

金属アルコキシド溶液を用いた強誘電体薄膜の 固相エピタキシャル成長と光導波路素子への応用

梨 本 恵 一

富士ゼロックス（株） 光デバイス研究所 ☎ 259-01 神奈川県足柄上郡中井町境 430

(1996年6月8日受理)

Solid-Phase Epitaxial Ferroelectric Thin Films from Metal Alkoxide Solution and Their Application to Waveguides

Keiichi NASHIMOTO

Optical Devices Laboratory, Fuji Xerox Co., Ltd.

430 Sakai, Nakai-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa 259-01

(Received June 8, 1996)

従来、金属アルコキシドの加水分解反応を利用したゾル・ゲル法は、化学組成の制御、均一性、大面積化、低設備コストなどの面で優れる多結晶薄膜作製プロセスとして用いられてきた。それに対して、金属アルコキシドの加水分解を抑制することにより、格子整合性を有する基板表面での不均質核生成が優先的に起こり、固相エピタキシャル成長が可能となる。本稿ではこの金属アルコキシド溶液を用いた強誘電体薄膜の固相エピタキシャル成長法が新しい光導波路素子作製技術の可能性を有することを示す。固相エピタキシャル成長を行った SrTiO_3 基板上の PZT 薄膜においては、(001) 面によるロッキング・カーブ半値幅が 0.08° 、rms 表面粗さがわずか 1.6 nm 程度のきわめて平滑な表面が得られた。この PZT 薄膜における光伝搬損失は 633 nm にて 4.0 dB/cm と、PLZT 系薄膜としては最も低い損失が得られた。また、サファイア (00・1) 基板上に成長した LiNbO_3 薄膜においても 3 dB/cm が得られることが確認された。このように、金属アルコキシド溶液を用いた固相エピタキシャル成長法は、化学組成制御や均一性などを特に必要とする薄膜光導波路素子の実用化に有力な技術と期待できる。

1. はじめに

ABO_3 型のペロブスカイト酸化物に代表される強誘電体は、高い非線形光学係数や電気光学係数などの数多くの優れた光学的性質を有している¹⁾。これらの性質によって強誘電体は第二次高調波 (SHG) 素子、光変調素子、光シャッターなどの多くの光学素子への応用が期待されてきたが、バルクの単結晶やセラミックス、あるいはそれらのウエハーを用いた応用では駆動電圧、効率、素子サイズ、コストなどが問題であり、強誘電体への光導波路作製が必要とされた。

単結晶ウエハーに光導波路構造を設けた光学素子は将来の光通信、光応用装置、そして光集積回路などに向けてきわめて重要な技術と位置づけられている。光導波路

の重要性は単にバルク素子の問題を解決するだけでなく、光導波路構造によって新たな光学素子の実現が可能となることにある。例えば、SHG 素子としては基本波と第二高調波の伝搬定数の差を周期的ドメイン反転構造で疑似的に合わせることによって位相整合をとる図 1 のような疑似位相整合型素子があり、近年は紫外光の発生が検討されている²⁾。光変調素子としては図 2 のようなマッハ・ツェンダー型光スイッチ (分岐干渉型光変調スイッチ) や方向性結合器光スイッチなどがその代表的なもので、帯域 75 GHz の高速変調が報告されている³⁾。実用化されている光導波路素子は単結晶 LiNbO_3 ウエハーなどに Ti 拡散あるいはプロトン交換をすることによって形成されている⁴⁾。しかし、強誘電体材料のうち良質な単結晶が得られているものはそれほど多くはない。さらに、

