

이종에피에 의해 증착한 BiFeO₃ 박막의 전기 및 자기특성

이은구[†] · D. Viehland*

조선대학교 신소재공학과
*버지니아주립대 재료공학과

Electric and Magnetic Properties of Hetero-Epitaxially Deposited BiFeO₃ Thin Films

Eun Gu Lee[†] and D. Viehland*

Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Chosun University, #375 Seosuk-dong,
Dong-gu, Gwangju 501-759, Korea

*Dept. of Materials Science and Engineering, Virginia Tech, Blacksburg, VA 24061, USA

(2004년 8월 23일 받음, 2004년 10월 1일 최종수정본 받음)

Abstract BiFeO₃ films grown on (111) SrTiO₃ substrate have a rhombohedral structure, identical to that of single crystals. On the other hand, films grown on (110) or (001) SrTiO₃ substrate are monoclinically distorted from the rhombohedral structure due to the epitaxial constraint. The easy axis of spontaneous polarization is close to [111] for the variously oriented films. Dramatically enhanced polarization and magnetization have been found for hetero-epitaxially grown BiFeO₃ thin films comparing to that of BiFeO₃ crystals. The results are explained in terms of an epitaxially-induced transition between cycloidal and homogeneous spin states, via magneto-electric interactions.

Key words ferroelectric, ferromagnetic, magnetolectric, thin film, heteroepitaxy.

1. 서 론

최근 강유전체이면서 강자성 특성을 나타내는 자기강유전 (magnetoferroelectric) 재료에 대해 기억소자, 전장에 의해 조절되는 강자성소자 및 자장에 의해 조절되는 압전 소자와 같은 특별한 소자에 응용가능성이 제시되어 관심이 집중되고 있다.¹⁾ 강유전체는 고온에서 일반적인 유전체 특성을 나타내나 저온에서 상변화하여 자발 분극을 하고 그 분극의 방향이 전장에 의해 바뀌는 재료다. 자발 분극은 페로브스카이트 구조에서 산소 팔면체의 중심에 있는 전이금속 양이온이 중심으로부터 이탈되어 나타난다. 그러나, 대부분의 강자성체는 벌크 상태에서 중심대칭 구조를 하고 있기 때문에 강유전체 특성을 갖지 않으나 BiFeO₃, BiMnO₃, YMnO₃과 같은 일부 재료에서만 상온에서 자기강유전 특성을 보이고 있다.^{2,3)} 따라서, 상온에서 우수한 특성을 갖는 자기강유전 재료를 얻기 위하여 다양한 노력이 있어 왔다. 특히, 페로브스카이트 구조를 갖는 반강자성 BiFeO₃과 동일한 구조를 갖는 강유전체인 BaTiO₃, PbTiO₃, Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃의 고용체에 대해 많은 연구가 있었다.^{4,7)} 최근에는 강유전 소재를 미

세 전자부품에 활용하기 위하여 스퍼터링, 졸-겔, pulsed laser deposition(PLD) 법 등으로 박막을 제조하여 그 특성을 연구하고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

1960년대에 Astrov¹¹⁾가 Cr₂O₃에서 자전 (magneto-electric) 효과를 발견한 이후로 강자성체에서 자기강유전 상호작용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 BiFeO₃는 가장 주목을 받고 있는 재료이다. 이 재료는 강유전체의 Curie 온도 (T_C)가 1103 K으로 높으며, 반강자성 Neel 온도(T_N)가 643 K로 알려져 있다.^{12,13)} BiFeO₃ 결정의 평균 구조는 Fig. 1과 같이 능면정 ($a_r=5.61\text{\AA}$, $\alpha_r=59^\circ40'$)으로 변형된 페로브스카이트 입방구조 ($a_c=3.96\text{\AA}$, $\alpha_c=89^\circ28'$)를 하고 있으며, 육방정계 ($a_H=5.5876\text{\AA}$, $c_H=13.867\text{\AA}$)의 (001)_H과 동일 방향인 유사입방 (111)_C 방향으로 3-회 회전축이 있다. BiFeO₃ 결정의 자기모멘트는 Fe³⁺에 의해 이루어지며, Fe³⁺은 이웃하는 6개의 Fe³⁺과 반평행하므로 (001)_H 방향으로 반강자성 규칙성을 보이고 있다. BiFeO₃의 반강자성 구조는 G-형 규칙을 하고 있으나, 긴 영역에서 cycloidal spiral 변조 ($\lambda=620\text{\AA}$)를 하여 G-형 규칙이 변형되어 있다.¹⁴⁾ 또한, BiFeO₃의 공간군은 R3c이므로 선형 자전 효과가 나타나야 하지만, 스핀구조가 공간적으로 변형되어 있어 2차적인 자전효과가 관찰되고 있다.¹⁵⁾ BiFeO₃ 단결정에서의

