

原著論文

火炎溶融法による SrTiO₃ 単結晶の育成とその光透過特性

川南修一^{1,2,*}, 浅賀翔平², 亀田佳和², 望月圭介², 橋本 忍³, 安達信泰¹, 太田敏孝¹

¹名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター, 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

²株式会社信光社, 247-0007 横浜市栄区小菅ヶ谷 2-4-1

³名古屋工業大学 環境材料工学科, 466-8555 名古屋市昭和区御器所町

Crystal Growth of SrTiO₃ by the Flame-Fusion Method and Their Optical Transmittance

Shuichi KAWAMINAMI^{1,3,*}, Shohei ASAKA³, Yoshikazu KAMEDA³, Keisuke MOCHIZUKI³,
Shinobu HASHIMOTO², Nobuyasu ADACHI¹, Toshitaka OTA¹

¹Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071

²Shinkosha Co., Ltd., 2-4-1 Kosugaya, Sakae-ku, Yokohama, Kanagawa 247-0007

³Environmental and Materials Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555

Received August 18, 2014; E-mail: kawaminami@shinkosha.com

SrTiO₃ (STO) single crystals were grown by the Flame-Fusion Method (FFM) using raw material powder prepared by solid-state reaction. The raw material for FFM should have the fluidity and the stability of dropping rate. In order to stabilize the dropping rate the compressibility of powder had to be controlled within 35–45 % in this method. STO crystals grown from this material had high purity and good crystallinity. As-grown crystal was in dark-blue color and conductive because it was grown in H₂-O₂ combustion flame. After heat treatment in oxidation atmosphere, the color changed to brown and it was insulated. On the other hand, heat treatment with hydrogen, the color changed to slight-yellow and also insulated. From alternative heat treatment in O₂ and in H₂-N₂ atmosphere and experiment of impurities dopant, it is thought that the brown color is attributed by Sr vacancy with trapped positive holes, and the slight-yellow is caused by hydride occupying oxygen vacancies.

Key Words: SrTiO₃, Single Crystal, Flame-Fusion Method, Optical Transmittance, Positive Hole, Hydride

1. 緒言

チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃; 以下, STO) は, ペロブスカイト型の結晶構造をとり, 正方晶から立方晶への転移が 105 K 付近であり, 室温付近では立方晶として安定である。そのため STO 単結晶は, 超伝導, 強誘電体, 磁気抵抗メモリ, 熱電素子, 半導体素子など各種の薄膜成長用基板として広く使用されている[1]。また STO は, 光励起による発光, 光電機能, 光触媒機能, イオン伝導機能等も報告されていて, 多くの研究が盛んに行われている[2-7]。

STO のバンドギャップは 3.2 eV (385 nm) であり, 可視域では吸収がなく透明で絶縁体であるが, 還元雰囲気中で処理すると酸素欠損ができやすく n 型半導体となる。また A サイトや B サイトのイオンを他の元素で置換することにより酸化物半導体としては高い電気伝導性を示すことから各種デバイスへの応用や物性に関する研究がなされている[8-13]。さらに, エッチングによる表面構造の制御, 酸化雰囲気中のアニールによる SrO や RP 相 (Ruddlesden popper phase) の生成についての報告がある[14-16]。

STO の単結晶は, そのほとんどが火炎溶融法 (Flame-Fusion Method; 以下, FFM) で育成されている[17]。FFM は, 育成速度が速く, るつぽを使用しないため高純度化できる, ドープが容易であるなどの特徴を有し, 現在, 市販品としては, 直径約 30 mm, 長さ約 50 mm の結晶が薄膜成長用基板などに製造されている。As-grown 結晶は, 還元性の H₂-O₂ 燃焼炎中で育成されることから, 酸素欠損を有し濃青色に着色して導電性がある。その後の熱処理で透明化するが, 結晶中には

酸素空孔, 格子間水素, Sr 空孔などの格子欠陥が存在することが考えられ, これらの欠陥や構造, 物性に与える影響も議論されている[18-25]。特に, 水素中でのアニールにより無色透明になることは興味深く[11], 従来からこの方法によりほとんどの STO 透明結晶が製造されている。

このように, STO の物性には原料や不純物が影響していることが考えられるが, 4N 以上の高純度原料を安価に入手することは困難である。また製造条件によって物性が大きく左右されることが予想される。そこで本研究では, 固相合成による高純度原料の調製, FFM による結晶育成, およびその育成した結晶を様々な雰囲気や温度で熱処理した場合の光透過特性, さらに不純物をドープした場合の光透過特性について詳細に調査することにした。