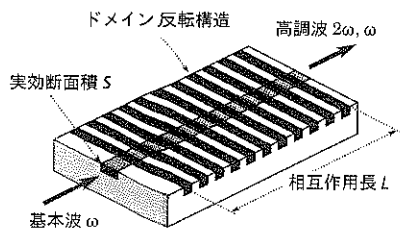


図1 光導波路型疑似位相整合SHG素子

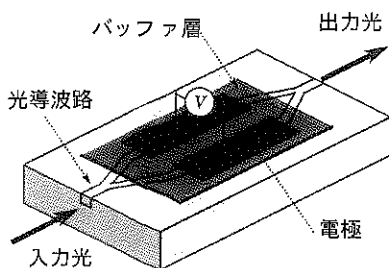


図2 マッハ・ツェンダー型光スイッチ

これらの方法では理想的な光導波路のコア材料とクラッド材料の組み合わせは不可能である。

本稿では、これらの課題を達成する高機能光導波路素子の新しい作製技術として、金属アルコキシド溶液を用いたゾル・ゲル法をベースとした強誘電体薄膜の固相エピタキシャル成長について、最近の研究をPZT薄膜およびLiNbO₃薄膜について紹介する。

2. エピタキシャル強誘電体薄膜光導波路素子

光導波路のコア材料とクラッド材料を形成する理想的な薄膜材料と基板材料の組み合わせの例としては、LiNbO₃薄膜とサファイア基板がある。LiNbO₃薄膜とサファイア基板は大きな屈折率の差があるためにプロトン交換型LiNbO₃光導波路などと比較して光導波路の実効断面積を小さくすることができ、高いエネルギー密度を得ることができる。このため、SHG素子において理論的には膜厚400 nmで最大となる17500%/Wcm²の変換効率を得ることができるとともに、相互作用長を短くすることが可能となる⁹⁾。また、光吸収の少ない酸化物導電性基板上に光導波路を設けることによって、低駆動電圧の光変調素子の実現が可能となる。さらに、光変調素子とSi素子との集積化を考える場合はSilicon on Insulator構造に用いられるサファイアR面を用いた強誘電体薄膜のエピタキシャル成長技術⁹⁾、化合物半導体素子との集積化を考える場合はMgOバッファ層を用いたGaAs基板上へのBaTiO₃薄膜のエピタキシャル成長技術⁹⁾などによるア

プローチが必要であると考えられる。

このような強誘電体薄膜の光導波路素子への応用には、高品質なエピタキシャル薄膜の作製がきわめて重要である。この品質としては、単一向向性や結晶相均一性などの結晶性はもちろんのこと、化学組成均一性、低光伝搬損失特性などが要求される。近年の光導波路応用を狙ったエピタキシャル強誘電体薄膜の成長としては液相成長⁹⁾による例もあるが、ほとんどがスパッタリング^{9, 10)}、レーザー・アブレーション^{7, 11)}、MOCVD¹²⁾、MBE¹³⁾、イオンプレーティング¹⁴⁾などの気相成長法によりLiNbO₃^{13, 14)}、LiTaO₃¹¹⁾、KNbO₃⁹⁾、BaTiO₃^{7, 13)}、(Pb, La)(Zr, Ti)O₃(PLZT)¹⁰⁾などが形成されている。しかし、蒸気圧の異なる複数の元素から構成される強誘電体薄膜組成の安定な制御は、気相成長においては困難な課題である。強誘電体薄膜の化学組成は素子の特性に特に敏感に影響し、素子の品質のばらつきに直結するものである。例えば、LiNbO₃単結晶ウエハーにおいては、屈折率の変動量を 2×10^{-4} 以下とするためにLi₂Oの変動量が0.01 mol%以下であることが要求されている¹⁵⁾。また、例えばRfマグネトロン・スパッタリングによって作製されたサファイア(0001)基板上のPLZT薄膜においては波長1060 nmで光伝搬損失5 dB/cmが得られ、全反射型光スイッチが試作されている¹⁶⁾。しかし、光伝搬損失は短波長化とともに増加するため⁹⁾、可視域の波長633 nmなどにおいて数dB/cmを達成することは容易ではない。薄膜光導波路における光伝搬損失には吸収、内部散乱、表面散乱、界面散乱が影響し、吸収は酸素欠陥や不純物欠陥、内部散乱は粒界や二次相、表面散乱は粒界などによる表面粗さ、界面散乱は基板の表面粗さが主要因となり、エピタキシャル強誘電体薄膜光導波路においては表面粗さの低減が当面の課題と考えられる。

