


초교환 상호작용 제어를 통해 강유전 BiFeO₃-BaTiO₃ 시스템에서 유도된 상온 강자성 거동

고누리¹, 조재현¹, 장종문², 조욱¹ 

¹ 울산과학기술원 신소재공학과 및 JULIA 연구센터

² 한국재료연구원 세라믹재료연구본부 기능세라믹연구실

Room-Temperature Ferromagnetic Behavior in Ferroelectric BiFeO₃-BaTiO₃ System Through Engineered Superexchange Path

Nu-Ri Ko¹, Jae-Hyeon Cho¹, Jongmoon Jang², and Wook Jo¹

¹ Department of Materials Science and Engineering & Jülich-UNIST Joint Leading Institute for Advanced Energy Research (JULIA), Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan 44919, Korea

² Department of Functional Ceramics, Ceramic Materials Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon 51508, Korea

(Received July 27, 2021; Revised August 7, 2021; Accepted August 8, 2021)

Abstract: Multiferroics exhibiting the coexistence and a possible coupling of ferromagnetic and ferroelectric order are attracting widespread interest in terms of academic interests and possible applications. However, room-temperature single-phase multiferroics with soft ferromagnetic and displacive ferroelectric properties are still rare owing to the contradiction in the origin of ferromagnetism and ferroelectricity. In this study, we demonstrated that sizable ferromagnetic properties are induced in the ferroelectric bismuth ferrite-barium titanate system simply by introducing Co ions into the A-site. It is noted that all modified compositions exhibit well-saturated magnetic hysteresis loops at room temperature. Especially, 70Bi_{0.95}Co_{0.05}FeO₃-30Ba_{0.95}Co_{0.05}TiO₃ manifests noticeable ferroelectric and ferromagnetic properties; the spontaneous polarization and the saturation magnetization are 42 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 3.6 emu/g, respectively. We expect that our methodology will be widely used in the development of perovskite-structured multiferroic oxides.

Keywords: Multiferroics, Ferromagnetism/ferromagnetic oxides, Superexchange interaction, Ferroelectricity/ferroelectric oxides, Bismuth ferrite-barium titanate

다강성(multiferroicity)은 강자성과 강유전성이 공존하며 서로 상호작용이 가능한 성질을 의미한다 [1-4]. 특히 단일상에서 이러한 성질을 지닌 물질은 차세대 뉴로모

✉ Wook Jo; wookjo@unist.ac.kr

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

픽 메모리, 각종 센서, 태양전지 등 다양한 분야에서 기존의 물질을 뛰어넘는 성취가 가능할 것이라 기대받고 있다 [5-7]. 뿐만 아니라, 발현기원이 서로 모순되는 강자성과 강유전성이 공존하는 성질은 물리학적으로 매우 흥미로운 현상이기 때문에 지속적인 조명을 받고 있다 [8-10]. 자기 전기 다강성은 1960년대에 Cr₂O₃ 단결정에서 처음으로 보고되었다 [11]. 측정된 강성 전이온도 및 다강성은 제안된 전자소자를 구현하기 위한 요건에 부합하지 못하였으나,

현재 많은 관심을 받고 있는 스핀 유도 다강성과 관련된 연구의 초석이 되었다. 이후에도 다양한 시도가 지속되었으나, 2000년대에 와서야 다강성이 상당히 개선된 물질들이 보고되었다: 대표적으로 BiFeO_3 , TbMnO_3 , $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)$, CoCr_2O_4 , $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 등이 있다 [12-18]. 하지만 아직까지 상온 이상에서 강자성과 강유전이 공존하는 단일상 다강체는 거의 전무한 실정이다.

현재 가장 상용화에 근접한 특성을 지닌다고 평가받는 소재는 페로브스카이트 구조 산화물인 비스무스 페라이트 (BiFeO_3 , BF)이다. BF는 뛰어난 강유전성[즉 높은 강유전 자발분극(spontaneous polarization), $P_s > \sim 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$]과 큐리 온도(curie temperature, $T_c \sim 1,330^\circ\text{C}$)뿐만 아니라, 높은 넬 온도(Néel temperature, $T_N \sim 910^\circ\text{C}$)를 가지는 준수한 반강자성 특성을 나타내어 가장 많이 거론되는 다강체이고, 이러한 관심은 2003년에 에피택시얼 성장된 BF 박막에서 뛰어난 자기전기 다강성을 실험적으로 보여줌으로써 폭발적으로 증가하였다 [12,19,20]. 하지만 BF가 지닌 자성인 반강자성은 자기 스핀의 제어가 힘들고 포화 자화 값이 매우 낮은 편이라 실제 활용에 난항을 겪고 있다. 이를 해결하기 위한 많은 연구가 진행되었으나, 대량 합성이 어렵고 누설전류가 높다는 단점과 함께 반강자성은 BF 관련 조성 연구 개발에 여전히 걸림돌이 되고 있다.

