

10,09

Оптические и акустические свойства монокристаллов $33\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - 35\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 32\text{PbTiO}_3$ в электрическом поле

© Л.С. Камзина¹, Л.А. Кулакова¹, Н. Луо²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, China

E-mail kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 марта 2014 г.)

Исследовалось влияние разных режимов приложения постоянного электрического поля ($0 < E < 4 \text{ kV/cm}$) на поведение оптического пропускания и акустические параметры (скорость звука и затухание) в $[001]$ - и $[011]$ -ориентированных монокристаллах $33\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 35\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 32\text{PbTiO}_3$, лежащих вблизи морфотропной фазовой границы. Обнаружено, что в области фазового перехода в узком интервале полей при любом способе приложения электрического поля резко меняются оптическое пропускание, скорость звука и затухание. При этом в поле вдоль $[001]$ изменение скорости звука при фазовом переходе в полтора раза больше, чем для поля, приложенного вдоль $[011]$. Обусловлено это большим вкладом пьезоэффекта в упругий модуль, определяющий скорость звука вдоль $[001]$, по сравнению с $[011]$. Показано, что число, симметрия и стабильность возникающих в поле фаз зависят от режима приложения поля.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-02-91151).

1. Введение

Свинецсодержащие монокристаллические твердые растворы, лежащие вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), к которым относятся $\text{Pb}[\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZN-PT) и $\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PMN-PT), обладают превосходными электромеханическими свойствами, что является необходимым условием для использования их в твердотельных актуаторах и медицинских ультразвуковых устройствах. Как сообщалось, эти кристаллы, поляризованные в электрическом поле вдоль псевдокубического направления $[001]$, имеют при комнатной температуре высокий коэффициент электромеханической связи ($k_{33} > 90\%$), а пьезоэлектрический коэффициент выше, чем 1500 (1500–2200) pс/N [1,2].

Однако коэрцитивное поле E_c этих соединений ($E_c \sim 2.5 \text{ kV/cm}$) слишком мало, чтобы использовать их в устройствах, где они подвергаются воздействию больших электрических полей, например, в мощных гидролокаторах. Для них требуются кристаллы с низкими диэлектрическими потерями и относительно большим коэрцитивным полем. Другим наиболее существенным недостатком этих кристаллов являются относительно низкие температуры Кюри ($T_C \sim 400\text{--}440 \text{ K}$) и морфотропного фазового перехода T_{RT} (МФП) из ромбоэдрической (R) в тетрагональную (T) фазу ($T_{RT} \sim 330\text{--}350 \text{ K}$), что уменьшает температурный интервал стабильности системы. Такая низкая температура ограничивает интервал использования этих соединений в промышленных устройствах и делает пьезоэлектрические свойства температурно-зависимыми.

Для того чтобы увеличить T_C и T_{RT} использовались разные добавки к системе PMN-PT. Наиболее успешной оказалась система $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ (PIN-PMN-PT), которая при сохранении прекрасных электромеханических свойств, имела более высокие температуры T_C , T_{RT} и коэрцитивного поля ($E_c \sim 5 \text{ kV/cm}$), по сравнению с кристаллами PMN-PT [3,4]. Расширение температурного диапазона использования устройств увеличивает их тепловую стабильность. Например, при изменении температуры от 20 до 60°C температурная стабильность ($\Delta\epsilon/\Delta T$) для PIN-PMN-PT составляет $\sim 6.32/\text{K}$, в то время как для системы PMN-PT $\Delta\epsilon/\Delta T \sim 18.5/\text{K}$.

МФГ в сложных соединениях разделяет две сегнетоэлектрические фазы: ромбоэдрическую с направлением спонтанной поляризации вдоль $[111]$ и тетрагональную фазу, в которой спонтанная поляризация направлена вдоль $[001]$. Существование МФГ означает, что две разные фазы в соединениях, близких по составу к МФГ, имеют одинаковые или очень близкие энергии. Поэтому, разные фазы могут сосуществовать в кристалле, и электрическое поле может легко переключать фазы из одной в другую. Происхождение гигантских электромеханических коэффициентов связано с переходом из R - в T -фазу в электрическом поле.

Прорывом в понимании происхождения уникальных свойств в соединениях, поляризованных в направлении $[001]$, было открытие моноклинные промежуточных фаз, являющихся мостом между R - и T -фазами, что подтверждалось результатами диэлектрических, оптических и рентгеновских измерений [5–10]. Два разных пути вращения вектора поляризации из R - в T -фазу соответствует двум разным моноклинным фазам M_c и M_d .

