

引き上げ法によるカーボンナノチューブ探針の簡易作製 Process of Carbon Nanotube Probe by Pulling Method

松室昭仁[†], 高木誠[†], 岩田博之^{††}, 松本章宏^{†††}, 間野日出男^{††††}
A. Matsumuro[†], M. Takagi[†], H. Iwata^{††}, A. Matsumoto^{†††} and H. Mano^{††††}

Carbon nanotubes (CNT) are just beginning to be used as probes for scanning probe microscope (SPM) systems because of the extreme high resolution that can be obtained. But processing of CNT probes have a lot of difficulties such as the need of using large equipments, long synthesizing time, low productivity and high price. A new quick and simple method for synthesizing CNT probes has been under study. In this research, a 'pulling method' is proposed and suitable synthesis conditions are investigated. This method utilizes viscosity and surface tension of solvent and electrophoresis between SPM probe and CNT dispersion liquid. The CNT can be attached to the apex of SPM probe by pulling-up process from CNT dispersion liquid. An etched SPM tungsten probe is pulled from multi wall carbon nanotube (MWNT) dispersion liquid with a bias voltage. The suitable conditions obtained are as follows: isopropyl alcohol is used as the solvent with CNT concentration of 0.05 mg/mL, bias voltage of 14 V and pulling rate of 14 $\mu\text{m/s}$. The processing time of one trial is within 1 minute and the success rate is about 70 %. It is also possible to prepare multi-connected CNT probe, single wall CNT probe and CNT probe for atomic force microscope. Therefore, our new method is suitable for mass production of CNT probes.

1. 緒言

走査型トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)に代表される走査型プローブ顕微鏡(SPM)は、原子分解能での表面観察、ナノメートルオーダーにおけるトライボロジー特性等の物理的性質の解明¹⁾に用いられ、今日に至る科学技術の発展を支えてきた重要な技術の一つである。さらに、分析技術への応用ばかりではなく、選択的な酸化膜除去による微細加工用のマスク作製²⁾や、局所的に陽極酸化を用いた単一電子デバイスの形成³⁾等、高精度な位置決め精度を利用した加工技術への応用研究もなされている。

SPMにはWやPtIrを電解または機械研磨、あるいはSi単結晶をエッチングにより先鋭化した探針が用いられる。これら探針は簡易に作製可能であり量産性も高い。しかし、探針の摩耗による測定分解能の低下、探針と試料の衝突による両者の破損、さらに、数十度程度の探針先端開き角のため、急峻な凹凸形状の測定精度低下や高アスペクト比加工が困難等の問題がある。これら問題点の克服のため、近年、カーボンナノチューブ(CNT)⁴⁾がSPM探針として積極的に利用されつつある⁵⁾。CNTは直径1~50 nm、長さ1 μm 以上と高アスペクト比を有しており、その構造に起因して、先端の曲率および開き角は極限的小さを有する。また、高い弾性や、物理的・化学的に安定な閉じた先端構造を有するため耐久性・耐摩耗性も高い。さらに、その多くは良導電体であるためSTMへの応用も可能であり、著者らの既報⁶⁾のように従来の微細加工技術で不可能であった高アスペクト比加工が可能となる。従って、CNTを用いた探針はSPM技術

の応用分野をさらに発展させる極めて有効なものである。従来のCNT探針の作製法は、AFM探針の先端にアクリル系粘着材を塗布し、その探針を光学顕微鏡下で操作することにより先端にCNTを取り付ける方法⁷⁾、電気泳動を利用してCNTカートリッジを作製し、走査型電子顕微鏡(SEM)内にてAFM探針先端にファンデルワールス力により付着させる方法⁸⁾、化学気相成長法(CVD)によりAFM探針先端に直接CNTを成長させる方法⁹⁾等がある。しかし、これらの手法は、複雑な手順や大規模な装置が必要であるなど製造効率あるいは作製率が低いため一般的ではなく、CNT探針は高価である。

従って、本研究では、今後のナノテクノロジーの発展に必要不可欠な、簡易かつ量産性のあるCNT探針作製法の開発を行った。

2. 引き上げ法の基本原理

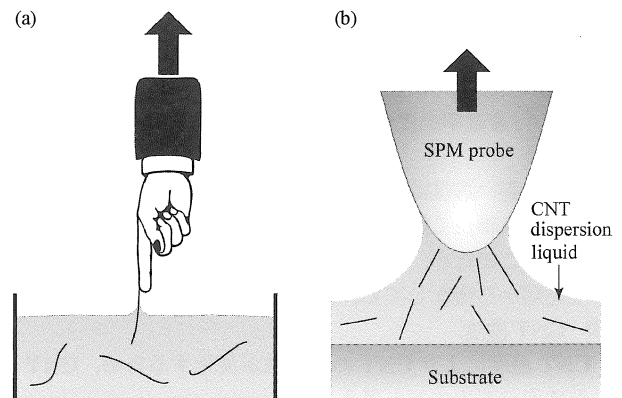


Fig.1 Schematic diagrams of (a) fundamental principle of pulling method and (b) effect of viscosity on CNT probe processing