2. 実験方法

2.1 原料粉末の調製

出発原料として純度 99.99 % の SrCO₃ および純度 99.99 % の TiO₂ を使用した。これらの原料中の GD-MS による不純物を Table 1 に示す。混合・造粒はボールミルによる方法で行ったが, 生産性を考慮し高速攪拌ミル (ダルトン製) による実験も実施した。ボールミルでの実験は, SrCO₃ と TiO₂ を水および分散剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) とともに混合し, 乾燥後 1000 °C で焼成することにより, SrTiO₃ 原料を調製した。高速攪拌ミルによる混合・造粒実験については, Table 2 に示す直交表配列実験 (タグチメソッド: L8 実験) を実施した。

Table 1 Major impurities in raw materials and crystal analyzed by GD-MS (Analyzed by Evans Analytical Group in USA).

| Element | (ppm wt) | | | |
|---------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | SrCO ₃ (99.99%) | TiO ₂ (99.99%) | SrTiO ₃ powder | SrTiO ₃ crystal |
| Al | 0.29 | 0.29 | 0.81 | 1.3 |
| Si | 2.2 | 5.7 | 5.9 | 0.11 |
| Cr | 0.9 | 1.3 | 0.81 | <0.5 |
| Fe | 1.5 | 4.1 | 2.2 | 0.62 |
| Co | 0.19 | <0.05 | 0.18 | <0.05 |
| Ni | <0.5 | 0.28 | 0.13 | <0.05 |
| Nb | <50 | <0.5 | 2.7 | 1.5 |
| Ba | 5.7 | <0.5 | 0.69 | <0.5 |
| La | 9.6 | <0.1 | <0.5 | <0.5 |

Table 2 Experimental conditions for granulation using Taguchi method (L8).

| Factor | Level 1 | Level 2 |
|-------------------|----------|----------|
| Dispersant amount | 5 wt% | 7 wt% |
| Water content | 10 wt% | 7 wt% |
| Mixing time | 5 min | 10 min |
| Rotating speed | 6000 rpm | 4000 rpm |

嵩密度、タップ密度、安息角等の粉体特性はパウダテスタ (ホソカワミクロン製) にて、原料粉末の落下量は結晶育成に使用するバーナーを使用して 1 分間の落下量とその経時変化を測定した。

2.2 結晶の育成と光学特性の測定

結晶育成は FFM により、育成方位<001>方向、育成速度約 10 mm·h⁻¹ にて実施した。結晶径が 15~30 mm、長さ 30~50 mm になるよう、原料落下量、H₂ ガス量、O₂ ガス量を調整して行った。育成した結晶は、育成方向と垂直に切断、研削、研磨し、厚み 0.5 mm、2 mm、または 5 mm の板状試料を製作した。

板状試料は、箱形炉または管状炉にて、700~1600 °C、空气中、O₂ 中、H₂+N₂ 中の雰囲気中で熱処理を行った。光学特性は、可視~近赤外 (NIR) の透過率を HITACHI U-4100 で、赤外 (IR) での透過率を JASCO FT/IR4100 でそれぞれ測定した。また X 線回折 (XRD) は RIGAKU Smart Lab にて、不純物分析は GD-MS (Evans Analytical Group に依頼) にて測定した。

3. 結果と考察

3.1 原料粉末の合成

SrCO₃ (A) と TiO₂ の固相反応は、XRD 測定の結果、約 800 °C から起こり、1000 °C の焼成で STO の単一相が得られた。焼成後粉末の不純物分析の結果を Table 1 に併せて示すが、主な不純物は Si : 5 ppm, Fe : 2 ppm, Nb : 2 ppm 等であった。

FFM による結晶育成においては、原料粉末充填後の粉末落下量 (初期落下量) および粉末落下量の経時変化 (落下安定性) が重要な因子となる。初期の粉末落下量は、粉体の流動

性が悪い場合には少なくなるため、落下量をコントロール可能な 0.3 g·min⁻¹ 以上であることを目標とした。Fig.1 に、高速攪拌ミルによる造粒実験 (L8 実験) 結果の内、初期落下量に有意であった要因効果図を示す。分散剤の量と混合時間については交互作用があり、分散剤を多くした場合は混合時間を増やす必要があることがわかった。また水分量を増加させた場合に造粒粒子が大きくなる傾向にあり、初期落下量が増加することがわかった。また、チョッパーの回転数は 4000 rpm と 6000 rpm において有意な違いは認められなかった。他の特性も考慮した最適条件は、水分量 10%、分散剤量 7%、混合時間 10 min であった。

次に、原料粉末の落下量の経時変化を約 5 時間測定し、1 分間あたりの落下量の最大値 (Max)、最小値 (Min)、平均 (Average) から、安定性を次の指標で評価した。初期に変動が起こりやすいことから、ターゲットは 25%以内とした。

落下安定性 Stability

$$= \{(\text{Max} - \text{Min}) / 2\} / \text{Average} \times 100 (\%) \quad (1)$$

