<u>集</u>無鉛圧電材料・素子 ビスマス系無鉛圧電セラミックス

Bismuth Based Lead-free Piezoelectric Ceramics

永田 肇*1

Hajime NAGATA

Piezoelectric properties of bismuth based ferroelectric ceramics are introduced as recent progress, development and researches for lead free piezoelectric applications. Bi based lead free piezoelectrics can be largely distinguished two categories as perovskite type ferroelectrics and Bi layer-structured ferroelectrics (BLSF). The perovskite type piezoelectrics are expected to use some practical applications such as actuator, ultrasonic and high power applications, because of their good electromechanical coupling factors, k, and high piezoelectric strain constants, d, and high mechanical strength, σ . At present, the reliable top results of these parameters are k_{33} ~0.6, d_{33} ~200 pC/N, σ ~200 MPa, respectively, in the ceramic form without a grain orientation. On the other hand, BLSFs are excellent candidates for high temperature piezoelectric applications and lead free ceramic resonators because of their high curie temperatures (T_c ~900°C), high mechanical quality factors (Q_m ~10,000) and small temperature coefficient of resonance frequencies ($TC_r \sim 0.30$ ppm/°C).

Keywords: Bi based perobskite, Bi layer-structured ferroelectrics, ferroelectrics, electromechanical coupling factor, piezoelectric strain constant, bismuth sodium titanate, bismuth potassium titanate, bismuth titanate.

1 緒言

特

現在主に研究・開発が試みられているビスマス系無鉛 圧電セラミックスは、大別するとペロブスカイト型強誘 電体セラミックスとビスマス層状構造強誘電体セラミッ クス(BLSF)である(Table 1)。ペロブスカイト型では、Aサ イトを3価のBiイオンと1価のアルカリ金属イオンを組 み合わせて2価とし、Bサイトを4価とした場合の24 系列と、BiFeO3に代表される 3-3 系列とに分けることが できる。2-4 系列の代表例として、(Bi₁₀Na₁₀)TiO₃ (BNT) [1-23]や(Bi12K12)TiO3 (BKT)[24-27]が挙げられ、これらを 含めた様々な固溶体系セラミックスが検討されている。 比較的大きな電気機械結合係数 k や圧電ひずみ定数 d を 有することから、アクチュエータや超音波応用への展開 が期待されている。近年, BNT を主体とした無鉛圧電セ ラミックスを用いたボルト締めランジュバン型圧電振動 子の開発が新聞報道[11]されるなど Bi 系非鉛圧電セラミ ックスの研究および開発も活発化してきた感がある。

一方、BLSF セラミックスは、従来の PZT 系圧電セラ ミックスに比べて、(1) 比誘電率 ϵ_s が小さい(100~200)、 (2) 誘電損失 $\tan\delta$ が小さい(0.01 以下)、(3) キュリー点 T_c が高い(300~900°C)、(4) 電気機械結合係数 k の異方性 が大きい($k_{33} / k_{31}=5\sim10$)、(5) 共振周波数の温度係数 TC-fが小さい(0~20 ppm/°C)、(6) エージング特性が良

連絡先: 永田 肇, 〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641, 東 京理科大学理工学部電気電子情報工学科, e-mail: nagata@takenaka.ce.noda.tus.ac.jp ^{*1}東京理科大学 好である、などの特長を有することが明らかに成ってきた。これらの特長を活かし、高温用センサーや、セラミックレゾネータやフィルタ、さらに、高速応答用圧電アクチュエータへの利用が期待されている。特に、圧電セラミックスレゾネータの応用分野では、現在 Pb 系が主流であり、BLSF セラミックスを用いた代替化が試みられている。

本稿では、Table 1 に示した無鉛圧電セラミックス組成 のうち、紙面の関係でペロブスカイト型強誘電体セラミ ックスについて限定し、これまでに報告されている圧電 諸特性を中心に紹介する。また、粒子配向セラミックス の作製による圧電諸特性の改善の結果を紹介するととも

Table 1Typical Bi based lead-free piezoelectric ceramics.