Эти фазы отличаются тем, что вектор поляризации в них лежит в разных плоскостях — (011) и (010) соответственно.

Огромное количество работ направлено на определение симметрии и числа возможных фаз, а также их преобразований под действием разных внешних условий, таких как температура, механическое напряжение и электрическое поле. Для кристаллов, находящихся в электрическом поле или поляризованных в поле, картина возникающих переходов более сложная. Если фазовые переходы и свойства кристаллов достаточно хорошо изучены при приложении электрического поля вдоль направления [001], то совсем мало работ, касающихся кристаллов, поляризованных в направлении [011]. Экспериментальные результаты [11,12] показали, что направление [011] является другим многообещающим направлением поляризации, в котором может наблюдаться большой пьезоэффект. В образцах, поляризованных в [011] направлении, было обнаружено присутствие сегнетоэлектрической орторомбической фазы (*O*) [13,14]. И тогда соответственно третья моноклинная фаза M_b с поляризацией, лежащей в плоскости $(100)_{\text{cub}}$, может существовать между *R*- и *O*-фазами. Например, для кристалла PMN–30PT, в работах [15–17] было показано, что орторомбическая фаза возникала только в случае, если кристалл был поляризован в направлении [011] или [111], а не в направлении [001]. Для поля, приложенного вдоль направления [011] при охлаждении из кубической фазы (*C*) наблюдалась следующая последовательность фаз $C-T-O-M_b$, в то время как для поля, приложенного в направлении [001], $C-T-M_c-M_a$. Важно заметить, что фазовые переходы в подобных сложных монокристаллических соединениях зависят не только от содержания PT, но и от величины и направления приложения электрического поля.

Большинство выводов о влиянии направления поляризуемого поля на симметрию и число возникающих фаз сделано из измерений диэлектрической проницаемости бинарных соединений. Сегнетоэлектрические фазовые переходы в тройных системах твердых растворов, к которым принадлежат составы PIN–PMN–PT, еще детально не изучены. Например, диэлектрическая проницаемость (ϵ) в поляризованных образцах PIN–PMN–PT, лежащих вблизи МФГ, при температуре Кюри проходит через широкий и размытый максимум, в то время как в бинарных соединениях, таких как PZN–PT, PMN–PT и PIN–PT, лежащих вблизи МФГ, ϵ обычно обнаруживает очень острый максимум. Такое разное поведение ϵ предполагает, что характер фазового перехода может быть разным в двойных и тройных системах.

Диэлектрические, оптические, электромеханические и пьезоэлектрические свойства кристаллов PIN–PMN–PT разного состава исследовались подробно в ряде работ [9,18,19] для случая приложения электрического поля вдоль направления [001]. Совсем нет сведений об оптических свойствах тройных систем при приложении электрического поля в направлениях, отличных от [001],

и о связи между направлением приложенного поля и симметрией возникающих в поле фаз. Акустические свойства кристалла, в особенности их динамика при изменении электрического поля, в подобных системах вообще не изучались. Упругие свойства являются важными характеристиками материалов, их поведение в зависимости от внешних условий представляют как научный, так и практический интерес с точки зрения возможных применений в различных технических устройствах. При фазовых переходах в сегнетоэлектрических кристаллах наблюдаются значительные изменения величин скорости звука, причинами которых могут быть как изменения симметрии кристалла, так и изменение сил связи за счет пьезоэлектрического эффекта.

В настоящей работе представлены результаты исследования изменения оптического пропускания, а также поведения скорости и затухания звука в [001]- и [011]-ориентированных монокристаллах 33PIN–35PMN–32PT от величины приложенного электрического поля. Кристаллы были ориентированы вдоль псевдокубических направлений. Полученные результаты дают возможность более подробно разобраться как с фазовыми переходами в этой системе, так и с влиянием электрического поля на эти переходы. Оптические и акустические методы исследования являются более чувствительными методами, по сравнению, например, с диэлектрическими методами. Из них можно получить дополнительную информацию о физических свойствах веществ.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы выращивались прямо из расплава модифицированным методом Бриджмена [9]. Были получены высококачественные монокристаллы PIN–PMN–PT размером 50×70 mm, ориентированные вдоль направления [111]. Для определения истинного состава выращенных кристаллов применялся рентгеновский флуоресцентный анализ, а также использовался рентгеновский дифрактометр. Выращенные образцы имели состав PIN–PMN–PT (33/35/32), который, согласно фазовой диаграмме, находится с ромбоэдрической стороны МФГ. Кристаллы ориентировались и затем разрезались вдоль плоскостей (001) и (011). Образцы с размерами $3 \times 3 \times 4$ mm разной ориентации вырезались из одного куска кристалла, чтобы минимизировать изменения состава, возникающего из-за сегрегации во время роста. Температура максимума диэлектрической проницаемости исследуемых образцов, измеренная на 1 kHz при охлаждении в отсутствие электрического поля, составляла $T_C \sim 435$ K, а $T_{RT} \sim 380-385$ K. На этих образцах была проведена серия экспериментов, в которых исследовались температурные зависимости оптического пропускания, а также зависимости скорости и коэффициентов затухания продольного звука от величины внешнего электрического поля. Электрическое поле прикладывалось в направлениях [001] и [011],

