

06

Прозрачная сегнетоэлектрическая керамика $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$: диэлектрические и электрооптические свойства

© Л.С. Камзина¹, Wei Ruan², Guorong Li², Jiangtao Zeng²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, China

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 марта 2012 г.)

С использованием двухступенчатого метода спекания впервые приготовлена высокопрозрачная сегнетоэлектрическая керамика $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PMN- x PZT) без содержания La. Исследовались диэлектрические и электрооптические свойства керамики PMN- x PZT разного состава со значениями x , лежащими как вдали от морфотропной фазовой границы ($x = 10, 16, 23\%$), так и вблизи нее ($x = 33\%$). Показано, что в составах, лежащих ближе к морфотропной фазовой границе ($x = 23$ и 33%), в отсутствие электрического поля наблюдается фазовый переход первого рода в макромоментную сегнетоэлектрическую фазу, в то время как составы, лежащие вдали от границы ($x = 10, 16\%$), остаются в релаксорной кубической фазе вплоть до низких температур. Обнаружено, что в керамике с $x = 33\%$ величина квадратичных электрооптических коэффициентов при высоких температурах ($T > 340$ К) является наибольшей среди релаксорных систем, что расширяет температурный интервал применения этих твердых растворов в промышленных устройствах.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда естественных наук Китая (грант № 61137004) и программы Международного сотрудничества Китайской академии наук (грант № GJHZ1042).

1. Введение

Свинцовые сложные системы со структурой перовскита хорошо известны благодаря своим релаксорным свойствам. Они характеризуются размытым фазовым переходом, широким частотно-зависимым максимумом диэлектрической проницаемости и наличием полярных нанодоменов даже в отсутствие электрического поля. $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) является типичным, наиболее исследуемым представителем релаксорных материалов. Высокая диэлектрическая проницаемость, большие электрострикционный и электрооптический (ЭО) коэффициенты делают его привлекательным для применения. Известно, что релаксорные свойства PMN связаны с присутствием внутреннего структурного беспорядка. Помимо внутренних дефектов нельзя полностью исключить присутствие вакансий Pb и O, развивающихся во время синтеза материала. Эти дефекты сильно влияют на свойства материала, особенно керамики. Сегнетоэлектрическая фаза в релаксорных соединениях может быть индуцирована при приложении достаточно сильного электрического поля. Многие важные физические свойства, такие как диэлектрические, пьезоэлектрические и электрооптические, непосредственно связаны с поведением поляризации при приложении электрического поля. Изменяя состав релаксора, а именно добавляя к PMN нормальный сегнетоэлектрик PbTiO_3 (PT) или PbZrO_3 (PZ), мы уменьшаем беспорядок и увеличиваем связь с электрическим полем. Величина поля, необходимая для индуцирования макроскопического сегне-

тоэлектрического состояния, понижается до нуля при температуре ниже $T_{\text{max}e}$ с увеличением содержания PT или PZ. Спонтанный (в нулевом поле) фазовый переход из релаксорного в нормальное сегнетоэлектрическое состояние наблюдался в этих сложных составах при определенной концентрации x . Замещение ионов Mg, Nb подходящими ионами, такими как Ti^{4+} или Zr^{4+} , не только изменяет химию дефектов в PMN, но и может менять степень упорядочения ионов и соответственно физические свойства материала.

Твердые растворы PMN- x PT интенсивно исследуются в последнее время как многообещающие материалы для актюаторов, сенсоров и других электромеханических устройств [1]. Для $x > 5\%$ при низких температурах в этих твердых растворах наблюдается ромбоэдрическая сегнетоэлектрическая фаза, которая сохраняется до определенной величины x . При высоких концентрациях PT ($30 < x < 35\%$) система претерпевает морфотропный фазовый переход между ромбоэдрической и тетрагональной фазами и становится тетрагональной [2]. При дальнейшем повышении температуры система становится параэлектрической и кубической для всех концентраций PT. Особенностью таких соединений является сосуществование фаз с различной симметрией (кубической, ромбоэдрической, тетрагональной, моноклинной) в широких интервалах температур. Подобная фазовая граница между ромбоэдрической и тетрагональной фазами наблюдалась и в ряде других свинецсодержащих твердых растворах, таких, например, как $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT), PZN-PT и др.

