Journal of the Ceramic Society of Japan 112 [1] 40–45 (2004)

Paper

熱処理による$PbZr_xTi_{1-x}O_3$（x=0.40，0.45，0.53）強誘電体の結晶構造と強誘電特性の関係

井手本　康・吉越大之・小浦延幸・竹内　謙*・James W. Richardson, Jr.**・Chun-K. Loong**

東京理科大学理工学部，278–8510 野田市山崎 2641
*東京理科大学基礎工学部，049–3514 北海道山越郡長万部町
**アルゴンヌ国立研究所，Argonne, IL 60493–4814 USA

Relation between the Crystal Structure, Physical Properties and Ferroelectric Properties of $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (x=0.40, 0.45, 0.53) Ferroelectric Material by Heat Treatment

Yasushi IDEMOTO, Hiroyuki YOSHIKOSHI, Nobuyuki KOURA, Ken TAKEUCHI*,
James W. RICHARDSON, Jr.** and Chun-K. LOONG**

Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641, Yamazaki, Noda-shi 278–8510
**Faculty of Industrial Science and Technology, Tokyo University of Science, Oshamanbe-cho, Hokkaido, 049–3514*
***Intensed Pulsed Neutron Source Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60493–4814 USA*

Ferroelectric random access memory (FeRAM) is expected to be the next generation memory. $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT) is considered as a candidate because of its high remanent polarization (P_r). We investigated the relation between physical properties, crystal structure and ferroelectric performance of the sample before and after various heat treatments. From the results, remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) increased with increasing P_{O_2} during heat treatment. The remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) decreased with increasing Zr content x. Furthermore, the dielectric constants at room temperature increased with increasing Zr content x. On the other hand, Curie Temperature (T_C) increased with decreasing Zr content x or increasing P_{O_2} during heat treatment. From the structural analysis, the bond length of M(Zr,Ti)-O1 decreased with increasing P_{O_2} during heat treatment or with decreasing Zr content x of pre-heated samples. Consequently, the ferroelectric performance was affected by changing the defect of oxygen and the strain of the structure.

[Received August 11, 2003; Accepted November 27, 2003]

Key-words: *Ferroelectric material, Crystal structure, Neutron diffraction analysis, Heat treatment, Physical property, PZT, Ferroelectric property*

1. 緒　言

強誘電体メモリ［FRAM（Ferroelectric Random Access Memory）］は高速性，低消費電力，高集積性，耐書換え特性に優れた不揮発性メモリであり，研究開発が盛んに行われている．強誘電体として以前から知られている$PbZr_xTi_{1-x}O_3$(PZT)は，さまざまな強誘電体メモリ用材料の中でも特に残留分極が大きいので反転電荷量が十分に大きく，結晶化温度が低く，薄膜作製時の表面モフォロジーもよく，キュリー点も高いが，その反面，分極疲労特性が悪くインプリント特性が悪いという問題がある[1),2)]．しかし，分極疲労特性を例に挙げると，酸化物電極を用いた際にPZTにおいては十分な分極疲労特性を得る事ができたという報告がある[3),4)]．これらについてはその機構は解明されていないが，通常のPt電極を使った際には酸素欠陥の増加などにより分極疲労し，酸化物電極を用いた際には酸素欠陥の増加を酸化物電極が補っているなどが考えられている．しかし，実際にFRAM用材料として研究がなされる場合，薄膜における研究が主であるために，価数分析や熱重量測定（TG）などから酸素量変化を測定することは困難であり，酸素量と強誘電体特性や構造について議論されたものは少ない．これらを明らかにすることはPZTの欠点を補う，もしくはそれを改良するために非常に重要であると考えられる．

一般に，強誘電体薄膜は熱処理に弱く，強誘電体特性が劣化するとされている[5)]．一方，焼成後のPZT薄膜を減圧熱処理することにより特性が向上したという報告[6)]がある．これは強誘電特性と酸素ノンストイキオメトリーが関連していることを示唆しているが，熱処理による強誘電体材料の強誘電特性の変化を追った報告は少ない．

そこで本研究では，通常薄膜では測定することが困難である強誘電体の酸素量などの物性を評価するため，バルク試料の$PbZr_xTi_{1-x}O_3$（x=0.40，0.45，0.53）を作製し，金属組成，酸素量などの物性と薄膜基板界面の影響を受けないバルク試料における強誘電特性を測定し，これらの熱処理による変化を明らかにした．更に，粉末中性子回折によるリートベルト解析を用いて，熱処理による結晶構造変化を検討し，強誘電特性と結晶構造の関係を明らかにすることを目的にした．