[†]E-Mail : eglee@chosun.ac.kr

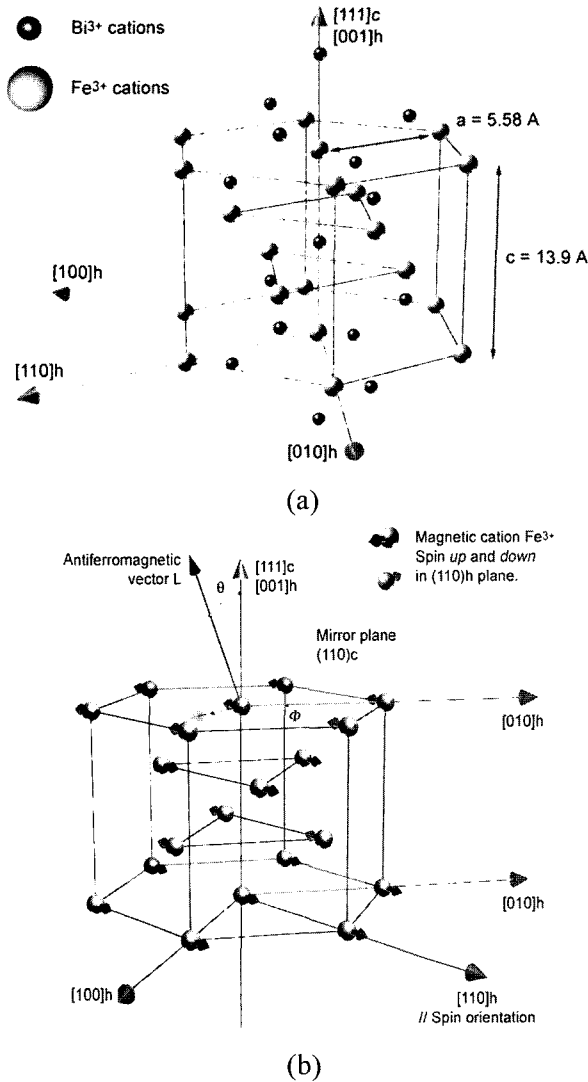


Fig. 1. (a) Crystal structure of BiFeO₃ illustrating rhombohedral and hexagonal cell. (b) Magnetic spin structure of hexagonal BiFeO₃, and are the polar and azimuthal angles of the antiferromagnetic vector, respectively, provided that the z-axis is directed along that of the spontaneous polarization and that the x-axis lies along the hexagonal [100].

자발분극 값은 [100]과 [111] 방향으로 각각 3.5과 6.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 보고되었다. 그러나 이 값은 BiFeO₃ 격자의 변형을 고려하여 계산한 값과 높은 Curie온도를 고려할 때 매우 낮은 값이다.

최근에 (001) SrTiO₃ 기판 위에 heteroepitaxy (이종에피) 방법으로 성장한 박막에서 잔류 분극 값이 단결정에 보다 20배 정도 큰 60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 을 얻은 보고가 있었다.¹⁶⁾ 이종에피층은 격자의 스트레스에 의해 구조적인 변형이 야기될 수 있으므로 특성의 변화를 가져올 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 다양한 (001), (110), 및 (111) 단결정 SrTiO₃ 기판 위에 BiFeO₃ 박막을 이종에피 방

법으로 증착하여 구조 변화와 이에 따른 강유전특성과 강자성특성의 변화를 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