[†] 愛知工業大学 工学部 機械学科 (豊田市)

^{††} 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

^{†††} 産業技術総合研究所 (名古屋市)

^{††††} 東郷製作所 (東郷町)

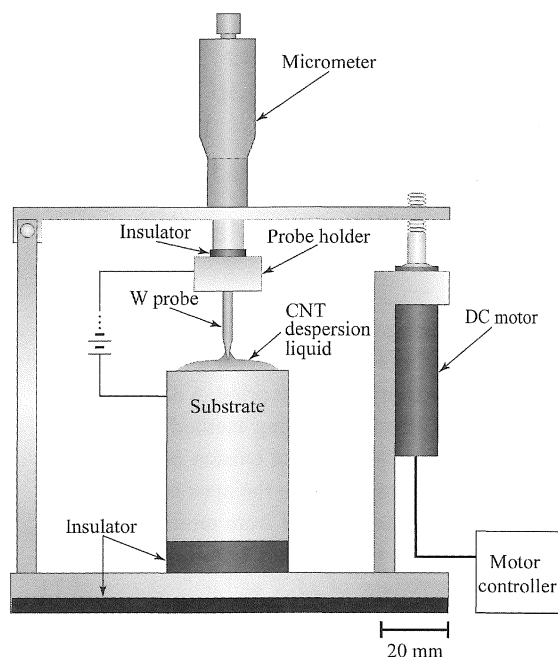


Fig.2 Schematic diagram of CNT probe processing apparatus

簡易作製法の開発を目的として、室温、大気中、単純かつ短時間の作業工程により CNT 探針の作製可能な方法を考案し、手法の確立を行った。本手法の基本原則を図 1 に示す。液中に浮遊する糸などの分散物が、挿入した指先等を引き上げる際に付着する現象(図 1(a))に注目した。これは、分散液—微細な分散物—引き上げ物質間に働く粘性と表面張力によるものである。指先を従来の SPM 探針、分散物を CNT に置換えた系で、分散液と引き上げの条件の最適化により、SPM 探針先端に CNT を付着させることが可能であれば、引き上げのみで簡易に CNT 探針の作製が可能と考えられる。また、SPM 探針に CNT を付着させる確率を高める方法には電気泳動法が利用できる。CNT は、直流または交流電界において陰極に泳動し、チューブ軸が電界の方向と平行に配列する¹⁰⁾¹¹⁾性質を有する。このため、SPM 探針を陰極側に電圧を印加して引き上げれば、先端より探針方向へ突起した形態で付着させることが可能となる。その際、分散液の条件として(1)表面張力(ぬれ性)、(2)粘度、(3)CNT 濃度、引き上げの条件として(4)印加電圧、(5)引き上げ速度の影響を考慮に入れる必要がある。以下にそれらが付着確率に及ぼす影響を推測する。

(1) 表面張力

溶媒の表面張力による SPM 探針へのぬれの程度により、CNT の付着確率が変化する可能性が考えられる。

(2) 粘度

粘度の高い溶媒は低い溶媒に比べ、引き上げる際に探針先端方向より細長く伸びた状態(図 1(b))を経て SPM 探針から離れる。このため、溶媒と CNT が先端に集中し、より高確率で先端から突起して CNT が付着すると推測される。

(3) CNT 濃度

CNT 濃度により CNT の存在数が増えるため、CNT の付着確率が変化すると考えられる。

(4) 印加電圧

印加電圧の変化により CNT の泳動率が変化するため、探

Table 1 Process conditions for synthesizing CNT probe

Kind of solvent	Isopropyl alcohol, Ethanol, Acetone, Deionized water
CNT concentration (mg/mL)	0.025 ~ 0.1
Bias voltage (V)	7 ~ 28
Pulling rate ($\mu\text{m/s}$)	3.5 ~ 28

