(PLZT)_x(BiFeO₃)_{1-x} 固溶体の強誘電性と磁気特性Ferroelectric and Magnetic Properties of (PLZT)_x(BiFeO₃)_{1-x} Solid Solutions

金井俊光・大越慎一・橋本和仁

東京大学 先端科学技術研究センター, 東京都目黒区駒場 4-6-1 (〒153-8904)

T. Kanai, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto

Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904

(PLZT)_x(BiFeO₃)_{1-x} solid solutions exhibiting both ferroelectricity and ferromagnetism were prepared by a solid-state reaction. X-ray diffraction patterns showed that the crystal structure of the solid solutions for $x = 0.1-1.0$ was a cubic perovskite structure, but Raman spectra suggested the existence of a rhombohedral-type local polar order. The temperature dependence of ferroelectricity indicates that the materials for the whole range of x are ferroelectric relaxors. The materials for $x = 0.10-0.45$ simultaneously showed ferroelectric and magnetic hysteresis loops at room temperature. The Néel temperatures of the materials decreased with increasing x , e.g., 640 K ($x = 0$), 585 K ($x = 0.10$), and 570 K ($x = 0.15$). The possible origins of the weak spontaneous magnetization in the present system are also discussed.

Key words: ferroelectricity, ferromagnetism, BiFeO₃, PLZT, perovskite

1. はじめに

強誘電性と強磁性が共存する系では、両者の相互作用に基づく新規な機能性が期待できる。しかし、室温で両方の性質を備えた材料は天然にはほとんど存在せず、人工的合成が試みられてきた。例えば、ペロブスカイト構造の BiFeO₃ 反強磁性体^{1)~4)}に、BaTiO₃ および PbTiO₃ 強誘電体を固溶させた系では、室温で自発磁化が発現することが報告されている^{5)~8)}。またスパッタ法およびゾルゲル法を用いて、これらのアモルファス薄膜を作製することでさらに大きな自発磁化が発現することが藤井らにより報告されている^{9)~12)}。

Fig. 1 Phenomena caused by the interaction among magnetic, electric, and optical properties.

我々は、強誘電・強磁性体の光学特性に着目した。例えば、強誘電・強磁性体では第 2 高調波 (Second Harmonic Generation: SHG) を外部磁場で制御できる磁化誘起第 2 高調波発生 (Magnetization-induced Second Harmonic Generation: MSHG)¹³⁾ が期待される (Fig.1)。このような MSHG の報告例は強磁性体表面での対称性の破れに依存した、反射モードに関する研究が中心であり、透過モードでの報告例は、Cr₂O₃¹⁴⁾、エピタキシャル成長させた (YbPr)₃(FeGa)₅O₁₂ 薄膜¹⁵⁾ および、最近本研究室で見出された (Fe^{II}_{1-x}Cr^{III}_{1-x})_{1.5}[Cr^{III}(CN)₆]7.5H₂O 薄膜¹⁶⁾ などのわずかな例に限られている。本研究では、反強磁性体の BiFeO₃ と透明強誘電体の (Pb_{0.9}La_{0.1})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ (PLZT(10/65/35), La:Zr:Ti=10:65:35)^{17)~20)} の組み合わせを選択し、(PLZT)_x(BiFeO₃)_{1-x} 固溶体の作製を行ってきた。Table.1 には BiFeO₃ と PLZT(10/65/35) の特性を示す。組成比が 10/65/35 の PLZT は、巨視的には光学的等方体の立方晶系を示し、微視的には菱面体晶からなる、透明なリラクサー強誘電体として知られている。その優れた光学特性から電気光学素子などへの応用が期待されている物質である。(PLZT)_x(BiFeO₃)_{1-x} 固溶体では、光学特性を付加した強誘電・強磁性体を作製できると考えられる。得られた固溶体は PLZT と同様に巨視的には光学的等方体の立方晶系を示し、 $0.10 \leq x \leq 0.45$ の組成域において Fig.2 に示すように、室温で強誘電ヒステリシスループと磁気ヒステリシスループを同時に示す強誘電・強磁性体であることを見出し、速報している。²¹⁾

本総合論文では、(PLZT)_x(BiFeO₃)_{1-x} 固溶体の強誘電特性および磁気特性について詳細な検討を行うため、(1) XRD 測定、(2) ラマンスペクトル測定、(3) 強誘電ヒステリシス測定、(4) 誘電率の温度依存性、(5) 誘電率の周波数依存

Table. 1 Properties of BiFeO₃ and PLZT(10/65/35).