3. ゾル・ゲル法による固相エピタキシャル成長

近年のゾル・ゲル法による薄膜形成技術の進展とメモリーへの強誘電体薄膜の応用の活発化にともない、ゾル・ゲル法による強誘電体の薄膜化技術が発展しつつある。ゾル・ゲル法は金属アルコキシドなどの有機金属化合物の加水分解反応と脱水縮合反応による酸化物合成を原理としたもので¹⁰⁾、気相物質移動過程を有さないため薄膜形成において化学組成の制御や均一化が図りやすい。また、溶液の塗布を用いるために大面積化、低設備コストなどの利点がある。しかし、逆に気相物質移動過程を有さないために結晶化時の基板表面でのモビリティは低く、従来は多結晶膜作製プロセスと考えられてきた。

これに対し、1987年に Partlow らは加水分解を行った金属アルコキシドによって LiNbO_3 薄膜を単結晶 LiNbO_3 上に形成した際、部分的ホモエピタキシイを観察した¹⁷⁾。その後、平野らは部分加水分解を行った金属アルコキシドを用いることによってサファイア基板上に LiNbO_3 配向性膜が得られることを報告した¹⁸⁾。一方、我々は金属アルコキシドの加水分解量を低減していくと LiNbO_3 薄膜がサファイア基板上で多結晶膜から配向性膜へと変化していくことを見だし、さらに、加水分解を完全に抑制した金属アルコキシド前駆体を用いることにより固相エピタキシャル成長を得た^{19, 20)}。従来、ゾル・ゲル法における加水分解は、目的の酸化物近似体を低温で形成するために不可欠なものであった。多結晶薄膜の作製においても加水分解量の増加とともに金属-酸素-金属の結合が発達するために薄膜中での均質核生成が容易となり、多結晶薄膜の結晶化温度の低下を期待できるものである。逆に加水分解を抑制することにより均質核生成温度が上昇していくと考えられる。それが格子ミスマッチの小さい基板表面での不均質核生成温度を越えたと昇温時に基板表面で不均質核生成が優先的に起こり、均質核生成以前にエピタキシャル膜が成長していくと考えられる。これがゾル・ゲル法による固相エピタキシャル成長の原理である。同様なアプローチにより LiTaO_3 ²¹⁾、 PZT ^{6, 22, 23)}、 PLT ⁶⁾ などのエピタキシャル薄膜の作製が可能となっており、特に高配向またはエピタキシャル PLZT 系薄膜の研究^{24~26)} が多くなりつつある。

4. PZT 薄膜光導波路の固相エピタキシャル成長

$\text{PZT}(52/48)$ 薄膜の固相エピタキシャル成長の出発原料としては、無水酢酸鉛 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、ジルコニウム・イソプロポキシド $\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ 、およびチタン・イソプロポキシド $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ を用いて PZT 用の前駆体を合成する²²⁾。合成は2-メトキシ・エタノール中での蒸留および還流による酢酸鉛と金属アルコキシドの反応およびアルコール交換反応によって行い、通常 0.5 M 程度の濃度の前駆体溶液を得る。このように合成された前駆体は 250°C 付近に強い発熱を伴う重量減少があり、250°C 程度で熱分解が可能である。以上の操作は金属アルコキシドの加水分解を防ぐために乾燥窒素雰囲気中にて行うことが不可欠である。この前駆体を酸化物単結晶基板上にスピン・コートした後、酸素雰囲気の高速昇温炉 (RTA 炉) に導入する。スピン・コーティングの前に、基板の洗浄やエッチング、また必要に応じて高温アニールなどを行い、化学的および結晶学的に清浄な表面を用意することが金属アルコキシド溶液を用いた固相エピタキシャ