페로브스카이트(perovskite, ABO_3) 구조인 BF의 반강자성은 Goodenough-Kanamori rules에 따라 O 이온을 통한 Fe 이온 간(Fe-O-Fe)의 180도 초교환 상호작용(superexchange interaction)에서 비롯된다고 알려져 있다 [21]. 그렇기 때문에 이러한 180도 초교환 상호작용을 깨고 강자성 특성을 유도하는 것이 가장 큰 연구 화두 중 하나이다. 그중 BF에 가장 오래되고 널리 쓰이는 강유전 물질인 BaTiO_3 (BT)를 섞은 BiFeO_3 - BaTiO_3 (BF-BT) 시스템은 가장 전도유망한 물질 중 하나이다. 왜냐하면, BT를 일정량 BF와 섞게 되면 대량 합성이 용이해지고 강유전성이 향상되는 효과가 있을 뿐만 아니라 [22-26], 격자 왜곡과 함께 Fe의 자기스핀 간 각도가 기울면서 반대칭 교환 상호작용(antisymmetric exchange interaction)이 유도되어 약한 강자성(weak ferromagnetism)이 발현되는 현상이 보고되었기 때문이다 [27-30]. 하지만 약한 강자성 또한 실제 활용에 부족하다는 의견이 주를 이루며, 새로운 돌파구를 통해 자성 특성을 강화시키려는 움직임이 지속되고 있는 실정이다.

본 연구진은 이러한 문제를 근본적으로 해결하기 위해, 전이금속을 페로브스카이트 구조인 BF-BT 시스템의 A 자리에 도입함으로써 인위적인 90도 초교환 상호작용 생성을 시도하였다. 90도 초교환 상호작용은 180도 초교환 상

호작용과 달리 강자성 스핀 배열을 가능케 하여, BF-BT 시스템의 반강자성을 강자성으로 변환시킬 수 있을 것이라 예상되기 때문이다. 본 연구에서는 일정량의 Bi와 Ba를 Co 이온으로 치환시킨 상태에서 BCF5와 BCT5의 비율을 바꾸는 실험을 진행하였고, 실험에 사용된 조성은 다음과 같다 [$100(1-x)\text{Bi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{FeO}_3$ - $100x\text{Ba}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_3$ ($100(1-x)\text{BCF5}$ - $100x\text{BCT5}$, $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$]. 합성을 위해 데시게이터에서 24시간 이상 건조된 Bi_2O_3 (99.9%, Sigma-aldrich), Fe_2O_3 (99%, Sigma-aldrich), BaCO_3 (99.95%, Alfa-aesar), TiO_2 (99%, Sigma-aldrich), CoCO_3 (99.5%, Alfa-aesar) 분말을 사용하였다. 건조된 분말들은 각 조성에 맞게 소수점 넷째 자리까지 평량하였고, 혼합 및 분쇄를 위해 99.5% 에탄올에 섞어 24시간 동안 볼밀링을 진행하였다. 이후 분말은 100°C 오븐에 완벽히 건조시킨 후, 알루미늄 도가니에 담아 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 조건으로 승온하여 650°C 의 온도에서 2시간 동안 하소하였다. 하소가 끝난 분말은 분쇄하여 $150 \mu\text{m}$ 체에 거른 후, 적절한 양의 PVA를 바인더로 넣고 90 MPa의 일축압력을 가해 10 mm 직경의 원판으로 성형하였다. 각 조성에 따라 $950\sim 1,100^\circ\text{C}$ 범위 내의 적절한 온도에서 2시간 동안 소결 후, 전기로에서 자연적으로 냉각시켰다. 결정구조 분석을 위해 소결된 시편을 분쇄하여 파우더 형태로 준비하였고, X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Mini-Flex II, Rigaku, Japan)를 이용하였다. 강유전성을 확보하기 위해, 시편을 두께 0.5 mm로 연마한 뒤 Ag 전극을 양면에 스크린인쇄법으로 도포한 다음 600°C 에서 30분 동안 열처리하였다. 측정은 강유전 측정 시스템(aixACCT aixPES)을 활용하여 상온에서 1 Hz, 6~10 kV/mm의 전기장 하에 진행되었다. 자기적 성질은 시편을 두께 0.5 mm, 무게 0.02~0.1 g의 직육면체 형태로 가공하여 진동시료 자화율 측정기(vibrating sample magnetometer, VSM7300)를 이용해 측정하였다.