Fig.2 にボールミルおよび高速攪拌ミルを使用し、各種の条件で造粒した粉末の初期落下量および落下安定性を粉体の圧縮率と対比して示す。粉体の圧縮率は次に示すように容易に測定でき、流動性や落下量を示す指標として有用であった。

圧縮率 Compressibility = (TD - BD) / TD × 100 (%) (2)

(TD: Tapped density, BD: Bulk density)

この図からわかるように固相反応法で合成した粉末の場合には、圧縮率が 35~45% の範囲にあることが望ましいことがわかった。

3.2 結晶育成

Fig.3 にボールミルで混合した粉末で育成した as-grown 結晶の透過率および STO プールの写真を示す。また育成した結晶の GD-MS による不純物測定の結果を Table 1 に示す。

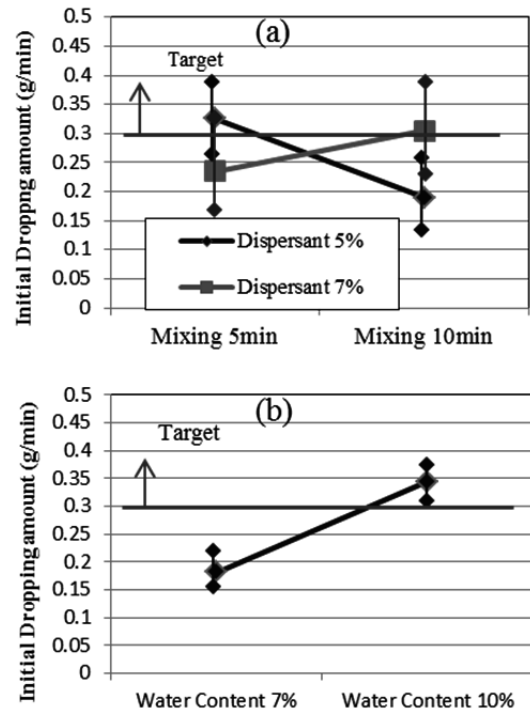


Fig.1 Factorial effects for initial dropping amount of raw material, (a) interaction effect with dispersant amount and mixing time, (b) effect of water content.

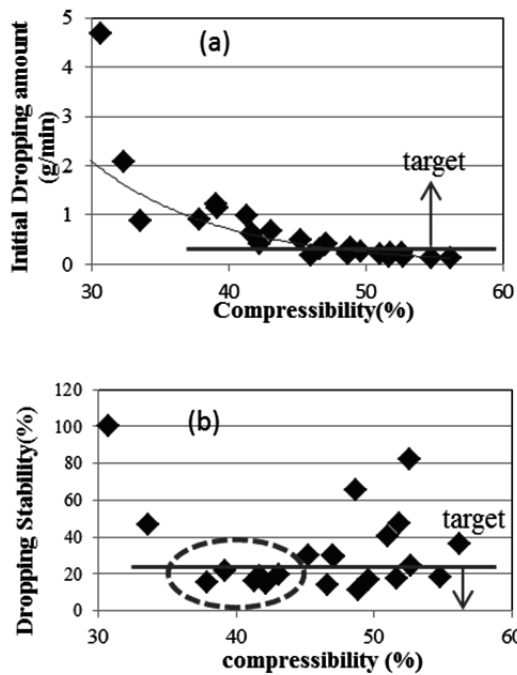


Fig.2 (a) Initial dropping amount and (b) dropping stability vs. compressibility. Stability = $\{(Max-Min) / 2\} / Average \times 100 (\%)$

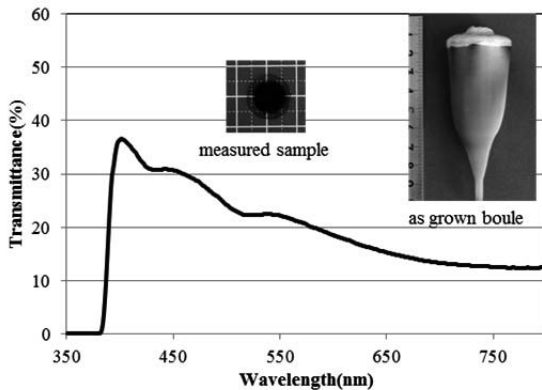


Fig.3 Transmittance of as-grown crystal and photograph of as grown boule (Sample thickness: 0.5 mm).

As-grown 結晶は、外周部は透明であったが、内部は黒色(濃青色)をしていた。As-grown 結晶の着色(可視域における吸収)は、長波長になるにつれて吸収が増大していることから自由電子による吸収であると考えられる。結晶育成時の雰囲気は H_2-O_2 燃焼炎中であり、酸素分圧はエリンガム図より 10^{-6} atm 程度である。そのため STO は還元され酸素欠損が生じ、同時に電子が余剰となり、電気伝導性を生じる。一部の Ti は電荷を補償するため Ti^{4+} から Ti^{3+} になるものと考えられる (Eq.3, Eq.4).