Морфотропный фазовый переход очень важен для технологических приложений, так как именно вблизи этого перехода наблюдаются наибольшие величины диэлектрических и ЭО-параметров. Причины такого необычного поведения системы вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) окончательно не ясны. Одной из возможных причин может быть увеличение поляризуемости системы, связанное с оптимальной переориентацией доменов во время процесса поляризации [3]. Индуцируемый электрическим полем фазовый переход из ромбоэдрической в тетрагональную фазу может быть причиной существенного улучшения электромеханических свойств [4]. В работах [5–10] сообщалось о больших величинах квадратичных ЭО-коэффициентов как в монокристаллических твердых растворах, так и в прозрачной керамике и тонких пленках $\text{PMN}-x\text{PT}$. Однако причиной является не только сосуществование ромбоэдрической и тетрагональной фаз, но возникновение в электрическом поле между ними промежуточных моноклиных фаз, выступающих в роли „моста“ между ромбоэдрической и тетрагональной фазами [11,12]. В реальных кристаллах и керамиках МФГ размывается, что свидетельствует о существовании морфотропной области, ширина которой зависит от условий изготовления образцов.

Если работ, посвященных изучению диэлектрических и оптических свойств твердых растворов $\text{PMN}-x\text{PT}$, в литературе достаточно много, то работ, касающихся систем $\text{PMN}-x\text{PZ}$ и $\text{PMN}-x\text{PZT}$, значительно меньше. В работах [13–16] было показано, что образцы $\text{PMN}-x\text{PZ}$ с $x < 40\%$ обнаруживают релаксороподобное поведение с псевдокубической симметрией, а составы с величиной x от 50 до 92% — нормальное сегнетоэлектрическое поведение с ромбоэдрической симметрией. Фазовая граница между релаксорной и сегнетоэлектрической фазами лежит между $40 < x < 50\%$. Более точные рентгеновские измерения, проведенные в работах [15,17], показали, что в промежуточной области составов $0.35 < x < 0.48\%$ наблюдается переход из ромбоэдрической фазы с ближним порядком в ромбоэдрическую фазу с дальним порядком. Никаких фаз с другой симметрией (например, моноклиных) не обнаружено. Это отличает составы $\text{PMN}-x\text{PZ}$ (PZT) от $\text{PMN}-x\text{PT}$ и $\text{PZN}-x\text{PT}$.

Опубликованные ранее работы в основном касались технологии приготовления керамических образцов и изучения их диэлектрических и электромеханических свойств. Эти материалы также могут представлять интерес и для нелинейных оптических приложений, однако в литературе нет ни одной работы, в которой сообщалось бы о выращивании монокристаллических образцов или изготовлении прозрачной керамики $\text{PMN}-x\text{PZT}$. В настоящей работе мы впервые сообщаем о изготовлении прозрачной керамики $\text{PMN}-x\text{PZT}$ различного состава со значениями x , лежащими как вдали от МФГ ($x = 10, 16, 23\%$), так и вблизи нее ($x = 33\%$), а также об электрооптических и диэлектрических свойствах этих

составов. Рассмотрим, как изменение концентрации PZT влияет на указанные свойства.