2. 実験方法

2.1 試料の合成

ZrO_2（99.99%，添川理化学製），TiO_2（99.99%，和光純薬工業製）は所定の組成比で，PbO（99.99%，添川理化学製）を所定の組成の1.06倍の組成比で湿式混合し，800°C，空気中で6h焼成した．更にこれらの試料をペレットに40MPaで成型し，1000°C，O_2雰囲気中，1h焼成した．更に，ペレットの焼結性を上げるためにペレットを乳鉢で砕き，同様の操作を繰り返した．更に，これらの一部の試料について真空熱処理（400°C，10^{-2} Pa，8h），高酸素分圧熱処理（400°C，P_{O_2}＝2MPa，24h）を行った．

2.2　試料の物性評価

粉末X線回折（理学電機製，RAD–X，Cu Kα線，モノクロメーター：グラファイト）により相の同定を行い，ICP発光分光分析法（島津製作所製，ICPS–7500）により焼成後の金属組成の組成を決定した．更にペレットの焼結性を確認するために，走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子製，JSM–T330A）による表面形態の観察，アルキメデス法による密度測定を行った．また，本系において熱処理による酸素量変化の挙動を検討するために真空微量熱天秤（島津製作所製，TGA–41）を用いて任意の温度と酸素分圧における酸素量変化を求めた．

2.3　試料の強誘電特性評価

TF2000FE（aixACCT製）を用いたバーチャルグランド方式によりP–Eヒステリシス及びその周波数依存性について検討した．また，LCRメーター（横河HP製，4275A）を用いて，誘電率の温度特性について検討した．

2.4　結晶構造解析

アルゴンヌ国立研究所（USA），IPNSのGPPDを用いてTime–of–Flight（TOF）法で測定した．試料は約2 gの粉末を用い，バナジウム管（直径：11 mm，長さ：50 mm）に密閉し，背面反射バンク±148°において室温で8 h測定した．結晶構造はRietveld解析（GSAS Program[7)]）を用いて行った．なお，背面反射バンクの分解能は0.25%で，面間隔0.05～0.4nmを測定した．

3.　結果及び考察

3.1　試料の物性

得られた試料のX線回折測定の一例として，熱処理前後の$PbZr_{0.40}Ti_{0.60}O_3$の粉末X線回折測定結果を図1に示す．これより，熱処理前及び各熱処理後の試料のいずれも単一相であり，晶系に変化は見られなかった．また，熱処理前後の試料の各金属成分の組成分析結果を表1に示した．その結果，いずれの試料もほぼ仕込み組成に制御でされており，熱処理による鉛の蒸発はほとんど見られず，組成変化はほとんどみられなかった．また，粉末中性子回折より各熱処理を行った試料の格子定数を求めた結果を表2に示す．x=0.40，0.45の試料の格子定数は熱処理を行うことにa軸長は減少し，酸化方向の熱処理によりc軸長は増加した．

次に，x=0.40，0.53の試料について微量真空熱天秤を用いて350°Cから600°C及び500°C，酸素分圧101 kPa～25 Paの範囲において試料の酸素ノンストイキオメトリーを測定した．

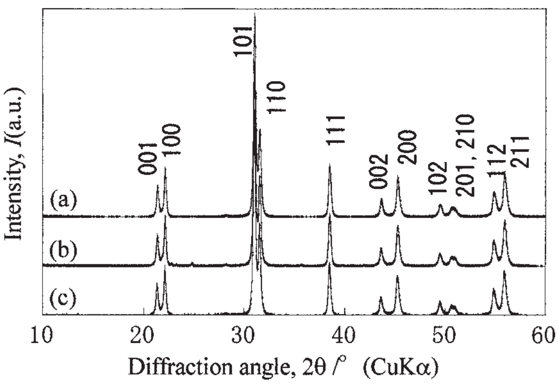

Fig. 1.　Powder X-ray diffraction patterns of $PbZr_{0.40}Ti_{0.60}O_3$, (a) pre-heat treatment, (b) 400°C, 10^{-2} Pa, 8 h annealed, (c) 400°C, P_{O_2}=2 MPa, 24 h annealed.