свет распространялся в перпендикулярном направлении. Для оптических измерений применялся He–Ne лазер ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$).

Было проведено два цикла измерений. В первой серии экспериментов электрическое поле прикладывалось в параэлектрической фазе. Перед каждым измерением образец нагревался без поля до температур, превышающих температуру $T_{\text{max}e}$ на $\sim 50 \text{ K}$, и выдерживался при этой температуре 10–15 min, чтобы устранить в образцах эффекты памяти, связанные с приложением электрического поля. Затем прикладывалось электрическое поле разной амплитуды от 0 до 4 kV/cm , и образец охлаждался в поле. При этом режиме приложения электрического поля измерялось только изменение оптического пропускания.

Во второй серии экспериментов электрическое поле прикладывалось к образцу в сегнетоэлектрической фазе. Кристалл, предварительно нагретый выше $T_{\text{max}e}$, охлаждался без поля до температур, лежащих ниже температуры T_{RT} . Температура образца стабилизировалась, к нему прикладывалось постоянное электрическое поле, напряженность E которого увеличивалась ступенями от нуля до 4 kV/cm .

Исследование акустических свойств кристаллов проводилось при комнатной температуре. Для измерений использовалась эхо-импульсная методика. Ультразвуковые импульсы частотой 20 MHz и длительностью $0.5 \mu\text{s}$ возбуждались резонансными пластинками из пьезоэлектрической керамики, приклеиваемыми к образцу. Широкополосный (полоса 200 MHz) осциллограф (фирмы Tectronix) и камера Sony Cyber-shot использовались для фиксированной и непрерывной записи поведения эхо-импульсов. Точность измерения скорости звука $\sim 0.05\%$. При акустических измерениях электрическое поле совпадало по направлению с распространением звуковой волны. Непрерывная запись велась при изменении электрического поля со скоростью 50 V/min , в области быстрых (область фазового перехода) изменений — 10 V/min .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Оптические свойства. На рис. 1 представлены температурные зависимости оптического пропускания, измеренные при охлаждении в отсутствие электрического поля и в режиме FC в небольших электрических полях, приложенных вдоль направления $[001]$ в кубической фазе.

При охлаждении образца в нулевом поле (кривая 1) наблюдается только уменьшение пропускания при температуре $\sim 380-390 \text{ K}$, соответствующей фазовому переходу из тетрагональной в ромбоэдрическую фазу (МФП).

При охлаждении образца в электрическом поле картина резко меняется. На кривой пропускания наблюдаются 2 аномалии (кривые 2–4). Температура, соответствующая высокотемпературной аномалии, сдвигается в

сторону высоких температур с увеличением электрического поля и соответствует фазовому переходу из кубической (C) в тетрагональную (T) фазу. Температура второй аномалии, соответствующая МФП, практически не зависит от поля. Других аномалий в исследуемом интервале полей не обнаружено. Так как из наших оптических измерений невозможно определить симметрию возникающих фаз, то здесь и далее будет использована информация о последовательности фазовых переходов в подобных кристаллах, полученная по данным рентгеновских и доменных исследований [16–19]. Согласно этим данным, в отсутствие поля при охлаждении образца имеет место следующая последовательность фазовых переходов: кубическая фаза (C)–тетрагональная фаза (T)–ромбоэдрическая фаза (R). В электрическом поле, направленном вдоль направления $[001]$, между тетрагональной и ромбоэдрической фазами могут возникать разные промежуточные, например, моноклинные фазы (M). Учитывая эти данные, в нашем случае при охлаждении в небольшом электрическом поле наблюдается следующая последовательность фаз: кубическая фаза–тетрагональная фаза–моноклинные фаза (скорее всего M_c). С увеличением электрического поля интервал существования тетрагональной фазы расширяется. Пропускание в моноклинной фазе, возникающей при низких температурах, значительно меньше, чем в тетрагональной фазе. При дальнейшем увеличении поля возможно возникновение еще одной моноклинной M_a -фазы.