X-선 회절 패턴(그림 1)을 통해 합성된 $100(1-x)\text{BCF5}$ - $100x\text{BCT5}$ 시스템의 모든 조성이 장비의 해상도 상으로 이차상의 검출 없이 단일상의 페로브스카이트 구조로 잘 합성된 것을 확인하였다. 이차상이 주사 전자 현미경(scanning electron microscopes)을 통해서 낮은 빈도로 관측되긴 하지만, 이후 논의할 강자성 거동을 고려하여 이차상의 영향은 무시할 수 있는 수준이라 판단된다. 60BCF5 - 40BCT5 조성까지는 BCT5 치환 비율이 높아질수록 전체적인 peak 위치가 왼쪽으로 이동하고, 그 이후에는 peak의 위치가 거의 동일한 것을 확인하였다. 또한, BCT5의 양이 증가함에 따라 능면체(rhombohedral) 구조를 의미하는 $(111)_{pc}$ (pc 는 pseudocubic index를 지칭함)의

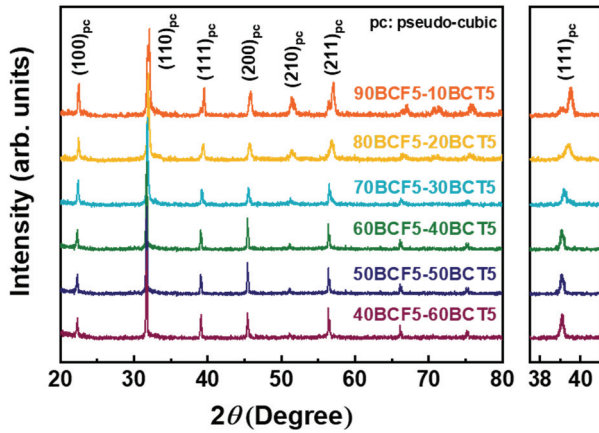


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of 100(1-x)BCF5-100xBCT5 system with a magnified view of the (111)_{pc} peak.

splitting이 점차적으로 감소하다가 격자상수 변화와 마찬가지로 60BCF5-40BCT5에 이르면서 splitting이 완전히 사라지고 단일 peak으로 전이함을 확인할 수 있다. 이상의 관찰 결과는 크게 두 가지 경우로 해석이 가능하다.

- 1) 80BCF5-20BCT5와 60BCF5-40BCT5 사이에 능면체상과 유사입방정(pseudocubic)상 간의 상경계(morphotropic phase boundary)가 존재하고, 유사입방정상은 BCT5의 모조성인 BT의 결정 구조를 근거로 할 때, 비입방정 변형(non-cubic distortion)이 아주 작은 정방정(tetragonal)상일 가능성이 높다. 실제

로, Co가 치환되지 않은 BF-BT 계에서는 능면체 구조의 BF에 BT의 고용량을 증가시키에 따라 70BF-30BT 조성 근방에서 상경계가 나타나고 이후 X-선 상으로는 입방정으로 관찰되는 유사입방정의 정방정으로 전이함이 보고되고 있다 [31,32].

- 2) 시료에 조사된 X-선 회절빔이 시료의 정확한 정보를 드러내기 위해서는 회절을 일으키는 면이 일정 횟수 이상 반복되어야 한다는 점을 감안할 때, 시료 내 도메인 크기가 작아질 경우 실제 대칭성과 별개로 X-선 상에 비입방정 변형이 반영되지 않을 수 있다. 따라서, 관찰된 X-선 패턴의 변화는 BCT5 첨가에 따라 능면체 구조는 유지되면서 평균 도메인 크기만 작아진 결과로도 볼 수 있다.

현재의 결과만으로는 두 가지 가능성 중 어떤 것이 맞는지 확정할 수 없지만, 뒤에 논의할 조성에 따른 강유전, 강자성 특성 변화를 고려할 때, BCT5 함량 증가에 따른 능면체 구조에서 정방정 구조로의 전이가 일어난다는 첫 번째 시나리오가 개연성이 높은 것으로 판단된다. 하지만 더 정확한 구조 분석을 위해서는 보다 작은 영역에 대해 분해능이 높은 고에너지 X-선 분석이 병행되어야 할 것으로 판단된다.

