

YAG レーザーデポジションによる PZT 薄膜合成過程における バルクターゲット-薄膜間の組成変動の評価

柿本健一・掛本博文・増田陽一郎

八戸工業大学学振未来開拓学術研究プロジェクト, 031-8501 青森県八戸市妙字大開 88-1

Evaluation for Compositional Deviation between PZT Bulk Target and Its Thin Film Synthesized by YAG Laser Deposition

Ken-ichi KAKIMOTO, Hirohumi KAKEMOTO and Yoichiro MASUDA

JSPS Research Project for the Future, Hachinohe Institute of Technology, 88-1, Oobiraki, Myo, Hachinohe-shi, Aomori 031-8501

In the process starting from fabrication of sintered PZT bulk target to its thin-film synthesis on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by pulsed laser deposition technique, the precise composition analysis has been carried out by X-ray fluorescence (XRF) measurement. The coexistent elemental effect was calibrated by a multiple regression analysis of normalized PZT specimens. As a result, an excellent XRF table for precise quantitative analysis of PZT system in the vicinity of the morphotropic phase boundary (MPB) around Zr/Ti=53/47 was prepared. X-ray diffraction (XRD) and its modeling calculation supported XRF results and evaluated Pb stoichiometry in the perovskite structure during sintering process of PZT bulk ceramics. Under the variation of the partial oxygen pressure from 1 to 10 Pa in the PLD conditions, 5 Pa was the most suitable for PZT film growth highly oriented to perovskite (111) direction, and the composition deviation between bulk target and thin film was also investigated. Further effects of target degradation by laser-beam irradiation on the film stoichiometry and crystallinity were discussed.

[Received August 18, 2000; Accepted November 13, 2000]

Key-words: PZT, Ferroelectric thin film, Pulsed laser deposition (PLD), X-ray fluorescence (XRF) analysis, Calibration curve, Pb loss, Perovskite structure

1. 緒 言

反強誘電体 PbZrO₃ (PZ) と強誘電体 PbTiO₃ (PT) の固溶体である PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (PZT) は高い誘電率と優れた圧電・焦電特性を有するために、最も重要な強誘電体薄膜材料の一つとして注目されている。最近では不揮発メモリ^{1),2)}やマイクロアクチュエーター^{3),4)}としての応用開発が盛んに進められている。PZT 薄膜がバルク以上の特性を発現するためには、薄膜の結晶構造・組成の最適化が強く求められる。とりわけ、基板材料や合成法の選択により分極軸方向に配向制御が可能となる薄膜材料は、単結晶と同等に優れた特性を発揮できる可能性を秘めている。

PZT は、 $x=0.47\sim 0.48$ 付近の morphotropic phase boundary (MPB) を境にして x の増加とともに結晶構造がペロブスカイト構造の菱面体晶から正方晶へと変化する⁵⁾。特に、MPB 組成付近で PZT は最も優れた強誘電体特性を示すことがバルクを用いた研究によって明らかにされている^{6),7)}。したがって、スパッター法やゾル-ゲル法を用いた薄膜合成においてもこの MPB 近傍の組成を狙った研究例が最も多い⁸⁾⁻¹⁰⁾。

pulsed laser deposition (PLD) 法は、成膜室の外部から高密度なレーザーパルス光を導入してターゲットに照射し、そこから放出されるイオンや原子を対向した位置にある基板上に堆積する薄膜合成法である。したがって、成膜室内は比較的高い酸素分圧下に保持することが可能であり、数多くの酸化物薄膜合成手法の中でも、ターゲット組成と堆積した膜組成間の変動が少ない手法として一般には認識されている^{11),12)}。これまでに酸素分圧¹²⁾⁻¹⁴⁾、基板温度^{13),15)}、レーザーエネルギー密度¹⁶⁾、ターゲット-基板間距離^{14),16)}の影響による PZT 薄膜の堆積速度、結晶性及び化学量論性に関する報告等があるが、ターゲット材料の化学組成や使用劣化による影響も薄膜合成に大きく影

響を与えているものと考えられ、詳細に検討する必要がある。

本研究では、YAG レーザー PLD 法によって PZT 薄膜を合成する過程において必要となるバルクターゲット及び堆積合成された薄膜の精密な組成評価を蛍光 X 線分析 (XRF) 及び X 線回折 (XRD) を組み合わせて行い、ターゲット-薄膜間の組成変動を調べた。その結果を用いて、PLD に最適な PZT ターゲットの作製と、MPB 組成でかつ結晶配向性にも優れた PZT 薄膜の作製を目標とした。