Несколько другая картина наблюдается в кристаллах в случае приложения электрического поля вдоль $[011]$.

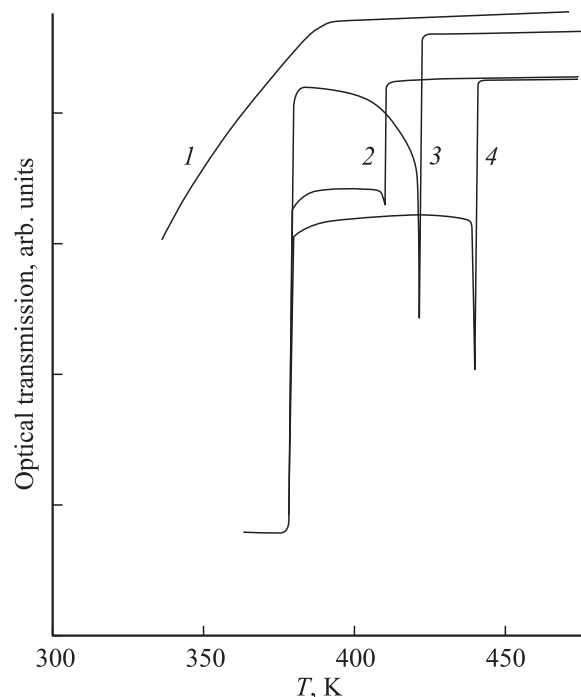


Рис. 1. Оптическое пропускание как функция температуры, измеренное в режиме FC, в разных электрических полях, приложенных вдоль направления $[001]$ в параэлектрической фазе, $E, \text{ kV/cm}$: 1 — 0.3, 2 — 0.5, 3 — 0.7.

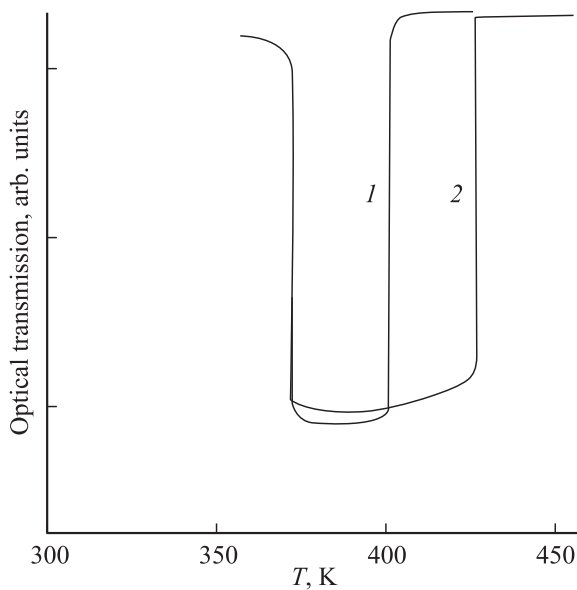


Рис. 2. Оптическое пропускание как функция температуры, измеренное в режиме FC, в разных электрических полях, приложенных вдоль направления [011] в параэлектрической фазе, E , kV/cm: 1 — 0.5, 2 — 1.

На рис. 2 представлены температурные зависимости оптического пропускания в разных электрических полях, снятые в режиме FC. Так же как и в случае приложения электрического поля, направленного вдоль [001], на кривой пропускания наблюдаются две аномалии: высокотемпературная смещается в сторону высоких температур при увеличении поля, а низкотемпературная — практически не зависит от величины поля. Кроме общих черт в поведении температурных зависимостей пропускания (рис. 1 и 2) видны и отличия. Так, оптическое пропускание в низкотемпературной фазе при приложении электрического поля вдоль [011] значительно больше, чем пропускание в низкотемпературной фазе при приложении электрического поля вдоль [001] (рис. 1, кривые 2–4). Это, скорее всего, связано с разной симметрией возникающих сегнетоэлектрических фаз и разными размерами доменов. Можно предположить, что в исследуемых кристаллах PIN–PMN–PT, близких по составу к МФГ, при охлаждении в электрическом поле, направленном вдоль [011], возникает орторомбическая фаза, также как и в кристаллах PMN–PT и PZN–PT [13–15].