다양한 방위를 갖는 단결정 SrTiO₃ (STO) 기판 (SCI Engineered Materials 사) 위에 전도성 산화물전극으로 SrRuO₃ (SRO)를 PLD 법으로 증착한 후 BiFeO₃ (BFO)를 증착하였다. BFO 용 target으로 Bi₂O₃가 10% 과잉으로 첨가된 Bi_{1.1}FeO₃를 사용하였다. PLD 증착조건에서 KrF (248 nm) 레이저 펄스 주기는 5 Hz이었으며 에너지밀도는 1-1.5 J/cm²이었다. SRO는 600°C에서 100 mTorr 산소분압에서 증착하였으며 BFO는 670°C에서 20 mTorr 산소 분압에서 증착하였다. SRO와 BFO의 두께는 각각 50 nm과 200 nm이었다. 이종에피 박막의 구조를 분석하기 위하여 Phillips 사의 MPD를 사용하여 이차원 역격자 분석을 하였다. 강유전체의 분극-전장 이력곡선 (Polarization-Electric field hysteresis loop) 특성은 Radiant사의 RT6000 측정기를 사용하였다. 자화-자장 이력곡선 (DC M-H hysteresis loop) 특성은 SQUID magnetometer (Quantum Design, 모델 XL7)를 이용하여 300K에서 측정 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

단결정 BFO (001), (110), 및 (111)에 대한 역격자 스캔을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2을 보면 (001)은 단일 피크가 관찰 되었으며 이 피크로부터 계산한 (001)의 면간거리, d_{001} 는 3.958Å이었으며 능면정상의 보고 결과와 잘 일치하였다.¹⁷⁻²²⁾ (110)과 (111) 단결정에 대한 역격자 스캔의 경우 피크 분리가 관찰되었으며 분리된 피크로부터 계산한 면간거리 d_{110} 는 2.783Å과 2.809Å이었고, d_{111} 는 2.277Å과 2.306Å이었다.

Fig. 3에 STO ($a_c=3.905\text{\AA}$) 기판 위에 증착한 (001), (110) 및 (111) BFO박막의 역격자스캔을 나타내었다. Fig. 3을 보면 STO 기판에 의한 강한 피크와 BFO 박막에 의한 약한 피크를 관찰할 수 있다. (111) 박막에서는 단일 피크만 발견되었으며 그 피크 값으로부터 계산한 면간거리 d_{001} , d_{110} , d_{111} 는 각각 3.959, 2.810, 2.306Å이었다. (110) 박막은 (111) 면에서 피크분리가 관찰되었으며 주요 d_{110} , d_{111} 값은 각각 2.828Å과 2.307Å이었다. (001) 박막은 (111)과 (110) 면에서 피크의 분리가 관찰 되었으며 주요 d_{110} , d_{111} 값이 2.792Å과 2.278Å으로 계산되었다.

박막의 (hkl)면을 단결정의 값과 비교하여 Table 1에 정리하였다. Table 1의 박막과 단결정의 d_{001} 값을 비교하여 보면 (111) 박막은 단결정과 유사한 3.959Å이었으

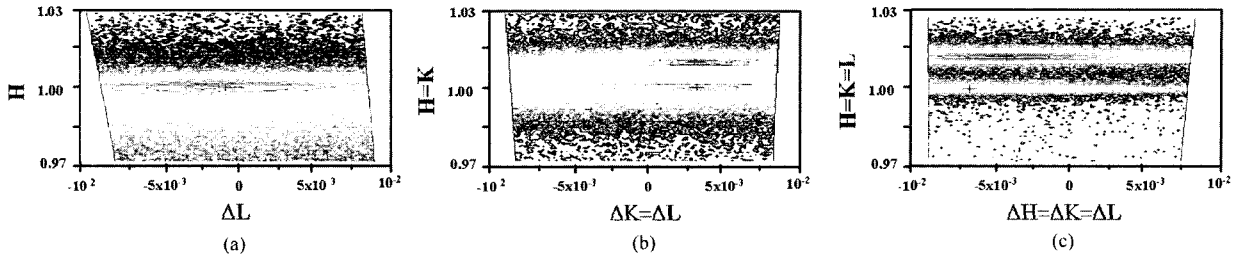


Fig. 2. Reciprocal space scans for various oriented BiFeO₃ single crystals. (a) (001)c, (b) (110)c, and (c) (111)c orientation. Intensity is given on a log scale.