그림 2는 전기장을 가했을 때 100(1-x)BCF5-100xBCT5 시스템에 나타나는 분극 및 전류 곡선의 변화를 보여준다. 90BCF5-10BCT5와 80BCF5-20BCT5 조성에서는 높은 누설 전류로 인해 전형적인 강유전 이력곡선을 얻지 못하였다. 이는 상대적으로 높은 BF 비율로 인해, 산소 결함 등 높은 누설 전류를 야기하는 요인들이 여전히

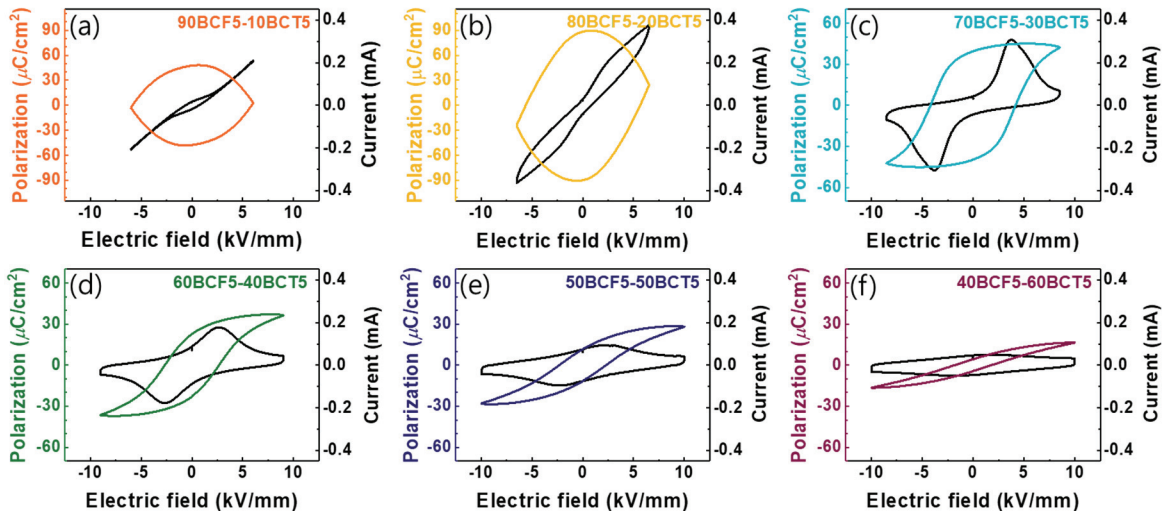


Fig. 2. (a)~(f) Polarization and switching current curves of 100(1-x)BCF5-100xBCT5 system measured with an external electric field of 6~10 kV/mm at the frequency of 1 Hz at room temperature.

주요한 영향을 끼치기 때문이라 여겨진다 [33]. 반면, 70BCF5-30BCT5 조성부터는 누설 전류 영향이 크게 낮아 지면서, 강유전 스위칭 전류 및 분극 이력곡선이 뚜렷하게 관측되었다. 특히, 70BCF5-30BCT5 조성은 포화 자발 분극 $42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 잔류 분극 $39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 우수한 강유전 특성을 지님을 확인할 수 있다. BCT5 비율이 높아지면 강유전 특성이 상당 폭으로 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 X-선 회절 패턴(그림 1) 분석을 통해 예측한 바와 같이 BCT5의 고용량이 증가함에 따라 능면체 구조가 불안정 해지면서 비입방정 변형이 작은 유사입방 구조로의 전이에 기인하는 것으로 판단된다. 이러한 개형 변화는 기존 BF-BT계에서의 BT 고용량 증가에 따른 변화와 일맥상통한다 [31,32].

100(1-x)BCF5-100xBCT5 시스템의 전계인가 유도 변형률 그래프를 그림 3에 나타내었다. 강유전 분극 이력 곡선에서 확인한 바와 같이, 90BCF5-10BCT5와 80BCF5-20BCT5 조성에서는 높은 누설전류로 인해 재료가 유전체로서의 기능을 상실했기 때문에 유의미한 변형률 곡선 또한 얻지 못했다. 70BCF5-30BCT5 조성의 변형 곡선은 상당한 변형률(0.1%)을 보임과 동시에 음의 변형률(0.2%) 또한 두드러지는 나비 모양으로 관측되었고, 이후 조성들은 지속적으로 음의 변형률이 작아지며 새싹 모양에 가까워지는 것으로 관측되었다 [34]. 음의 변형률이 줄어들면서 60BCF5-40BCT5 조성의 최대 변형률은 0.18%로 증가하지만, 이후 조성부터는 점차적으로 감소하는 모습을 보였

다. 새싹 형태의 변형률 그래프는 완화형 강유전체 (relaxor ferroelectrics)에서 흔히 관찰되는 특징이라고 알려져 있고 [35,36], 이는 앞서 논의한 X-선 회절 패턴(그림 1) 및 강유전 이력곡선(그림 2)에서의 분석과 일치하는 경향성을 보인다. 결론적으로, 강유전 특성들뿐만 아니라 전계인가 유도 변형률의 결과값은 기존 BF-BT와 관련된 논문에서 보고한 특성값들과 거의 일치하거나 더 높은 값을 보이고 있다 [26,28]. 이는 Co 도입으로 인한 강유전성의 열화가 거의 없다는 점에서 주목할 만한 결과이다.