На рис. 3 приведены зависимости оптического пропускания от электрического поля, приложенного вдоль направления [001] в сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазе при некоторых фиксированных температурах. В малых электрических полях $E < 1$ kV/cm оптическое пропускание для всех температур практически неизменно (кривые 1–3). Далее при некотором пороговом поле наблюдается резкое уменьшение пропускания, связанное с индуцированным фазовым переходом в другую фазу, по-видимому, в моноклинную (по аналогии с кристаллами PMN–PT и PZN–PT). Поле, при котором

индуцируется эта фаза, тем меньше, чем ближе температура измерения к температуре МФП (T_{RT}). При температурах, близких к T_{RT} , в полях выше 3 kV/cm происходит еще один фазовый переход из моноклинной в тетрагональную фазу (кривая 3). Моноклинная фаза остается стабильной в течение длительного времени и

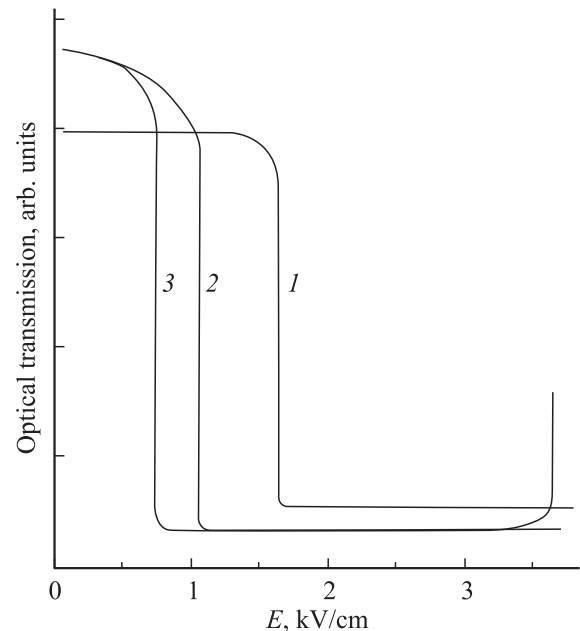


Рис. 3. Температурные зависимости оптического пропускания, полученные при увеличении электрического поля, приложенного вдоль направления [001] в ромбоэдрической фазе, при фиксированных температурах, К: 1 — 326, 2 — 362, 3 — 376.

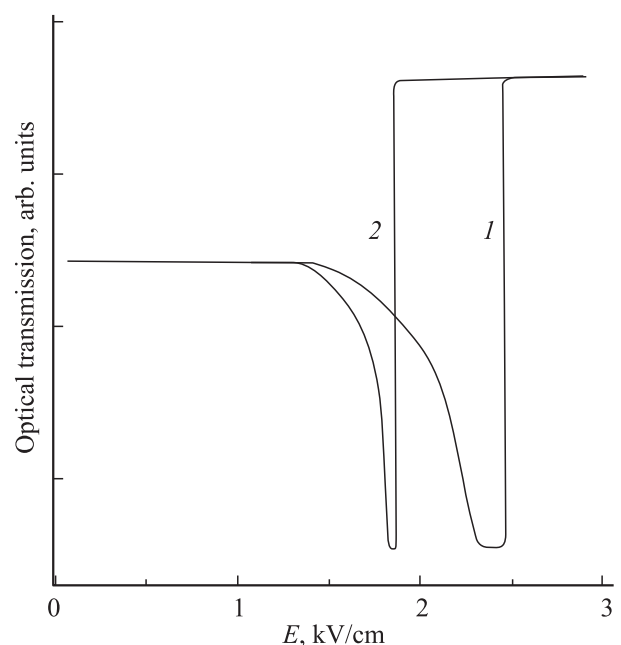


Рис. 4. Температурные зависимости оптического пропускания, полученные при увеличении электрического поля, приложенного вдоль направления [011] в ромбоэдрической фазе, при фиксированных температурах, К: 1 — 296, 2 — 321.

после снятия электрического поля (время наблюдения 2 месяца).

На рис. 4 (кривые 1, 2) представлена зависимость пропускания от величины электрического поля, приложенного в сегнетоэлектрической фазе в направлении [011] при двух температурах. Видно, что при малых полях оптическое пропускание ведет себя аналогично пропусканию для случая приложения поля вдоль [001] (рис. 3). При дальнейшем увеличении поля выше $\sim 1.5-2.5 \text{ kV/cm}$ наблюдается фазовый переход в новую фазу с большим оптическим пропусканием. Чем ближе температура измерения к температуре МФП (кривая 2), тем меньшее электрическое поле требуется для возникновения этой фазы. По аналогии с результатами, полученными в работах [16–18] для PMN–PT, можно предположить, что возникшая в полях фаза является орторомбической. Такая же орторомбическая фаза с большим оптическим пропусканием изображена на рис. 2. Фаза стабильна и после снятия электрического поля в течение длительного времени. Переход в исходную ромбоэдрическую фазу возможен только после прогрева образца при температурах выше $T_{\text{max } \epsilon}$.