Table 1.　Composition of $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (x=0.40, 0.45, 0.53)

	sample	Pb	Zr	Ti
x=0.40	(pre-heat treatment)	0.984(5)	0.393(2)	0.623(3)
	(400℃, 10^{-2}Pa, 8h)	0.979(4)	0.395(2)	0.626(3)
	(400℃, Po_2=2MPa, 24h)	0.971(2)	0.404(1)	0.625(2)
x=0.45	(pre-heat treatment)	0.992(6)	0.448(3)	0.560(3)
	(400℃, 10^{-2}Pa, 8h)	0.987(3)	0.450(2)	0.563(4)
	(400℃, Po_2=2MPa, 24h)	0.976(3)	0.455(2)	0.569(2)
x=0.53	(pre-heat treatment)	1.036(2)	0.491(2)	0.471(2)
	(400℃, 10^{-2}Pa, 8h)	1.026(3)	0.490(3)	0.484(2)
	(400℃, Po_2=2MPa, 24h)	1.021(3)	0.493(2)	0.486(2)

Table 2.　Lattice Parameter, a, c of $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (x=0.40, 0.45, 0.53) before and after Heat Treatment by Neutron Diffraction Data at Room Temperature

	Sample	a / nm	c / nm
x=0.40	(400℃, 10^{-2}Pa, 8h)	0.399852(7)	0.41386(1)
	(pre-heat treatment)	0.400345(7)	0.41444(2)
	(400℃, Po_2=2MPa, 8h)	0.400282(7)	0.41447(2)
x=0.45	(400℃, 10^{-2}Pa, 8h)	0.40255(2)	0.41224(3)
	(pre-heat treatment)	0.40260(2)	0.41241(3)
	(400℃, Po_2=2MPa, 8h)	0.40259(3)	0.41242(6)
x=0.53	(400℃, 10^{-2}Pa, 8h)	0.40631(3)	0.41041(3)
	(pre-heat treatment)	0.40622(2)	0.41022(5)
	(400℃, Po_2=2MPa, 8h)	0.40756(1)	0.40940(3)

その結果，この範囲におけるx=0.40，0.53の試料の酸素量の変化幅はどちらも0.008であった．いずれの試料も高温，低酸素分圧になるに伴い酸素量の減少がみられ，組成による違いはほとんどみられなかった．また，部分モルエンタルピー$\Delta\bar{H}_{O_2}$の酸素量依存を検討したところ，その値は一定であり理想溶液型であることが分かった．このことから，高酸素分圧熱処理した試料は，酸素欠陥が減少したと考えられる．

3.2　強誘電特性

各試料の強誘電特性を測定する際にはペレットの焼結性が重要である．SEMにより表面形態を観察したところ，いずれも緻密に焼結したものが得られ，アルキメデス法により密度測定を行った結果，いずれの試料も相対密度がほぼ95%で，十分焼結していることを確認した．まず，Zrの置換量x=0.40，0.45，0.53の試料で20 HzにおけるP–Eヒステリシスループの測定を行った結果を図2に示す．これらより求めた，Zrの置換量x=0.40，0.45，0.53の試料の各熱処理による最大印加電界E_mと残留分極P_r，抗電界E_cの関係をそれぞれ図3，図4に示す．これらより，Zrの置換量xによらずいずれも酸化方向の熱処理により同電界においては残留分極値P_r，抗電界E_cは増加した．また，Zrの置換量xの増加とともに，残留分極値P_r，抗電界E_cは減少した．

次に，Zrの置換量x=0.40，0.45，0.53の試料の各熱処理による誘電率の温度特性，誘電損失を図5及び表3に示す．これらより，Zrの置換量x=0.40，0.45，0.53の試料において，いずれもキュリー温度T_Cは高酸素分圧熱処理により増加し，真空熱処理により減少した．また，Zr置換量xの増加によりT_Cは減少し，誘電率は上昇した．Zrの置換量x=0.40，0.53の試料においては，誘電率が高酸素分圧熱処理により増加し，x=0.40の試料においては真空熱処理により減少した．