전술한바, 본 연구진의 전략은 강자성 원소인 Co 이온을 페로브스카이트 구조의 BF-BT 시스템의 A 자리에 고용함으로써, 의도적으로 자기 교환 상호작용 결합각을 제어하고, 이를 통해 강자성 거동을 유도하는 것이다. 이렇게 설계된 90도 초교환 상호작용을 통해 강자성이 성공적으로 유도되었는지 확인하기 위해, 100(1-x)BCF5-100xBCT5 시스템의 자기 이력 곡선을 상온에서 측정하였다 [그림 4(a)]. 흥미롭게도, 본 연구진의 예상대로 모든 조성 이상대적으로 낮은 외부 자기장에서도 잘 포화된 자기 이력 곡선을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 기존 BF-BT 시스템에서는 BF 비율이 높을 때 반강자성을 나타내고, BT 비율이 높아질수록 점점 상자성을 나타낸다고 알려져 있다 [27]. 이러한 경향성은 본 실험의 $x=0.1\sim 0.3$ 인 조성의 자기 이력 곡선 개형에서도 확인할 수 있다; 90BCF5-10BCT5의 첫 이력 곡선은 반강자성에 가까운 기울기를 보이며, 전체적으로 이중 이력 곡선 형태를 나타낸다. 이 반강자성의 자취

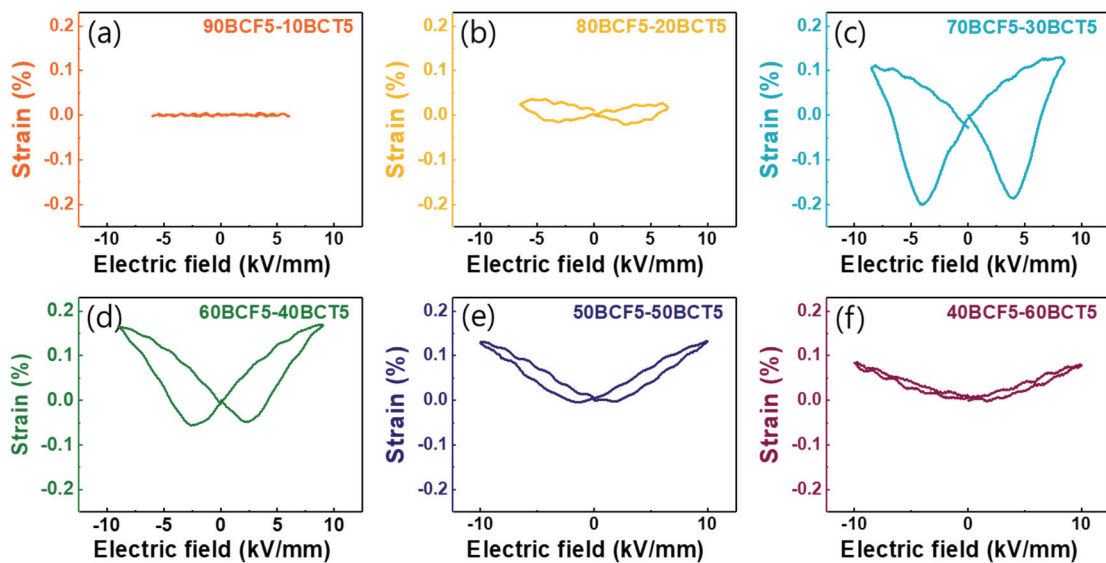


Fig. 3. (a)~(f) Electric-field-induced strain loops of 100(1-x)BCF5-100xBCT5 evaluated under the same measurement conditions as those of the polarization hysteresis loops.

들은 BCT5의 비율이 높아질수록 사라지는 것으로 확인되었다. 이전 실험 결과를 통해 기존 강유전성이 유지된다는 점을 고려할 때, 본 연구진의 접근법은 BF-BT 시스템에서 강유전성의 열화 없이 강자성을 유도할 수 있는 획기적인 방법론이라고 할 수 있다.