3.2. Акустические свойства. На рис. 5, *a, b* и 6, *a, b* представлены осциллограммы звуковых эхо-

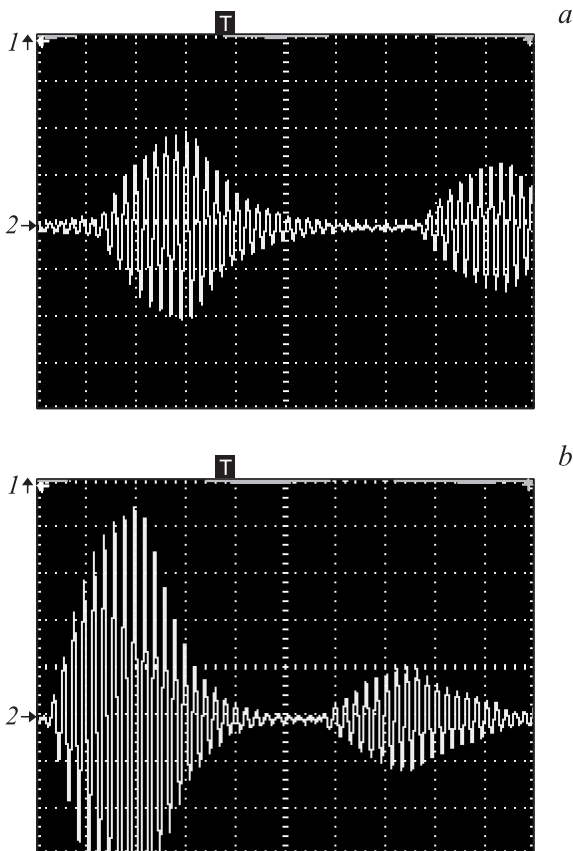


Рис. 5. Осциллограммы звуковых эхо-импульсов в поле, приложенном вдоль [001]: *a* — $E = 2 \text{ kV/cm}$ (до фазового перехода), масштаб по вертикали 1 V/дел., по горизонтали 250 ns/дел.; *b* — $E = 2.4 \text{ kV/cm}$ (после фазового перехода), масштаб по вертикали 1 V/дел., по горизонтали 250 ns/дел.

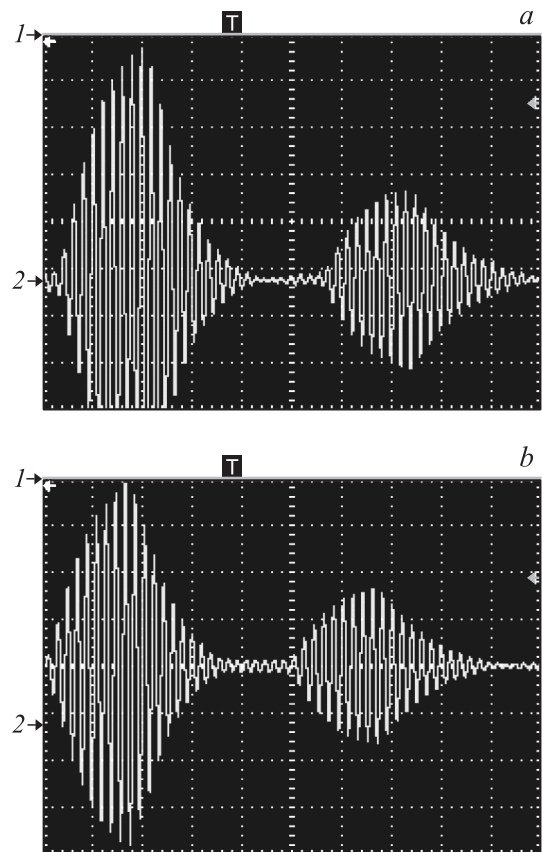


Рис. 6. Осциллограммы звуковых эхо-импульсов в поле, приложенном вдоль [011]: *a* — $E = 2 \text{ kV/cm}$ (до фазового перехода), масштаб по вертикали 1 V/дел., по горизонтали 250 ns/дел.; *b* — $E = 2.4 \text{ kV/cm}$ (после фазового перехода), масштаб по вертикали 2 V/дел., по горизонтали 250 ns/дел.