1. Perovskite type ferroelectric ceramics

(1) 2-4 system	
	Bismuth Sodium Titanate,	(Bi _{1/2} Na _{1/2})TiO ₃ , system
	(Bi _{1/2} Na _{1/2})TiO ₃	
	(Bi _{1/2} Na _{1/2})TiO ₃ -DTiO ₃	[D=(Bi _{1/2} K _{1/2}), (Bi _{1/2} Li _{1/2}), Sr, Ba, Ca]
	(Bi _{1/2} Na _{1/2})TiO ₃ -MNbO ₃	[M=K, Na]
	(Bi _{1/2} Na _{1/2})TiO ₃ -BiMeO ₃	[Me=Fe, Al, Sc]
	Bismuth Potassium Titana	te, (Bi _{1/2} K _{1/2})TiO ₃ , system
	(Bi _{1/2} K _{1/2})TiO ₃	
	(Bi _{1/2} K _{1/2})TiO ₃ -DTiO ₃	[D=(Bi _{1/2} Na _{1/2}), (Bi _{1/2} Li _{1/2}) Sr, Ba, Ca]
	(Bi _{1/2} K _{1/2})TiO ₃ -BiMeO ₃	[Me=Sc, Fe, Al]
(2) 3-3 system	
	BiMeO ₃	[Me=Fe, Mn, Cr, Co, Al, Sc, Ga]
2.	Bismuth layer-structured f	erroelectric ceramics
	$DBi_2(Nb,Ta)_2O_9 (m=2)$	[D= Sr, Ba, Ca, (Bi _{1/2} Na _{1/2})]
	$Bi_4Ti_3O_{12}(m=3)$	
	$DBi_4Ti_4O_{15}$ (m=4)	[D=(Bi _{1/2} K _{1/2}), (Bi _{1/2} Li _{1/2}), Sr, Ba, Ca]
	$(Sr,Ca)_2Bi_4Ti_5O_{18}$ (m=5)	

に、ビスマス系非鉛圧電セラミックスのもつ問題点や今 後に残された課題について言及する。

2 チタン酸ビスマスナトリウム, (Bi12Na12)TiO3系

2.1 (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ [BNT]

(Bi₁₂Na₁₂)TiO₃ [BNT] [1,2] は, Smolensky らによって ペロブスカイト型強誘電体として発見された。BNT の結 晶構造は,室温で菱面晶(a=3.891 Å, α =89°36')である[3]。 D-Eヒステリシスループの観察によると,残留分極 P_{r} =38 μ C/cm²,抗電界 E_{c} =73kV/cm であり[4],強誘電体と してのこれらの特性から判断して,BNT は無鉛圧電セラ ミックスの有力な候補であると考えられる。しかしなが ら, E_{c} が大きく,分極処理が困難であるため,正確な圧 電特性の評価は困難であった。分極処理が困難である一 つの理由として焼成中のBiイオンの揮発に伴う酸素欠陥 の導入と,それらによるドメインピニングが考えられる。 近年,ホットプレス(HP)法で低温焼成し,Biイオンの揮 発を抑制したBNT セラミックスにおいて,共振反共振法 を用いて求めた k_{33} および d_{33} は,それぞれ0.471,93.4pC/N と報告されている[5]。

一方、室温で菱面晶(*R3c*)を持つ BNT は、300°C 付近で 正方晶(*P4bm*)に変り、540°C 付近で立方晶へ変化する[6]。 200-300°C に Isotropic region が存在しており、これは菱面 晶と正方晶が混在することによる[7]。また、200°C 付近 で強誘電体から反強誘電体へと変化すると言われており [8]、分極はこの温度でほぼ消失することが知られている。 Fig. 1 に BNT セラミックスにおける k_{33} の温度特性を示し たが、200°C 付近において k_{33} は著しく減少(脱分極)し ており、BNT セラミックスの実質的な動作温度範囲は、 この温度(脱分極温度: T_d)であると言える。

2.2 (Bi1/2Na1/2)TiO3-BaTiO3 [BNBT]系

X 線回折, 誘電温度特性および D-E ヒステリシスルー プの観察等のデータを総合して得られた相関係図(Fig. 2) から, (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{1-x}Ba_xTiO₃[BNBT-100x]系では BNT 濃度が 高いところ, すなわち室温では, x=0.06-0.07 に菱面晶 (Fα)-正方晶 (Fβ)間の多形相境界(MPB)が存在すること が確認されている[9]。MPB 近傍(x=0.06)で最も大きな圧 電性を示し, BNBT-6 の k_{33} および d_{33} は, それぞれ 0.55 および 125pC/N と報告されている。また, $d_{15}=194$ pC/N と厚みすべり振動モードで大きな圧電性を示すことも一 つの特徴である。さらに, 三点曲げ試験法により求めた 機械的強度(抗折力)は 200MPa で, PZT 系に比べ 2 倍



Fig. 1 Temperature dependence of electromechanical coupling factor, k_{33} , and frequency dependence impedance, Z, at RT for BNT ceramic [5].