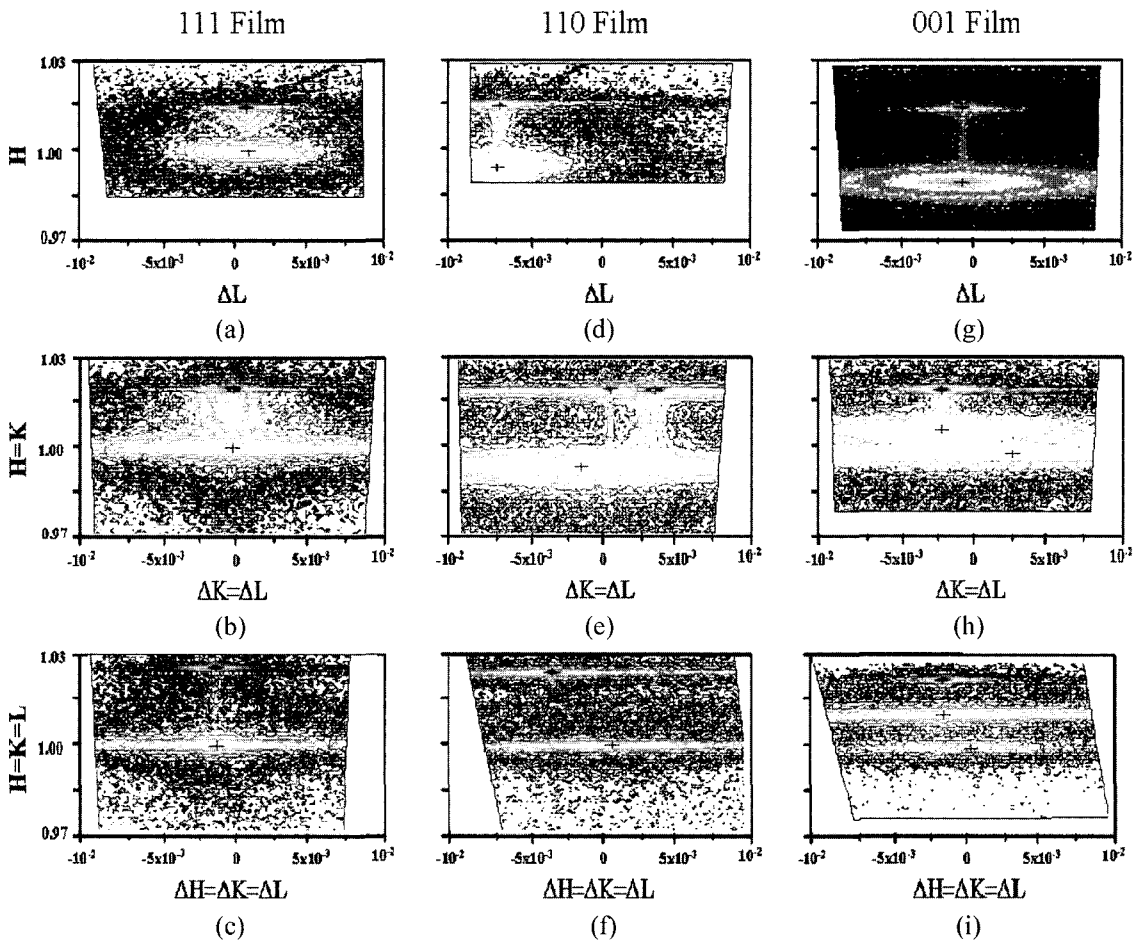


Fig. 3. Reciprocal space scans for various oriented BiFeO₃ films. (a) (001) scan for (111)c film; (b) (110) scan for (111)c film; (c) (111) scan for (111)c film; (d) (001) scan for (110)c film; (e) (110) scan for (110)c film; (f) (111) scan for (110)c film; (g) (001) scan for (001)c film; (h) (110) scan for (001)c film; and (i) (111) scan for (001)c film. The values of (H,K,L) are normalized to those of BiFeO₃ single crystals, i.e., (H,K,L)_{crystal}=(1,1,1). Intensity is given on a log scale.

