Yamaguchi, N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Shin, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 6440-6442.
- 13) T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Shin, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 4162-4163.