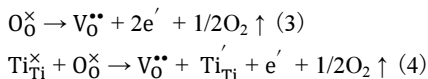


Fig.4 に、1650 °C でアニールして歪を除去した後、水素存在雰囲気下で処理した結晶を、鏡面研磨した試料の X 線ロックイングカーブ (XRC) を示す。市販原料で育成した結晶の

XRC の半値幅 (FWHM) は 0.006~0.01 deg 程度であるので、同等以上の結晶品質であった。また結晶中の不純物はいずれの元素も 2 ppm 以下であり、高純度な結晶が得られたと判断した。

3.3 熱処理による透過率の変化

酸素欠損による着色を除去する目的で、開放空气中で温度を変えて熱処理したときの可視域の透過率を Fig.5 に示す。空气中で熱処理すると、400~700 nm にかけてのブロードな吸収が見られ、試料が茶色に着色した。また、温度を高くするにつれその吸収が増加した。700~1300 °C の熱処理ではあまり大きな差は見られないが、1600 °C 熱処理の場合には吸収が大きくなり茶色が濃くなった。

Fig.6 に、これらの試料の IR 域での透過率を示す。IR 域には 2.86 μm (3495 cm^{-1}), 2.96 μm (3380 cm^{-1}) と 2.98 μm (3356 cm^{-1}) の 3 つの吸収ピークが見られ、1600 °C 空气中焼成後、2.96 μm と 2.98 μm の吸収が大きくなった。2.86 μm の吸収は隣接する酸素イオン間に存在する水素イオンとの O-H 結合の伸縮によるもので、2.96 μm と 2.98 μm の吸収は Sr 空孔方向の格子間に存在する水素イオンとの O-H 結合に起因するという報告がある [20]。これら格子間水素位置のイメージを Fig.7(a) に示す。これらの吸収は空气中で熱処理すると 1100 °C でほとんど消失すると報告されているが [20]、本実験では、1600 °C 空气中熱処理でもこれらの吸収は消滅せず、むしろ高温で Sr 空孔方向に存在する水素イオンとの O-H 結

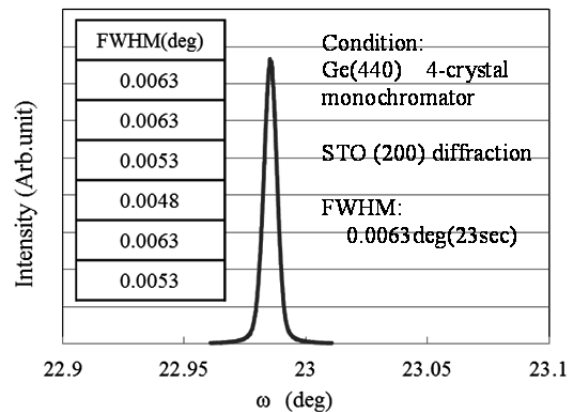


Fig.4 X-ray rocking curve for substrate (Graph: Typical data, Table: some measurement data).

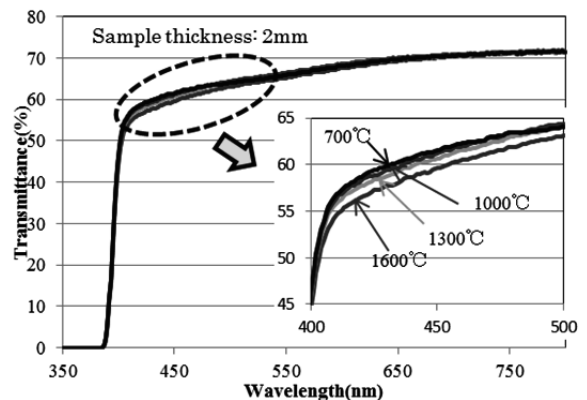


Fig.5 Transmittance of STOs heat treated in air at various temperatures.