2. 実 験

PbO (関東化学製、純度98.0%)、ZrO₂ (第一稀元素化学工業製、純度99.9%) 及び TiO₂ (東邦チタニウム製、純度99.9%) 粉末を所定量に混合して、ポリエチレン製ポットに ZrO₂ 製ボールとともに充填し、溶媒としてメタノールを加えた後、湿式ボールミル (24 h) を行った。混合粉末を十分に乾燥した後に分級 (<100 μm) を施し、SUS 製金型に充填して一軸プレス (125 MPa) によりタブレット形状 (φ: 20 mm, h: 5 mm) に成形した。その圧粉体を Al₂O₃ のつぼに入れて電気炉にて大気中の 850°C で仮焼成した。この際、蒸気圧の高い Pb 成分¹⁷⁾ の蒸発を抑えるためつぼ中には PbO 粉末のベットを敷き、つぼ内壁との隙間も PbO 粉末で十分に埋めた中ふたをかぶせた。仮焼成後のタブレットを粉砕し、再び粉体化処理と成形を繰り返した後、最高 1300°C で本焼成を行い PZT ターゲット材料とした。PLD のための光源として、非線形光学結晶 (KH₂PO₄) により第 4 高調波 (266 nm) に波長変換した Nd³⁺: YAG レーザー (Spectron Laser System) を用いた。レーザー光のエネルギー密度は 1.5 J/cm²、繰り返し周波数は 10 Hz とした。成膜チャンバー内の酸素分圧は 1~10 Pa に保持し、回転ホルダーにセットした PZT ターゲットから 35 mm

上方に Pt(111)/Ti/SiO₂/Si 基板を取り付け 700°C に加熱した後、PLD 法によって基板上に PZT 薄膜を作製した。成膜時間は最大 3 h とした。PZT バルクターゲット及び薄膜の組成分析は波長分散 (WDS) 型 XRF (理学電機製, RIGAKU 3030, 50 kV-20 mA, 測定マスク孔 φ: 7.85 mm) によって行い、結晶構造は XRD (理学電機製, RIGAKU RAD3C, Cu Kα, 40 kV-100 mA) によって同定した。更に、X 線回折図形の解析には CaRine Crystallography 3.1 (France) を使用した。

3. 結果と考察

3.1 PZT バルクターゲットの作製と化学量論性

XRF によって化学組成を定量分析するには、機器に内蔵されている標準的な検量線 (感度) 係数を利用したり、分析に供する材料組成に近似した試料から検量線を作成し、それより成分元素量を求めるなどの手法を取ることが多い。後者の方が分析精度は高いが、更に精密な分析を行うためには検量線のサンプルの作製も重要である。本研究でも予備実験として、同一組成の多数の PZT 成形体を XRF 分析に供した。すなわち、これらは成形体密度が異なるもの、表面に凹凸があるものなどであり、得られた XRF 強度は測定面の状態に応じて変動した。一方、PZT サンプルは X 線照射された領域において、本来の赤褐色から褐色へと変色した。その破断面観察から、本実験条件下では X 線侵入深さが約 14 μm と見積もられた。したがって、PZT 組成が異なると構成元素間には原子番号に応じた質量吸収係数と励起効果の差があるため X 線侵入深さも若干異なるが、平均的に侵入深さが 14 μm となるように注意深く成形した検量線用 PZT サンプルを多数準備した。

図 1 に MPB 組成付近で作成した PZT の XRF 検量線 (感度曲線) を示す。縦軸はバックグラウンドを除去した XRF 強度であり、横軸はカチオン濃度である。二次近似式によって求められる各元素の検量曲線は互いに共存元素濃度の影響を受けており、3 元素中で含有量が最も高い Pb がほぼ直線的な変化を示したのに対して、Zr 及び Ti は共存元素の量に対する強度変化が大きく、曲線形状を示した。この共存元素効果を補正して、MPB 組成近傍で精度の高い PZT 検量線を作成するために、(1) 式で表される Rassbery-Heinrich モデル式¹⁸⁾を用いて重回帰計算により補正した¹⁹⁾。

$$\frac{I_i}{C_i} = 1 + \sum_j \alpha_{ij} C_j + \sum_k \beta_{ik} \frac{C_k}{1 + C_i} \quad (1)$$

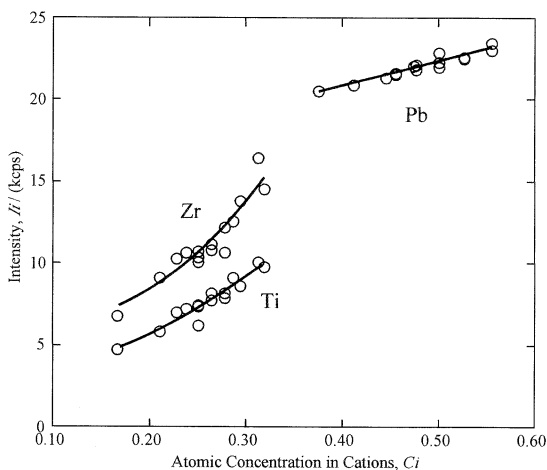


Fig. 1. Relationships between XRF intensity and atomic concentration of Pb, Zr and Ti in the normalized PZT specimens.