針先端部の CNT 濃度が局所的に増加し、付着確率が変化すると思われる。しかし、簡易性および安全性から、乾電池を利用し、50 V 程度が求められる。

(5) 引き上げ速度

引き上げ速度が遅い場合は溶媒との接触時間が増加するので付着確率が高く、逆に速い場合は作製効率の向上が考えられる。

そこで、本研究では、引き上げ法による CNT 探針の簡易作製法を考案し、その作製装置を試作した。SPM 探針に由来 STM で用いられている W 探針を適用し、溶媒の種類、CNT 濃度、印加電圧、引き上げ速度が CNT 探針の作製率とその形態に及ぼす影響を明らかにした。また、得られた結果から簡易かつ量産性のある CNT 探針作製法の最適条件を検討した。

3. 実験方法

3.1 カーボンナノチューブ探針作製装置

本研究で試作した引き上げ法による CNT 探針作製装置の概略図を図 2 に示す。本装置では、粗動のためのマイクロメータと引き上げのための DC モータを用いて W 探針を垂直に上下させ、分散液からの引き上げは自作のコントローラの制御によって DC モータで行う。この DC モータにはブラシレスタイプ(FAULHABER 1628)を使用し、動作時の振動を軽減した。引き上げ速度については、固定抵抗による切り替えと出力を調節することで 1.4 ~ 350 $\mu\text{m/s}$ 間で連続的に制御可能である。W 探針は図中の探針ホルダに垂直に取り付ける。この探針ホルダは電極としても働き、W 探針—基板間に電圧を印加できる。

3.2 カーボンナノチューブ探針作製法

以下に本装置を用いた CNT 探針の作製プロセスを示す。

- (1) W 探針を装置に取り付け、W 探針側が陰極となるように W 探針—基板間に所定の電圧を印加する。
- (2) シリンジ(6 mL 用)を用いて基板表面に CNT 分散液を 2, 3 滴滴下する。
- (3) マイクロメータを用いて W 探針を下降させる。
- (4) 図 2 のように、W 探針が CNT 分散液に接触したと同時に DC モータにより所定の速度で引き上げる。

このような手法で、引き上げる際に W 探針—基板間に働く液体の粘性と表面張力および電気泳動を利用し、溶媒の種類、CNT 濃度、印加電圧および引き上げ速度をそれぞれ変化させて CNT 探針を作製した。その作製条件を表 1 に示す。なお、表中の CNT 濃度は、分離精製前の CNT 粉末の質量(mg) / 溶媒の容量(mL)により算出した値を示す。引き上げ時間

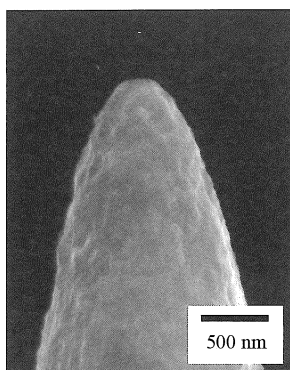


Fig.3 SEM image of W probe

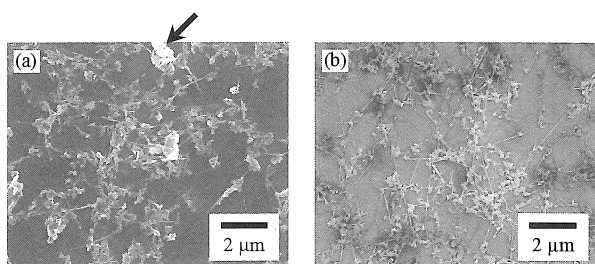


Fig.4 SEM images of CNT dispersion state (a) before purification and (b) after purification (CNT concentration: 0.1 mg/mL)

は5秒程度であり、工程(1)~(4)に要する時間は1分程度である。

3.3 タングステン探針の作製

W探針は、 $\phi 0.3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ のW線材をNaOH水溶液(濃度: 1 mol/mL)による電解研磨により先端を先鋭化した。その後、純水を用いた流水で10秒程度洗浄後、エタノール中で5秒程度振り洗いし、大気中で自然乾燥させた。CNT探針の作製には、開き角 60° 以下かつ先端曲率 500 nm 以下のものを用いた。なお、電解研磨における探針作製では、作製時の電圧・電流の値が探針の表面粗さに影響を及ぼす。本研究で作製したW探針を図3にSEM像にて示す。平滑な表面を有しており、同一の作製条件では、表面粗さはすべて同等であった。