импульсов, зарегистрированных в электрических полях, приложенных в ромбоэдрической фазе при комнатной температуре вдоль направлений [001] (рис. 5) и [011] (рис. 6): *a* — $E = 2 \text{ kV/cm}$ (до фазового перехода), *b* — $E = 2.4 \text{ kV/cm}$ (после фазового перехода). Из приведенных осциллограмм видны изменения амплитуд и времени прохождения эхо-импульсов до и после фазового перехода. На основе соответствующих осциллограмм при непрерывном изменении приложенного электрического поля, нами были построены полевые зависимости изменения скоростей звука $\Delta V/V$ и коэффициентов затухания α для вышеупомянутых конфигураций приложения электрического поля, которые приведены на рис. 7 (E вдоль направления [001]) и рис. 8 (E вдоль [011]).

Из приведенных зависимостей скорости звука и затухания можно сделать следующие выводы. В области фазового перехода в узком интервале полей эти величины резко меняются как в случае поля, приложенного вдоль направления [001], так и вдоль [011]. В этом интервале полей наблюдается большой пик затухания и резкое возрастание скорости звука, что является естественным в условиях перестройки кристаллической структуры. Сильное изменение оптического пропускания наблюдается в этом же интервале полей (рис. 3, 4).

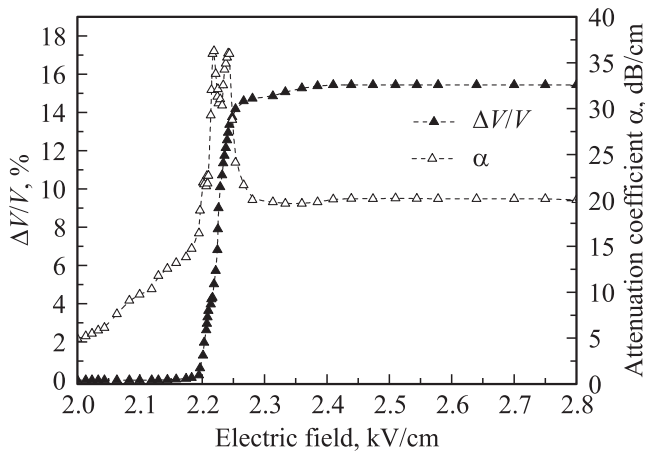


Рис. 7. Зависимости затухания и изменения скорости звука от поля, приложенного вдоль [001]; $V_0 = 3.89 \cdot 10^3$ м/с.

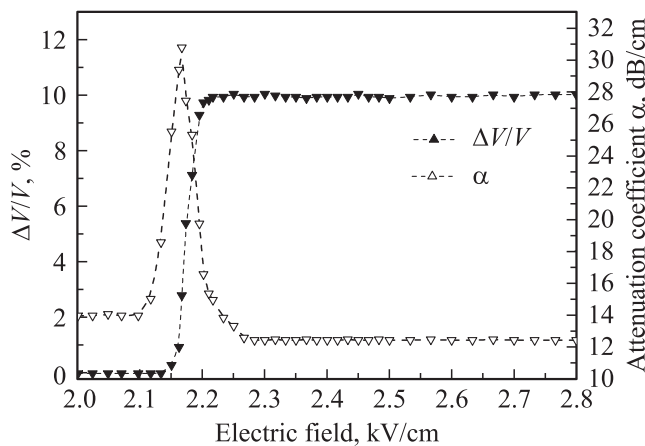


Рис. 8. Зависимости затухания и изменения скорости звука от поля, приложенного вдоль [011]; $V_0 = 4.62 \cdot 10^3$ м/с.

После прохождения фазового перехода поведение, как затухания, так и скорости звука идентичны: величина их практически не зависит от величины приложенного поля (рис. 7 и 8). Следует отметить, что величины скорости и затухания звука остаются неизменными и после снятия электрического поля в течение длительного времени. Это согласуется с нашими данными по измерению оптического пропускания (рис. 3, 4).

Однако, несмотря на некоторое сходство, полученные результаты демонстрируют и существенные отличия в динамике поведения акустических свойств для двух конфигураций приложенного электрического поля. Изменение скорости звука при фазовом переходе в случае приложения поля вдоль [001] в полтора раза больше, чем для поля, приложенного вдоль [011], что, скорее всего, связано с большим вкладом пьезоэффекта в упругий модуль, определяющий скорость звука вдоль [001] по сравнению с [011]. Это согласуется с известными данными о величине пьезоконстант для подобных систем. Например, для [001]-, [110]-, и [111]-ориентированных

кристаллов PMN–32РТ пьезоэлектрический коэффициент при комнатной температуре равнялся 2000, 1100 и 200 пС/Н соответственно [11,16].