ここで、 I_i は分析元素 i の XRF 強度、 C_i , C_j 及び C_k はそれぞれ元素 i , j 及び k の含有濃度、 α_{ij} 及び β_{ik} は分析元素 i に対するそれぞれ共存元素 j 及び k による補正係数である。その結果、本実験に適した PZT の XRF 濃度換算数表を作成することができた。

PZT を焼結合成する際には、高温下での Pb 抜けを考慮して原料混合時に過剰の Pb を添加することが一般的に行われている。図 2 は MPB 組成に対して Pb を 20% 過剰に添加した PZT バルクの焼成温度別の粉末 XRD パターンを示す。700°C では PZ と PT の 2 相からなる混合相を示す。850°C にて PZT 固溶体の低温安定相であるパイロクロア相が現れている。更に焼成温度を高くした場合には 1100°C 以上でペロブスカイト構造が出現し、パイロクロア相 (222) の回折ピークが温度上昇とともに次第に小さくなる傾向を示した。このパイロクロア相 (222) 回折ピークが完全に消失して、ペロブスカイト単相になるためには 1300°C の焼成温度が必要であった。XRF 分析の結果、1200°C で焼成された PZT バルクは Pb 量が化学量論組成にはほぼ一致しているものの、1300°C で焼成された PZT バルクは化学量論組成に対して 22% の Pb 量が少ない結果が得られた。

一方、MPB 組成そのままに原料粉末を配合して作成した PZT バルクの場合、1300°C の焼成によってもペロブスカイト相の生成はわずかであり、パイロクロア相の回折ピークが支配的であった。ペロブスカイト構造の化学量論組成である ABO₃ と比較して、パイロクロア相は一般に A₂B₂O₇ と表され、A サイトを占める Pb が大幅に不足した PZT の場合には高温でもペロブスカイト相に相変態することなく、パイロクロア相として安定して存在しやすい²⁰⁾。したがって、XRD 測定においてペロブスカイト単相であると同定される場合でも、その結晶構造中の Pb の充填性について詳細に検討する必要がある。

図 3 には図 2(e) の回折パターンから得られた格子定数をもとにペロブスカイト構造中の Pb 欠損率を 0, 10, 20% 及び 30% に変化させてその構造因子の変化から回折強度を求めた PZT

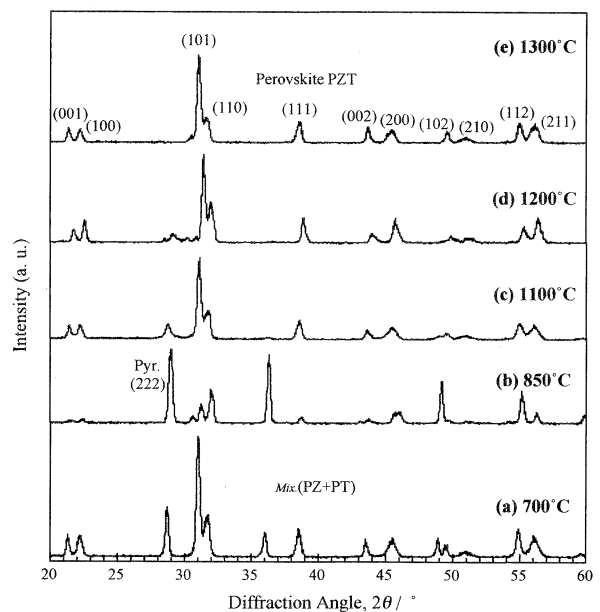


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PZT bulk ceramics fired at (a) 700, (b) 850, (c) 1100, (d) 1200 and (e) 1300°C. Perovskite PZT phase appeared in the specimens fired at above 1000°C.

