コンビナトリアル成膜プロセスとハイスループット評価法による
薄膜アモルファス合金探索

秦 誠 —*1

Searching for Thin Film Amorphous Alloys using Combinatorial Deposition Process
and High-Throughput Evaluation Method

Seiichi HATA*1

*1Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology, S1-1, 4259 Nagatuda, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

(Received May 12, 2011, Accepted July 20, 2011)

For thin film amorphous alloys, including thin film metallic glasses, novel combinatorial deposition process and high-throughput evaluation methods have been researched. Combinatorial arc plasma deposition is able to deposit thin film having various compositions directly, without layer structure with each element in the alloy system. Thin film library consist of separated samples from the thin film having various compositions. Novel high-throughput evaluation methods are also introduced. One is high-throughput evaluation method for corrosion resistance using the thin film library. Another is measurement of crystallization temperature using emissivity change at the crystallization of the amorphous samples in the library by thermography.

1. はじめに

多結晶体である通常の合金と異なり、長周期の規則的構造を有さないアモルファス合金は、その構造の特異性から高い機械的強度、軟磁性、高耐食性等の特徴を示し、様々な分野で応用が進められている。近年ではガラス転移を示すアモルファス合金、いわゆる金属ガラスも多くの合金系で見出され、これまで主に薄膜、箔帯、粉末状であったアモルファス合金を、銅鋳型への液体急冷鋳造によりバルク状で得ることが可能となっている¹⁾。このように新しいアモルファス合金が次々と見出されるのに伴い、それぞれの特性や用途に応じた組成最適化や、アモルファス合金製造技術の発展により、これまで検討されていない新合金系での探索が広がっている。

アモルファス合金の構成元素が増え、さらに多元化するに従い探索対象の組成領域は飛躍的に増大していく。しかし、従来のサンプルを逐一製作、評価する方法では、多元系の探索に対して増大した組成領域を十分な分解能をもって網羅的に探索しようとする、製作すべきサンプル数も増大するため、効率的な探索が困難となる。そこで、材料探索需要の増加に伴った、新たな探索手法が必要となってきた。このような探索手法の一つとして、コンビナトリアル手法が挙げられる。

コンビナトリアル手法的な金属材料探索は、1965年に University of California Berkeley の K. Kennedy らによって、最初に行われた²⁾。Kennedy らの研究では、 $\phi 860$ mm の基板を用意し、電子蒸着法を用いて成膜元素の異なる蒸着源を 120° 間隔で、三方向から同時に成膜を行い、組成の連続して変化する薄膜（組成傾斜膜）を実現した。Kennedy らは成膜した組成傾斜膜の加熱試験を行い、Fe-Cr-Ni, Mo-Al-C, Nb-Sn-Ta の三元相図を求めた。

1970年には、組成傾斜膜をより簡単に製作するために、スパッタ法において一枚のターゲットをその合金を構成する元素で等分した複合ターゲットを用いる方法が研究された。これにより RCA Laboratories の J. C. Hanak らは、組成傾斜膜を成膜し多元系の超伝導合金材料の開発に応用した³⁾。

こうした初期のコンビナトリアル手法的な金属材料探索は、当時の成膜技術に加え成膜した薄膜の評価技術が十分とは言えず、その探索効率の低さから1980年代に入ると次第に行われなくなる⁴⁾。しかし近年、金属材料のコンビナトリアル探索は、成膜技術と薄膜に適用できる評価技術の発展に伴い2000年以降に再び盛んになりつつある⁵⁾。最近では、形状記憶材料⁶⁾、磁性材料の探索が、新しい評価技術を用いて行われている^{7,8)}。

本稿では、筆者らが新たに開発したコンビナトリアル成膜プロセスと、ハイスループット評価法による薄膜アモルファス合金の探索について述べる。

2. コンビナトリアルアークプラズマ蒸着
プロセス

薄膜アモルファス合金を探索するため、筆者らはパルス状に極薄膜の成膜を行うことができるアークプラズマ蒸着法を用いた、新しいコンビナトリアル成膜法を研究している。これにより、広い組成範囲で組成傾斜膜を成膜することが可能となり、薄膜アモルファス合金の新組成探索、組成最適化を行っているので紹介する^{9~11)}。