3.4 カーボンナノチューブ分散液の作製

CNT分散液は、直径 $20 \sim 30 \text{ nm}$ で先端閉口の多層CNTを含むCNT粉末(Bucky USA社製, BU-200)を所定の溶媒に入れ、超音波分散を2時間行った。その分散液を30分間の遠心分離(回転半径 4 cm , 回転数 5000 rpm)により分離精製したものを用いた。図4に分離精製前後の分散液(CNT濃度 0.1 mg/mL)1滴を、アセトン中で超音波洗浄したSi単結晶ウェハ上に滴下・乾燥後のSEM像を示す。図4(a)に示す精製前では、ほとんどのCNTが矢印で示す大きなアモルファスカーボンに覆われており、CNTのみをW探針に付着させることは困難である。しかし、精製することで、図4(b)に示すように単独で存在するCNTが増加するため、CNTのみをW探針へ付着させることが可能

Table 2 Values of surface tension and viscosity in solvents

	Surface tension (mN/m)	Viscosity (mPa·s)
Isopropyl alcohol	21.7	2.43
Ethanol	22.3	1.20
Acetone	23.7	0.322
Deionized water	72.7	1.01

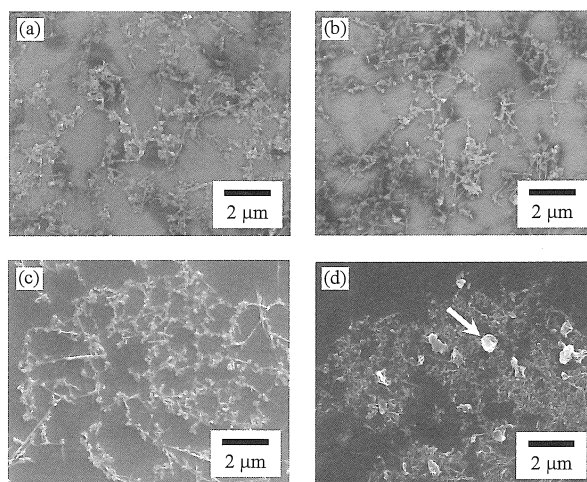


Fig.5 SEM images of CNT dispersion state synthesized in (a) isopropyl alcohol, (b) ethanol, (c) acetone and (d) deionized water

となる。

CNT探針の作製率を評価するが、これは各条件で $30 \sim 80$ 本の作製を試み、CNTがW探針先端から突起して付着した探針をSTM(Topo Metrix社製, explorer)に装着し、トンネル電流の検出が可能なものを全作製数(CNTの付着を問わず)で割った百分率で示す。探針として用いる際には、W探針とCNTの接触部分に電子線で炭素膜被覆を行い接合強度を確保した。

4. 実験結果

4.1 溶媒の影響

CNT分散液に用いる溶媒として、イソプロピルアルコール(IPA)、エタノール、アセトン、純水を用いて表面張力および粘度とCNT探針の作製率の関係について検討した。各溶媒の表面張力および粘度の値を表2に示す。最初に、各溶媒を用いた場合のCNT分散液の差異を確認するため、CNT濃度 0.1 mg/mL で作製したCNT分散液のSEM観察を行った。その結果を図5に示す。図5(a)~(c)に示すIPA、エタノールおよびアセトンを用いたものを比較した結果、いずれの溶媒でも大きなアモルファスカーボンは観察されず、CNTも全体に分散しているため、分離・分散状態に差異はない。図5(d)に示す純水を用いたものでは、矢印で示す大きなアモルファスカーボンが観察された。しかし、CNTの分散状態に大きな差は見られなかったため、各溶媒を用いて作製したCNT分散液を用いて、印加電圧 28 V 、引き上げ速度

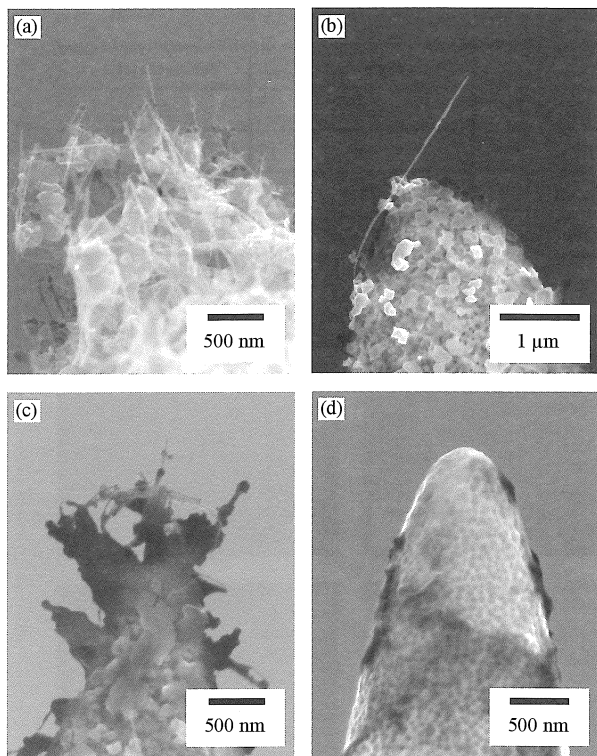


Fig.6 SEM images of CNT probe in (a) isopropyl alcohol, (b) ethanol, (c) acetone and (d) deionized water