그림 4(b)는 얻어진 자기 이력 곡선을 기반으로 각 조성별 포화 자화 값과 보자력을 정리한 그래프이다. 포화 자화 값은 $x=0.1$ 일 때 3.4 emu/g에서 $x=0.2$ 일 때 3.77 emu/g으로 증가하는 모습을 보였고, 이후 2.43 emu/g까지 지속적으로 감소한다. 즉, 80BCF5-20BCT5에서 포화 자화 값이 가장 크게 측정되었으며, BCT5 비율이 점점 커지면 포화 자성이 작아지는 경향을 보인다. 이러한 경향성을 설명하기 전에, 100(1-x)BCF5-100xBCT5 시스템에서 포화 자화값에 영향을 주는 자기 교환 상호작용에 대한 논의가 필요하다. 첫째는 Fe 스핀들 간의 반대칭(antisymmetric) 교환 상호작용에서 기인하는 약한 강자성 자기 모멘트이다. BF는 원론적으로 Fe 스핀들이 반평행하게 정렬되어 있는 반강자성 물질로 알려져 있으나, 주로 상온에서 기운 반강자성(canted antiferromagnetism)을 띤다 [12]. Ti는 BT의 비율이 높아질수록 B 자리에서의 비중이 높아지지만, d 오비탈에 홀전자가 없어서 자성에 직접적인 영향을 줄 수 없다. 하지만 일정량의 BT가 BF와 섞이게 된다면 산소 팔면체 케이지가 왜곡되어 Fe 스핀들의 캔팅(spincanting)이 심화되며 배열되는 현상이 일어날 수 있다 [29]. 즉, 반대칭 교환 상호작용을 통해 약한 강자성의 유도가 가능하다. 둘째는 본 연구진이 의도적으로 생성한 Fe와 Co 스핀 간 90도 초교환 상호작용에서 유도되는 강자성 모멘트이다. 앞서 언급한 바와 같이, A 자리에 치환된 Co의 총량은 조성에 상관없이 모두 동일하다. 따라서 BF 비율이 일정 수준 이상으로 낮아지면 상호작용하는 Co와 Fe의 스핀 수가 줄어들 수밖에 없기 때문에, 포화 자성 값이 감소

할 것으로 예상된다. 마지막으로 Co 스핀들 사이의 180도 초교환 상호작용으로 인한 반강자성 효과이다. 하지만 이 경우의 자기 모멘트 영향력은 Co 이온 수가 상대적으로 매우 적기 때문에 미미할 것으로 예상된다.

앞선 내용을 종합해 보면, 포화 자화 값이 $x=0.2$ 까지 상승한 이유는 Fe 스핀 캔팅으로 인해 증가하는 순 자기 모멘트 값이 Fe 비율이 줄어들어 따라 동반하여 감소하는 순 자기 모멘트 값(즉, Fe와 Co 스핀 간 90도 초교환 상호작용)보다 크기 때문으로 판단된다. 동일 선상에서, $x=0.2$ 이후로 포화 자화 값이 감소하는 이유는 일정 수준 이하로 줄어든 Fe 비율로 인해 Fe와 Co 스핀 간 90도 초교환 상호작용이 급격히 감소하고, 이로 인한 순 자기 모멘트 값의 감소는 Fe 스핀 캔팅으로 인한 증가보다 훨씬 크기 때문이라고 사료된다. 반면, 보자력 값은 $x=0.1$ 일 때 250 Oe에서 $x=0.3$ 일 때 124 Oe으로 감소하는 것으로 관측되었고, 이후 270 Oe까지 지속적으로 증가하는 모습을 보여 포화 자화 값과 약간 다른 경향성을 보인다. 앞서 분석한 X-선 회절 패턴(그림 1) 및 강유전 이력곡선(그림 2)을 고려했을 때, 이러한 현상은 $x=0.3$ 부근을 기점으로 자기 스핀 구조가 변하기 때문이라고 판단된다. 우선 능면체 범위 질서가 짧아지며 격자 왜곡이 생기는 $x=0.3$ 이전 조성에서는, Fe 스핀이 캔팅되기 때문에 자기 스핀을 반전시키기 위한 외부 자기장 크기가 줄어들었을 것이다. $x=0.3$ 이후 조성에서는 두 가지 요인이 동시에 작용했을 가능성이 크다. 첫째는 BCT5 비율이 높아짐에 따라 스핀 배열 구조가 긴 범위 질서를 다시 형성하면서, Fe 스핀이 다시 역배열에 가깝게 정렬되어 보자력이 다시 커질 수 있다는 것이다. 다만 $x=0.1$ 과 $x=0.6$ 조성의 보자력 크기가 거의 비슷함에도 불구하고 $x=0.6$ 조성에서는 이중 이력 곡선 형태가 뚜렷하게 나타나지 않는다는 점에서, 이 영향은 주요한 요인이 아닐 것이라 여겨진다. 둘째, B 자리에 Ti 비중이 늘어남에 따라