Material	Structure	Dielectric Property	Magnetic Property
BiFeO ₃	rhombic perovskite	Ferroelectric (T _C = 1083 K)	Antiferromagnet (T _N = 643 K)
PLZT (10/65/35)	cubic perovskite	ferroelectric relaxor	diamagnet

Fig. 2 Ferroelectric ferromagnets composed of $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ perovskites.²¹⁾

性, (6) 磁気ヒステリシス測定, (7) 磁化曲線測定, (8) 磁化率の温度依存性を測定した。また, 本固溶体での強磁性の発現機構について考察を行ったので報告する。

2. 実験

2.1 作製方法

$(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ 固溶体は, PLZT(10/65/35)と BiFeO_3 の固相反応により得た²¹⁾。原料の PLZT は, PbO , La_2O_3 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, TiCl_4 を用い, 800°C で 2 時間, 熱処理を行って作製した。 BiFeO_3 は, Bi_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末をボールミルで 24 時間混合し, 800°C で 2 時間, 熱処理を行って得た。 PLZT と BiFeO_3 を所定の比率で湿式混合し, 一軸加圧してペレット状に成形した。 熱処理は, Pb の揮発を防ぐため, PbO 雰囲気中で, 950°C , 5 時間行った。 なお, $x = 0$ の BiFeO_3 は, 950°C の熱処理では分解がおこるので, 800°C の熱処理で作製したものについて検討を行った。

2.2 測定

結晶構造に関しては XRD 装置 (Rigaku RINT 2100) および顕微ラマン測定装置 (Renishaw RAMASCOPE) を用いて, 測定を行った。 強誘電ヒステリシス測定は, シリコンオイル中で強誘電ヒステリシス測定装置 (Radiant Technologies RT6000HVS) を用いて行った。 誘電率測定は電気炉内で温度を制御しながら, インピーダンスアナライザ (HP 4194A) を用いて測定した。 測定のため, 焼結体ペレットの両面を #1000 のアルミナで厚さが約 $200\mu\text{m}$ まで研磨し, 電極として Pt をスパッタ蒸着した。 磁気特性は SQUID (Quantum Design MPMS 5) を用いて測定し, 300 K 以上の測定には高温オプション (Quantum Design Sample Space

Oven Option) を使用した。

3. 結果と考察

3.1 構造

作製した $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ 固溶体の XRD パターンを Fig.3(a) に示す。 全組成域で不純物のピークはみられず, ペロブスカイト単相であった。 $x = 0$ の BiFeO_3 は菱面体晶ペロブスカイト構造を示した。 $x \geq 0.1$ では各ピークがブロードになり, 巨視的には立方晶のペロブスカイト構造を形成した。 格子定数を立方晶として算出すると, Fig.3(b) に示すように x の増加とともに一様に増加した ($x = 0.1$ のとき $4.00\text{ \AA}$, $x = 1.0$ のとき $4.09\text{ \AA}$)。

Fig. 3 (a) XRD patterns of $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ solid solutions (○: BiFeO_3 , □: PLZT(10/65/35)) and (b) variation of the lattice constant with x .

Fig. 4 Raman spectra of $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ solid solutions.

次に、ラマンスペクトル測定を行い、本固溶体の微細な構造を検討した。Fig.4には、 $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ 固溶体のラマンスペクトルを示す。 $x = 1.0$ である PLZT (10/65/35) では、250, 545, 750 cm^{-1} 付近にブロードなピークが観測された。これらのピークは菱面体晶の TO モードに帰属される。250 cm^{-1} 付近のピークは TO2 と TO3 が重なったもの、545 cm^{-1} 付近のピークは TO4, 750 cm^{-1} 付近のピークは TO2+TO4 にそれぞれ帰属できる。^{22), 23)} x の減少にともない、750 cm^{-1} 付近のピークが減少し、670 cm^{-1} 付近に新たなピークが現われた。この 670 cm^{-1} 付近の新たなピークは、PLZT に Mn, Fe, Co, Cu などの 3d 遷移金属をドーピングした系の報告²³⁾にみられるピーク位置と一致しており、 $-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-$ ネットワークの増加によると考えられる。以上のように、ラマンスペクトルから微視的には菱面体晶を形成していることがわかった。