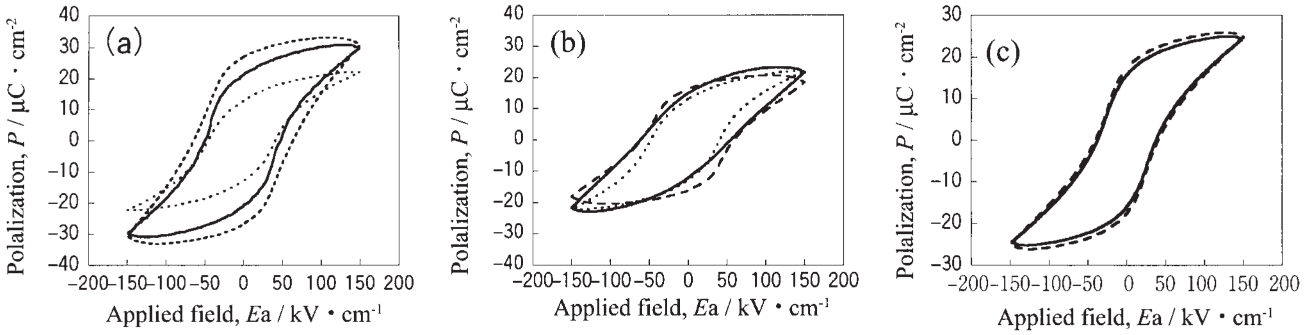

Fig. 2. P–E hysterisis loops of $PbZr_xTi_{1-x}O_y$ (x=0.40, 0.45, 0.53) at 20 Hz before and after heat treatment. (a) x=0.40, (b) x=0.45, (c) x=0.53.
– – – 400°C, P_{O_2}=2 MPa, 24 h annealed,
—— pre-heat treatment,
······ 400°C, 10^{-2} Pa, 8 h annealed.

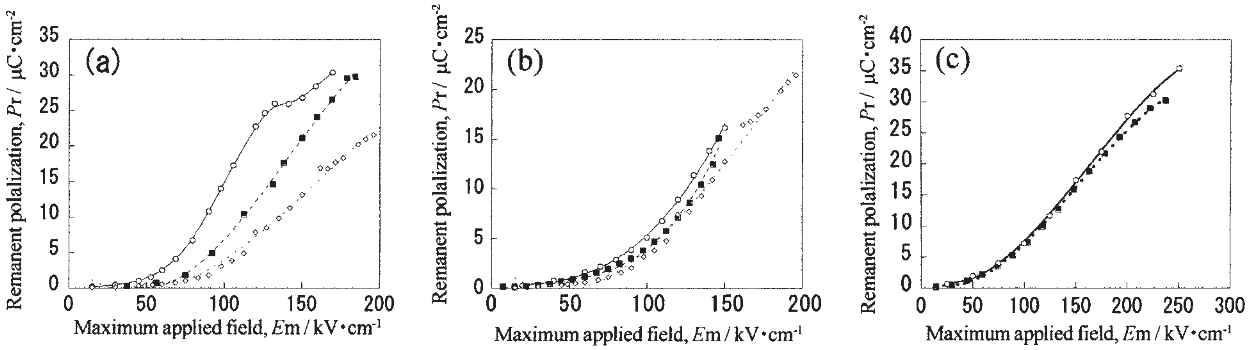

Fig. 3. Relation between maximum applied field (E_m), remanent polarization (P_r) of $PbZr_xTi_{1-x}O_y$ (x=0.40, 0.45, 0.53) at 20 Hz before and after heat treatment. (a) x=0.40, (b) x=0.45, (c) x=0.53.
—○— 400°C, P_{O_2}=2 MPa, 24 h annealed,
– –■– – pre-heat treatment,
· · ◇ · · 400°C, 10^{-2} Pa, 8 h annealed.