Поскольку из данных работ [13,14] следует, что в геометрии внешнего поля вдоль оси [001] индуцируется моноклинная, а вдоль [011] — более симметричная орторомбическая фаза, то следует ожидать увеличения затухания звука для первого случая, в отличие от второго. Именно такая картина наблюдается в наших экспериментах (рис. 7).

Форма пиков коэффициентов затухания для исследованных геометрий существенно отличается. Так, в центре пика затухания для поля, приложенного вдоль направления [001] (рис. 7), наблюдается минимум, который отсутствует в случае приложения поля вдоль [011] (рис. 8). Это обстоятельство требует дальнейших исследований.

Таким образом, в настоящей работе впервые проведены оптические и акустические исследования кристалла 33PIN–35PMN–32РТ при приложении электрического поля вдоль псевдокубических направлений [001] и [011]. В этих кристаллах температуры Кюри (T_C) и морфотропного фазового перехода (T_{RT}) на ~ 50 градусов выше, чем в лучших образцах PMN–РТ. Это расширяет температурный интервал использования исследуемых кристаллов в промышленных устройствах. Показано, что симметрия возникающих фаз, их последовательность и стабильность зависят как от направления приложения электрического поля, так и от того, в какой фазе это поле прикладывалось к кристаллу. Обнаружено, что оптическое пропускание в низкотемпературной фазе при приложении электрического поля вдоль [011] значительно больше, чем пропускание в низкотемпературной фазе при приложении электрического поля вдоль [001]. Сделан вывод о разной симметрии возникающих в поле фаз: моноклинной при приложении поля вдоль [001] и ромбической в поле вдоль [011]. Эти фазы остаются стабильными в течение длительного времени после снятия электрического поля. При комнатной температуре построены полевые зависимости изменения скоростей звука $\Delta V/V$ и коэффициентов затухания α . Обнаружено, что в области фазового перехода в узком интервале полей резко меняется не только оптическое пропускание, но и акустические параметры, как в случае приложения поля вдоль направления [001], так и вдоль направления [011]. Показано, что изменение скорости звука при фазовом переходе в случае приложения поля вдоль [001] в полтора раза больше, чем для поля, приложенного вдоль [011], что, скорее всего, связано с большим вкладом пьезоэффекта в упругий модуль, определяющий скорость звука вдоль [001] по сравнению с [011].

Представляется интересным проведение дальнейших оптических и акустических исследований как в больших электрических полях, так и в более широком температурном диапазоне.

Список литературы

- [1] R. Zhang, B. Jiang, W. Cao. *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 1083 (2004).
- [2] R. Zhang, B. Jiang, W. Jiang, W. Cao. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242908 (2006).
- [3] Y. Hosono, Y. Yamashita, H. Sakamoto, N. Ishinose. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1*, **42**, 535 (2003).
- [4] S.J. Zhang, J. Luo, W. Hackenberger, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **104**, 064106 (2008).
- [5] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [6] B. Noheda, J.A. Gonsalo, L.E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D.E. Cox, G. Shirano. *Phys. Rev. B* **61**, 8687 (2000).
- [7] K. Ohwada, K. Hirota, P.W. Rehrig, Y. Fujii, G. Shirano. *Phys. Rev. B* **67**, 094111 (2003).
- [8] C.S. Tu, L.W. Hang, R.R. Chien, V.H. Schmidt. *J. Appl. Phys.* **96**, 4411 (2004).
- [9] Л.С. Камзина, Н. Luo. *ФТТ* **55**, 10, 1956 (2013).
- [10] H. Fu, R. Cohen. *Nature (London)* **403**, 281 (2000).
- [11] Z. Li, Z. Xu, X. Yao, Z.-Y. Cheng. *J. Appl. Phys.* **104**, 024112 (2008).
- [12] D. Viehland. *J. Appl. Phys.* **88**, 4794 (2000).
- [13] Y. Lu, Q.M. Zhang, D. Viehland. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3109 (2001).
- [14] M. Shanthi. L.C. Lim. *J. Appl. Phys.* **106**, 114116 (2009).
- [15] H. Cao, F. Bai, N. Wang, J. Li, D. Viehland. *Phys. Rev. B* **72**, 064104 (2005).
- [16] X. Liu, S. Zhang, J. Luo, Thomas R. Shrout, Wenwu Cao. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 032902 (2011).
- [17] G. Xu, D. Yang, J. Li. *J. Cryst. Growth.* **318**, 895 (2011).
- [18] C. Augier, M. Pham Thi, H. Dammak, P. Gaucher. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2429 (2005).
- [19] T.H. Kim, S. Kojima, J.-H. Ko. *J. Appl. Phys.* **111**, 054103 (2012).