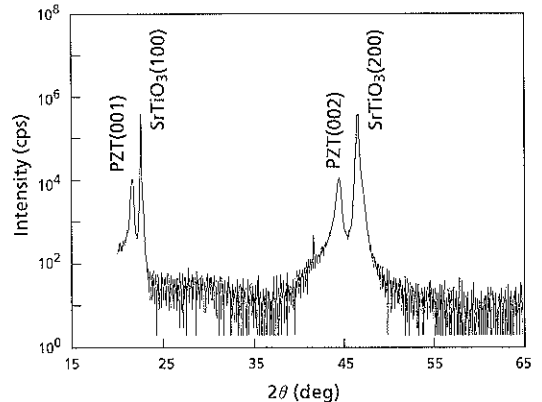


図3 $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上へ 425°C にて結晶化した PZT 薄膜の XRD パターン

ル成長においても重要である。基板を 300~400 °C にて数分間加熱することによって薄膜をアモルファス化した後、所定の温度まで高速昇温して薄膜の結晶化を行う。クラック抑制のため、一層のコーティングによって得る膜厚は通常 100 nm 以下である。

$\text{PZT}(52/48)$ 薄膜は $\text{SrTiO}_3(100)$ 上においてはわずか 425 °C にてペロブスカイト単相で (001) 単一配向のエピタキシャル薄膜として結晶化がみられた。図3に X 線回折 (XRD) パターンを示す²²⁾。PZT 薄膜はアモルファス相より直接結晶化し、ミス配向面およびパイロクロア相の生成は認められなかった。また、650 °C においては結晶化時間がわずか 60 秒でも強い (001) 単一配向を示した。425 °C という低温での結晶化と、650 °C にて 60 秒という短時間での結晶化の結果は、 SrTiO_3 の 1200 °C での高温ホモエピタキシにおいて報告されている拡散律速の再配向²⁷⁾ にはよらず、アモルファス相からの核生成律速による成長を示唆するものである。PZT 薄膜はアニールを行わない $\text{MgO}(100)$ 基板上では多結晶薄膜あるいは部分配向薄膜であった。しかし、1200 °C におけるアニールを行った $\text{MgO}(100)$ 基板上では (001) 単一配向薄膜が再現性良く得られた。酸素アニールによって結晶性改善を行った MgO 基板上での Y-B-C-O スパッタ薄膜の膜質改善²⁸⁾、および 1200 °C における酸素アニールを行った MgO 基板上における SrTiO_3 レーザー・デポジション薄膜の膜質改善²⁹⁾ などとも報告されている。上記の結果はアニールによる MgO 基板表面の結晶学的および化学的改善が固相エピタキシャル成長についても有効であることを示している。

SrTiO_3 基板上ではペロブスカイト PZT 薄膜が 425 °C で結晶化したのに対し、 MgO 基板上においては PZT 薄膜は 450 °C から 550 °C 結晶化においてはパイロクロア相が