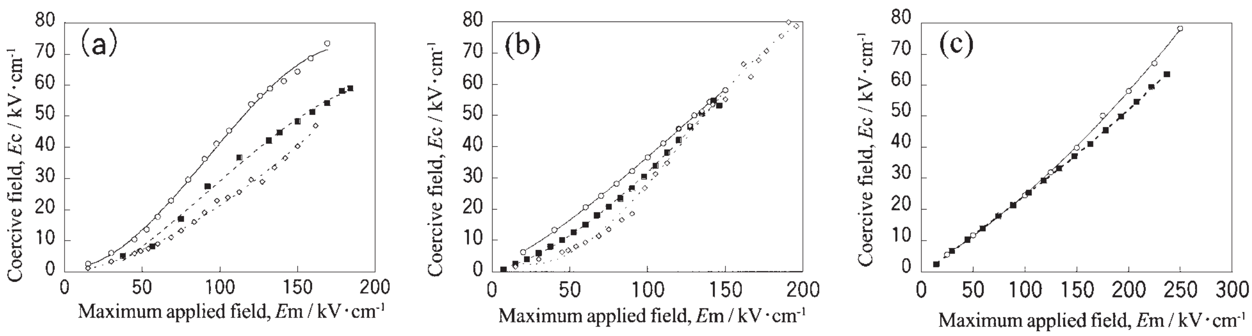

Fig. 4. Relation between maximum applied field (E_m), coercive field (E_c) of $PbZr_xTi_{1-x}O_y$ (x=0.40, 0.45, 0.53) at 20 Hz before and after heat treatment. (a) x=0.40, (b) x=0.45, (c) x=0.53.
—○— 400°C, P_{O_2}=2 MPa, 24 h annealed,
– –■– – pre-heat treatment,
· · ◇ · · 400°C, 10^{-2} Pa, 8 h annealed.

3.3 結晶構造解析

3.2節で述べた通り，Zrの置換量x，熱処理によって強誘電特性が変化した．これらの強誘電特性と結晶構造の関係を検討した．結晶構造解析結果の一例として，Zr置換量x=0.45における焼成後（熱処理前）の試料の結晶構造パラメーターを表4に，リートベルト解析を行なったプロファイルの結果を図6に示す．PZTの結晶構造は空間群$P4mm$で表される正方晶[8]とし，更に，Zr，Ti比を仕込み組成として解析した．その結果いずれもよくフィッティングした結果が得られた．また，酸素欠陥モデルとして酸素の占有率を検討したところ，欠損量や原子変位パラメーターが妥当な値でなかったため，本報では酸素の占有率は1とした．構造解析により得られた

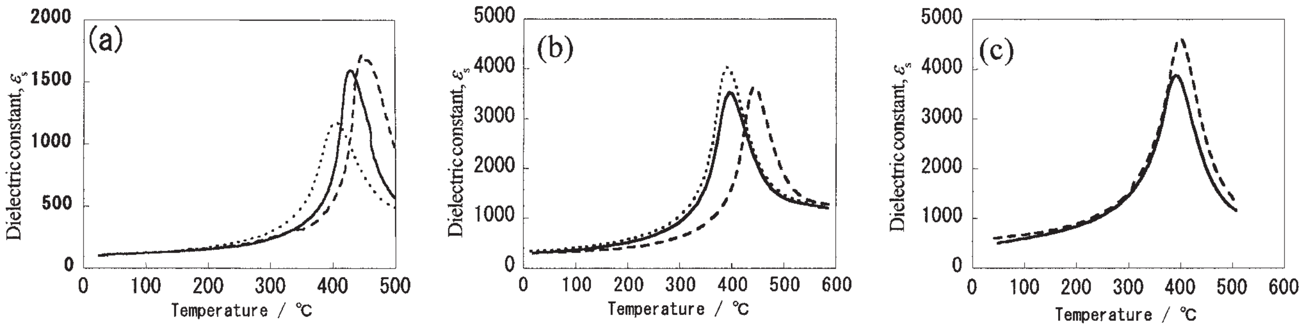

Fig. 5.　Dielectric constant, ε_s, at 1 MHz dependence of temperature for $PbZr_xTi_{1-x}O_y$ (x=0.40, 0.45, 0.53) before and after heat treatment. (a) x=0.40, (b) x=0.45, (c) x=0.53.
– – –　400°C, P_{O_2}=2 MPa, 24 h annealed,
——　pre-heat treatment,
⋯⋯ 400°C, 10^{-2} Pa, 8 h annealed.