2.1 薄膜アモルファス合金探索における従来のコンビナ
トリアル成膜法の問題点

一般的なスパッタ法を金属材料のコンビナトリアル探索に応用する場合、基板上で各スパッタターゲットからの成膜粒子が混ざり合うように、各ターゲットの軸を基板方向に傾けて配置して同時成膜されている。これにより、組成傾斜を有する薄膜合金を製作した例が報告されている^{12,13)}。この方法では、成膜が連続して行われるため、各スパッタ粒子が干渉

*1 東京工業大学精密工学研究所 (〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259 S1-1)

Fig. 1 Concept of Combinatorial Arc Plasma Deposition to searching for thin film amorphous alloys.

し組成の調整，特に微量な添加元素の組成調整が難しく，一度の成膜で広い組成範囲の探索が困難である。

連続ではなく，可動マスクを用いて各ターゲットで順に，一定時間ずつ成膜する方法も報告されている^{14,15)}。この場合，組成調整は任意に成膜可能であるが，成膜される薄膜はレイヤ構造となる。通常が多結晶合金であれば加熱処理して薄膜内部の組成を均一化できるが，アモルファス合金では結晶化してしまう。レイヤ構造を回避するためには，可動マスクの速度に比べて成膜レートを遅くする必要があり，可動マスクの速度がトータルの成膜時間を律速する¹⁶⁾。

2.2 コンビナトリアルアークプラズマ蒸着

上記のような問題を解決するために，筆者らはコンビナトリアルアークプラズマ蒸着（CAPD: Combinatorial arc plasma deposition）を実現した。CAPDの原理図をFig. 1に示す。真空チャンバ側面に120°ずらしてAPG（Arc Plasma Gun: APG-1000G, ULVAC）を3本配置する。各APGには，探索する合金系の構成元素をそれぞれのカソードをセットする。

成膜時には，コンデンサの電荷により瞬時大電流を流すことでパルス状にカソードをプラズマ化し，そのプラズマを基板下の磁石の磁場により基板へ誘導する。この操作をAPGごとに特定の放電回数（ショット数）で行い，直径3インチのSiO₂基板上に，組成傾斜膜の成膜を行う。

成膜レートは，各元素がレイヤ構造にならずに均一に混ざるように，1サイクル内で各元素の膜厚が原子直径以上，すなわち層構造とならないように概ね2 Å/ショット以下に設定する。成膜レートおよび成膜する組成範囲は，各APGのショット数とその順番（成膜サイクル）と，コンデンサ容量により調整可能である。各APGをそれぞれ10,000ショットすることで，最大膜厚部で5~6 μm程度の組成傾斜膜が成膜可能である。

2.3 薄膜ライブラリ

CAPDでは前節のように組成傾斜膜を成膜することができるが，連続した一枚の薄膜のままでは膜上の位置の特定や膜厚の測定が困難であり，各位置での組成をはじめとする物

Fig. 2 Fabricated thin film library deposited by CAPD.

性の評価に支障を来す。そこで，成膜基板にフォトリソストと銅薄膜からなるグリッド構造をあらかじめ製作し，この基板上に成膜した後グリッドを剥離（リフトオフ）することで，1×1 mm角のサンプルを33×33（1,089）個のサンプル（薄膜ライブラリ）とする。

Fig. 2に，CAPDを用いて製作した薄膜ライブラリを示す。各サンプルには，ビットパターンによりアドレスが表記されており，各種測定器，顕微鏡などで一部を拡大，観察しても，どの位置のサンプルであるかを特定することができる。

3. アモルファス合金のコンビナトリアル探索

これまで筆者らは，CAPDと薄膜ライブラリを用いて，様々な薄膜アモルファス合金の創製および組成探索を行っている。ここでは，全く新規な金属ガラスとして創製に成功したRu基薄膜金属ガラスと，ガラス成形金型に使用可能な薄膜アモルファス合金の探索例を紹介する^{17,18)}。

3.1 Ru基薄膜金属ガラスの探索

CAPDは蒸着プロセスであるため，融点の極端に異なる元素からなる合金も，容易に薄膜ライブラリを製作することができる。そのため，従来の液体急冷法では製作することが困難であった合金系も探索することができる。