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Прозрачная керамика $(100-x)\text{PMN}-x\text{PZT}$ с концентрацией PZT $x = 10, 16, 23, 33\%$ и соотношением $\text{Ti}:\text{Zr}$, равным 53:47, готовилась с использованием необычного двухступенчатого метода спекания, описанного в наших работах [7–10] для прозрачной La -содержащей керамики $75\text{PMN}-25\text{PT}$. Для того чтобы увеличить вероятность образования перовскитовой фазы и уменьшить присутствие пироклорной фазы, при изготовлении керамики $\text{PMN}-x\text{PZT}$ вместо цирконата свинца использовался цирконат-титанат свинца [18]. Полученные образцы были высокого оптического качества. Для оптических измерений спеченные образцы полировались до толщины 0.5 mm. Пропускание полученных образцов при комнатной температуре в области 600–2100 nm составляло $\sim 65\%$ для $x = 10, 16, 23\%$ и 40% для $x = 33\%$, а потери на отражение были $\sim 20-25\%$. Измеритель иммитанса E7-15 использовался для диэлектрических измерений. Электрическое поле прикладывалось к образцу при температуре выше температуры $T_{\text{max}\epsilon}$, затем образец охлаждался в поле до низких температур, после чего поле выключалось, и измерения проводились при нагреве в отсутствие поля (режим ZFNaFC). Для исследования температурных зависимостей двулучепреломления Δn и поперечного ЭО-эффекта применялся He–Ne-лазер. ЭО-свойства оценивались на основе измерений Δn в зависимости от напряженности электрического поля. Оптическая ось образца была ориентирована под углом 45° к направлению падающего света. Измерялся квадратичный ЭО-эффект; Δn определялось по соотношению $I/I_0 = \sin^2 \pi l \Delta n / \lambda$, где I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность света, прошедшего через образец, расположенный между скрещенными поляризаторами, λ — длина волны падающего света, l — длина образца в направлении распространения света. Эффективные ЭО-коэффициенты вычислялись по формуле $\Delta n = -1/2 \cdot n^3 R_{\text{eff}} E^2$, где R_{eff} — квадратичные ЭО-коэффициенты, n — показатель преломления, E — напряженность внешнего поля. Полуволновое напряжение для образца единичных размеров определялось по формуле $V\pi = (\lambda/n^3 R_{\text{eff}})^{1/2}$. $V\pi$ соответствует напряжению, при котором индуцированная разность хода достигает величины $\lambda/2$, а разность фаз — π . Эта величина не зависит от размеров образца. Для того чтобы получить большую эффективность ЭО-модулятора, $V\pi$ должно быть как можно меньше. Перед каждым измерением образец сначала нагревался без поля до температуры, превышающей температуру $T_{\text{max}\epsilon}$ на ~ 50 K, и выдерживался при этой температуре 10–15 min для того, чтобы устранить в образцах эффекты памяти, связанные с приложением электрического поля.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, *a, b* представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса

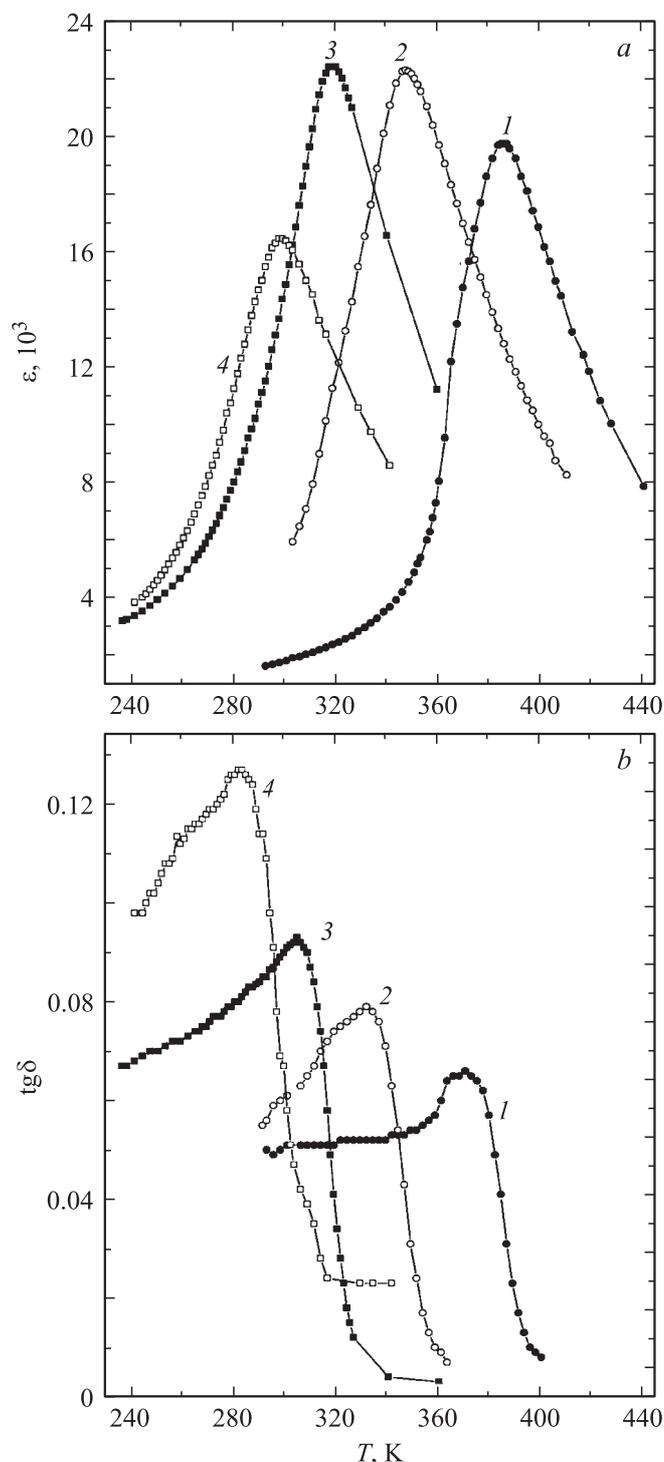


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (*a*) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (*b*), полученные при нагревании в отсутствие электрического поля для образцов $PMN-xPZT$ с $x = 33$ (1), 23 (2), 16 (3), 10% (4).

угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, измеренные при нагревании в отсутствие электрического поля для всех исследованных в работе образцов. Из рисунка видно, что с увеличением содержания PZT температуры максимумов ϵ и $\text{tg}\delta$ сдвигаются в сторону высоких температур. Для образцов с содержанием PZT 10, 16 и 23% в отсутствие электрического поля наблюдается только один максимум ϵ и $\text{tg}\delta$, причем для одного и того же образца температуры максимумов ϵ и $\text{tg}\delta$ не совпадают, что свидетельствует о размытом характере перехода из релаксорной в параэлектрическую фазу. Никаких других резких аномалий, соответствующих переходу в сегнетоэлектрическую фазу, не наблюдается. Исключение составляет состав с $x = 33\%$. Кроме основного максимума ϵ при температуре 380–390 K на температурной зависимости ϵ в районе 360 K наблюдается небольшой перегиб, а $\text{tg}\delta$ при той же температуре возрастает. Состав с $x = 33\%$ близок к нормальному сегнетоэлектрику, так как расположен недалеко от морфотропной области. Известно [15,17,19], что релаксорные соединения, имеющие в среднем псевдокубическую симметрию, состоят из наноразмерных областей ромбоэдрической симметрии. Небольшие аномалии ϵ и $\text{tg}\delta$, обнаруженные при нагреве образца в районе 360 K, могут быть связаны с переходом из сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазы в релаксорную фазу, которая разрушается вблизи температуры максимума ϵ . Более четко аномалии проявляются в образцах, поляризованных в электрическом поле. На рис. 2, *a, b* представлены температурные зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$, измеренные в режиме ZFNaFC (образцы охлаждались в электрическом поле 2 kV/cm). Для состава 67PMN–33PZT аномалия ϵ , соответствующая сегнетоэлектрическому фазовому переходу при ~ 360 K, стала более ярко выраженной (кривая 1 на рис. 2, *a*), а на кривой $\text{tg}\delta$ появился четкий максимум при этой температуре (кривая 1 на рис. 2, *b*). Вблизи температуры максимума ϵ образец переходит в кубическую эргодическую фазу. В поляризованных образцах 77PMN–23PZT и 84PMN–16PZT на кривой ϵ (кривые 2, 3 на рис. 2, *a*) появился четко выраженный перегиб при температуре ниже температуры $T_{\text{max}}\epsilon$. В процессе охлаждения образца в электрическом поле индуцировалась сегнетоэлектрическая (скорее всего, ромбоэдрическая) фаза. В процессе нагревания образца при температуре T_d эта фаза разрушается, и образец из макродоменного сегнетоэлектрического состояния, возникшего в образце при охлаждении в поле, переходит в микродоменное релаксорное состояние. Этой температуре соответствует и максимум $\text{tg}\delta$ (кривые 2, 3 на рис. 2, *b*). В составе 90PMN–10PZT при приложении поля 2 kV/cm не удалось индуцировать сегнетоэлектрический переход, и на температурных зависимостях ϵ и $\text{tg}\delta$ никаких существенных изменений не обнаружено (кривые 4 на рис. 2, *a, b*). По-видимому, поля 2 kV/cm для образца, находящегося вдали от МФГ, недостаточно для индуцирования сегнетоэлектрического состояния и возникновения макродоменного состояния. Температура деполяризации T_d , определенная из наших диэлектрических