Fig. 2 Phase relationship between bismuth sodium titanate, BNT, and barium titanate, BT [9]. (F: ferroelectric phase, AF: anti ferroelectric phase, P: paraelectric phase)

程度大きい [9]。一方で、Fig. 2 からも分かるように、MPB 近傍組成では、強誘電体相(F)から反強誘電体相(AF)への 相転移温度(脱分極温度 T_a)が 140°C 程度まで低下して おり、実質的な動作温度範囲は狭くなっている。この問 題の解決策として、MPB 組成より若干正方晶側の組成の 圧電特性が詳しく調べられている[10]。先述したボルト締 めランジュバン型圧電振動子への応用例で用いられてい る組成は、BNBT 系の正方晶側の組成(BNBT-10-15)を主 体としており、微量の(Bi₁₂Na₁₂)(Mn₁₃Nb₂₃)O₃を固溶し、 機械品質係数 Q_m を 500 程度まで上昇させている[11]。

また、近年、Templated Grain Growth(TGG)法や Reactive TGG (RTGG) 法によるペロブスカイト構造セラミック スの粒子配向に関する研究がたいへん活発で、この系 (0.945BNT-0.055BT)の TGG セラミックスで、歪測定から 求めた *dynamic* d_{33} において、500pC/N 以上の値が得られ たとの報告[12]もある。

2.3 (Bi12Na12)TiO3- (Bi12K12)TiO3 [BNKT]系

室温で正方晶を有するBKTセラミックスとの固溶体で ある(1-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-x(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃[BNKT-100x]系セラ ミックスは、BNBT 系と同様に、x=0.16-0.20 において菱 面晶-正方晶の MPB を有する[13]。MPB 近傍組成 (BNKT-20)で、 $d_{31}=46.9$ pC/N [13], $d_{33}=151$ pC/N [14]が報告 されている。この系もBNBT 系と同様に、MPB 近傍組成 において大きな圧電性を示すものの、その T_d は低下する。 正方晶領域において、比較的高い T_d と d_{33} が得られること が報告されており、BNKT-30 に La₂O₃を微量添加した試 料で $k_{33}=0.496, d_{33}=155$ pC/N, $T_d=219$ Cが得られている[15]。

2. 4 (Bi1/2Na1/2)TiO3-(Bi1/2K1/2)TiO3-BaTiO3[BNBK]系

BNBT 系や BNKT 系は、上述のように MPB 組成をもつこ とが知られており、さらに、それらの MPB を組み合わせた $x(Bi_{12}Na_{12})TiO_{3-2}(Bi_{12}K_{12})TiO_{3-2}BaTiO_3(x+y+z=1) [以下,$ BNBKy:z (x)と略す]三成分系について調査されている[16-18]。MPB 近傍組成の BNBK4:1(0.852)で、圧電定数 $<math>d_{33}=190$ pC/N という無鉛圧電セラミックスの中では大きな値 を示すことが報告されている[16]。一方で、 $T_d=120^{\circ}$ C と低く、 実用的な動作温度範囲はきわめて狭く限られてしまう。そこ で、この三成分系においてBKT:BT 比を一定(2:1)とし、BNT 量(x)を変化させることで T_d の高温化が試みられている[17]。

x[BNT]-y[BKT]-z[BT] (y:z=2:1, x=0-1; BNBT2:1(x)) X線 回折の結果から、この系の MPB はx=0.89 付近で、k₃₃=0.56、 k_p=0.32、d₃₃=181 pC/N と比較的大きな値が報告されている [17]。Fig. 3 は、BNBT2:1(x)セラミックスにおける k_{33} の温 度特性である。MPB 付近では T_d は 100°C 程度と他に較べ て低温側に存在することがわかる。また、正方晶性(tetragonality)の増大により T_d は高温化し、BNBK2:1(0.78)で 210°C 程度を示している。一方、本組成の d_{33} は 134.8pC/N 程度に 低下した[17, 18]。圧電性低下の理由の一つは、自由誘電率 ϵ_{33} ^T/ ϵ_0 の減少で、もう一つは、MPB 組成($k_{33} > 0.5$)より外れた 組成(x < 0.83)では k_{33} が 0.45 以下に大きく減少したことが挙 げられる。