3.2 強誘電特性

室温において $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ 固溶体の強誘電ヒステリシス測定を行った。Fig.5には印加電界 50 kV/cm での強誘電ヒステリシスループを示す。全組成域で強誘電ヒステリシスループを示したが、 $0.1 \leq x \leq 0.6$ と $0.7 \leq x \leq 1.0$ ではヒステリシスループの大きさに違いがみられた。例えば $x = 0.3, 0.5$ では、残留分極値はそれぞれ 0.39 $\mu\text{C/cm}^2$, 2.3 $\mu\text{C/cm}^2$ であるのに対し、 $x = 0.7, 0.9$ では、残留分極値はそれぞれ 9.6 $\mu\text{C/cm}^2$, 4.3 $\mu\text{C/cm}^2$ と大きく、ヒステリシスループも大きく発達し、飽和に近いループを示した。

Fig. 5 P-E hysteresis loops of $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ solid solutions.

次に強誘電性の転移温度を検討するため、誘電率の温度依存性を測定した(Fig.6)。 BiFeO_3 は転移温度 1083 K の変位型強誘電体であることが知られている。¹⁾⁻⁴⁾ 一方、PLZT (10/65/35)は緩和型強誘電体(リラクサー)²⁴⁾であり、その誘電率は 350 K 付近にブロードなピークをもつ散漫相転移²⁵⁾を示すことが知られている。¹⁷⁾ $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ 固溶体ではFig.6(a)に示すように $0.1 \leq x \leq 1.0$ において、誘電率は温度上昇とともに徐々に増加し、100 K 以上にもおよぶブロードな散漫相転移を示した。また、誘電率のピーク温度は、 $x = 0.2$ で最大(672 K)となり、 x の増加にともない減少していた(Fig.6(b))。

さらに、転移温度での電場応答を調べるため、誘電率の周波数依存性を測定した(Fig.7)。 $0.1 \leq x \leq 0.6$ では、周波数の増加に伴い誘電率が減少し、ピーク位置が低温側へシフトした。一方、 $0.7 \leq x \leq 1.0$ では、周波数の増加とともに誘電率は減少したが、ピーク位置は高温側にシフトした。

誘電率のブロードなピークと周波数変化にともなうシフトは、本固溶体 ($0.1 \leq x \leq 1.0$) がリラクサーであることを示唆している。結晶構造が巨視的には立方晶に帰属されるものの、微視的には菱面体晶であるという結果に基づくと、本固溶体での強誘電性は微視的な菱面体晶の領域、すなわち $\langle 111 \rangle$ 方向に自発分極をもった極性クラスターの寄与によると考えられる。実際、PLZT がリラクサーである理由は複数の金属イオンが存在することにより、極性クラスターが温度下降とともに成長することで説明されている。^{26), 27)} したがって、 $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ 固溶体では、ペロブスカイト ABO_3 構造において、構成イオンのイオン半径の大きさから、A サイトには

Bi^{3+} , Pb^{2+} , La^{3+} イオンが, B サイトには Fe^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} イオンといったより多数の種類の金属イオンが占有することにより, 結晶場に不均質性が生じ, 全組成域でリラクサー特性が発現したと考えられる. また, 周波数を増加させるとピーク温度が高温側にシフトするのは, 極性クラスター間の電気双極子-双極子相互作用によると考えられる. 実際, PLZT や PMN ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) などの Pb 系リラクサーの多くは, 高温側へシフトすることが知られている.^{28), 29)} 一方, $0.1 \leq x \leq 0.6$ での低温側へのシフトの理由は明確ではないが, $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - PbZrO_3 や $\text{Ba}_{0.996}\text{Bi}_{0.004}\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ などの Fe が存在する系で報告されている.^{30), 31)} 本系においても, Fe が多い組成域で負のシフトがみられたことから Fe イオンが関与している可能性が挙げられる.

Fig. 6 (a) Temperature dependence of the dielectric constant for $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ solid solutions at 1 MHz and (b) ferroelectric Curie temperature versus x plot.

Fig. 7 Temperature dependence of dielectric constant for $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ solid solutions. ($\circ$: 10 kHz, $\diamond$: 100 kHz, $\triangle$: 1 MHz)

3.3 磁気特性

Fig.8 には, $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ 固溶体の 300 K および 5 K での磁化の外部磁場依存性を示す. $x = 0$ では, 300 K と 5 K であまり差はみられなかった. 300 K において磁気ヒステリシスループを示した $0.10 \leq x \leq 0.45$ では, 5 K においてさらに大きなヒステリシスループを示した. また $x \geq 0.5$ では, 5 K においても明確なループを示さなかった.