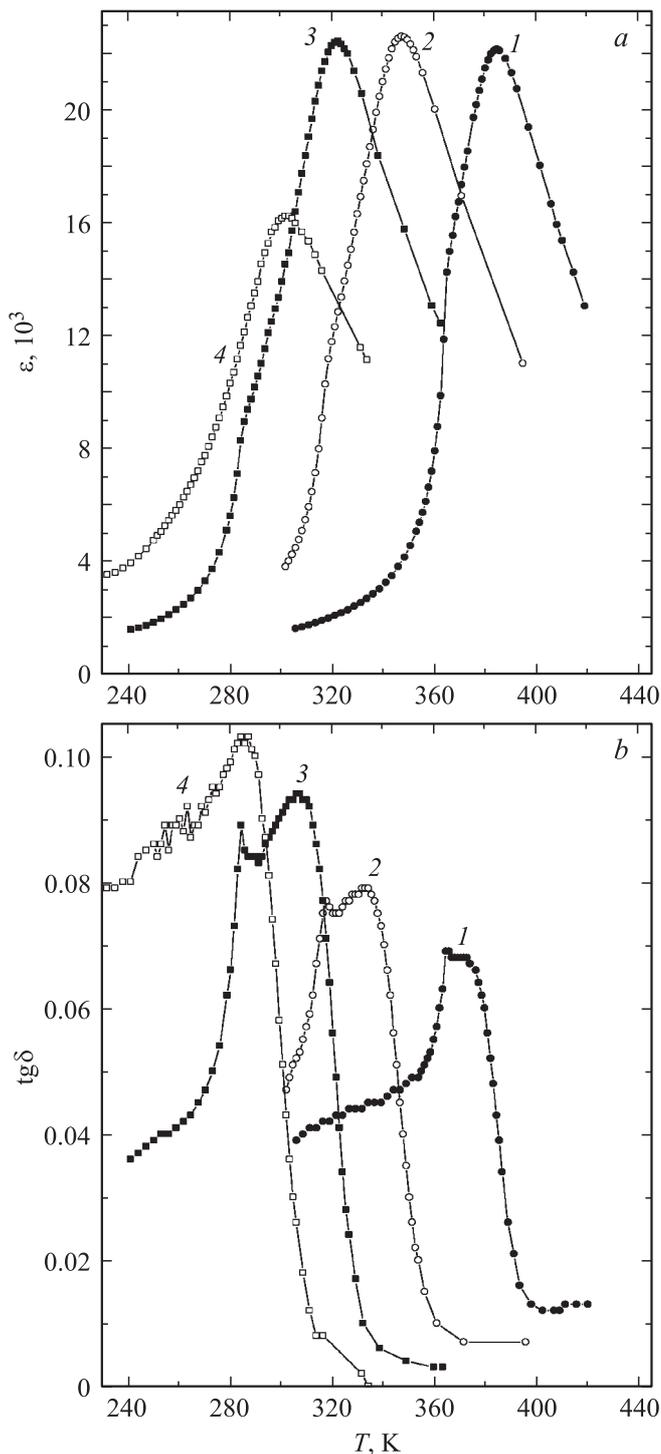


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε (a) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (b), измеренные в режиме ZFHaFC (нагрев без поля после охлаждения в поле 2 kV/cm) для образцов $\text{PMN}-x\text{PZT}$ с $x = 33$ (1), 23 (2), 16 (3), 10% (4).