そこで，新しい薄膜金属ガラスとしてRuZrAl系の薄膜金属ガラスの探索を試みた。製作した薄膜ライブラリの組成および相分布をFig. 3に示す。

Fig. 3の非晶質となる組成の内，Fig. 3中★で示す組成を有する2種類の薄膜をスパッタ法で新たに作製し，TG-DSC（ThermoGravimetry-Differential Scanning Calorimetry）によりガラス転移の有無を確認した。測定結果をFig. 4, 5に示す。Fig. 4, 5より，二つのRu系アモルファス合金は明確なガラス転移を示し，Ru基薄膜金属ガラスであることを確認した。

つづいて，このスパッタサンプルを用いて，その機械的強度の測定をTMA（Thermomechanical Analysis）にて行った。測定結果をFig. 6に示す。Fig. 6より両薄膜金属ガラスとも1.8 GPa以上の破断強度を示し，優れた機械的強度を有することが明らかとなった。また，このRu基薄膜金属ガラスをスパッタ法により50 μmの膜厚に成膜し，ダイヤモンドやCBN工具による切削試験を行った結果，非常に切削

Fig. 3 Composition and phase distribution of Ru-Zr-Al alloy system thin film library.

Fig. 4 TG-DSC curves of $\text{Ru}_{65}\text{Zr}_{30}\text{Al}_5$.

Fig. 5 TG-DSC curves of $\text{Ru}_{67}\text{Zr}_{25}\text{Al}_8$.

が困難であった。さらに、Ru基薄膜金属ガラスは耐摩耗性にも優れ、耐摩耗性が要求されるMEMSやマイクロプロープへの応用が考えられる。

3.2 ガラス成形金型用アモルファス合金の探索

結晶粒が存在しないため本質的に精密・微細切削が可能で

Fig. 6 Stress-strain curves of Ru based thin film metallic glasses.

Fig. 7 A $\text{Pt}_{51}\text{Hf}_{20}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{12}$ glass lens molding die with diffraction gratings.

あるアモルファス合金を、回折格子付きの非球面ガラスレンズなどの微細構造を有するガラス成形金型材料として適用することを検討した。これまでにCAPDを使用し、Pt-Hf-Zr-NiやPt-Zr-Ni系のアモルファス合金を見出してきた。

$\text{Pt}_{51}\text{Hf}_{20}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{12}$ では、結晶化開始温度 (T_x) 992 K、破断強度 0.9 GPa¹⁹⁾、硬さ (ナノインデンテーション法) 9.9 GPa²⁰⁾、 $\text{Pt}_{50}\text{Zr}_{36}\text{Ni}_{14}$ では、 T_x 985 K、破断強度 2.12 GPa、硬さ 8.2 GPaの物性値をもつアモルファス合金の探索に成功した²¹⁾。製作したガラスレンズ成形金型をFig. 7に示す。

Fig. 8 Phase and composition distribution of Ni-Nb-Zr thin film libraries.

金型ブランク材に、 $\text{Pt}_{51}\text{Hf}_{20}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{12}$ を厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ にスパッタで成膜した後、回折格子を有する光学面をシングルポイントダイヤモンド旋削加工により加工した。Fig. 7 より、良好なエッジ形状を有する回折格子を有する金型であることが確認できる。

さらに現在、Pt を含まない合金系を CAPD により探索し、Pt 基と同等以上の性能を有するガラス成形用金型用 Pt フリーアモルファス合金を探索している。探索する合金系として、状態図において深い共晶点がありアモルファスになりやすい Ni-Nb 基を第一、第二元素として選択する。第三元素としては、原子半径が大きくアモルファス形成能が大きい Zr を選択し²²⁾、Ni-Nb-Zr 系合金系について薄膜ライブラリを用いてアモルファス領域の探索を行った。

Ni-Nb-Zr 系合金のアモルファス組成領域の探索のために、CAPD で二枚の薄膜ライブラリを製作し、それぞれの薄膜ライブラリの膜厚、組成、相を測定し、Fig. 8 に示す三元相図を作成した。Fig. 8 より本合金系は、幅広い組成領域で非品質を示すことが明らかとなった。薄膜ライブラリ上のサンプルでは、熱的安定性、切削加工性、機械的性質、耐酸化性、硝材との融着性を評価することが困難である。そこで、これらの評価を行うために、薄膜ライブラリから得たアモルファス組成領域内において、カーセル型スパッタ法を用いて構成元素を合成した大面積のサンプル（以下、合成スパッタサンプル）を製作し評価する。