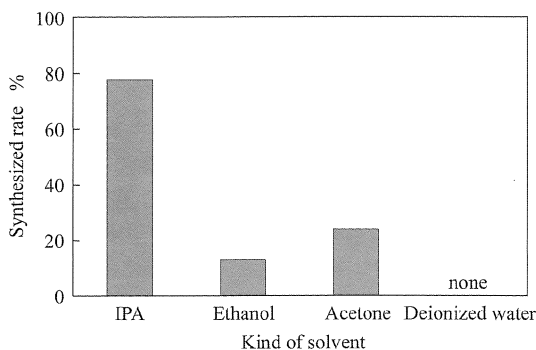


Fig.7 Synthesized rate as a function of kind of solvent

14 $\mu\text{m/s}$ として CNT 探針の作製をすべての溶媒について行った。その結果を, SEM にて観察し, 作製率を評価した。図 6 に SEM 像を, 図 7 に作製率をそれぞれ示す。

表面張力と作製率の関係について検討する。同程度の粘性を有するエタノールと純水で比較した場合, 図 7 から表面張力の高い純水が作製率 0% に対して, 表面張力の低いエタノールは作製率 11% であった。純水を用いた場合は, 図 6(d) に示すように W 探針への CNT の付着自体も観察されなかったため, 表面張力の低い, つまり, W 探針に対しぬれ性の高い溶媒が作製に適していると考えられる。

次に, 粘度と作製率の関係について検討する。同程度の表面張力を有する IPA, エタノール, アセトンで比較した場合, 図 7 から最も粘度の高い IPA を用いた場合は作製率 79% と高確率で作製可能であったのに対して, 粘度の減少に伴いエタノール 11%, アセトン 24% と大きく低下した。エタノール

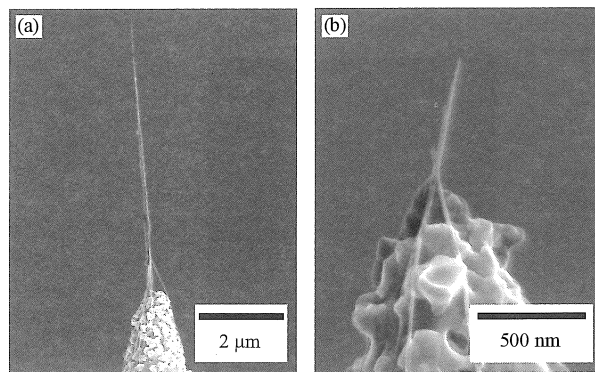


Fig.8 SEM images of CNT probe in CNT concentration of (a) 0.05 mg/mL and (b) 0.025 mg/mL (bias voltage: 28 V, pulling rate: 14 $\mu\text{m/s}$)

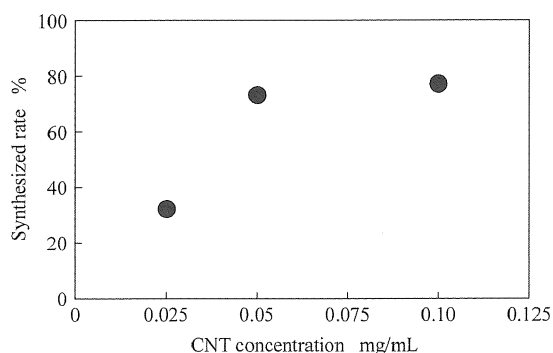


Fig.9 Synthesized rate as a function of CNT concentration

とアセトンと比較した場合, 粘度の低いアセトンの CNT 探針作製率がエタノールを上回っており, CNT 探針の形態についても, 図 6(b)のエタノールを用いた CNT 探針に比べて, 図 6(c)のアセトンを用いた CNT 探針は, W 探針の先端および側面からも CNT の突起が観察され, CNT の付着量が多い。この原因として, Du ら¹²⁾の CNT の電気泳動堆積法において, アセトンでは CNT の堆積が行われたが, エタノールでは行われなかった結果と本実験の傾向は一致しており, エタノール中の CNT の泳動率が低いことが原因と推測した。