измерений в режиме ZFHaFC, практически совпадает с температурой Фогеля-Фулчера T_{vf} , интерпретируемой как температура „статического замерзания“. Эта температура не зависит от величины поляризующего

поля. При указанной температуре происходит деполяризация образца в нулевом поле, прекращается частотная дисперсия ε при охлаждении образца в поле, свидетельствующая о „замерзании“ полярных нанодоменов. Для состава с $x = 23\%$ $T_{\text{vf}} \cong 315\text{--}320\text{ K}$, для состава с $x = 16\%$ $T_{\text{vf}} \cong 285\text{--}295\text{ K}$.

Известно, что оптические методы исследования являются более чувствительными по сравнению, например, с диэлектрическими методами, особенно для изучения изменения размеров неоднородностей при фазовых переходах. Это подтверждается данными рис. 3, на котором представлены температурные зависимости Δn , полученные в режиме охлаждения (ZFC) и нагревания (ZFH) в отсутствие электрического поля для всех исследованных в работе составов. Так, в составе с $x = 23\%$ в ходе охлаждения от высоких температур при температуре ниже $\sim 320\text{ K}$ появляется двулучепреломление, в то время как на температурной зависимости ε аномалий в этом интервале температур не обнаружено (рис. 1, кривая 2). Наблюдаемый температурный гистерезис $\sim 10\text{ K}$ свидетельствует о фазовом переходе первого рода, скорее всего в ромбоэдрическую фазу. Для состава с $x = 33\%$ (кривая 1 на рис. 3) при охлаждении из параэлектрической фазы двулучепреломление Δn возникает при $\sim 340\text{ K}$ и пропадает при нагревании при температуре $\sim 360\text{ K}$, что подтверждает существование фазового перехода. Эти данные согласуются с результатами диэлектрических измерений (рис. 1, кривая 1). При комнатной температуре образец находится в макродоменной ромбоэдрической фазе с дальним порядком. Наблюдаемый температурный гистерезис $\sim 20\text{ K}$ является одной из основных черт фазового перехода первого рода. Для состава с $x = 16\%$ (рис. 3, кривая 3) при охлаждении наблюдается возрастание Δn , связанное с постепенным увеличением числа и

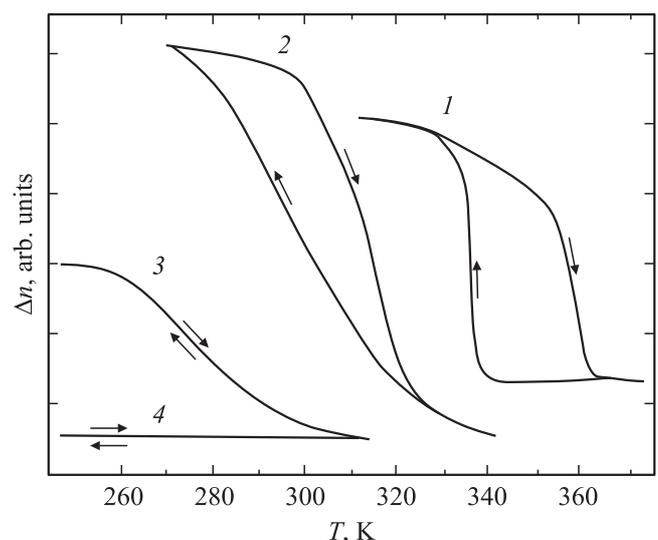


Рис. 3. Зависимости Δn от температуры, полученные в режимах охлаждения (ZFC) и нагревания (ZFH) в отсутствие электрического поля для образцов $\text{PMN}-x\text{PZT}$ с $x = 33$ (1), 23 (2), 16 (3), 10% (4).