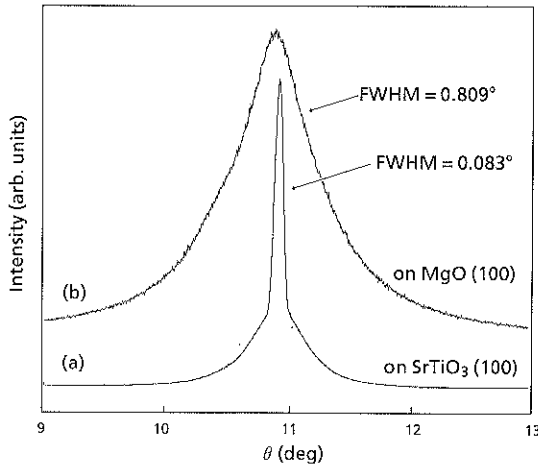


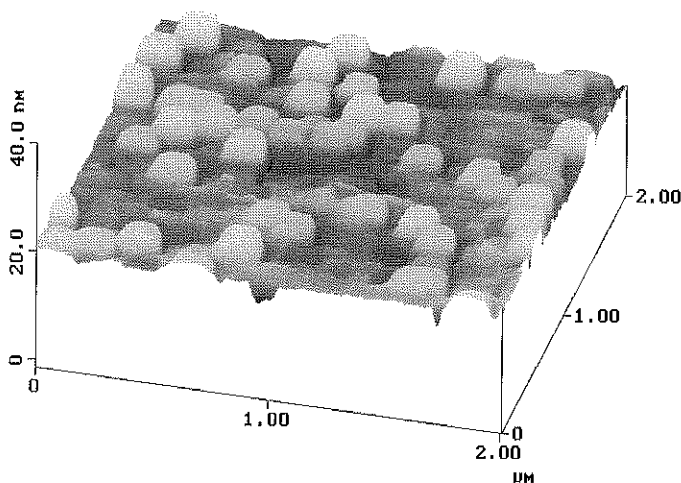
図4 (a) SrTiO_3 (100) および (b) MgO (100) 基板上的PZT薄膜の(001)面ロックン・カーブ



図5 SrTiO_3 (100) 基板上へ 650°C にて結晶化したエピタキシャルPZT薄膜のSEM像

大半であり、ペロブスカイト相は 550°C 以上にて生成がみられた。つまり、 SrTiO_3 基板上的PZT薄膜と異なり、 MgO 基板上的ペロブスカイトPZT薄膜はVoigtらの指摘のように²⁰⁾ パイロクロア相より転移したと考えられる。PZT薄膜の場合、格子不整合性は SrTiO_3 基板に対しては3.4%、 MgO 基板に対しては4.2%程度であり大差はない。このため、格子整合性以外に界面エネルギーなどがペロブスカイト薄膜の配向性を支配する要因として存在することを示唆している。すなわち、ペロブスカイト薄膜と MgO のような非ペロブスカイト基板の組み合わせの際は、高い界面エネルギーによりペロブスカイト相の核生成速度を低下させ、界面におけるペロブスカイト相のエピタキシャル核生成より低い温度にて薄膜中におけるパイロクロア相の核生成が始まると推定できる。さらに、その結果、パイロクロア相中でのペロブスカイト相の核生成活性化エネルギーが大きいために、ペロブスカイト相のエピタキシャル成長温度がアモルファス相からのペロブスカイト相のエピタキシャル成長よりも高温に移行せざるをえなくなると考えられる。

基板面内でのPZT薄膜の方位は、PZT(101)面のXRD反射を用いたファイ・スキャンによって同定し、キューブ・オン・キューブの面内方位関係が明らかとなった。基板面に対するPZT薄膜の(001)面の傾きは、PZT(001)面によるオメガ・ロックン・カーブによって評価した。図4に示すように²⁰⁾、ロックン・カーブ半値幅は、 MgO 基板上的PZT薄膜については 0.809° 、 SrTiO_3 基板上的PZT薄膜については1桁小さい 0.083° であった。 SrTiO_3 基板の(100)面によって求めたロックン・カーブ分解能は 0.076° であり、 SrTiO_3 基板上的PZT薄膜は分解能



に近い小さな値を有していることがわかる。

SrTiO₃基板上のPZT薄膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察においては、図5のように粒界、ポア、クラックなどはみられず²³⁾、従来のゾル・ゲル法による薄膜のイメージとは程遠いきわめて緻密で平滑な表面であった。これは透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察においても確認され、界面も急峻であった。さらに、原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察を行ったSrTiO₃基板上のPZT薄膜の表面を図6に示す。PZT薄膜表面には配向性を有する200 nmほどのファセット状結晶粒がみられるが、AFMによって求めたPZTのrms表面粗さは格子定数のわずか4倍程度の1.6 nmであった。一方、MgO基板上のPZT薄膜には明瞭な600 nmほどの粒径の微細構造が観察され、光導波路として十分な表面構造ではなかった。

厚膜化したPZT薄膜において、プリズム・カップリングによって633 nmにおける光導波路特性の評価を行った。プリズム・カップリングにおいては、入出射角に対応して特定の導波モードが反射光強度変化として測定され、2つ以上の導波モードの入出射角、プリズムの屈折率、および基板の屈折率より薄膜光導波路の膜厚と屈折率を正確に求めることが可能である。MgO基板上の5層の結晶化によるエピタキシャルPZT薄膜において、TE₀およびTE₁モードの入出射角、プリズムの屈折率、および基板の屈折率より求めたPZT薄膜の膜厚と屈折率は、それぞれ404 nmおよび2.561であった。しかしながら、微細構造より予想されたように光伝搬損失は散乱により大きなものであった。