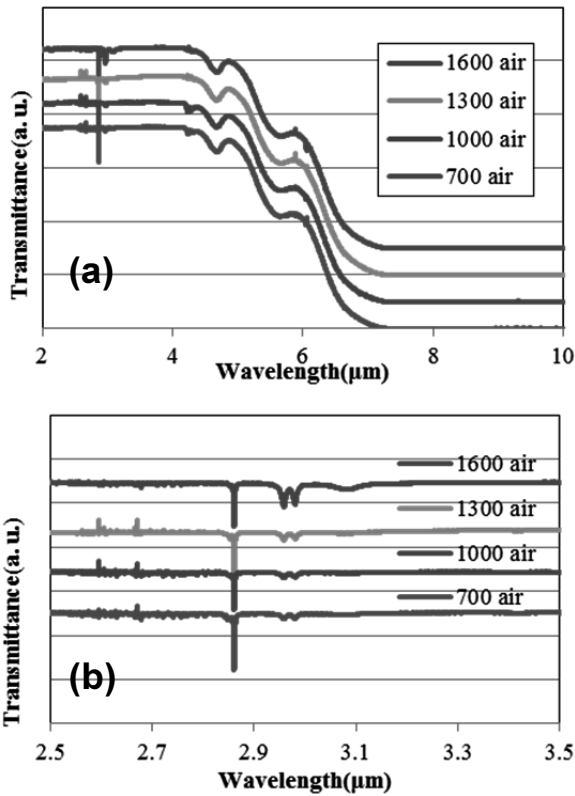


Fig.6 Transmittance of STOs heat treated in air, in IR region, (a) wide range, (b) at near the 3500 cm⁻¹ (Sample thickness: 2 mm).

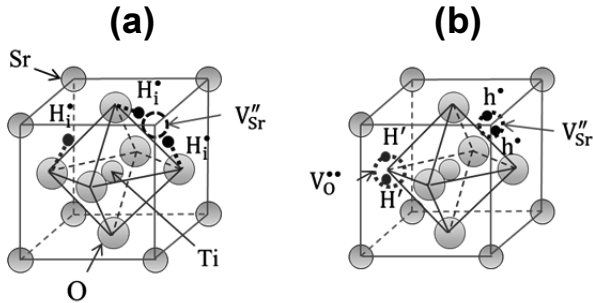
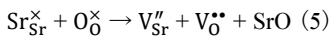


Fig.7 Schematic images of lattice defects, (a) interstitial hydrogen, (b) trapped hole and hydride.

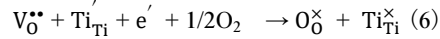
合に起因するといわれている吸収が増加した。このことから、STO 結晶中では水素は O-H 結合として格子間にかなり安定に存在していると考えられる。

高温においては Sr 空孔が増加し、第 2 相[たとえば RP 相 (n SrTiO₃·SrO) や TiO_{2-x} 相]が生成するとの報告があるが[26], これら試料の粉末 XRD 測定の結果では、第 2 相のピークは観察されず、格子定数の変化もなかった。しかし、透過率が変化していることから表面近傍において SrO の析出 (Eq.5), 第 2 相の生成が起きていることも考えられる[15]。



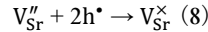
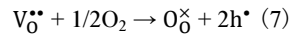
したがって、高温酸化雰囲気での熱処理により Sr 空孔が増加し、格子間に存在する水素が Sr 空孔付近に移動することによって 2.96 μm と 2.98 μm の吸収が増加したことが考えられる。

Fig.8 に 700 °C, 10 h, 空气中, O₂ 中および H₂ (10 %) -N₂ 中 (以下, H₂-N₂) で熱処理した試料の透過率と試料の写真を示す。写真には同時に熱処理した TiO₂ 単結晶(ルチル)を比較として示した。As-grown 結晶は、高温で水素により還元されるため酸素空孔と電子が存在する。さらに Sr 空孔と酸素空孔は生成しやすく、格子中に水素イオンが存在することから、As-grown 結晶中に存在する結晶欠陥は、V_{Sr}'', V_O'', Ti_{Ti}'', e', H_i' が考えられる。As-grown 結晶を O₂ 中または空气中で熱処理した場合には、酸化により酸素欠損がなくなり自由電子が消滅し、絶縁体となった (Eq.6)。



自由電子の消滅により吸収がなくなることで濃青色は消え透明となったが、400~700 nm にかけてのブロードな吸収 (以下, 吸収 B) が見られ茶色く着色した。

STO 中では、酸素空孔と Sr 空孔は生成されやすく、Sr-O のショットキー型の欠陥構造をとり、Ti 空孔濃度は高くないことが報告されている[27]。また、陽電子消滅による研究から、酸化雰囲気中で熱処理すると V_{Sr} または (V_{Sr} -V_O) が増加することが報告されている[18]。ここで過剰の酸素空孔が存在している酸化された正孔 (h•) が生成すると考えられる (Eq.7)。この場合 p 型の半導体にはならないことから、正孔が Sr 空孔にトラップされるものと考えられ、これがブロードな吸収の原因であると考えられる (Eq.8) [28]。