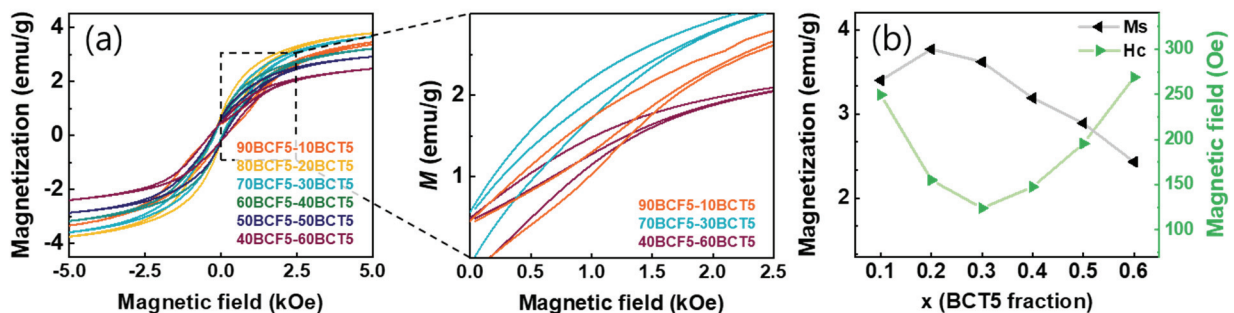


Fig. 4. (a) Magnetic hysteresis loops of 100(1-x)BCF5-100xBCT5 system obtained under an applied magnetic field of up to 5 kOe at room temperature and (b) a plot showing the saturation magnetization (M_s) and the coercive field (H_c) values.

$x=0.3$ 이후에는 보자력이 큰 강자성을 나타내는 새로운 형태의 자기 스핀 구조가 안정화되어 가는 것이라고 볼 수 있다. 하지만 정확한 메커니즘을 이해하기 위해서는 온도에 따른 자화 값 변화 등의 추가 실험 및 분석이 필요할 것이라 판단된다.

정리하자면, 본 연구진은 상온 이상에서 강자성과 강유전을 동시에 지니는 단일상 자기전기 다강체 개발을 위해, BF-BT 시스템의 A 자리에 위치한 Bi와 Ba를 Co로 일부 치환시켜 90도 초교환 상호작용을 야기시킨 $100(1-x)\text{Bi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{FeO}_3-100x\text{Ba}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_3$ ($100(1-x)\text{BCF}5-100x\text{BCT}5$, $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 조성을 설계하였다. 설계된 시스템은 10 at%의 많은 Co 치환에도 불구하고 상당한 강유전 특성을 보였을 뿐만 아니라, 모든 조성에서 기존 BF-BT 시스템에서는 관찰되지 않은 낮은 자기장으로도 잘 포화된 자기 이력 곡선을 나타냈다. 특히 70BCF5-30BCT5 조성은 70BF-30BT에 비견될 만한 강유전성(포화 자발 분극 $42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 잔류 분극 $39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)을 보전하면서도, 상온에서 순수한 강자성 특성(포화 자화 값 3.62 emu/g , 보자력 124 Oe)을 보인다는 점에서 주목할 만하다. 70BCF5-30BCT5 조성 근방에서 X-선 회절 패턴과 강유전 및 강자성 특성의 큰 변화가 관측되었는데, 이러한 경향성은 능면체에서 다른 상으로의 전이 현상에서 기인한 것이라 추측된다. 얻어진 결과 값들의 메커니즘을 좀 더 명확하게 밝혀내기 위해, 추가적인 실험 및 측정이 진행 중에 있다. 이와 더불어, 설계된 시스템에서 강자성과 강유전성이 긴밀하게 상호작용하는 현상인 자기전기결합 효과 또한 유도되었는지 검증이 진행 중이다. 설계된 시스템에서 자기전기결합 현상의 존재가 검증될 경우, 본 연구진이 제안하는 방법론은 강유전 페로브스카이트 산화물을 기반으로 한 자기전기 다강체 개발을 위한 혁신적 방법론으로 자리매김할 수 있을 것이라 기대된다.