나, (110) 박막은 3.984Å으로 증가하였으며 (001) 박막의 경우 4.001Å으로 증가하였다. 이러한 결과로부터 (111) 박막은 단결정과 동일한 능면정상으로 성장한 반면에 (110)과 (001) 박막은 능면정에서 (001) 단사정 방향으로 변형된 것을 알 수 있었다. 또한, 모든 박막의 면간거리가 단결정에 비해 증가한 것으로 보아 기판과 박

막의 격자상수 차이에 의해 격자가 팽창되어 있다는 것을 알 수 있다.

이와 같이 이종에피층으로 성장한 박막의 강유전특성의 변화를 조사하기 위해 분극-전장 이력곡선 특성을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 보면 (001), (110), 및 (111) 박막의 잔류 분극 값은 각각 55, 80, 100 μC/cm²

Table I. Summary of interplanar spacings obtained from small area reciprocal lattice scans for the variously oriented BiFeO₃ thin films and single crystal. Peak splitting was observed along the (110) and (111). The relative intensities are designated by brackets.

	Crystal	(111) Film	(110) Film	(001) Film
d_{001}	3.958 Å	3.959 Å	3.984 Å	4.001 Å
d_{110}	2.783 Å (62%)	2.810 Å	2.828 Å	2.792 Å (72%)
	2.809 Å (38%)			2.816 Å (28%)
d_{111}	2.277 Å (87%)	2.306 Å	2.278 Å (2%)	2.278 Å (90%)
	2.306 Å (13%)		2.307 Å (98%)	2.304 Å (10%)

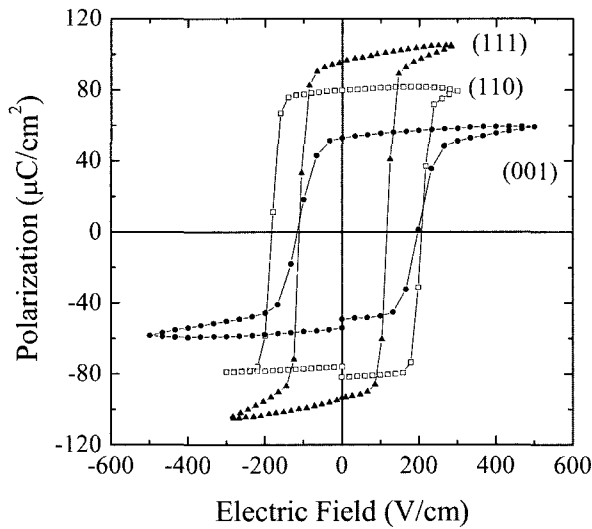


Fig. 4. P-E hysteresis loop for (001), (110), and (111) BiFeO₃ films.

이고 항전계 값은 각각 100, 200, 120 V/cm이었다. (001)과 (110) 박막의 분극 값을 [111] 방향으로 투사시킨 $3^{1/2}P(001)$, $2^{1/2}P(110)$ 값은 (111) 박막의 분극값 ($P(111)$)과 유사한 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다. 이러한 결과로 보아 자발분극의 방향이 단결정과 같은 [111] 방향이나, 단결정에 비해 크게 증가한 것을 알 수 있다.

박막과 단결정의 자화 특성 (M-H hysteresis loop)을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)를 보면 반강자성 특성을 갖는 단결정의 경우 매우 낮은 자기 감수율 (susceptibility) 값을 보이고 있으나, (111) 박막의 경우 매우 큰 감수율과 유도자화 값을 보이고 있고 5×10^3 Oe에서 자화량이 6.5 emu/cc으로 포화되었다. Fig. 5(b)의 (001)과 (110) 박막의 M-H 이력곡선을 보면 인가 자장 값이 수천 Oe 정도에서 자화량이 각각 15, 4 emu/cc으로 포화되었다. (001) 박막의 경우 (110)과 (111) 박막에 비해 큰 자화값을 보이고 있었으나, 그 원인은 아직 알 수 없었고 따라서 앞으로 연구가 있어야 할 것이다. 본 박막의 특징은 항자계 값이 매우 작아 좁은 M-H 이력곡선 특성을 보이며, 작은 자장에서 자화가 포화되어 큰 감수율 값을 보이고 있다는 것이다.