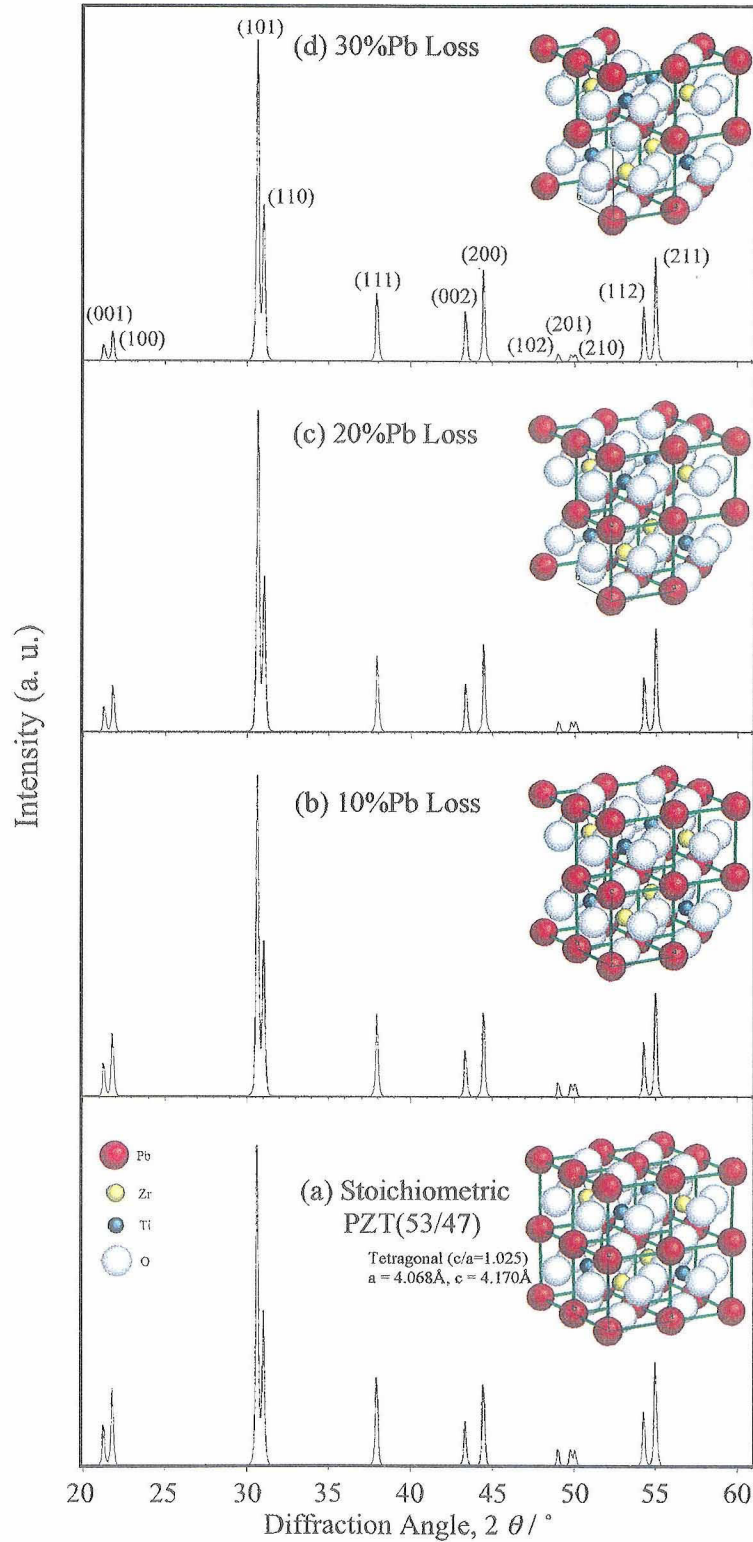


Fig. 3. Calculated XRD patterns for the perovskite structure of PZT (53/47) with difference in Pb stoichiometry: (a) 0%, (b) 10%, (c) 20% and (d) 30% Pb loss.

(Zr/Ti=53/47) の XRD パターンを示した。ここでは、Pb 欠損があってもペロブスカイト構造は崩壊せず格子パラメーターも変化しないという仮定に基づいている。また、図中の格子模型は ABO_3 ペロブスカイト基本構造を八つ組み合わせたものであり、任意の位置から Pb を取り除いたモデルである。ただ

し、実際の計算では取り除く位置選択はせず、Pb 元素の占める A サイト中での占有率変化をパラメーターとしている。図 3 では、Pb 欠損が増すにつれて、他の回折面に比較して A サイトからの回折強度が占める割合が高いピーク（例えば、(001)や(100)では B サイトからの回折寄与はなく、O 原子一

つに対して Pb 原子が四つ取り囲んでいる) の XRD 強度が減少している様子が明瞭に現れている. 表 1 には図 2 の XRD 測定値から得られた実際の (001)/(100) ピーク比と図 3 で示した計算値のものを比較した結果を示す. 1200°C で焼成された PZT バルクはパイロクロア相を少量含んでいるため, 得たピーク比 (0.249) にはこの寄与が含まれていると考えられるが, 1300°C で焼成された PZT バルクではペロプスカイト単相を示しているにもかかわらず, (001)/(100) ピーク比がかなり低い値 (0.145) を示した. この値は, ペロプスカイト構造中の Pb 欠損が 20% と仮定した図 3(c) からの計算結果 (0.142) とほぼ一致した. つまり, MPB 組成に対してあらかじめ 20% 過剰に Pb を添加して焼成したにもかかわらず, 1300°C で熱処理した焼結体は化学量論組成ではなく, 更に 20% ほど Pb 量が少ないことが示された. この結果は, 先に示した XRF による分析結果とほぼ一致している. つまり, A サイトを占める Pb 量が化学量論から 20% 程度不足している場合であっても, ペロプスカイト構造が形成可能であることが示唆される.