Ni-Nb の共晶組成 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ を基準とし、薄膜ライブラリで確定したアモルファス領域内において、Nb を 20～50 at.% の範囲で変化させ、合成スパッタサンプルを製作し、熱的安定性を評価した。熱的安定性としては、真空中、723 K で 10～100 h 加熱し、結晶化の有無を XRD により測定した。測定結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 より、Ni 30～50 at.%, Nb 40～60 at.% の領域において、100 h 以上加熱保持しても結晶化を生じない熱的安定性に優れる領域（組成①～⑤の領域）があることが確認された。さらに、切削加工性、機械的性質、耐酸化性、硝材との融着性を同様にスパッタサンプル

Fig. 9 Crystallization time of synthesis sputter samples annealed at 723 K.

により評価した結果、ガラス成形用金型材料としての目標を満たす新しい Pt フリーアモルファス合金である $\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{25}$ を見出すことに成功している。

4. 薄膜ライブラリのハイスループット評価法

これまで述べたように、CAPD により製作した薄膜ライブラリを用いることで、新規な薄膜アモルファス合金を効率的に見出すことが可能となる。しかし、薄膜ライブラリの状態に集積化された薄膜サンプルを既存の測定法で評価することは、測定装置やサンプル形状の制限を受ける。

たとえば、上述の Ru 基薄膜金属ガラスの探索においては、組成、相、サンプルの膜厚は既存の測定法により、薄膜ライブラリ上で評価可能である。しかし、ガラス転移温度、結晶化開始温度、破断強度などは、既存の方法を用いて薄膜ライブラリ上で評価することは困難であった。このような場合、薄膜ライブラリ上で評価できる必要項目を測定し、候補となる組成を絞り込んだ上で、スパッタ法などを用いて候補組成を再成膜して、既存の測定法で測定を行っている。

この再成膜のプロセスは、コンビナトリアル探索における大きなボトルネックとなる。より多様な物性に対して、薄膜ライブラリに対応できるハイスループット評価が実現できれば、コンビナトリアル探索のさらなる効率化が期待できる。ここでは、新しいハイスループット評価法の一例として、耐食性のハイスループット評価²³⁾と薄膜アモルファス合金の結晶化開始温度 (T_x) のハイスループット評価について紹介する²⁴⁾。

4.1 薄膜アモルファス合金の耐食性ハイスループット評価

薄膜ライブラリを使用して、非常に簡便かつ効果的に耐食性を評価することができる。Fig. 10 は NiNbTi アモルファス合金の薄膜ライブラリを用いて、 ClF_3 ガスに対する耐食性をハイスループット評価した結果である。コンビナトリアルアークプラズマ蒸着法により製作した複数の薄膜ライブラリを ClF_3 ガスに 2 週間、チャンバ内で暴露させた。実験結

Fig. 10 Thin film libraries of Ni based samples after being exposed to ClF_3 gas in a chamber for two weeks.

Fig. 11 Composition distribution of Ni based amorphous alloy samples which were exposed to ClF_3 gas in a chamber for two weeks.

果を三元相図にまとめたものを **Fig. 11** に示す。Ni-Nb-Ti アモルファス合金は、 ClF_3 ガスに主に 2 つの組成領域において、 ClF_3 ガスに対する耐食性を示したことが分かる。

この結果を元に、さらに他の腐食性ガスに対する耐食性や、機械的強度などを評価し、決定した組成により製作した Ni-Nb-Ti アモルファス合金薄膜のダイヤフラムを有する高耐食性ダイヤフラム真空センサを実現した (**Fig. 12**)。本センサは材料探索から商品化まで約半年で実現されており、コンビナトリアル探索が有効に機能した例と言える。

4.2 結晶化開始温度のハイスループット評価

薄膜アモルファス合金を実用化する上で、その熱的安定性は重要な物性であるが、その測定法は、これまで DSC (Differential Scanning Calorimetry) が主に用いられてきた。薄膜ライブラリ上のサンプルは、厚さ数マイクロメートル、面積数ミリメートルオーダーと微小であるため、従来の DSC での測定は困難である。そこで、サーモグラフィを用いた全く異なる測定法を考案することにより、 T_x の薄膜ライブラリ上でのハイスループットを実現した。