SrTiO₃基板上の7層の結晶化によるエピタキシャルPZT薄膜においてはTE₀およびTE₁モードが確認され、膜厚は585 nm、屈折率は先のMgO基板上のエピタキシャルPZT薄膜と同様の2.561が得られた。プリズム・カップリングにおいては、特定の導波モードにおける伝搬光の散乱強度を光ファイバーによって測定し、伝搬距離と散乱強度の関係の傾きより光伝搬損失を求めることができる。このエピタキシャルPZT薄膜においてTE₀モードについて測定した例を図7に示す。光伝搬損失は4.0 dB/cmとPLZT系薄膜としては最も低い損失が確認された。なお、このPZT薄膜のrms表面粗さは1.3 nm、(001) ロッキング・カーブ半値幅は0.105°と、多層化による結晶品質の劣化のほとんどみられなかった。NbドープSrTiO₃(100)基板上の膜厚450 nmのエピタキシャルPZT薄膜において測定した誘電特性としては1 kHzにおける比誘電率は487、損失係数は0.06が、P-Eヒステリシス特性としては12 Vにおける飽和分極値、残留分極値、抗電界はそれぞれ28 μC/cm²、15 μC/cm²、52~88 kV/cmが得

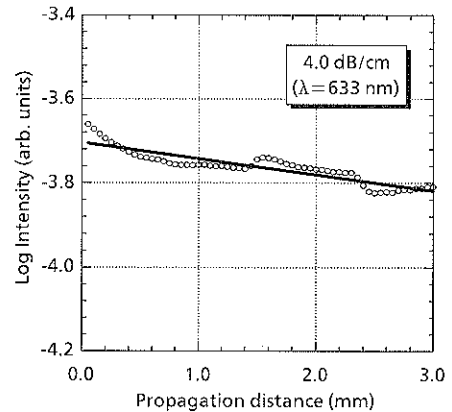


図7 SrTiO₃(100)基板上エピタキシャルPZT薄膜における散乱光の光伝搬距離依存性

られている。また、2 Vにおけるリーク電流、および抵抗値はそれぞれ 7×10^{-7} A/cm、 $6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ が得られた。

以上のように、SrTiO₃基板上に良好なエピタキシャルPZT薄膜光導波路を得ることができたが、光スイッチなどの応用にはヒステリシス特性がスリム・ループを示す組成であるPLT(28/100)やPLZT(9/65/35)などの良質な薄膜の成長が今後さらに必要である。

5. LiNbO₃系薄膜光導波路の固相エピタキシャル成長

LiNbO₃薄膜もPZT薄膜とほぼ同様にして固相エピタキシャル成長させることが可能である。等モル量のLiOC₂H₅とNb(OC₂H₅)₅を出発原料として、2-メトキシエタノール中でのアルコール交換反応によってLiNbO₃薄膜作製のメトキシエトキシド前駆体を合成し、0.5 M程度の濃度の前駆体溶液をサファイア(α-Al₂O₃) (00・1) または(11・0)単結晶基板上にスピン・コートを行った後、RTA炉でのプレアニールに続き固相エピタキシャル成長のための結晶化アニールを行う³⁰⁾。以上の操作は乾燥窒素雰囲気中にて行うことがやはり不可欠である。

400 °C以上でアニールされた膜厚約100 nmのLiNbO₃薄膜は、サファイア(00・1)および(11・0)基板上においてそれぞれ(00・1)および(11・0)単一配向となり、極点図およびTEMによって基板と薄膜の面内方位も一致するエピ薄膜であることが確認された^{19, 32)}。LiNbO₃薄膜のXRD回折強度は結晶化温度とともに増加したが、ロッキング・カーブ半値幅の結晶化温度依存性はほとんどみられなかった。また、XRD回折強度は結晶化時間とともに増加したが、ロッキング・カーブ半値幅にはやはりほとんど変化はみられなかった^{33, 34)}。これ