したがって, 精密な XRF 分析による化学組成分析と XRD 回折強度による Pb 充填率の定量を組み合わせることによって原料配合や焼成条件の決定を行い, 化学量論性及び結晶性において精度の高い PZT ターゲットの作製が可能となった. 同時に, XRD 回折結果との比較により, 作成した XRF 数表の精度も確認された.

3.2 PZT 薄膜の合成とターゲット-薄膜間の組成変動

PZT (Zr/Ti=53/47) バルクターゲットを用いて PLD 法により Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に PZT 薄膜を合成した. PZT 薄膜を XRF 分析に供する場合には, バルクと異なり厚さ方向の補正が必要となる. 得られた PZT 薄膜の厚さは最大でも 1 μm 程度であり, X 線の侵入深さよりはるかに薄い. つまり, PZT 薄膜の下部に位置する電極層だけでなくその直下の Si 基板の影響を大きく受ける. 基板が薄膜の XRF 分析に寄与する影響は測定に用いるマスク孔 (照射領域) 面積と薄膜測定強度の関係で示すことができる. 図 4 は基準マスク径に対する実際の測定に用いた PZT 薄膜/基板との面積比を横軸にして, それぞれの成分元素の測定強度を示したグラフである. 同一の PZT 薄膜でも, 測定面積が増すにつれて, Si 基板の影響が大きく現れており, 各元素の強度値が変化している. ここで Pb 及び Zr に比較して Ti 強度が高いのは Pt 電極と Si 基板との間に Ti バッファ層が含まれているためである. 一般に XRF では, 分析サンプル中で含有量が高く支配的な元素の濃度が変化したとき, 他の含有元素の濃度比は実際には等しいにもかかわらず, 濃度比が変化して現れることがある. これはマトリックス効果 (共存励起・吸収作用) と呼ばれる一種の共存効果であり, 図 1 から XRF 濃度換算表を作成する際には PZT バルク組成各々の共存元素に対してこのマトリックス効果を補正した. 一方, 薄膜分析では薄膜内部に Si を含有しているのではなく基板として測定分率の大きい Si が存在しており, Si による大部分の励起・吸収作用といったマトリックス効果は薄膜-基板界面近傍に限定されると考えられる. したがって, 本研究では厚さ方向の XRF 補正として, Pt/Ti/SiO₂/Si 基板の XRF 強度を測定し, この値をブランク値として薄膜分析値から除去する手法をとった. また, 分析試料は非常に薄いため, 単位体積中に含まれる PZT 構成元素それぞれの重量と XRF 強度間には比例関係が成立すると仮定した. そのため Pb/Zr, Pb/Ti 及び Zr/Ti 強度比から薄膜組成分析も作成した XRF 数表にて可能であるとした.

図 5 (a) には, PZT (Zr/Ti=53/47) ターゲットから PLD

Table 1. Comparison between Perovskite (001)/(100) Peak Intensity Ratios of PZT Bulk Ceramics and Those Obtained by Model Calculation

	Firing temperature			
	1200°C*	1300°C		
PZT bulk	0.249	0.145		
*pyrochlore phase is also included.				
	Stoich.	Pb loss		
		10%	20%	30%
Model simulation	0.241	0.193	0.142	0.091

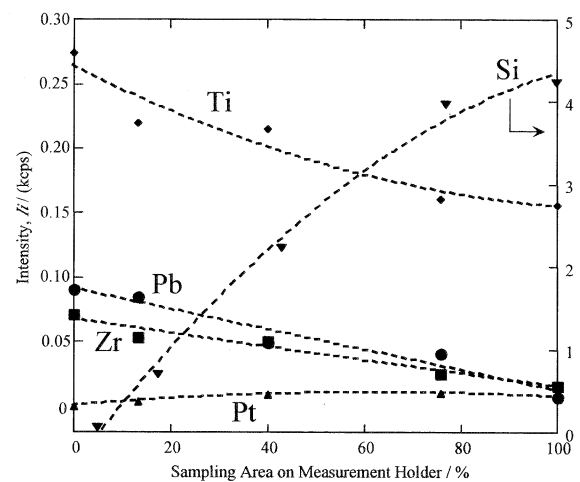


Fig. 4. Changes in the PZT intensity for different sampling areas in the XRF measurement of thin film on the Si-based substrate with Pt bottom electrode.