従って, CNT 分散液に用いる溶媒は, ぬれ性および粘性が高く, 電圧を印加した場合に CNT の泳動率が高い溶媒が適していると考えられ, 本研究においては IPA を選択した。

4.2 カーボンナノチューブ濃度の影響

IPA を用いた前節の条件では探針としてトンネル電流の検出は可能であるが, 図 6(a)に示すように大量の CNT およびアモルファスカーボンが付着しているため, 適切な探針ではない。従って, CNT 探針の理想形態としては, W 探針先端から一本の CNT が突起する形態を有する作製条件を検討する必要がある。そこで, CNT の付着量について, その濃度の影響について検討した。作製条件を印加電圧 28 V, 引き上げ速度 14 $\mu\text{m/s}$ とし, CNT 濃度を変化させた。その結果, CNT 濃度 0.05 mg/mL および 0.025 mg/mL において作製された CNT 探針を図 8 に SEM 像にて示す。CNT 濃度の減少に伴いその付着量も減少し, 両濃度とも図 6(a)に示した W 探針先端に密集した形態から, W 探針先端に数本の CNT

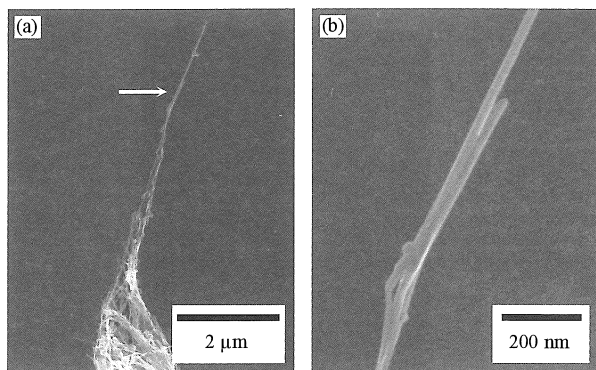


Fig.10 SEM images of multi CNT probe at (a) low magnification and (b) higher magnification (CNT concentration: 0.05 mg/mL, bias voltage: 28 V, pulling rate: 14 μm/s)

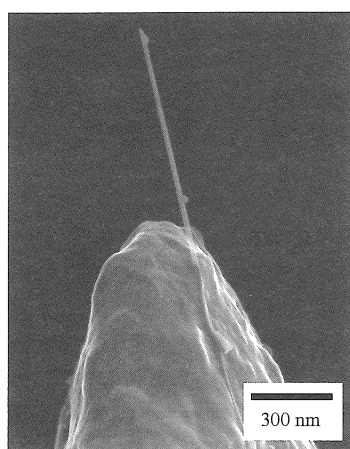


Fig.11 SEM image of CNT probe in bias voltage of 14 V (CNT concentration: 0.05 mg/mL, pulling rate: 14 μm/s)

が付着し、探針の最先端は一本のCNTが突起した形態へと大きく変化した。これらの形態は、トンネル電流の検出、測定精度の信頼性も高く⁵⁾⁶⁾SPM探針として利用可能である。図9にCNT濃度と作製率の関係を示すが、CNT濃度0.05 mg/mLを境界にCNT濃度の低下に伴い作製率が低下するが、CNT濃度0.05 mg/mLが作製率70%以上を維持していた。そのため、CNT探針としての有用性と作製効率を考慮して、CNT濃度0.05 mg/mLが最適であると判断した。また、特にこの条件においては、複数本のCNTが連結し、一本のCNTの長さを超える有効長を持つCNT探針が作製可能であった。詳細なSEM像を図10に示す。図10(a)は全体像を示し、図中矢印部の拡大像を図10(b)に示す。これはW探針に付着したCNTが新たな電極を形成し、その後、別のCNTが付着したもの¹⁰⁾と観察される。従って、本手法は数十μm以上の有効長を持つCNT探針の作製が可能と考えられる。