これに対し、H₂-N₂ 中で処理した場合には、薄い黄色を呈し絶縁体になっていた。透過率測定の結果、400~550 nm にかけての吸収 (以下, 吸収 Y) があるため、薄黄色に着色していることがわかる。同時に熱処理した TiO₂ 単結晶の場合には H₂ 存在下で熱処理しても、濃青色はそのまま導電性を示した。TiO₂ の場合は、H₂ 中で処理すると酸素空孔が生成し、電子が導電性に寄与する (Eq.3, Eq.4)。STO の場合も高温では水素による還元反応が起こっているが、およそ 1000 °C 以下の温度では、水素を結晶中に取り込むことで自由電子を消滅させていると考えられる。

水素は格子間に入る場合、前述の通り酸素-酸素の中間付近に格子間イオン (H_i') として存在する場合と、Sr 空孔方向に格子間イオンとして存在する場合があります。これらは O-H の振動として赤外に吸収が現れる。これに加え、酸素空孔にヒドリド (Hydride : H⁻) として存在する場合 [(2H_i')₀^x] が考えられる。

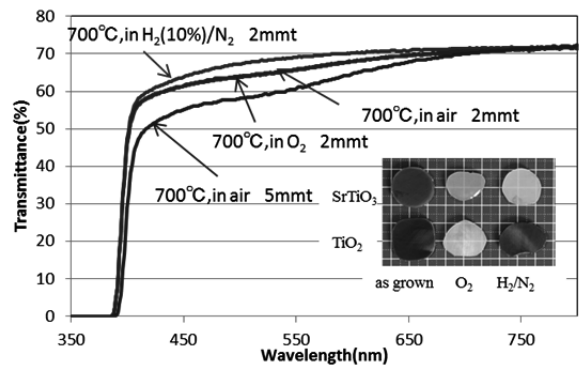


Fig.8 Transmittance of STOs heat treated in air, O₂ and H₂-N₂ atmosphere at 700 °C. Photograph shows specimens compared with TiO₂.

Eq.9 は水素がヒドリドとして酸素空孔に入る場合を表して [20,23,24], 水素により電子が消滅し, 絶縁化することを示している。これら Sr 空孔にホールが, 酸素空孔に水素がトラップされるイメージを Fig.7(b) に示す。

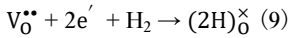
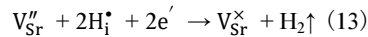
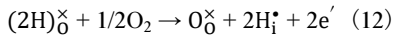
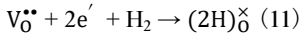
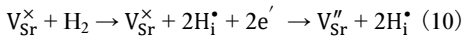


Fig.9 に, 700 °C において, O₂ 中熱処理と H₂-N₂ 中熱処理を交互に繰り返したときの透過率を示す。可逆的に変化していることから, 700 °C では酸素と水素の吸脱着が交互に起きていることが考えられる。



Eq.10 は水素が取り込まれることにより, Sr 空孔にトラップされた正孔が消費されることを示しており吸収 B がなくなる。そして水素は酸素空孔にヒドリドとして入ることにより安定となるが, 吸収 Y が生じる (Eq.11)。酸化される場合にはこの逆の反応が起こると考えられる (Eq.12, Eq.13)。

Fig.10 に, 700 °C において O₂ 中と H₂-N₂ 中の熱処理を繰り返した場合の IR 域の透過率を示すが, 熱処理による吸収に顕著な差は見られなかった。このことから O-H 結合は酸化雰囲気処理, 水素雰囲気処理でほとんど変化せず, 700 °C の熱処理によって取り込まれる水素は, O-H 結合ではない形で結晶内に取り込まれていると考えられる。

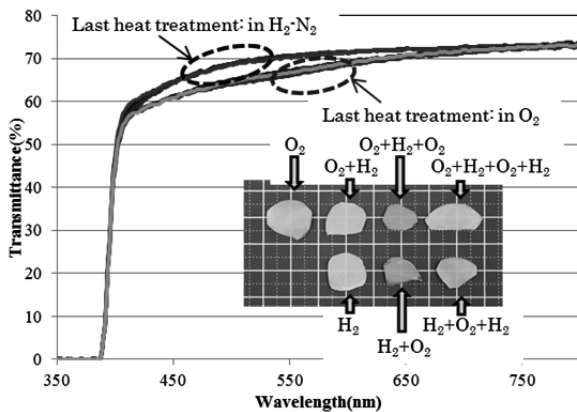


Fig.9 Transmittance after alternative heat treatment in O₂ and H₂-N₂, at 700 °C (Sample thickness : 2 mm).