2.5 その他の(Bi12Na12)TiO3 系固溶体セラミックス

Table 1 に示したように,BNT を主体とした固溶体系セ ラミックスは様々な系が検討されている。上述した 2.1-2.4 の系はその代表的な系であるが、これら以外にも



Fig. 3 Temperature dependence of electromechanical coupling factor, k_{33} , for BNBK2:1(x) ceramics[18].

	k ₃₃	<i>d</i> ₃₃ [pC/N]	$\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}$	T _d , T _c [#] (°C)	Ref.
(Bi _{1/2} Na _{1/2}) _{0.94} Ba _{0.06} TiO ₃ [BNBT-6]	0.55	125	580	125	[9]
BNBT-5.5 (TGG)		520*			[12]
BNBT-5.5 (Single crystal)		650*			[19]
BNBT-10 +La ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ 1wt%	0.62	220***	1080	278#	[10]
BNBT-15 - 0.1% (Bi _{1/2} Na _{1/2})(Mn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	$0.41(k_{\rm t})$	<i>Q</i> _m =477	511	258#	[11]
$\begin{array}{c} 0.8 \ (\mathrm{Bi}_{1/2}\mathrm{Na}_{1/2}) \ \mathrm{TiO}_3 \ \text{-}0.2 \ (\mathrm{Bi}_{1/2}\mathrm{K}_{1/2}) \ \mathrm{TiO}_3 \\ [\mathrm{BNKT-20}] \end{array}$	$0.418(k_t)$ 0.535	46.9(<i>d</i> ₃₁) 157	1030 884	 174	[13] [14]
BNKT-30 + La ₂ O ₃ 0.2 wt%	0.496	155	1071	219	[15]
BNBK4:1(0.895)	0.560	191	1141	110	[16]
BNBK2:1(0.78)	0.452	126	883	206	[17]
0.97BNT - 0.03NaNbO3 [BNTN-3]	0.43	71			[20]
$(Bi_{0.51}Na_{0.49})(Sc_{0.02}Ti_{0.98})O_3$ [BNST-2]	0.42	75	431	145	[21]
0.7BNT- 0.2BKT- 0.1BLT	$0.401(k_{\rm p})$ $0.505(k_{\rm t})$	216** 223**	1190	130 190	[22] [23]

Table 2 Piezoelectric properties for (Bi1/2Na1/2)TiO3 (BNT) based solid solutions.

(*: dynamic d_{33} from strain measurement, ***: d_{33} meter, ***: no information for measurement)

興味深い組成が報告されている。いくつかの組成例とそれらの圧電諸特性を Table 2 にまとめた。BNKT 系の MPB 近傍組成に 4~10mol%程度の(Bi₁₂Li₁₂) TiO₃ 固溶した系で は、 d_{33} >200 以上の値が報告されている。一方で上述した 組成系と同様に T_d は 130°C 程度と低い。このように BNT 系圧電セラミックスでは、大きな圧電性を有する組成で は動作温度範囲が狭いという問題点がある。Fig. 4 は、 BNT 系セラミックスの d_{33} と T_d の相関を示しており、両 者はトレードオフの関係になっていることが分かる。今 後は、 d_{33} と T_d の両者ともに大きくしてゆくことが一つの 大きな課題と考えられる。

3 チタン酸ビスマスカリウム, (Bi12K12)TiO3系

3. 1 (Bi_{1/2}K_{1/2}) TiO₃

(Bi₁₂K₁₂)TiO₃[BKT]は,BNT と同時期に Smolensky ら により新規ペロブスカイト型強誘電体として発見された [1]。BKT は,室温で正方晶を有し,格子の異方性は c/a~1.02と比較的大きい[24]。また,キュリー点 T_c が 380°C と高いことから,非鉛系圧電セラミックス材料として有 望視されている。しかしながら,高密度なBKT セラミッ クスの作製は困難で,圧電的諸特性の評価は行われてい なかった。近年,Biイオンを微量添加し,HP 法で焼結す ることにより高密度 BKT セラミックスが作製され,共振 反共振法を用いて求めた k_{33} および d_{33} は,それぞれ 0.40, 101 pC/N と報告されている(Fig. 5)[25,26]。 k_{33} の温度特性 測定より, k_{33} は 300°C 付近まで維持しており,広い動作 温度範囲を持つことが分かる[26]。また, k_{33} の消失する 温度は,Tetr 相から Pseudo-cubic 相への相転移温度[24]に 対応している。