Table 3.　Relation between Curie Temperature (T_c), Dielectiric Constant, Dielectric Loss (tan δ) for $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (x=0.40, 0.45, 0.53) before and after Heat Treatment
High P_{O_2}: 400°C, P_{O_2}=2 MPa, 24 h
Pre-Heat: Pre-Heat Treatment
Vacuum: 400°C, 10^{-2} Pa, 8 h

$PbZr_xTi_{1-x}O_3$		Tc(℃)	(at25℃)		(at Tc)	
x	heat treatment		ε_r	tanδ(%)	ε_r	tanδ(%)
0.40	$HighPo_2$	446.3	107.3	1.00	1719.6	4.84
	Pre-heat	427.8	105.4	0.92	1593.1	3.53
	Vacuum	401.8	102.7	1.20	1174.6	6.67
0.45	$HighPo_2$	440.4	309.0	1.22	3620.2	12.99
	Pre-heat	394.8	314.4	1.12	3523.9	6.67
	Vacuum	390.2	350.1	0.86	4035.2	7.60
0.53	$HighPo_2$	404.8	574.7	2.04	4548.8	3.53
	Pre-heat	381.9	494.8	1.42	3881.6	5.69

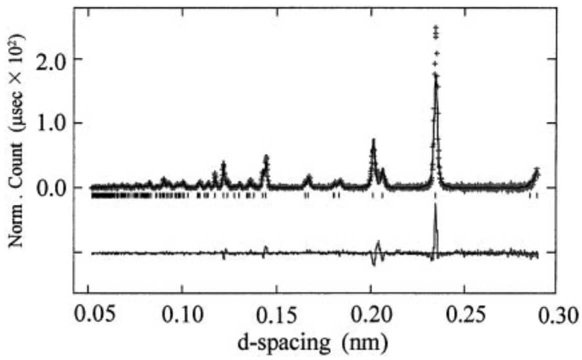

Fig. 6.　Rietveld refinement patterns for $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (x=0.45). Plus marks show observed neutron intensities, and a solid line the represents calculated intensities. The vertical marks below the patterns indicate the positions of allowed Bragg refractions. The curve at the bottom is the difference between the observed and calculated intensities in the same scale.

Table 4.　Final Result of the Rietveld Refinements for $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (x=0.45) of Pre-Heat Treatment in Space Group $P4mm$ (tetragonal). U_{iso} are Isotropic Thermal Parentheses are Estimated Standard Deviations of the Last Significant Digit, and Those Without Deviations
Space Group=$P4mm$ a=0.40260(2) nm, c=0.41241(2) nm R_{wp}=10.00%, R_p=6.82%, R_{exp}=5.84%, S=1.71

atom	site	x	y	z	$100 \times U_{iso}$(nm²)	site occupancy
Pb	1a	0	0	0	1.8(1)	1
Zr	1b	1/2	1/2	0.574(3)	1.0	0.45
Ti	1b	=x(Zr)	=y(Zr)	=z(Zr)	$=U_{iso}$(Zr)	0.55
O(1)	1b	1/2	1/2	0.084(2)	1.8(2)	1
O(2)	2c	1/2	0	0.605(1)	1.9(2)	1

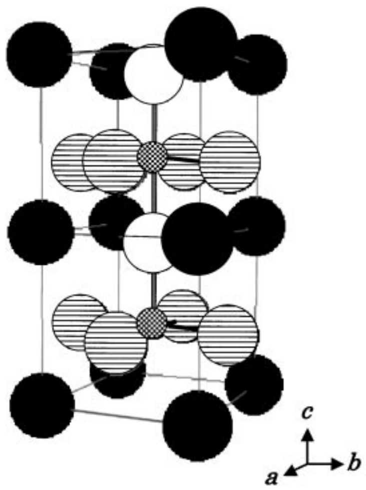

Fig. 7.　Crystal structure of $PbZr_xTi_{1-x}O_y$.
● Pb ◍ M(Zr, Ti), ○ O1, ◍ O2

$PbZr_xTi_{1-x}O_3$の結晶構造を図7に示す．各熱処理前後のZr置換量x=0.40，0.45，0.53の試料の結合距離，結合角を表5に示した．熱処理前の試料においてはZr置換量xの減少に伴い，M(Zr, Ti)とO1(x, y, z)及びM(Zr, Ti)とO2の結合距離は減少した．これは，Zrの置換量の減少に伴い，Zr^{4+}よりイオン半径の小さいTi^{4+}が増加したためと考えられる．また，酸化方向への熱処理を行うと，ペロブスカイトBサイトのM(Zr, Ti)と酸素O1の結合距離は減少した．ここで，表5に示した結合距離からbond valence sum[9]により，M(Zr, Ti)の酸化状態を検討した．その結果，x=0.40においては，酸化方向への熱処理を行うと，M(Zr, Ti)のbond valence sumは増加した．すなわち，酸化方向の熱処理により酸素欠陥は減少し，これに伴いM(Zr, Ti)の酸化状態も増加したと考えられる．