サーモグラフィは、赤外線の分布を検知し、その温度分布を表示する装置である。実際の温度 (T) とサーモグラフィの指示温度 (T_a) は比例関係であり、その係数は物体の放射率 (ϵ) に依存する ($T_a \propto \epsilon T$)。相変態が発生しないとき、薄膜サンプルの放射率は一定値なので、 T - T_a 曲線は直線となる。しかし、結晶化のような相変態が発生すると、放射率が変化し、 T - T_a 曲線の傾きの変化が発生する。この変化を

Fig. 12 The diaphragm type vacuum sensor using the Ni based thin film amorphous alloy in the diaphragm.

Fig. 13 Thin film library for T_x evaluation.

結晶化として検知する。

Fig. 13 に示すように、本測定法を適用する薄膜ライブラリには、各サンプルの温度を正確に測るため、サンプル上に一定間隔で温度参照部を配置した。この参照部は、基板のアルミナが露出しており、熱電対を利用してアルミナの放射率を同定することで、各参照部の温度をサーモグラフィの表示値から知ることができる。サンプル間隔は 0.2 mm であるが、この部分からの赤外線放射を抑えるために、低放射率のタンタルを成膜した。

測定された T_x の分布を **Fig. 14** に示す。測定対象の 107 個のアモルファスサンプル中、95 個のサンプルで T_x を一括評価することに成功した。この結果では、A の領域 (Si: 10~20 at.%) では T_x は 650 K 前後であるのに対し、B の領域 (Si: 30~40 at.%) では 530 K 程度と、100 K 以上の急峻な分布が発生した。それぞれの領域は、Pd-Si 平衡状態図²⁵⁾の深い共晶点 (A) と、高融点の組成 (B) に対応している (**Fig. 15**)。一般に合金は、共晶組成付近でアモルファス相になりやすく、共晶組成から離れるとアモルファス相の安定性が低くなりアモルファスサンプルは得られにくくなる。そのため、B の領域では Cu の作用によりアモルファスサンプルを得ることはできたが、A の領域と比較するとアモルファス相の安定性は低く、より低温で結晶化したと考えられる。

最後に、カラーセル型スパッタ装置による回転成膜で得た $\text{Pd}_{44}\text{Cu}_{34.5}\text{Si}_{21.5}\text{at.}\%$ 薄膜について DSC 試験を行ったところ、 $T_x = 612$ K であり、**Fig. 14** の直近の組成 $\text{Pd}_{46}\text{Cu}_{34}\text{Si}_{20}\text{at.}\%$ ($T_x = 620$ K) の結果と近い値となることを確認した。

Fig. 14 Tx map of Pd-Cu-Si alloy system evaluated by the proposed method.

Fig. 15 Phase equilibrium diagram of the Pd-Si alloy system.

5. おわりに

薄膜金属ガラスを含む薄膜アモルファス合金のコンビナトリアル成膜プロセスとして、歴史的経緯を概観した上で、コンビナトリアルアークプラズマ蒸着法による薄膜ライブラリの製作を実際の材料探索を交えて紹介した。さらに効率的なコンビナトリアル探索を進めるために、薄膜ライブラリに適用可能なハイスループット評価法として、薄膜ライブラリを直接使用した耐食性評価法と、サーモグラフィによる放射率変化を利用した結晶化開始温度評価法を紹介した。

アモルファス合金は、熱処理や配向性制御などを必要とする多結晶性合金と異なり、「成膜するだけ」で、その機能を発揮する。したがって、結晶化や多層化に留意しつつ薄膜ライブラリを製作し、それを評価することで最終製品に近い物性を有する薄膜を実現することが可能である。

筆者は機械系の研究者であるが、それゆえに、ユーザまたはニーズサイドから、現在も様々な機能や物性を有する薄膜アモルファス合金をコンビナトリアル探索している。特にハイスループット評価においては、薄膜ライブラリと MEMS