Электрооптические свойства ряда свинецсодержащих материалов при комнатной температуре на длине волны $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ (если не указано иное)

Вещество	Квадратичные ЭО-коэффициенты		$V\pi, \text{ V}$	Литературная ссылка
	$(R_{11} - R_{12}), 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$	$R_{\text{eff}}, 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$		
Монокристалл PMN-0PT	2.5		16000	[9]
Монокристалл PMN-6PT	5		930	
Монокристалл PMN-8PT	8.19		632	[5]
($\lambda = 514.5 \text{ nm}$)				
Монокристалл PMN-10PT	15		540	[9]
Монокристалл PMN-13PT	32		360	[9]
Прозрачная керамика PMN-25PT + 3%La		40	320	[9]
Прозрачная керамика PMN-25PT + 4%La		8	730	[9]
Прозрачная керамика PMN-25PT + 2%La ($T = 330 \text{ K}$)		10	650	[9]
Прозрачная керамика PLZT ($\lambda = 1550 \text{ nm}$)		2.8	1024	[20]
Пленка PLZT		1		[21]
Пленка PMN-xPT		1.32		[6]
Прозрачная керамика PMN-33PZT ($T = 340 \text{ K}$)		18	500	Наст. раб.
Прозрачная керамика PMN-23PZT		6	840	То же
Прозрачная керамика PMN-16PZT		2.5	1030	» »
Прозрачная керамика PMN-10PZT ($T = 280 \text{ K}$)		2.5	1030	» »

размеров сегнетоэлектрических ромбоэдрических областей, находящихся в кубической релаксорной матрице. Фазового перехода в макромоментное состояние в этом составе не происходит, так как отсутствует гистерезис при охлаждении и нагревании. В составе с $x = 10\% \Delta l$

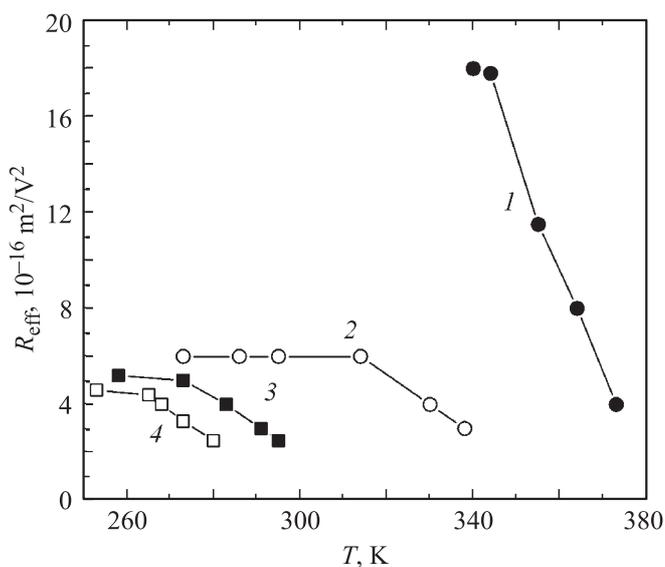


Рис. 4. Температурные зависимости квадратичного электрооптического коэффициента R_{eff} для PMN-xPZT с $x = 33$ (1), 23 (2), 16 (3), 10% (4).

не возникает вплоть до низких температур (рис. 3, b, кривая 4), т.е. размеры сегнетоэлектрических областей слишком малы, и образец остается в кубическом релаксорном состоянии.

На рис. 4 представлены температурные зависимости квадратичного ЭО-коэффициента R_{eff} , измеренные при охлаждении для всех исследуемых в работе составов в области, где Δl практически отсутствует. Поскольку показатель преломления для наших составов неизвестен, при вычислении R_{eff} мы воспользовались величиной $n = 2.446$, полученной нами для прозрачной сегнетокерамики PMN-xPT [7,8]. При комнатной температуре величина ЭО-коэффициентов в составах с $x = 10, 16$ и 23% составляет от $1.5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ($x = 10\%$) до $6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ($x = 23\%$, рис. 4). Эти величины ниже, чем значения R_{eff} , полученные нами для прозрачной керамики 75PMN-25PT с разным содержанием La [7-10], но выше, чем для прозрачной керамики PLZT [2]. Интересной представляется температурная зависимость ЭО-коэффициентов для состава с $x = 33\%$. В параэлектрической фазе при приближении к температуре сегнетоэлектрического перехода в ромбоэдрическую фазу при 340 K ЭО-коэффициенты возрастают и достигают значения $\sim 20 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$. Это наивысшее значение квадратичного ЭО-коэффициента для сегнетоэлектрика при таких высоких температурах. В таблице приведены величины квадратичных ЭО-коэффициентов R и полуволнового напряжения $V\pi$ для ряда мате-

риалов: PMN– x PZT, PLZT и исследованной в настоящей работе керамики.