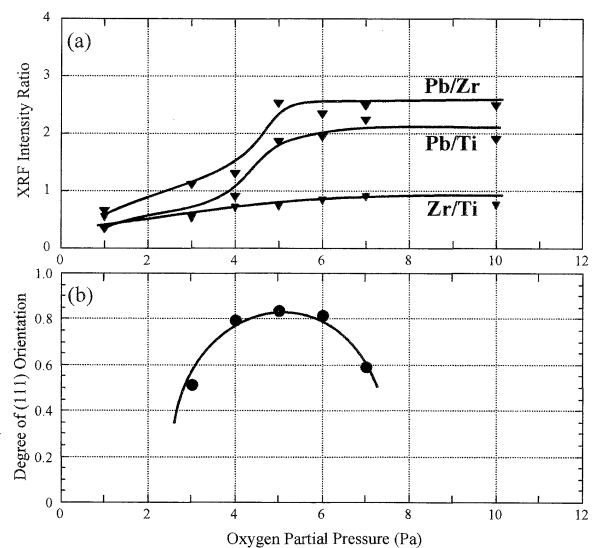


Fig. 5. (a) XRF Intensity ratios of Pb/Zr, Pb/Ti and Zr/Ti and (b) the degrees of perovskite (111) orientation for the PZT thin films synthesized by PLD at various oxygen partial pressures. The degree of (111) orientation was determined by the peak intensity fraction of (111)/{(100) + (110) + (111)}.

合成された PZT 薄膜の XRF 強度比と成膜時の酸素分圧との関係を示した。酸素分圧が 4 Pa を超えた近傍から、Pb/Zr 及び Pb/Ti 強度比が急激に上昇している。これは、蒸気圧の高い Pb 成分の蒸発が低酸素下では活発に起こることを示しており、その一方、5 Pa 以上ではほぼ一定な XRF 強度比が得られた。XRD 結果によると、5 Pa で成膜した場合、PZT(111)面の配向性が極大値 (0.84) を示すことも明らかとなった (図 5 (b)及び図 7(a))。5~10 Pa における XRF 強度比の平均値は Pb/Zr=2.46, Pb/Ti=1.98及び Zr/Ti=0.81であり、XRF 数表から算出した薄膜組成は Pb : 45 at%, Zr : 20 at%及び Ti : 35 at%となった。その結果、Pb/(Zr+Ti)=0.82であり約 20% の Pb 量が PLD 合成時に不足することが明らかとなった。

スパッター法やゾルゲル法による PZT 薄膜の合成過程においても、高温で蒸発しやすい PbO 成分を補うために 10~30 %程度の過剰 PbO 成分を添加して MPB 近傍の PZT 組成を得ている^{21)~23)}。一方、PLD 法は一般にターゲット組成と堆積した膜組成間の変動が少ない手法として認識されているものの、Pb のような蒸気圧が高い成分を含んだ酸化物の合成については他の合成手法と同様に不足分を補ったターゲットを用意する必要があると考えられる。更に PZT (Zr/Ti=53/47) パルクターゲットを用いた場合、ターゲット組成とは異なり薄膜組成において Zr 量が Ti 量より下回る結果が得られた。これらは PLD 時の各元素の蒸発特性及び平均自由行程の差や導入する酸素ガスとの反応性や酸化物の形成のしやすさ、更にはガス圧による堆積の妨害などの現象が複雑に関係している^{11),16)}ことが推察される。

加えて、PLD では高エネルギーのレーザービームをターゲット上に集光させ、一瞬のうちにターゲット表面を分解して削り取る (アブレーション) 過程が繰り返されるため、集光された領域は局所的に急加熱された状況にある。したがって、特に Pb 成分についてはターゲットから基板方向に飛散して薄膜合成に費やされるだけでなく、多量の蒸発成分が系外に放出されることもターゲット-薄膜間の組成変動の一因として考えられる。図 6 には 3 h の PLD 過程を終了したターゲット表面の SEM 観察像を示す。集光されたターゲット表面は大きく削り取られ、コーン状の突起物が多数観察される。それらの先端部は露滴のように丸みを帯びており熔融・再結晶が起きたことを示している。削り取られた領域は、ターゲット中心位置に近いビーム照射痕付近だけでなく、ターゲット上の広範囲にわたっていた。ターゲット上の照射中心位置から外周部に向かってコーン先端の曲率は弱まっているものの、1回の PLD 過程においてターゲットは広範囲に損傷を受けていることが分かった。使用後のターゲットを XRF 分析に供した結果、ターゲット直径 (ϕ : 20 mm) に対して測定マスク孔 (ϕ : 7.85 mm) 内で得られた平均値として 8% の Pb 成分が失われていることが明らかとなった。

図 7 は PLD 使用が初回と 2 回目のターゲットから PZT 薄膜を合成した場合の薄膜 XRD パターンを示す。薄膜合成条件は同一であり酸素分圧は 5 Pa, 1 回の PLD 合成時間は 3 h とした。ターゲットの 2 回目使用により合成された PZT 薄膜はペロブスカイト相の生成がわずかであり、大部分はパイロクロア相によって占められていた。つまり、1 回目の PLD 過程によって、ターゲット表面の Pb 量が減少したため、合成される PZT 薄膜の化学量論性も崩れ Pb 量が不足した結果、パイロクロア相の生成が活発に起こったものと考えられる。