以上、CNT濃度0.05 mg/mLにすることで、測定における信頼性の高い、有効なCNT探針を簡易かつ量産的に作製可能になった。

4.3 印加電圧の影響

本研究のねらいである一本のCNTが突起したCNT探針を作製する条件を、さらに検討する必要がある。電気泳動の印加電圧を変化させることで、CNTの付着量を制御できる

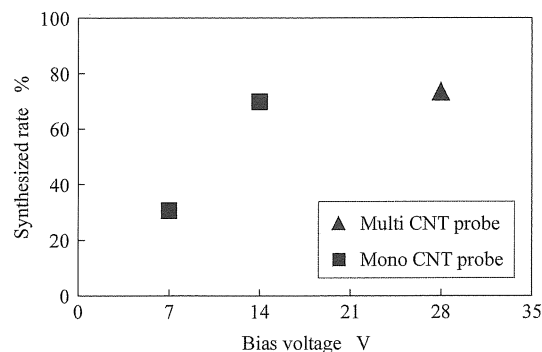


Fig.12 Synthesized rate as a function of bias voltage

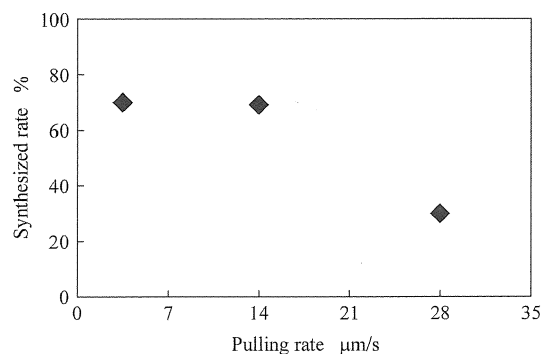


Fig.13 Synthesized rate as a function of pulling rate

可能性について検討した。そこで、CNT濃度0.05 mg/mL、引き上げ速度14 μm/sとし、印加電圧を変化させた。その結果、印加電圧14 V以下において、W探針先端から一本のみのCNTが突起した形態を有するCNT探針が作製可能であった。そのCNT探針のSEM像を図11に示す。作製率は、図12に示す印加電圧と作製率の関係から、印加電圧14 Vが70%と高確率で、形態および作製率の両面において最適な条件であると判断できた。この印加電圧の値とW探針-基板間の最小距離100 μmから、電界は140 V/mm以上と算出できる。Yamamotoら¹⁰⁾の平行電極に直流電界を印加してCNTを陰極に配向させた250 V/mmより小さいが、尖った探針先端形状による電界集中が起こるため、W探針先端での電界は算出値より高く、CNTが陰極となるW探針に泳動し、付着したと考察された。

4.4 引き上げ速度の影響

W探針の引き上げ速度を変化させることで、CNT分散液とW探針の接触時間を変化させ、作製率もしくは作製効率の向上が期待される。そこで、CNT濃度0.05 mg/mL、印加電圧14 Vとして、引き上げ速度を変化させた。その結果を図13に示す。引き上げ速度14 μm/s以下に作製率の変化は見られず、それ以上では、減少傾向を示した。CNT探針の形態については、引き上げ速度によらず、W探針先端から一本のCNTが突起した形態であった。この結果より、作製効率の高い引き上げ速度14 μm/sが最適であると判断した。また、引き上げ速度を変化させることで、W探針先端から突起するCNTの長さが変化する可能性が考えられたが、変化は見られなかった。

以上の結果から、本研究で考案した引き上げ法は、溶媒に

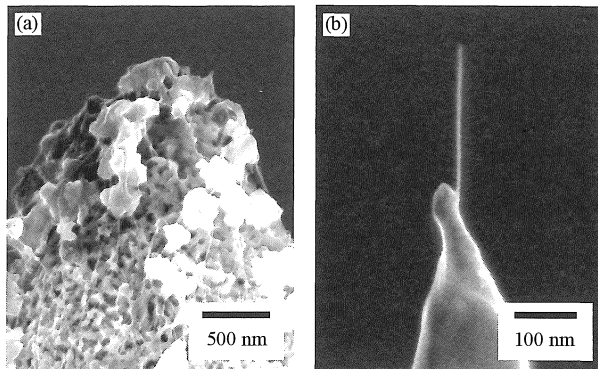


Fig.14 SEM images of single wall CNT probe in CNT concentration of (a) 0.05 mg/mL and (b) 0.005 mg/mL

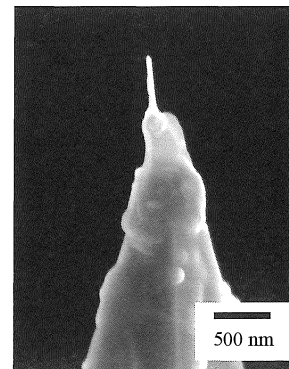


Fig.15 SEM image of MWNT - AFM probe

IPA, CNT 濃度 0.05 mg/mL, 印加電圧 14 V, 引き上げ速度 14 $\mu\text{m/s}$ とした場合に, W 探針の先端から一本の CNT が突起した CNT 探針が 70 % で作製可能な, 簡易かつ量産性のある CNT 探針作製法であることが明らかとなった。