Fig.9 には, $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ 固溶体の 300 K での磁化曲線を示す. $x = 0$ では反強磁性体, $x = 1.0$ では反磁性体特有の磁化曲線を示した. 一方 $0.10 \leq x \leq 0.45$ では, 磁化は低磁場領域では急激に増加し, 高磁場領域では直線的に増加した. このような磁化曲線は, 弱い自発磁化が発現していることを示唆している. 自発磁化の大きさは, 磁化曲線の高磁場領域で磁化が直線的に変化する部分を y 軸に外挿して算出できる. 本固溶体の自発磁化は $x = 0.3$ で最も大きく, Fe イオン 1 個あたり $0.0089 \mu_B$ であった. また $x \geq 0.5$ では, 磁化は磁場に対して直線的な変化をした.

Fig.10(a)に $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ 固溶体の外部磁場 5000 G での磁化率の温度依存性を示す. $x = 0$ では, 300 K から温度上昇とともに磁化率は増加し, 640 K で鋭いピークを示した. これは, BiFeO_3 が $T_N = 643$ K の反強磁性体であるという文献値に一致している. $x = 0.1$ ではピークがブロードニングしながら低温側へシフトするのが観測された. $x = 0.15$ および $x = 0.2$ では, ピークはさらにブロードになった. $x \geq 0.3$ では, このようなピークは観測されなかった.

Fig. 8 Magnetization curves of $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ solid solutions. (○: 300 K, ●: 5 K)

Fig. 9 Magnetization curves of $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ solid solutions at 300 K.

Fig.10 (a) Variation of the magnetic susceptibility with temperature for $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ solid solutions under 5000 G. (■: $x = 0$, △: $x = 0.1$, □: $x = 0.15$, ▽: $x = 0.2$, ○: $x = 0.3$, ◇: $x = 0.5$, ▲: $x = 0.8$, ◆: $x = 1.0$)

Fig. 10(b) Variation of magnetization with temperature. (●: $x = 0.1$, ▲: $x = 0.15$).

ネール温度(T_N)を明確にするため、残留磁化で、 $x = 0.1$, 0.15 の試料の磁化温度依存性を測定した(Fig.10(b)). その結果、ピークが明確になり、 $x = 0$ で $T_N = 640$ K, $x = 0.1$ で $T_N = 585$ K, $x = 0.15$ で $T_N = 570$ K と、低温側へシフトすることが確認できた. なお、 $x = 0.2$ でははっきりしたピークはみられなかった. このネール温度の減少は、 x の増加により、近接する Fe イオンの数が減少したことによると考え

られる。 $0.5 \leq x \leq 0.9$ では、磁化率は 300 K から温度上昇とともに減少し、下に凸の変化を示し、 χ^{-1} v.s. T プロットの結果から 300 K 以上ではキュリーワイス則に従うことから、常磁性的な状態であることが示唆された。また、 $x = 1.0$ では小さな負の磁化率を示し、反磁性であった。強磁性を示さなかった $0.5 \leq x \leq 0.9$ では、 x が増加するほど Fe イオンの量が少なくなるのにも関わらず、5 K における磁化曲線の傾きは大きくなった。また、 χT vs. T プロットにおいて低温で χT の値が減少していることから、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ では、反強磁性的相互作用が存在していることが示唆された。