Table 5. Relation between Bond Lengths and Bond Angle for $PbZr_xTi_{1-x}O_y$ (x=0.40, 0.45, 0.53) before and after Heat Treatment
High P_{O_2}: 400°C, P_{O_2}=2 MPa, 24 h
Pre-Heat: Pre-Heat Treatment
Vacuum: 400°C, 10^{-2} Pa, 8 h

Bond length(nm)	$HighPo_2$	Pre-heat	Vacuum
M(Zr,Ti)-O1[1)]	0.2004(18)	0.2010(17)	0.2015(18)
M(Zr,Ti)-O1[2)]	0.2141(18)	0.2134(17)	0.2124(18)
M(Zr,Ti)-O2	0.20062(12)	0.20066(12)	0.2036(12)
Pb-O1	0.28576(5)	0.28575(6)	0.28546(7)
Pb-O2	0.25675(5)	0.25660(22)	0.25597(5)
Bond angle(°)	**$HighPo_2$**	**Pre-heat**	**Vacuum**
O2-M-O2	172.1(10)	172.0(10)	172.4(10)

(b) x=0.45

Bond length(nm)	$HighPo_2$	Pre-heat
M(Zr,Ti)-O1[1)]	0.194(4)	0.2017(16)
M(Zr,Ti)-O1[2)]	0.216(4)	0.2107(16)
M(Zr,Ti)-O2	0.203377(9)	0.20171(10)
Pb-O1	0.28831(19)	0.28680(8)
Pb-O2	0.2674(10)	0.2590(3)
Bond angle(°)	**$HighPo_2$**	**Pre-heat**
O2-M-O2	179.780(6)	172.7(9)

(c) x=0.53

Bond length(nm)	$HighPo_2$	Pre-heat
M(Zr,Ti)-O1[1)]	0.1990(11)	0.2058(18)
M(Zr,Ti)-O1[2)]	0.2135(11)	0.2045(18)
M(Zr,Ti)-O2	0.20266(8)	0.20351(9)
Pb-O1	0.28788(8)	0.28866(12)
Pb-O2	0.2583(3)	0.2605(5)
Bond angle(°)	**$HighPo_2$**	**Pre-heat**
O2-M-O2	170.6(5)	172.8(8)

1) x, y, z 2) x, y, z+1

Table 6. Total Calculated Spontaneous Ferroelectric Polarization for $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ before and after Heat Treatment

Sample	Ps / μC・cm^{-2}
x=0.40 (400℃, Po_2=2MPa, 24h)	32.35
(Pre-heat treatment)	32.18
(400℃, 10^{-2}Pa, 8h)	31.70
x=0.45 (400℃, Po_2=2MPa, 24h)	33.65
(Pre-heat treatment)	28.98
x=0.53 (400℃, Po_2=2MPa, 24h)	32.84
(Pre-heat treatment)	25.80

各熱処理前後の試料（x=0.40，0.45，0.53）の自発分極を理論式$P_s = \Sigma i(m_i \times \Delta x_i \times Q_i e)/V$（$m_i$ = 各元素の多重度，Δx_i = 各元素のc軸方向における正方晶の格子位置からのずれ，$Q_i e$ = 各イオンの電荷量，V = 体積（式量当たり））により算出し，自発分極値の合計を表6に示した．自発分極値の合計P_sはZr置換量xの減少に伴い増加し，酸化方向への熱処理によりP_sは増加した．また，これらのサイトごとの自発分極値を図8に示す．これより，自発分極値の合計に主に寄与しているのはペロブスカイトBサイトのM(Zr, Ti)と酸素O2である．また，熱処理による変化はペロブスカイトBサイトのM(Zr，Ti)が，Zr置換量xによる変化ではM(Zr，Ti)及び酸素サイトO1，O2が主に影響している．