4.5 引き上げ法の応用

本研究が考案した引き上げ法のさらなる応用として, 種々の用途に適した CNT 探針の作製が原理上可能と考えられる。そこで, CNT 探針の直径の制御, AFM 探針への付着について試みた。

直径の制御を, 分散させる CNT の直径を変更することで最適条件の検討を行った。その結果を図 14 に SEM 像にて示す。作製条件を, W 探針の最適条件で作製した結果を図 14(a) に示す。W 探針の側面に密集した単層 CNT が観察されるが, 先端から突起した形態を作製することはできなかった。また, アモルファスカーボンの付着も多く観察された。この結果について, 極限的直径を有する 0.7 ~ 5 nm 程度の単層 CNT を用いた場合, 直径が今回用いた CNT の約 1/10 で, 単位体積当りの表面積が 10 倍となる。そのため, 多層 CNT と同等の CNT 濃度では, 単層 CNT 同士が凝集したことが原因と考えられる。そこで, 今回の最適条件である CNT 濃度 0.05 mg/mL から, 単層 CNT による作製濃度を CNT 濃度 0.005 mg/mL と低下させて作製した。その結果を図 14(b) に示す。多層 CNT 同様に W 探針先端から一本の単層 CNT が突起した単層 CNT 探針の作製が可能であった。

さらに梁部を有する Si 製 AFM カンチレバーを用いた場合は, 多層 CNT を用いて, 今回得られた最適条件で作製を行った。しかし, この場合においても探針への CNT の付着もほとんど観察されず, CNT 探針作製は困難であった。これは, 梁部にも CNT 分散液が付着するため, 電界および CNT 分散液の探針先端への集中が W 探針に比べて低くなることが原因と考えられた。従って, CNT 濃度および印加電圧を高く設定する必要があると推測し, CNT 濃度 0.1 mg/mL, 印加電圧 28 V にて作製した結果を図 15 に SEM 像にて示す。AFM 探針先端から一本の CNT が突起した AFM 用 CNT 探針の作製が可能であった。これら CNT 探針の作製率は共に約 40 % であり, 作製率向上に関し今後検討の必

要性があるが, 本手法の広い応用の可能性について明らかにできた。

以上, 本研究の引き上げ法を用いて, SPM の CNT 探針の簡易かつ量産性に優れた作製手法を開発できた。

5. 結言

簡易かつ量産性のある CNT 探針の作製法を確立するため, CNT 分散液中からの引き上げによる作製法を提案し, 可能性を検討した結果, 以下の結論を得た。

- (1) 溶媒に IPA を用い, CNT 濃度 0.05 mg/mL, 印加電圧 14 V, 引き上げ速度 14 $\mu\text{m/s}$ において, 作製率 70 % と高確率で W 探針先端から一本の CNT が突起した CNT 探針の作製が可能であった。
- (2) CNT 濃度 0.05 mg/mL, 印加電圧 28 V, 引き上げ速度 14 $\mu\text{m/s}$ において, 一本の CNT の長さを越える有効長を持つ, 複数の CNT が連結した探針の作製が可能であった。
- (3) 単層 CNT 探針, AFM 用 CNT 探針も作製可能であり, 広い応用の可能性を明確にできた。

参考文献

- 1) S. Sundararajan, B. Bhushan: *Wear*, **225-229**, (1999) 678-689.
- 2) M. Shibata, Y. Nitta, K. Fujita, M. Ichikawa: *Appl. Phys. Lett.*, **73**, (1998) 2179-2181.
- 3) 松本和彦: *表面科学*, **19**, 11 (1998) 742-746
- 4) S. Iijima: *Nature*, **354**, (1991) 56-58.
- 5) 中山喜萬: *表面科学*, **21**, 9 (2000) 540-545
- 6) 有馬則和, 杉山智彦, 藤本洋平, 小竹茂夫, 松室昭仁: *精密工学会誌*, **70**, 6 (2004) 849-853.
- 7) H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley: *Nature* **384**, (1996) 147-150
- 8) S. Akita, H. Nishijima, Y. Nakayama, F. Tokumasu, K. Takeyasu: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, (1999) 1044-1048
- 9) J. H. Hafner, C. L. Cheung, C. M. Lieber: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, (1999) 9750-9751.
- 10) K. Yamamoto, S. Akita, Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, (1996) 917-918.
- 11) K. Yamamoto, S. Akita, Y. Nakayama: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, (1998) 34-36.
- 12) C. Du, D. Heldbrant, N. Pan: *Materials Letters*, **57**, (2002) 434-438.