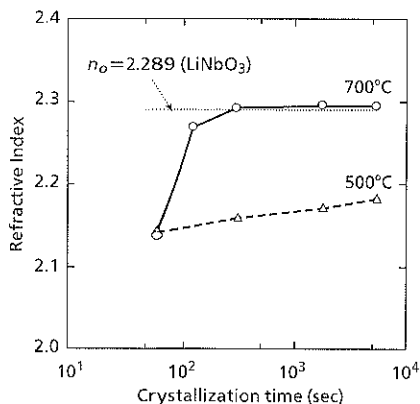


図8 サファイア(11·0)基板上LiNbO₃薄膜の屈折率の結晶化時間依存性

に対応して、図8に示すサファイア(11·0)基板上のLiNbO₃薄膜の屈折率変化のように、500℃では結晶化時間による屈折率増加は小さいものの、700℃では結晶化時間とともに屈折率は増加し、5分程度でほぼ単結晶の屈折率と同等の値を示すようになった。これらの結果は結晶化温度および結晶化時間とともに固相エピタキシャル成長と緻密化が進行するものの、LiNbO₃薄膜の基板面に平行な面の傾きは改善されないことを意味し、LiNbO₃薄膜の成長方位の分布は核生成初期に決定されることを示唆している。

このことより、LiNbO₃薄膜の第一層の結晶性に着目し、第一層の固相エピタキシャル成長条件を最適化することによって、サファイア(00·1)基板上へ膜厚100 nmのエピタキシャルLiNbO₃薄膜を作製した¹⁴⁾。このLiNbO₃薄膜は(00·6) ロッキング・カーブ半値幅0.07°以下を有し、rms表面粗さは2.6 nmの鏡面状の表面が得られた。TE₀モードにおける光伝搬損失は633 nmにおいて、従来報告されているLiNbO₃薄膜と比較してかなり低い値である3.0 dB/cmが確認された。今後はさらに膜厚数100 nm程度のLiNbO₃薄膜の作製が実用上必要である。

6. お わ り に

本解説では強誘電体薄膜を用いた光導波路素子作製技術として、ゾル・ゲル法をベースとした固相エピタキシャル成長によって高い結晶性、高い表面平滑性、および実用レベルの光伝搬損失特性を有するPZT薄膜およびLiNbO₃薄膜が得られることを示した。このように、従来、多結晶薄膜作製プロセスとして認識されてきた金属アルコキシドの加水分解反応を利用したゾル・ゲル法において、加水分解を制御することにより、格子整合性を

有する基板上に高品質な強誘電体薄膜を固相エピタキシャル成長することが可能である。本来、ゾル・ゲル法が化学組成制御性、均一性、大面積化、低設備コストなどの特徴を併せ持つことを考えると、薄膜光導波路素子の実用化への新規な成長技術として期待したい。しかし、金属アルコキシド溶液を用いた固相エピタキシャル成長のさらなる展開には、成長メカニズムの理解が強誘電体薄膜の結晶性制御には欠かせないことである。さらに、薄膜光導波路素子の構造および作製の観点からの金属アルコキシド溶液を用いた固相エピタキシャル成長プロセスの最適化が進むことが今後必要である。