3.2 (Bi12K12)TiO3-BaTiO3 [BT-BKT] 系

(1-*x*)BaTiO₃-*x*(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃、[BT-BKT-100*x*]成分系は, Buhrer らによりその格子定数とキュリー点 T_c の組成依存 性について報告されており[2],BKT 固溶量の増加ととも に BaTiO₃の T_c (=135°C)が高温化することが分かっている (Fig. 6)[27]。また,*x*=0.6-0.8 付近で格子異方性が最も大き くなり(*cla*~1.025),*x*=0.6 の k_{33} および d_{33} は 0.34,60.3 pC/N と報告されている[27]。以上のように、本組成は、圧電性を 維持する動作温度範囲が 300°C を超え、非鉛圧電セラミック スとして有望な組成である。しかし、実用化のためにはより 大きな圧電性が必要となるので、今後は粒径の制御や固溶 体への添加物の検討、さらに、粒子配向を行うことなどが要 求される。



Fig. 4 Relationship between depolarization temperature, $T_{\rm d}$ and piezoelectric constant, d_{33} , for some BNT and BKT based solid solutions.



Fig. 5 Frequency dependence of impedance, Z, for $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3+Bi_2O_3$ 0.6 wt% ceramic sintered at 1060°C for 4h by hot-press method and additional annealing at 1040°C for 10h [26].



Fig. 6 Curie temperature, T_c , and phase transition temperature from tetragonal to pseudo-cubic, T_d , for BT-BKT-100x ceramics [27].

4 BiMeO₃系

BiMeO₃系の代表例は BiFeO₃(BFO)で、キュリー点 T_cが 830℃ 程度と高く[28], 室温で Rhombohedrality, α=89.51°と 大きく歪んだ菱面晶構造を有している[29]。J. Wang らにより PLD 法で作製した BFO 薄膜において,強磁性特性と大きな 強誘電特性が報告され[29], マルチフェロイック材料として たいへん注目されている。これより, BFO は, たいへんポテ ンシャルの高い非鉛圧電材料の候補と考えられるが, バル ク体における強誘電特性や圧電特性の報告は, リーク電流 が大きいことや抗電界 E_c が大きいことから現段階では少な い[30,31]。一方, BFO を含むいくつかの固溶体(eg. BiFeO₃-BaTiO₃ 系や xBiFeO₃-(1-x)(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ 系)の検討 も行われていて, x=0.4 において, 歪み測定から求めた *dynamic d*₃₃ で 250pC/N 程度の圧電的性質が報告されてい る[32]。

BFO 以外の Bi 系 3-3 系列に目を転ずると、Fe イオン以 外の3価イオンとして Mn, Cr, Co, Ni, Al, Sc, Ga などが検 討されている。BiMnO₃ [33], BiCoO₃ [34], BiCrO₃, [35,36] は、ビスマス-3d 遷移金属ペロブスカイトとして、BFO 同様マルチフェロイック材料として注目されている。し かし、これらの組成の合成には数 GPa の高圧が必要であ るため詳細な物性測定を行うための試料作製が困難であ る[33-36]。また, BiScO₃ [37], BiAlO₃ [38], BiGaO₃ [39]も通 常の固相反応法(常圧下)でのペロブスカイト単相セラ ミックスの合成は上述の組成同様に難しいことが知られ ている。BiScO₃は、PbTiO₃のT_cを高温化させることの出 来るエンドメンバーして注目されていることからも [37,40], 大きな異方性を有し, 非常にポテンシャルの高 い非鉛圧電材料と考えられる。しかし、現段階でBiScO3 単体セラミックスが合成されたとの報告はないようであ る。BiAlO3やBiGaO3は、高圧力化での合成がなされてお り、その物理的性質が明らかになってきた[38,39]。さら に最近では、BiAlO3セラミックスが高圧下にて作製され、 残留分極 Pr および d3 は、それぞれ 9.5µC/cm² および 28pC/N と報告されている[39]。