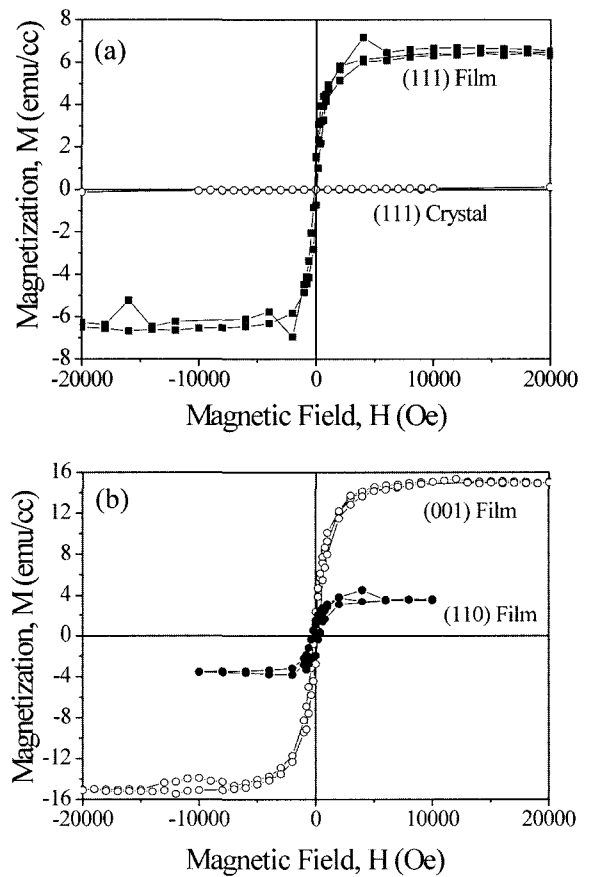


Fig. 5. M-H loops for BiFeO₃ single crystal and thin films. (a) single crystal and (111) thin film, and (b) (110), (001) thin films.

이종에피층으로 증착된 박막은 벌크 단결정과 구조는 동일하거나 약간 팽창되어 있으나, 강유전특성과 자화 특성은 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 결과로부터 벌크 단결정에서 나타나는 cycloidal 스핀구조가 박막에서는 기계적인 스트레스에 의해 homogenous 반강자성 스핀 구조로 변화한 것으로 예상할 수 있다. 이러한 이종에피에 의한 강유전 및 강자성특성 변화를 Landau-Ginzburg (LG) 자유에너지식^{23,24)}으로부터 이해할 수 있다.

$$F = F_L + F_{exch} + F_{an} + F_m \quad (1)$$

여기서 F_L 은 선형 magnetolectric coupling (Lifshitz invariant), F_{exch} 는 inhomogeneous exchange energy, F_{an} 는 magnetic anisotropy energy, F_m 는 magnetic energy 이다. 이종에피의 영향을 이해하기 위하여 F_{an} 항목에 이종에피 박막에서 격자 스트레인에 의한 자기이방성의 단사정 변형을 고려한 동요 항목으로 K_{pert} 을 아래 식 (2)와 같이 첨가하였다.

$$F_{an} = K_u^{eff} \sin^2 \theta - K_{pert} \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \phi \quad (2)$$

여기서 θ 는 Fig. 1에서와 같이 반강자성체의 자화 방향과 분극방향이 이루는 각이며, ϕ 는 자화 방향과 육방정 [010] 축간의 azimuthal 각이다. K_u^{eff} 는 단축 자기이방성 에너지(K_u)와 자기전기효과를 합한 것으로,²⁴⁾ 자기전기효과를 고려하면 아래와 같이 표시된다.

$$K_u^{eff} = K_u - \frac{\chi_{\perp} (H_{ME})^2}{2} \quad (3)$$

여기서 $H_{ME} = \beta \cdot P_z$ 는 자기전기 상호작용에 의한 자발분극(P_z)에서 유도된 자장 값이며, β 는 균일한 스핀 상태에서의 magnetolectric constant (자기전기상수)이다.