3.4 強磁性の発現機構

$(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ 固溶体 ($0.10 \leq x \leq 0.45$) が弱い自発磁化を示す機構としては、(i) 金属置換の選択性、(ii) キアント磁性、(iii) 構造歪みによるランダムスピン配向、(iv) 反強磁性体ドメインウォールのピニングなどの可能性が挙げられる。(i) 金属置換の選択性: BiFeO_3 に PLZT が固溶する際、金属置換される位置に選択性がある場合、自発磁化発現の可能性がある。例えば BiFeO_3 の Fe^{3+} イオンが G 型反強磁性的スピン配列(第一近接のスピンがお互い反平行になっている配列)を成している場合について考える。PLZT の非磁性イオンが上向きスピンの Fe^{3+} イオンを選択的に置換した場合は、下向きスピンの数が相対的に多くなり、自発磁化が発現する可能性がある。本固溶体で発現した磁化は最も大きかった $x = 0.3$ においても $0.0089 \mu_B$ であり、 Fe^{3+} がハイスピン状態とした場合の約 0.2 % と小さい値である。本固溶体はイオン半径や価数の異なる複数の金属イオンから構成されており、これらの金属イオンが完全にはランダムに配置せずわずかに分布に偏りが生じている可能性も考えられる。(ii) キアント磁性: BiFeO_3 に PLZT が固溶することで、菱面体晶から立方晶への構造変化が起こっている。このとき生じる構造歪みにより、 Fe^{3+} イオンの反強磁性的スピン配列が傾き(キアントして)、自発磁化が発現する可能性がある。本固溶体と同様な BiFeO_3 ベースの $(\text{BaTiO}_3)_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ 固溶体においても、その磁化発現機構は BiFeO_3 に BaTiO_3 が固溶することで生じる構造歪みによる、キアント磁性による可能性があげられている。⁸⁾ また、反強磁性体である CoF_2 や MnF_2 では圧力による構造変化で磁化が誘起されることが報告されている。³²⁾ 本系の $x = 0.3$ では、観測された自発磁化の値からスピンの傾角を見積もると約 0.1° であり、このようなわずかなスピンの傾きにより、自発磁化が発現した可能性もある。(iii) 構造歪みによるランダムスピン配向: アモルファス Fe 酸化物では、構造上の歪みにより自発磁化が発現する例が報告されている。例えば、ガラス化促進剤として P_2O_5 を加えて作製した CoFe_2O_4 、 CuFe_2O_4 、 NiFe_2O_4 アモルファス体は、数 emu/g の自発磁化

が生じる。³³⁾ また、 BiFeO_3 – ZnFe_2O_4 アモルファス体は、室温で強磁性を示す。³⁴⁾ さらに、スパッタ法およびゾルゲル法を用いた BiFeO_3 – BaTiO_3 系、 BiFeO_3 – PbTiO_3 系アモルファス薄膜においても強磁性が発現するという報告がある。⁹⁾ ¹²⁾ このようなアモルファス磁性体の強磁性に関しては、金吉により、理論的に解析され、その可能性が示されている。³⁾ ⁵⁾ 本固溶体は、アモルファス状態ではないが、B サイトに、 Fe^{3+} イオンと非磁性イオンの Zr^{4+} 、 Ti^{4+} イオンが占有しており、これらのイオン半径や電荷が異なっていることから、アモルファス磁性体と同様な機構で自発磁化が発現する可能性がある。(iv) 反強磁性体ドメインウォールのピニング: Palacio らは、 $\text{A}_2\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$)、 $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの反強磁性体に非磁性原子を置換した系において、自発磁化が生じることを報告している。^{36), 37)} これらの系における自発磁化の発現機構は、非磁性原子が反強磁性体の磁区内のピン止めセンターになり、結果として磁区内の磁化が補償できないことによると説明されている。現在のところ、弱い自発磁化が生じた機構がいずれであるか決定できていないが、置換原子の数が多いため (i) の機構が最も有望であると考えている。

4. まとめ

我々は反強磁性体の BiFeO_3 と強誘電体の PLZT を固相反応法で固溶させることにより、室温で強誘電ヒステリシスループと強磁性ヒステリシスループを示す新規材料の作製に成功した。作製した固溶体は、XRD 測定では立方晶に帰属されたが、ラマンスペクトルにおいて菱面体晶に帰属されるピークが観測されたことから、本固溶体では菱面体晶の極性クラスターにより、強誘電性が発現していると考えられる。また、相転移点付近における誘電率のブロードなピークと周波数分散がみられたことから、本系はリラクサー強誘電体であることが示唆された。 $0.10 \leq x \leq 0.45$ では、室温において磁気ヒステリシスループを示し、強磁性が確認できた。磁化率測定から、ネール点は x の増加とともに、640 K ($x = 0$)、585 K ($x = 0.1$)、570 K ($x = 0.15$) と減少した。一方、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ では、300 K 以上で磁化率がキュリーワイス則に従い、300 K 以上では常磁性的状態であることが示唆された。本系において弱い自発磁化が発現した機構としては、(i) 金属置換の選択性、(ii) キアント磁性、(iii) 構造歪みによるランダムスピン配向、(iv) 反強磁性体ドメインウォールのピニングなどが考えられる。

文献

- 1) S. A. Fedulov: *Sov. Phys. Dokl.*, **6**, 729 (1962).
- 2) S. V. Kiselev, R. P. Ozerov, and G. S. Zhdanov: *Sov. Phys. Dokl.*, **7**, 742 (1963).