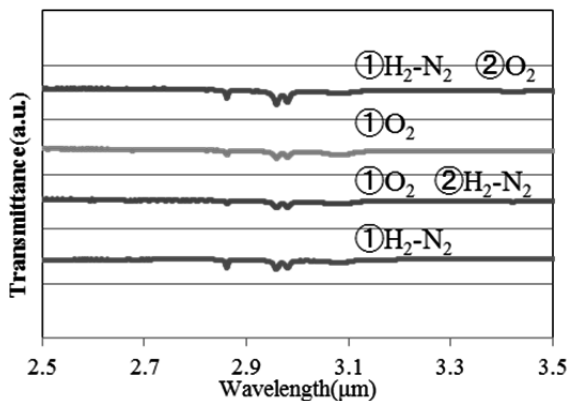


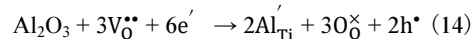
Fig.10 Transmittance of STOs repeated heat treatment in O₂ and H₂-N₂, in IR region (Sample thickness : 2 mm).

最近のシミュレーションによる研究によると, ヒドリドとして酸素位置に水素が安定に存在する可能性が報告されている [23,24]。酸化することなく水素により絶縁化することから前述の Eq.9 のような反応が起こり, 水素がヒドリドとして導入されていて, これが可視域における吸収 Y の原因であると考えられる。

3.4 不純物の影響

Table 1 に, 原料および育成した結晶の不純物を示すが, 原料中には Si, 結晶中には Al, Nb などの不純物がわずかに検出された。また市販原料には Ba が不純物として含まれることが多いため, 不純物による着色の影響について検討するため, Ba, Al, Si をドーブし結晶を育成した。

Fig.11 にこれらの元素をドーブした場合の透過率を示す。Ba, Al, Si をドーブした STO は Un-doped STO に比べ吸収 Y が小さくなった。Al をドーブした場合には, Al イオンが B サイトに入りアクセプターとして置換することで酸素空孔が減少するものと考えられる (Eq.14)。



吸収 Y がヒドリドによるとすれば, ヒドリドが占有している酸素空孔が減少することにより, 吸収 Y が減少したと考えることができる。

Ba および Si をドーブした場合も吸収 Y が減少していた。Ba は A サイトに, Si は B サイトに置換し, アクセプターとしては機能していないと考えられることから, 不純物によりショットキー型の格子欠陥が減少したことが考えられる。Ba や Si が不純物として存在する場合に, 不純物がサイトを占有することによって, Sr-O の結晶欠陥の生成が抑制され, その結果酸素空孔とそこに取り込まれる水素が減少し, 吸収 Y も減少したと考えられる。

以上のことから, 吸収 Y はこれらの不純物によるものではなく, 酸素空孔中のヒドリドなどの結晶欠陥によるものであると考えられる。

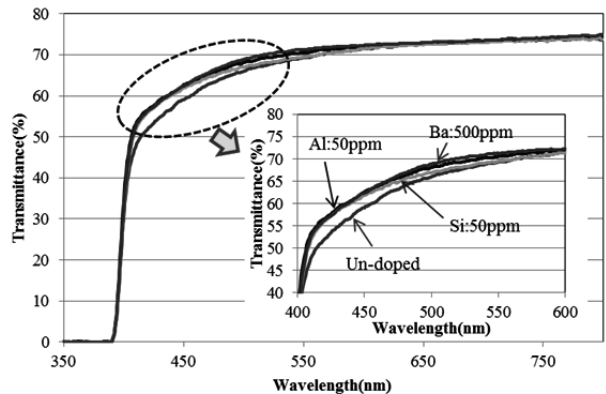


Fig.11 Transmittance of Ba, Al and Si doped STOs heat treated in H₂-N₂, at 700 °C (Sample thickness: 5 mm).

4. 結論

SrCO₃ と TiO₂ 原料を使用し, 固相反応で FFM 用の STO 原料を調製した。FFM においては, 原料落下量の制御が結晶育成をする上で重要な因子となるが, 水分量, 分散剤量等を調製することで, FFM に適した原料を調製することが可能となった。原料の落下特性を簡易に評価する指標として, 粉体の圧縮率を 35~45 % に制御すれば, 安定した落下特性が得られることがわかった。

固相反応原料で育成した結晶は、高純度で優れた結晶性を有していた。また、As-grown 結晶は、 H_2-O_2 燃焼炎中で育成することから酸素欠損に起因する導電性を示し、濃青色をしていた。これを酸化雰囲気中で焼成すると茶色になり、導電性はなくなった。これは酸素が供給されることにより自由電子が消滅し、ショットキー型の欠陥を構成していた Sr 空孔に正孔 (h^*) がトラップされたためと考えられ、これが吸収 B (400~700 nm のブロードな吸収) の原因と考えられる。一方、水素が存在する雰囲気下で焼成するとごく薄い黄色となり、導電性はなく絶縁体となった。これは水素が供給されることにより、水素が酸素空孔にヒドリド (H^-) として導入されることにより、自由電子が消滅し導電性がなく透明になったためと考えられ、これが可視域における吸収 Y (400~550 nm のわずかな吸収) の原因であると考えられる。