자기이방성 에너지, F_{an} 는 $\phi=0$ 일 때 최소가 되며, 주기 λ 로 변조되는 cycloidal 상태의 LG 자유에너지 ($F_{cycloid}$) 값은 아래와 같이 유도된다.²⁴⁾

$$F_{cycloid} = \frac{\gamma \cdot P_z}{2} q + A q^2 + \frac{1}{2} K_u - \chi_{\perp} \frac{(\beta P_z)^2}{4} - \frac{1}{2} K_{pert} \quad (4)$$

여기서 q 는 변조 wave vector ($2\pi/\lambda$)이다. A 는 stiffness 상수이고, γ 는 inhomogeneous 자기전기상수이며, χ_{\perp} 는 반강자성 벡터와 수직방향의 자기 감수율이다. 이러한 $F_{cycloid}$ 은 $q = (\gamma \cdot P_z)/4A$ 일 때 식 (5)와 같은 최소 값을 갖는다.

$$F_{cycloid} = -\frac{1}{16A} (\gamma \cdot P_z)^2 + \frac{K_u}{2} - \frac{\chi_{\perp} (\beta \cdot P_z)^2}{4} - \frac{K_{pert}}{2} \quad (5)$$

한편 homogenous 상태 ($\theta = \pi/2$, $\phi = 0$)의 자유에너지 ($F_{Homogenous}$)는 아래 식 (6)과 같다.

$$F_{Homogenous} = K_u - \chi_{\perp} \frac{(\beta \cdot P_s)^2}{2} - K_{pert} \quad (6)$$

$F_{Homogenous} \leq F_{cycloid}$ 일 때 cycloidal 상태에서부터 homogenous 상태로 상전이가 일어나며 그때의 K_{pert}^c 는 아래와 같다.

$$\begin{aligned} K_{pert}^c &= \frac{(\gamma \cdot P_z)^2}{8A} + K_u - \chi_{\perp} \frac{(\beta \cdot P_s)^2}{2} \approx 2 \times 10^6 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \\ &= 2 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \end{aligned} \quad (7)$$

여기서 $\chi_{\perp} = 4.7 \times 10^{-5}$, $A = 8 \times 10^{-7} \text{ erg/cm}$, $\gamma \cdot P_s = 4Aq$, $q = 2\pi/\lambda$, $\lambda = 620$, $K_u = (6.6 \times 10^5) \text{ (erg/cm}^3)$, $\beta \cdot P_s = 1.2 \times 10^5 \text{ Oe}$ 이다.^{24,25)} 즉, K_{pert}^c 가 $2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 이상이 되면 자기전자가 homogenous 상태로 전이될 수 있다.

이러한 전이는 자기강유전 특성을 갖는 재료에 있어서 압전현상 (piezoelectric)과 자전현상 (magnetolectric)의 상호작용으로 일어날 수 있다. 페로브스카이트 구조를 하는 강유전체의 이종에피 박막의 경우, 압축응력에 의한 스트레인과 탄성계수를 각각 $\epsilon_{epi} \sim 10^2$, $Y = 10^{11} \text{ N/m}^2$ 으로 할 경우²⁶⁾ 기계적인 응력은 $\sigma = Y \cdot \epsilon_{epi} \approx 10^9 \text{ (N/m}^2)$ 이 된다. 이러한 응력은 압전현상에 의해 분극을 야기시키며 $P = d\sigma \approx 0.3 \text{ (C/m}^2)$ (압전상수, $d = 3 \cdot 10^{-10} \text{ (C/N)}$),¹⁶⁾ 자기전기의 상호작용에 의한 자전현상으로 다음과 같은 자장 (H_{ME})이 유도된다. $H_{ME} = \beta \cdot P \approx 10^8 \text{ Oe}$, 여기서 $\beta = 1/\alpha_p$, $\alpha_p \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ C/(m}^2 \cdot \text{Oe)}$ 이다.¹⁶⁾ 이 자장은 자기이방성 에너지 ($\chi_{\perp} (H_{ME}^2)/2$)에 $2 \times 10^{10} \text{ J/m}^3$ 정도 기여하며 이 값은 K_{pert}^c 보다 매우 큰 값이다. 따라서 이종에피에 의해 발생할 수 있는 1%정도의 응력은 자기전자 스핀구조를 cycloidal spin 규칙에서부터 균일한 homogenous 구조로 전이시키기에 충분하다.