- 3) Yu. E. Roginskaya, Yu. Yu. Tomashpolskii, Yu. N. Venetsev, M. Petrov, and G. S. Zdanov: *Sov. Phys. JETP*, **23**, 47 (1966).
- 4) J. R. Teagyl, R. Gerson, and W. James: *Solid State Commun.*, **8**, 1973 (1970).
- 5) S. A. Fedulov, P. B. Ladyzhinskii, I. L. Pyatigorskaya, and Yu. N. Venetsev: *Soviet Physics Solid State*, **6**, 375 (1964).
- 6) G. A. Smolenskii, and V. M. Yudin, *Soviet Physics Solid State*, **6**, 2936 (1965).
- 7) A. I. Kashlinskii, V. I. Chechernikov, and Yu. N. Venetsev: *Soviet Physics Solid State*, **8**, 2074 (1967).
- 8) M. Mahesh Kumar, S. Srinath, G. S. Kumar, and S. V. Suryanarayana: *J. Magn. Magn. Mater.*, **188**, 203 (1998).
- 9) T. Fujii, S. Shimizu, A. Kajima, and T. Miyama: *J. Magn. Magn. Mater.*, **54-57**, 1303 (1986).
- 10) T. Fujii, S. Jinzenji, Y. Asahara, A. Kajima, and T. Shinjo: *J. Appl. Phys.*, **64**, 5434 (1988).
- 11) T. Wada, A. Kajima, M. Inoue, T. Fujii, and K. I. Arai: *Materials Science and Engineering*, **A217/218**, 414 (1996).
- 12) T. Wada, Y. Tokunaga, A. Kajima, M. Inoue, T. Fujii, B. Jeyadevan, and K. Tohji: *Applied Surface Science*, **113/114**, 212 (1997).
- 13) K. Sato: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **21**, 879 (1997).
- 14) M. Fiebig, D. Fröhlich, B. B. Krichevskii, and R. V. Pisarev: *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2127 (1994).
- 15) V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, A. Kirilyuk, and Th. Rasing: *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2004 (1997).
- 16) K. Ikeda, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto: *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 371 (2001).
- 17) Gene H. Haertling: *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 1 (1971).
- 18) G. S. Snow: *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 91 (1973).
- 19) A. Hagimura, and K. Uchino: *Ferroelectrics*, **93**, 373 (1989).
- 20) T. Tani, and D. A. Payne: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1242 (1994).
- 21) T. Kanai, S. Ohkoshi, A. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto: *Adv. Mater.*, **13**, 487 (2001).
- 22) J. L. Dellis, J. Dallennes, J. L. Carpentier, A. Morell, and R. Farhi: *J. Phys. Condens. Matter*, **6**, 5161 (1994).
- 23) V. I. Dimza: *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, 2887 (1996).
- 24) L. E. Cross: *Ferroelectrics*, **76**, 241 (1987).
- 25) G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and S. N. Popov: *Sov. Phys. Solid State*, **1**, 147 (1958).
- 26) D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig: *J. Appl. Phys.*, **69**, 6595 (1991).
- 27) D. Viehland, Z. Xu, and D. A. Payne: *J. Appl. Phys.*, **74**, 7454 (1993).
- 28) X. Dai, Z. Xu, J. F. Li, and D. Viehland: *J. Appl. Phys.*, **79**, 2023 (1996).
- 29) Y. Yamashita, K. Harada, T. Tao, and N. Ichinose: *Inter. Ferroelectrics*, **13**, 17 (1996).
- 30) M. Yokosuka and H. Kojima: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6046 (1997).
- 31) M. M. Kumar, K. Srinivas, and S. V. Suryanarayana: *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1330 (2000).
- 32) A. S. Borovik-Romanov: *Sov. Phys. JETP*, **11**, 786 (1960).
- 33) M. Sugimoto and N. Hiratsuka: *J. Mag. Magn. Mater.*, **31-34**, 1533 (1983).
- 34) S. Nakamura and N. Ichinose: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**, 590 (1988).
- 35) T. Kaneyoshi: *Solid State Commun.*, **69**, 91 (1989).
- 36) F. Palacio, M. Gabas, J. Campo, C. C. Becerra, A. Paduan-Filho, and V. B. Barbeta: *Phys. Rev. B*, **56**, 3196 (1997).
- 37) A. Paduan-Filho, C. C. Becerra and F. Palacio: *Phys. Rev. B*, **58**, 3197 (1998).

2001 年 10 月 5 日受理, 2002 年 1 月 17 日採録