Ba, Al, Si をドーピングした場合に、吸収 Y が減少する結果が得られたが、これは不純物が存在することによって、Sr-O の欠陥が減少し、酸素サイトに取り込まれる水素が減少することにより吸収 Y が減少したためと考えられる。

IR 域に吸収をもたらす O-H 結合は 2 種類存在し、空气中で熱処理した場合、雰囲気を変えて熱処理した場合も存在していることから、STO 結晶中で安定であると考えられる。

このように、STO 結晶の光透過特性は、Sr 空孔にトラップされた正孔、酸素位置に取り込まれた水素、さらに格子間水素が影響していることが明らかとなった。

References

- 1) <http://lippmaa.issp.u-tokyo.ac.jp/>
- 2) S. Mochizuki, F. Fujishiro and S. Minami, *J. Phys.; Condens. Matter*, **2005**, *17*, 923.
- 3) K. X. Jin, B. C. Luo, Y. F. Li, C. L. Chen and T. Wu, *J. Appl. Phys.*, **2013**, *114*, 033509.
- 4) S. Mochizuki, S. Minami and F. Fujishiro, *J. Luminescence*, **2005**, *112*, 267.
- 5) S. Mochizuki, F. Fujishiro, K. Ishiwata and K. Shibata, *Physica B*, **2006**, *376-377*, 816.
- 6) F. Fujishiro and S. Mochizuki, *J. Phys.; Conference Series*, **2005**, *21*, 142.
- 7) D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa, and M. Takano, *Nature Materials*, **2005**, *4*, 816.
- 8) M. E. Zvanut, S. Jeddy, E. Towett, G. M. Janowski, C. Brooks and D. Schlom, *J. Appl. Phys.*, **2008**, *104*, 064122.
- 9) E. Ertekin, V. Srinivasan, J. Ravichandran, P. B. Rossen, W. Siemons, A. Majumdar, R. Ramesh and J. C. Grossman, *Physical Review*, **2012**, *B85*, 195460.
- 10) A. Frye, R.H. French and D. A. Bonnell, *Z. Metallkd.* **2003**, *94*, 226.
- 11) S. Mochizuki, F. Fujishiro, K. Shibata, A. Ogi, T. Konya and K. Inaba, *Physica B*, **2007**, *401-402*, 433.
- 12) N. A. Kulagin and E. Hieckmann, *Optics and Spectroscopy*, **2012**, *112*, 79.
- 13) C. Lenser, A. Kalinko, A. Kuzmin, D. Berzins, J. Purans, K. Szot, R. Waser, and R. Dittmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *13*, 20779.
- 14) M. Kareev, S. Prosandeev, J. Liu, C. Gan, A. Kareev, J. W. Freeland, M. Xiao, and J. Chakhalian, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 061909.
- 15) K. Szot and W. Speier, *Physical Review B*, **1999**, *60*, 5909.
- 16) K. Szot, W. Speier, R. Carius, U. Zastrow, and W. Beyer, *Physical Review Letters*, **2002**, *88*, 075508.
- 17) H. J. Scheel, J. G. Bednorz, and P. Dill, *Ferroelectrics*, **1976**, *13*, 507.
- 18) A. S. Hamid, A. Uedono, T. Chikyou, K. Uwe, K. Mochizuki, and S. Kawaminami, *phys. stat. sol. (a)*, **2006**, *203*, 300.
- 19) B. Jalan, R. Engel-Herbert, T. E. Mates and S. Stemmer, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 052907.
- 20) M. C. Tarun and M. D. McCluskey, *J. Appl. Phys.*, **2011**, *109*, 063706.
- 21) N. Bork, N. Bonanos, J. Rossmeisi, and T. Vegge, *J. Appl. Phys.*, **2011**, *109*, 033702.
- 22) J. Y. Dai, W. P. Chen, G. K. H. Pang, P. F. Lee, H. K. Lam, W. B. Wu, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*, 3296.
- 23) Y. Iwazaki, Y. Gohda, and S. Tsuneyuki, *Appl. Materials*, **2014**, *2*, 012102.
- 24) Y. Iwazaki and S. Tsuneyuki, *Meson*, **2014**, *39*, 9 [in Japanese].
- 25) L. Villamagua, R. Barreto, L. M. Procel, and A. Stashans, *Phys. Scr.*, **2007**, *75*, 374.
- 26) U. Balachandran and N. G. Eror, *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, *129*, 1021.
- 27) M. J. Akhtar, Z. Akhtar, R. A. Jackson, and C. R. A. Catlow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, *78*, 421.
- 28) S. Kawaminami, K. Mochizuki, S. Hashimoto, N. Adachi and T. Ota, *J. Asian Ceram. Soc.*, **2013**, *1*, 362.