Table 3 は、BiMeO、系材料の物理的および電気的諸特性

をまとめた。高密度な試料作製が困難なことから,その 電気的特性の報告例は少ない。しかし,ペロブスカイト 単相試料が得られていることから,その結晶構造や物理 的性質が詳しく調査されている。例えば,正方晶を持つ BiCoO₃では,非常に大きな格子ひずみ(*cla*=1.297)が報告 されている[34]。これらは,Biイオンの強い共有結合性 のために酸素をひきつけようとすることや,6s²の孤立電 子対が立体障害となって歪んだ結晶構造が安定化される ことによる[38,41]。大きな格子ひずみは大きな自発分極 *P*sを発現し,表中の括弧内に示したとおり,極めて大き な*P*s値が計算により得られている[36,38]。PbTiO₃での*P*s の計算値(~75µC/cm²)よりも大きな値が得られていること からも,Bi系ペロブスカイトのポテンシャルの高さが伺 える。

5 まとめ

Bi系非鉛圧電セラミックスの現状の結論として、Table 2 に、BNT・BKT 系無鉛圧電セラミックスの圧電特性をま とめて示す。今後、酸化鉛(PbO)の使用が規制されると、 BNT、BKT 系無鉛圧電セラミックスは、上記のような諸特 性を有することから、PZT 系に代わる環境にやさしい新 圧電材料として有用であると考えられる。一方で、配向化 やドメイン制御などによる更なる高機能化や、実際にアクチ ュエータに応用した際の性能評価など、今後に残された課 題も数多くあると考えられる。また、Bi系ペロブスカイトの高 いポテンシャルが明らかになってきたので、BiMeO3 系高品 質セラミックスの作製や固溶体での組成探索なども興味深 い。

参考文献

- G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A. I. Agranovskaya and N. N. Krainik, Soviet Physics- Solid State, Vol.2, No.12, pp.2651-2654, 1961.
- [2] C. F. Buhrer, Some Properties of Bismuth Perovskites, J. Chem. Phys, Vol.36, No.6, pp.798-803, 1962.

	Table 3	Filysical all	u eleculcai p	roperues for	DIIVIEU3 IIIaici	lais.	
		Symmetry	T_c (°C)	ε _r at RT (100kHz)	$\frac{P_{\rm r} (\mu {\rm C/cm^2})}{{\rm at RT}}$	d ₃₃ (pC/N)	Ref.
BiFeO ₃	Ceramic Thin film	Rhomb. Rhomb.	~836 	~70 	12 ~ 55 (95*)	11.5 85	[28,30,31]] [30]
BiMnO ₃	Single crystal	Mono.	~500		< 1		[33]
BiCoO ₃		Tetr→	<i>c/a</i> =1.297		(120*)		[34]
BiCrO ₃		Mono	~200	~1000	(67*)		[35,36]
BiGaO ₃	powder	Ortho.	-		(152*)		[38]
BiAlO ₃	Ceramic	Rhomb.	>520	94.2	9.5 (75.6*)	28	[38,40]

(*: calculated values)

372

(12)