4. Заключение

Таким образом, в работе впервые исследованы диэлектрические и электрооптические свойства семейства новых прозрачных керамик PMN– x PZT, где $x = 10, 16, 23$ и 33%. Показано, что все исследованные в работе образцы керамики обнаруживают релаксороподобное поведение, причем чем больше содержание PZT, тем менее размыт фазовый переход. Обнаружено, что в составах, лежащих ближе к МФГ ($x = 23$ и 33%), в отсутствие электрического поля наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода, в то время как составы, лежащие вдали от границы ($x = 10, 16\%$), остаются в релаксорной кубической фазе вплоть до низких температур. Большие величины квадратичных ЭО-коэффициентов при высоких температурах (~ 340 К) для состава $x = 33\%$ по сравнению с их значениями в других известных ЭО-материалах расширяют температурный интервал применения этих твердых растворов в промышленных устройствах.

Список литературы

- [1] L.T. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [2] G. Xu, D. Viehland, J.F. Li, P.M. Gehring, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **68**, 212 410 (2003).
- [3] X. Wan, H. Xu, T. He, D. Lin, H. Luo. *J. Appl. Phys.* **93**, 4766 (2003).
- [4] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [5] Y. Lin, B. Ren, X. Zhao, D. Zhou, J. Chen, X. Li, H. Xu, D. Lin, H. Luo. *J. Alloys Comp.* **507**, 425 (2010).
- [6] Y. Lu, B. Gaynor, C. Hsu, G. Jin, M. Cronin-Golomb, F.E.Wang, J. Zhao, S.Q. Wang, P. Yip, A.J. Drehman. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3038 (1999).
- [7] Л.С. Камзина, W. Ruan, G. Li, J. Zeng, A. Ding. *ФТТ* **52**, 10, 1999 (2010).
- [8] W. Ruan, G. Li, J. Zeng, J. Bian, L.S. Kamzina, H. Zeng, L. Zheng, A. Ding. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 8, 2128 (2010).
- [9] Л.С. Камзина, W. Ruan, J. Zeng, G. Li. *ФТТ* **53**, 10, 1530 (2011).
- [10] W. Ruan, G. Li, J. Zeng, L.S. Kamzina, H. Zeng, K. Zhao, L. Zheng, A. Ding. *J. Appl. Phys.* **110**, 074 109 (2011).
- [11] D. Viehland, J. Powers. *J. Appl. Phys.* **89**, 1820 (2001).
- [12] M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter. *Phys. Rev. B*, **73**, 014 115 (2006).
- [13] S. Wongsanmai, Y. Laosiritaworn, S. Ananta, R. Yimnirun. *Mater. Sci. Eng.* **128**, 8388 (2006).
- [14] G. Singh, V.S. Tiwari, V.K. Wadhawan. *Solid State Commun.* **118**, 407 (2001).
- [15] G. Singh, V.S. Tiwari. *Solid State Commun.* **150**, 1778 (2010).
- [16] A.N. Tsotsorin, S.A. Gridnev, S.P. Rogova, A.G. Luchaniniv. *Ferroelectrics* **235**, 171 (1999).
- [17] G. Singh, V.S. Tiwari. *J. Appl. Phys.* **101**, 014 115 (2007).
- [18] V. Koval, C. Alemany, J. Briancin, H. Brunckova, K. Saksl. *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 1157 (2003).
- [19] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2059 (1999).
- [20] H. Jiang, Y.K. Zou, Q. Chen, K.K. Li, R. Zhang, Y. Wang, H. Ming, Z. Zheng, *Optoelectron. Devices Integration. Proc. SPIE* **5644**, 380 (2005).
- [21] H. Adach, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, K. Wasa. *J. Appl. Phys.* **60**, 736 (1986).