したがって、結晶性及び化学量論性にも優れた PZT 薄膜を再現性よく PLD 法によって合成することができ、更に PZT

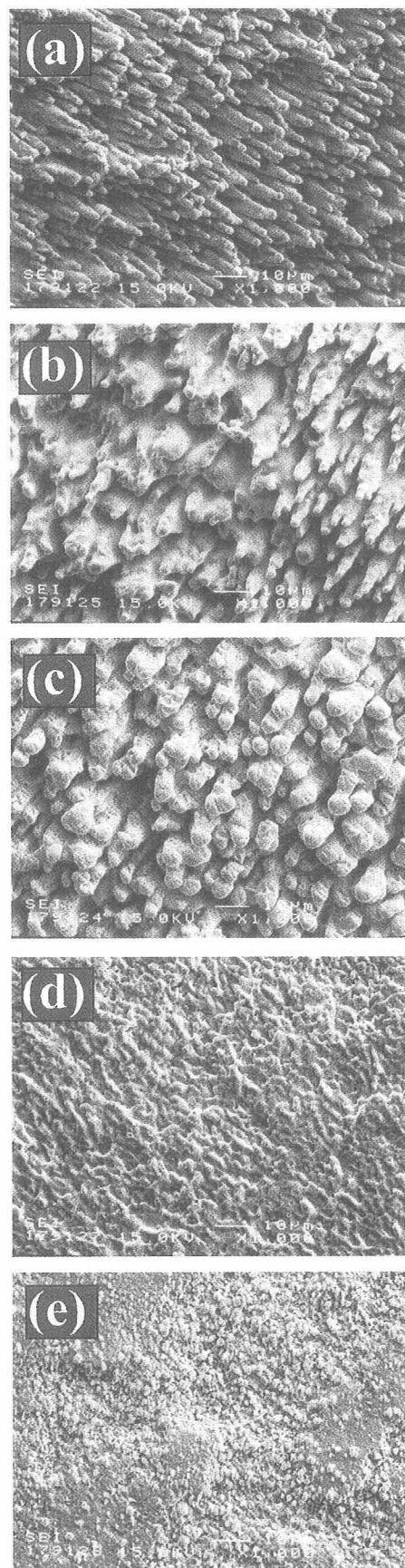


Fig. 6. Surface morphologies of irradiated PZT bulk target. SEM photographs were taken from various positions: (a) irradiated beam center, (b) 3 mm from the center, (c) 5 mm from the center, (d) 7 mm from the center and (e) rim region.

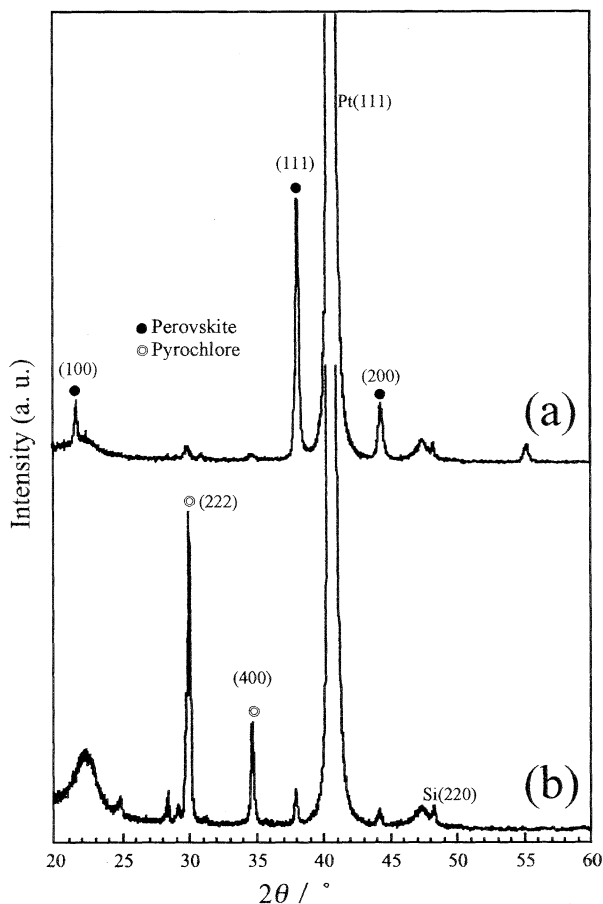


Fig. 7. XRD patterns of PZT thin films deposited from (a) the first and (b) the second irradiated targets.