謝 辞

本研究の共同研究者である中村滋年、森山弘朗、渡部雅夫、長ヶ部英資の諸氏と、御協力を頂いたXerox Palo Alto Research CenterのD.K. Fork博士およびG.B. Anderson氏、そして有益な助言をいただいたMITのM.J. Cima教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) J.C. Burfoot and G.W. Taylor: "Polar Dielectrics" (University of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1979).
- 2) 金高健二, 藤村昌寿, 栖原敏明, 西原 浩: 第43回応用物理学関係連合講演会講演予稿集(1996) p. 1034.
- 3) K. Noguchi, H. Miyazawa and O. Mitomi: Electron. Lett. **30**, 949 (1994).
- 4) H. Nishihara, M. Haruna and T. Suhara: "Optical Integrated Circuits" (McGraw-Hill, New York, 1989) p. 155.
- 5) D.K. Fork, F. Leplingard and J. J. Kingston: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **361**, 155 (1995).
- 6) K. Nashimoto, S. Nakamura and H. Moriyama: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 5091 (1995).
- 7) K. Nashimoto, D.K. Fork and T.H. Geballe: Appl. Phys. Lett. **60**, 1199 (1992).
- 8) Y. Kondo, T. Kouyama, K. Ohno, M. Tsuji, M. Nakamura and Y. Fujii: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L338 (1994).
- 9) S. Schwyn and H.W. Lehmann: Appl. Phys. Lett. **61**, 373 (1992).
- 10) K. Wasa, O. Yamazaki, H. Adachi, T. Kawaguchi and K. Setsune: J. Lightwave Tech. **LT-2**, 710 (1984).
- 11) J.A. Agostinelli, G.H. Braunstein and T.N. Blanton: Appl. Phys. Lett. **63**, 123 (1993).
- 12) Z. Lu, R. Hiskers, S.A. DiCarolis, R.K. Route, R.S. Feigelson, F. Leplingard and J.E. Fouquet: J. Mater. Res. **9**, 2258 (1994).
- 13) R.A. McKee, F.J. Walker, E.D. Specht and K.B. Alexander: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **341**, 309 (1994).
- 14) H. Matsunaga, H. Ohno, Y. Okamoto and Y. Nakajima: J. Cryst. Growth, **99**, 630 (1990).
- 15) 皆方 誠: 光学 **24**, 330 (1995).
- 16) 作花済夫: "ゾル・ゲル法の科学" (アグネ承風社, 1988)

- p. 8.
- 17) D.P. Partlow and J. Gregg: *J. Mat. Res.* **2**, 595 (1987).
 - 18) S. Hirano and K. Kato: *Adv. Ceram. Mat.* **3**, 503 (1988).
 - 19) K. Nashimoto and M.J. Cima: *Mater. Lett.* **10**, 348 (1991).
 - 20) K. Nashimoto, M.J. Cima and W.E. Rhine: *Ceramic Transactions* **25**, 371 (1992).
 - 21) K. Nashimoto: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **310**, 293 (1993).
 - 22) K. Nashimoto and S. Nakamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5147 (1994).
 - 23) K. Nashimoto, D.K. Fork and G.B. Anderson: *Appl. Phys. Lett.* **66**, 822 (1995).
 - 24) A. Seifert, F.F. Lange and J.S. Speck: *J. Mater. Res.* **10**, 680 (1995).
 - 25) D.S. Yoon, C.J. Kim, J.S. Lee, W.J. Lee and K. No: *J. Mater. Res.* **9**, 420 (1994).
 - 26) V.E. Wood, J.R. Busch, S.D. Ramamurthi and S.L. Swartz: *J. Appl. Phys.* **71**, 4457 (1992).
 - 27) G. Braunstein and G.R. Pax-Pujalt: *Thin Solid Films* **216**, 1 (1992).
 - 28) T. Awaji, K. Sakuta, Y. Sakaguchi and T. Kobayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L642 (1992).
 - 29) J.T. Cheung, I. Gergis, M. James and R.E. DeWames: *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3180 (1992).
 - 30) J.A. Voigt, B.A. Tuttle, T.J. Headley, M.O. Eatough, D.L. Lamppa and D. Goodnow: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **310**, 15 (1993).
 - 31) K. Nashimoto: *Ceramic Transactions* **43**, 107 (1994).
 - 32) K. Nashimoto, M.J. Cima, P.C. McIntyre and W.E. Rhine: *J. Mater. Res.* **10**, 2564 (1995) p. 123.
 - 33) 梨本恵一, 森山弘朗, 長々部英資: 第13回強誘電体応用会議講演予稿集 (1996).
 - 34) K. Nashimoto, H. Moriyama and E. Osakabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* (to be published).