- [3] G O. Jones and P. A. Thomas, *Acta Cryst*, B, Vol.58, No.2, pp.168-173, 2002.
- [4] B. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, pp.56-80, 1971.
- [5] H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, T. Takenaka, I. Sakaguchi and H. Haneda, *Ceramic Transactions*, Vol.167, No.2, pp.213-221, 2005.
- [6] J. V. Zvirgzds, P. P. Kapostis and T. V. Kruzina, *Ferroelectrics*, Vol.40, No.1, pp.75-80, 1982.
- [7] S. E. Park, S. J. Chung and I. T. Kim, J. Am. Ceram. Soc, Vol.79, No.5, pp.1290-1295, 1996.
- [8] S. B. Vakhrushev, V. A. Isupov, B. E. Kvyatkovsky, N. M. Okuneva, I. P. Pronin, G A. Smolensky and P. P. Symikov, *Ferroelectrics*, Vol.63, No.2, pp.153-158, 1985.
- [9] T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.30, Part 1, No.9B, pp.2236-2239, 1991.
- [10] 秋宗集, 篠原, 公開特許公報(A), 特開平 11-180769.
- [11] 董,浜口,舞田,山森,高橋,寺嶋,公開特許公報(A),特 開 2006-327863.
- [12] H. Yilmaz, G Messing and S. T. McKinstry, J. Electroceramics, Vol.11, No.2, pp.207-215, 2003.
- [13] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, Part 1, No.9B, pp.5564-5567, 1999.
- [14] K. Yoshii, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.45, No.5B, pp.4493-4496, 2006.
- [15] K. Yoshii, Y. Hiruma, M. Suzuki, H. Nagata and T. Takenaka, *Ferroelectrics, in press*, 2007.
- [16] H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.42, Part 1, No.12, pp.7401-7403, 2003.
- [17] Y. Makiuchi R. Aoyagi, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.45, No.6B, pp.4350-4353, 2005.
- [18] Y. Hiruma, Y. Makiuchi, R. Aoyagi, H. Nagata and T. Takenaka, *Ceramic Transactions*, The American Ceramic Society, Vol.174, pp.139-146, 2006.
- [19] Y.-M. Chiang, G W. Farrey and A. N. Soukhojak, *Appl. Phys. Letters*, Vol.73 No.25, pp.3683-3685, 1998.
- [20] T. Takenaka, T. Okuda and K. Takegahara, *Ferroelectrics*, Vol.196, No.2, pp.175-180, 1997.
- [21] H. Nagata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, Part 1, No.9B, pp.5311-5314, 1998.
- [22] Y. Yuan, S. Zhang, X. Zhow, and J. Liu, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.45, Part 1, No.2A, pp.831-834, 2006.
- [23] D. Lin, D. Xiao, J. Zhu, and P. Yu, *Appl. Phys. Letter*, Vol.88, No.5, pp.629-631, 2006.
- [24] V. V. Ivanova, A. G Kapyshev, Yu. N. Venevtsev and G S. Zhdanov, Izv. Akad. Nauk, USSR Ser. Fiz., Vol.26, No.3, pp.354, 1962.
- [25] Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys, Vol.44, Part 1, No.7A, pp.5040-5044, 2005.
- [26] Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.46, Part 1, No.3A, in press, 2007.
- [27] Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.43, No.11, pp.7556-7559, 2004.
- [28] M. M. Kumar and V. R. Palkar, *Applied Physics Letters*, Vol.76, No.19, pp.2764-2766, 2000.
- [29] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science*, Vol.299, No.9, pp.1719-1722, 2003.

- [30] S. T. Zhang, A. M. H. Lu, D. Wu, Y. F. Chen, and N. B. Ming, *Applied Physics Letters*, Vol.87, No.10, pp.262907, 2005.
- [31] Q-H Jiang and C-W Nanw, Z-J. Shen, J. Am. Ceram. Soc., Vol.89 No.7 pp.2123-2127, 2006
- [32] 渡辺,河原,木崎,野口,宮山,日本セラミックス協会・第 19回秋季シンポジウム講演予稿集,pp.10,2006.
- [33] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura1, *PHYSICAL REVIEW B*, Vol.67, No.180401(R), pp.1-4, 2003.
- [34] 東, 新高, 公開特許公報(A), 特開 2005-104744.
- [35] S. Niitaka, M. Azuma, M. takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, *Solid State Ionics*, Vol.172, No.4, pp.557-559, 2004.
- [36] P. Baettig, C. Ederer and Ni. A. Spaldin, *Physical Review B* Vol.72, No.1, pp.1-4, 2005.
- [37] Y. Inaguma, A. Miyaguchi, M. Yoshida, and T. Katsumata, Y. Shimojo, R. Wang, and T. Sekiya, *J. Appl. Phys.*, Vol.95, No.1, pp.231-235, 2004.
- [38] A. A. Belik, T. Wuernisha, T. Kamiyama, K. Mori, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater*, Vol.18, No.2, pp.133-139, 2006.
- [39] J. Zylberberg, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, and Z.-G. Ye, Draft of Proceedings of the 16th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (IFAF2007), 28PS-B-13, 2007.
- [40] R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout and S. E. Park, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.41, No.6, pp.2099-2014, 2002.
- [41] N. A. Hill, K. M. Rabe, *Physical Review B*, Vol.59, No.12, pp.8759-8769, 1999.