ターゲットを効率的に使用するためには、ターゲット上のレーザー照射位置を使用回数に応じて移動する等の工夫では不十分である。最低でも、照射使用後にターゲット表面全体を研削・研磨して常に清浄面にしたターゲットを使用する必要がある。Pb等の蒸気圧が高い成分を含んだPLD薄膜合成のためには、とりわけ、このような作業が重要となると考えられる。

4. まとめ

PZTバルクセラミックスの焼成過程における組成評価を蛍光X線分析(XRF)及びX線回折(XRD)を組み合わせることで、その化学量論性を評価するとともに、パルスレーザーデポジション(PLD)法によるPZT薄膜の合成過程でのバルクターゲット-薄膜間の組成変動を調べた。得られた知見は主に以下のとおりである。

(1) XRF分析において正確な検量作業を行うことによってXRF数表を作成して、バルク分析だけでなく基板上に合成された1 μ m以下の薄膜の組成分析も可能とした。

(2) Pbが過不足なく充填されたペロブスカイト構造を有するPZT(Zr/Ti=53/47)バルクセラミックスを大気中の常圧焼結(1300 $^{\circ}$ C)によって作製するためには、粉末混合時に化学量論に対して40%過剰にPbOを加える必要がある。

(3) PZT(Zr/Ti=53/47)バルクセラミックスをターゲットにしてPLD法によりPZT薄膜を合成した場合、YAGレーザーエネルギー密度1.5 J/cm 2 、繰り返し周波数10 Hz、基板温度700 $^{\circ}$ Cの条件下では、成膜チャンバー内の酸素分圧が5 Pa以上において一定な薄膜組成が得られ、特に5 Paではペロブスカイト(111)面の配向性が最も高まった。

(4) その薄膜組成はPb/(Zr+Ti)=0.82であり、Pbが約20%不足していた。この原因として、ターゲット上のレーザー照射部位においてPb成分の蒸発が活発化してそのうちの相当量が薄膜堆積に寄与することなく系外に逸出したものと推測され、実際に照射後のターゲット劣化現象が確認された。

謝辞 本研究は日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業(JSPS-RFTF96P00105)の助成により実施された。

文献

- 1) Scott, J. F. and Araujo, C. A., *Science*, **246**, 1400-02 (1989).
- 2) Taylor, D. J., Larsen, P. K. and Cuppens, R., *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1392-94 (1994).
- 3) Udayakumar, K. R., Bart, S. F., Flynn, A. M., Chen, J., Tavrow, L. S., Cross, L. E., Brooks, R. and Ehrlich, D. J., Proc. of the IEEE Micro-Electromechanical Systems Workshop (1991) pp. 109-13.
- 4) Wakabayashi, S., Sakata, M., Goto, H., Takeuchi, M. and Yada, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5012-14 (1996).
- 5) Sawaguchi, E., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **8**, 615-20 (1953).
- 6) Jaffe, B., Roth, R. S. and Marzullo, S., *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, **55**, 239-54 (1955).
- 7) Chiang, S., Nishioka, M., Fulrath, R. M. and Pask, J. A., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 484-89 (1981).
- 8) Kanno, I., Hayashi, S., Kamada, T., Kitagawa, M. and Hirao, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 574-77 (1994).
- 9) Doi, H., Atsuki, T., Soyama, N., Sasaki, G., Yonezawa, T. and Ogi, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5159-66 (1994).
- 10) Chen, H. D., Udayakumar, K. R., Gaskay, C. J. and Cross, L. E., *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3411-13 (1995).
- 11) The Institute of Electrical Engineers of Japan ed., "Laser Ablation and Applications," Corona Publishing (1999) pp. 76-118 [in Japanese].
- 12) Kidoh, H., Ogawa, T., Morimoto, A. and Shimizu, T., *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2910-12 (1991).
- 13) Masuda, A., Yamanaka, Y., Tazoe, M., Yonezawa, Y., Morimoto, A. and Shimizu, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5154-57 (1995).
- 14) Masuda, A., Matsuda, K., Yonezawa, Y., Morimoto, A. and Shimizu, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L237-40 (1996).
- 15) Horwitz, J. S., Grabowski, K. S., Chrisey, D. B. and Leuchner, R. E., *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1565-67 (1991).
- 16) Lichtenwalner, D. J., Auciello, O., Dat, R. and Kingon, A. I., *J. Appl. Phys.*, **74**, 7497-505 (1993).
- 17) Holman, R. L. and Fulrath, R. M., *J. Appl. Phys.*, **44**, 5227-36 (1973).
- 18) Rasberry, S. D. and Heinrich, K. F. J., *Anal. Chem.*, **46**, 81-88 (1974).
- 19) The Japan Society for Analytical Chemistry ed., "X-Sen Bunseki Hou," Kyoritsu Shuppan (1987) pp. 203-26 [in Japanese].
- 20) Polli, A. D., Lange, F. F. and Levi, C. G., *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 873-81 (2000).
- 21) Zhang, W., Sasaki, K. and Hata, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5120-23 (1995).
- 22) Chen, S.-Y. and Chen, I.-W., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 4451-58 (1997).
- 23) Wang, Z., Maeda, R. and Kikuchi, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5342-45 (1999).