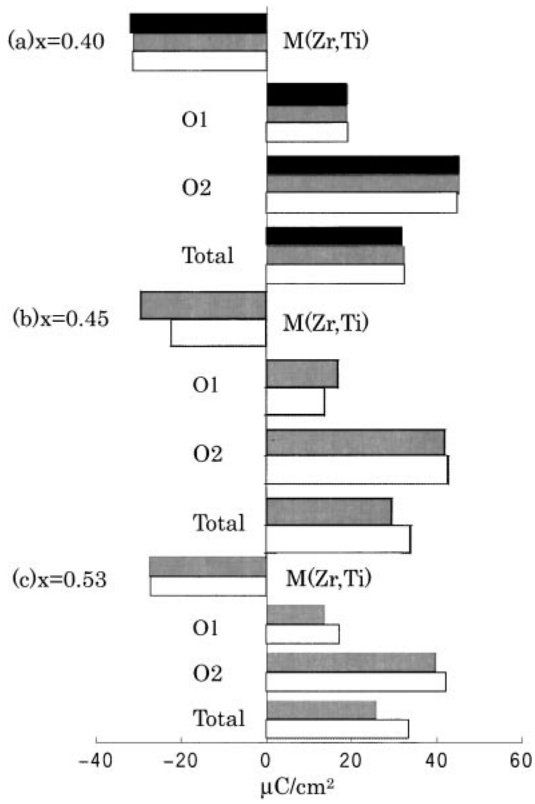

Fig. 8. Contribution of each ion to the total calculated spontaneous ferroelectric polarization for $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ before and after heat treatment. (a) x=0.40, (b) x=0.45, (c) x=0.53.
■ 400°C, 10^{-2} Pa, 8 h annealed,
▒ pre-heat treatment,
□ 400°C, P_{O_2}=2 MPa, 24 h annealed.

3.4 結晶構造変化と強誘電特性

Zrの置換量x，熱処理により酸素量を変化させたときの強誘電特性と結晶構造変化の関係について述べる．熱処理によりペロブスカイトBサイトのM(Zr, Ti)が，Zr置換量xの減少により酸素サイトO1，O2が大きく変位した．更に熱処理前の試料においてZr置換量xの減少に伴い，または酸化方向の熱処理に伴ない，ペロブスカイトBサイトのM(Zr, Ti)と酸素O1の結合距離が減少した．これらの傾向と，残留分極P_r，抗電界E_c，キュリー温度T_Cの増加に良い相関関係がみられた．

4. 結　論

BサイトのM(Zr, Ti)においてイオン半径の大きいZrの置換量が増加することによって安定した正方晶から，結晶構造が不安定になり，抗電界，キュリー温度が減少したと考えられる．また，Zrの置換量xの減少に伴いM(Zr, Ti)とO1(x, y, z)及びM(Zr, Ti)とO2の結合距離が減少し，酸素八面体の歪みが増大し，自発分極値，残留分極が増加したと考えられる．一方，酸化方向の熱処理によって$PbZr_xTi_{1-x}O_3$（x=0.40, 0.45, 0.53）におけるM(Zr, Ti)-O1の結合距離が減少し，酸素八面体の歪みが増大したため，自発分極値，残留分極が増加したと考えられる．また，酸素欠陥の減少により結晶構造が安定化し，抗電界（E_c），キュリー温度が増加したと考えられる．

謝　辞　アルゴンヌ国立研究所における粉末中性子回折の測定に当たり，アメリカエネルギー省のBES-物質科学(W-31-109-Eng-

38）の援助を受けたことに対して感謝致します．

References

1) Araujo, C. A., Cuchiaro, J. D., Mcmillan, L. D., Scott, M. C. and Scott, J. F., *Nature*, Vol. 374, pp. 627–629 (1995).
2) Mihara, T., Watanabe, H. and De Araujo, C. A. P., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, pp. 4168–4174 (1993).
3) Kushida-Abdelghafar, K. and Fujisaki, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, pp. L804–L805 (1998).
4) Shepherd, W. H., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 200, pp. 277–288 (1990).
5) Warren, W. L., Dimos, D., Tuttle, B. A., Pike, G. E., Schwartz, R. W., Clews, P. J. and McIntyre, D. C., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 77, pp. 6695–6702 (1995).
6) Kijima, K., *Hyomen Gijutsu*, Vol. 51, pp. 676–683 (2000).
7) Larson, A. C. and Von Dreele, R. B., *Los Alamos National Laboratory Report*, Vol. No. LA-UR 86, pp. 748–748 (1987).
8) Frantti, J., Lappalaine, J., Eriksson, S., Lantto, V., Nishio, S., Kakihana, M., Ivanov, S. and Rundlof, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, pp. 5697–5703 (2000).
9) Brown, I. D., Altermatt, D., *Acta Crystallogr., Sect. B*, Vol. 41, pp. 244–247(1985).