4. 결 론

SrTiO₃ 기판 위에 이종에피 박막으로 증착된 다양한 방위를 갖는 BiFeO₃ 박막의 구조와 강유전 및 자기적 특성을 측정하였다. (111) BiFeO₃ 박막은 단결정과 같은 능면정 구조를 하였으나, (001)과 (110) 박막은 단사정으로 변형된 능면정 구조를 하였다. 모든 방위의 박막에서 큰 분극값을 얻었으며 자발분극 방향은 [111]이었다. 박막의 자화특성은 단결정에서 나타나는 cycloidal 특성은 관찰되지 않았고 homogeneous 한 반강자성 특성을 보였다. 이러한 현상은 박막층의 전자구조 또는 격자 변형에 의한 압전효과와 자전효과의 상호작용으로 설명될 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2003-041-D00289)

참고 문헌

1. H. Schmid, *Ferroelectrics*, **162**, 317 (1994).
2. N.A.Hill, *J. Phys. Chem.*, **B 104**, 6694 (2000).
3. V.A. Isupov, *Phys. Status Solidi*, **A 181**, 211 (2000).
4. A. I. Kashlinskii, V. I. Chechernikov, and Y. N. Venetstev, *Sov. Phys.-Solid State*, **8**, 2074 (1969).
5. M. M. Kumar, S. Srinath, G. S. Kumar, S. V. Suryana-

- rayana, *J. Magn. Magn. Mater.*, **188**, 203 (1998)
6. S. A. Fedulov, P. B. Ladyzhinskii, I. L. Pyatigorskaya, Y. N. Venevtsev, *Sov. Phys.-Solid State*, **6**, 375, (1964)
 7. G. A. Smolenskii, V. M. Yudin, *Sov. Phys.-Solid State*, **6**, 2936, (1965)
 8. T. Fujii, S. Jinzenji, Y. Asahara, A. Kajima, T. Shinjo, *J. Appl. Phys.*, **64**, 5434 (1988)
 9. T. Kanai, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Phys and Chem. Solids*, **64**, 391 (2003)
 10. K. Ueda, H. tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 555 (1999)
 11. D. V. Astrov, *Sov. Phys. JETP*, **11**, 708 (1960)
 12. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowsa, M. Szymanski, *J. Phys.*, **C 13**, 1931 (1980).
 13. S.V. Kiselev, R.P. Ozerov, G.S. Zdanov, *Sov. Phys. Dokl.*, **7**, 742 (1963)
 14. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele, *J. Phys.*, **C 15**, 4835 (1982).
 15. C. Tabares-Munoz, J.P. Rivera, A. Bezinge, H. Schmid, A. Monnier, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 1051 (1985)
 16. J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, 卍.nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, *Science*, **299**, 1719 (2003)
 17. P. Fischer, M. Polomskya, I. Sosnowska, and M. Szymanski, *J. Phys.*, **C 13**, 1931 (1980).
 18. C. Michel, J-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, and W. J. James, *Solid State Commun.*, **7**, 701 (1969).
 19. J. D. Bucci, B. K. Robertson and W. J. James, *J. Appl. Cryst.*, **5**, 187 (1972).
 20. J. R. Teague, R. Gerson and W. J. James, *Solid State Commun.*, **8**, 1073(1970).
 21. Yu. E. Roginskaya, Yu. Ya. Tomashpol'skii, Yu. N. Venevtsev, V. M. Petrov, and G. S. Zhdanov, *Sov. Phys. JETP*, **23**, 47 (1966).
 22. S. V. Kiselev, R. P. Ozerov, and G. S. Zhdanov, *Sov. Phys. Dokl.*, **7**, 742 (1963).
 23. I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W.I.F. David, R. Ibberson, *Physica*, **B 180&181**, 117 (1992).
 24. B. Ruetter, S. Zvyagin, A.P. Pyatakov, A. Bush, J.F. Li, V.I. Belotelov, A.K. Zvezdin, and D. Viehland, *Phys. Rev. B*, **69**, 64114 (2004).
 25. Z.V. Gabbasova, M.D. Kuz'min, A.K. Zvezdin, L.S. Dubenko, V.A. Murashov, D.N. Rakov, I.B. Krynetsky, *Physics Letters*, **A 158**, 491-498 (1991).
 26. D. Viehland, J. Powers, J.F. Li, and L. Ewart *J. Appl. Phys.*, **88**, 4907 (2000).