技術との親和性とその融合による可能性に着目している。すなわち、マイクロアクチュエータやセンサを集積した基板上に薄膜ライブラリを構築することで、さらに革新的なハイスループット評価技術が実現可能であると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、平成23年度科研費 若手研究 S (課題番号20676002) の助成を受けたものである。また、実験の一部は、東京工業大学創造共同研究センタ、メカノマイクロプロセス室および精密工学研究所、ナノメカトロニクス研究設備にて行われた。

〔文 献〕

- 1) A. Inoue: Mater. Sci. Eng. A, **267** (1999) 171.
- 2) K. Kennedy, T. Stefansky, G. Davy, V. F. Zackay and E. R. Paker: J. Appl. Phys., **36** (1960) 3808.
- 3) J. J. Hanak: J. Mater. Sci., **5** (1970) 964.
- 4) X.-D. Xiang and I. Takeuchi: *Combinatorial materials synthesis* (Marcel Dekker, New York, 2003).
- 5) J.-C. Zhao: Advanced Engineering Materials, **3** (2001) 143.
- 6) J. Cui, Y. S. Chu, O. O. Famodu, Y. Furuya, J. Hattrick-Simpers, R. D. James, A. Ludwig, S. Thienhaus, M. Wuttig, Z. Zhang and I. Takeuchi: Nature, **5** (2006) 286.
- 7) S. E. Russek, W. E. Bailey, G. Alers and D. L. Abraham: IEEE Transaction on Magnetics, **37** (2001) 2156.
- 8) I. Takeuchi, O. O. Famodu, J. C. Read, M. A. Aronova, K.-S. Chang, C. Craciunescu, S. E. Lofland, M. Wuttig, F. C. Wellstood, L. Knuass and A. Orozco: Nature mater., **2** (2003) 180.
- 9) S. Hata, R. Yamauchi, J. Sakurai and A. Shimokohbe: Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) 2708.
- 10) S. Hata, J. Sakurai, R. Yamauchi and A. Shimokohbe: Applied Surface Science, **254** (2007) 738.
- 11) S. Hata, Y. Aono, J. Sakurai and A. Shimokohbe: Applied Physics Express, **2** (2009) 036501.
- 12) O. L. Warren and T. J. Wyrobek: Meas. Sci. Technol., **16** (2005) 100.
- 13) J.-C. Zhao: J. Mater. Res., **16** (2001) 1565.
- 14) H. Koinuma: Solid State Ionics, **108** (1998) 1.
- 15) T. Konishi, T. Honda, T. Araki, K. Nishio, T. Tsuchiya, T. Matumoto, S. Suehara, S. Todoroki and S. Inoue: J. Non-Cryst. Solids, **324** (2003) 58.
- 16) J. Sakurai, S. Hata and A. Shimokohbe: Jpn. J. Appl. Phys., **48** (2009) 025503.
- 17) J. Sakurai, S. Hata, R. Yamauchi and A. Shimokohbe: Applied Surface Science, **254** (2007) 720.
- 18) J. Sakurai, S. Hata, R. Yamauchi and A. Shimokohbe: J. Solid Mechanics and Mat. Eng., **3** (2009) 1022.
- 19) S. Hata, J. Sakurai, R. Yamauchi and A. Shimokohbe: Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers C, **74** (2008) 1020.
- 20) J. Sakurai, S. Hata and A. Shimokohbe: *Proceedings of Second TIT-BIT Joint Workshop on Mechanical Engineering* (Tokyo, 2007), CD-ROM.
- 21) R. Yamauchi, S. Hata, J. Sakurai and A. Shimokohbe: Journal of the Japan Society for Precision Engineering, **37** (2008) 254.
- 22) H. S. Chen, K. A. Jackson, *Metallic Glasses* (ASM, Metals Parks, Ohio, 1976) p. 74.
- 23) H. Kozako, J. Sakurai, N. Mukai, Y. Ohnuma, T. Takahashii and S. Hata: *Technical Digest of The 24th IEEE International Conference on MEMS 2011* (Cancun, 2011) p. 400.
- 24) Y. Aono, J. Sakurai, A. Shimokohbe and S. Hata: Jpn. J. Appl. Phys., **49** (2010) 076601.
- 25) M. S. Chandrasekhar: J. Alloy Phase Diagrams, **5** (1989) 105.