ORCID

Wook Jo

<https://orcid.org/0000-0002-7726-3154>

감사의 글

본 연구는 울산과학기술원 2021년 연구 기금(1.210035.01) 및 과학기술정보통신부가 지원하는 한국연구재단의 해외우수연구기관유치사업(2017K1A4A3015437)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 16046 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.46>]
- [2] N. A. Spaldin and R. Ramesh, *Nat. Mater.*, **18**, 203 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0275-2>]
- [3] J. H. Cho and W. Jo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **34**, 149 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2021.34.3.149>]
- [4] H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, and J. Ryu, *Actuators*, **5**, 9 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.3390/act5010009>]
- [5] J. F. Scott, *Nat. Mater.*, **6**, 256 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1868>]
- [6] D. K. Pradhan, S. Kumari, and P. D. Rack, *Nanomaterials*, **10**, 2072 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10102072>]
- [7] M. A. Jalaja and S. Dutta, *Adv. Mater. Lett.*, **6**, 568 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.5185/amlett.2015.5878>]
- [8] S. W. Cheong, D. Talbayev, V. Kiryukhin, and A. Saxena, *npj Quantum Mater.*, **3**, 19 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41535-018-0092-5>]
- [9] Y. Tokura and S. Seki, *Adv. Mater.*, **22**, 1554 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200901961>]
- [10] S. Dong, H. Xiang, and E. Dagotto, *Natl. Sci. Rev.*, **6**, 629 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1093/nsr/nwz023>]
- [11] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **11**, 708 (1960).
- [12] 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*, **299**, 1719 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1080615>]
- [13] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature*, **426**, 55 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature02018>]
- [14] J. F. Scott, *NPG Asia Mater.*, **5**, e72 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/am.2013.58>]
- [15] I. Kim, Y. S. Oh, Y. Liu, S. H. Chun, J. S. Lee, K. T. Ko, J. H. Park, J. H. Chung, and K. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 042505 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3076102>]
- [16] K. Zhai, Y. Wu, S. Shen, W. Tian, H. Cao, Y. Chai, B. C. Chakoumakos, D. Shang, L. Yan, F. Wang, and Y. Sun, *Nat. Commun.*, **8**, 519 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00637-x>]
- [17] J. H. Cho, S. Cho, J. H. Lee, H. Palneedi, J. H. Lee, H. P. Kim, N. J. Lee, S. Tigunta, S. Pojprapai, S. Kim, J. Ryu, Y. S. Oh, S. Hong, and W. Jo, *J. Am. Ceram. Soc.* (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.18012>]
- [18] T. Kimura, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **3**, 93 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125101>]
- [19] Y. H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, S. J. Han, Q. He, N. Balke, C. H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P. L.

- Yang, A. Fraile-Rodríguez, A. Scholl, S. X. Wang, and R. Ramesh, *Nat. Mater.*, **7**, 478 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2184>]
- [20] S. R. Burns, O. Paull, J. Juraszek, V. Nagarajan, and D. Sando, *Adv. Mater.*, **32**, 2003711 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202003711>]
- [21] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 87 (1959). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90061-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90061-7)]
- [22] K. Sanjoom and G. Rujijanagul, *Ferroelectrics*, **454**, 51 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2013.842778>]
- [23] S. T. Zhang, M. H. Lu, D. Wu, Y. F. Chen, and N. B. Ming, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 262907 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2147719>]
- [24] J. W. Woo, S. B. Baek, T. K. Song, M. H. Lee, J. U. Rahman, W. J. Kim, Y. S. Sung, M. H. Kim, and S. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.*, **54**, 323 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.4.04>]
- [25] A. H. Khan, S. Atiq, M. S. Anwar, S. Naseem, and S. K. Abbas, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **29**, 11812 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9281-z>]
- [26] M. H. Lee, D. J. Kim, H. I. Choi, M. H. Kim, T. K. Song, W. J. Kim, and D. Do, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **1**, 1772 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaelm.9b00315>]
- [27] J. Pal, S. Kumar, L. Singh, M. Singh, and A. Singh, *J. Magn. Magn. Mater.*, **441**, 339 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.05.047>]
- [28] S. O. Leontsev and R. E. Eitel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 2957 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03313.x>]
- [29] R.A.M. Gotardo, L. F. Cótica, I. A. Santos, M. Olzon-Dyonisio, S. D. Souza, D. Garcia, J. A. Eiras, and A. A. Coelho, *Appl. Phys. A*, **111**, 563 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7258-y>]
- [30] S. Unruan, M. Unruan, T. Monnor, S. Priya, and R. Yimnirun, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 3291 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13789>]
- [31] W. Yi, Z. Lu, X. Liu, D. Huang, Z. Jia, Z. Chen, X. Wang, and H. Zhu, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**, 7719 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05490-9>]
- [32] Y. Wei, X. Wang, J. Zhu, X. Wang, and J. Jia, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 3163 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12475>]
- [33] J. Wu, Z. Fan, D. Xiao, J. Zhu, and J. Wang, *Prog. Mater. Sci.*, **84**, 335 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.09.001>]
- [34] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang, and J. Rödel, *J. Electroceram.*, **29**, 71 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-012-9742-3>]
- [35] C. Li, T. Zheng, and J. Wu, *Acta Mater.*, **206**, 116601 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.116601>]
- [36] C. H. Hong, H. Guo, X. Tan, J. E. Daniels, and W. Jo, *J. Materiomics*, **5**, 634 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.06.004>]