

반대칭 교환 상호작용을 갖도록 Fe-Site가 제어된 $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ 의 강유전/자기적 특성 연구

박지훈¹, 이주현¹, 조재현¹, 장종문², 조욱¹ 

¹ 울산과학기술원 신소재공학과 및 JULIA 연구센터

² 한국재료연구원 세라믹재료연구본부 기능세라믹연구실

Investigation on Ferroelectric and Magnetic Properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ Fe-Site Engineered with Antisymmetric Exchange Interaction

Ji-Hun Park¹, Ju-Hyeon Lee¹, Jae-Hyeon Cho¹, Jong Moon 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 March 8, 2022; Revised March 16, 2022; Accepted March 16, 2022)

Abstract: We investigated the origin of magnetic behaviors induced by an asymmetric spin exchange interaction in Fe-site engineered lead iron niobate [$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, PFN], which exhibits a room-temperature multiferroicity. The magnitude of spin exchange interaction was regulated by the introduced transition metals with a distinct Bohr magneton, i.e., Cr, Co, and Ni. All compositions were found to have a single-phase perovskite structure keeping their ferroelectric order except for Cr introduction. We discovered that the incorporation of each transition metal imposes a distinct magnetic behavior on the lead iron niobate system; antiferro-, hard ferro-, and soft ferromagnetism for Cr, Co, and Ni, respectively. This indicates that orbital occupancy and interatomic distance play key roles in the determination of magnetic behavior rather than the magnitude of the individual Bohr magneton. Further investigations are planned, such as X-ray absorption spectroscopy, to clarify the origin of magnetic properties in this system.

Keywords: Multiferroics, Ferromagnetism/ferromagnetic oxides, Superexchange interaction, Ferroelectricity/ferroelectric oxides, Lead iron niobate

자기전기 다강성(magnetolectric multiferroicity)은 강자성(ferromagnetism)과 강유전성(ferroelectricity)

✉ Wook Jo; wookjo@unist.ac.kr

Copyright ©2022 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.

이 공존하는 성질을 일컫는다 [1-3]. 특히, 이러한 성질이 균질상에서 나타나게 된다면, 강자성 스핀과 강유전성 분극이 동시에 활용 가능한 차세대 자기전기 메모리 등 다양한 혁신적인 소자들의 구현이 가능할 것이라 거론되고 있다 [4-6]. 하지만 소자 구동에 적합한 온도에서 다강성을 나타내는 소재는 매우 드문 실정인데, 이는 d 오비탈의 점유, 전도도 등의 측면에서 강자성과 강유전성 소재의 물성

이 매우 상반되기 때문이다 [7,8]. 따라서 이러한 문제를 해결하고 상온 균질상 다강성 소재를 개발하는 것이 현재 관련 학계에 화두로 떠오르고 있다 [9-12]. 이러한 기조에 따라, 페로브스카이트, 헥사페라이트 등 다양한 구조의 물질을 기반으로 한 연구가 진행되고 있다 [13-20]. 그중 페로브스카이트 구조 기반의 다강체는 두 강성의 전이온도, 강유전 자발 분극 등의 측면에서 가장 상용화에 근접한 특성과 가능성을 지니고 있다고 평가된다 [21,22]. 페로브스카이트 구조의 화학식은 ABO_3 로 A, B 자리의 원소들은 각각 12, 6개의 산소와 결합되어 있고, 골드슈미트 공차 계수 (Goldschmidt tolerance factor)에 따라 자성을 나타낼 수 있는 전이금속 이온들은 B 자리에만 위치하게 된다 [23,24]. 이는 전이금속 간 상호작용이 직선으로만 형성된다는 것을 나타내고, 굿이너프-카나모리 법칙(Goodenough-Kanamori rules)에 명시된 것처럼 반강자성 초교환 상호작용(superexchange interaction)만이 존재할 수 있다 [25-27]. 따라서 페로브스카이트 다강체 물질군은 낮은 순자기 모멘트, 높은 스핀 반전 에너지 등으로 인해 실제 응용에 활용하기 힘든 반강자성을 가지는 것이 일반적이다 [28]. 예를 들어, 페로브스카이트 구조의 $BiFeO_3$ 는 두 강성의 전이온도가 모두 상온 이상[강유전 큐리 온도(Curie temperature): $T_C \sim 1,100$ K, 반강자성 넬 온도(Néel temperature): $T_N \sim 640$ K]이기 때문에 가장 유망한 다강체로 평가되고 있으나, 반강자성을 나타내기 때문에 활용이 크게 제한되어 상용화에 난항을 겪고 있다고 알려져 있다 [29,30]. 이러한 한계를 극복하기 위해 많은 연구가 진행되고 있으나, 아직 소자 상용화를 가능케 하는 소재의 개발은 보고되지 않았다 [31].

최근 페로브스카이트 다강체에서 유의미한 순 자기 모멘트를 유도하기 위해, 이질적인 Bohr magneton 값을 갖는 전이금속을 도입하여 반대칭 스핀 상호작용을 유도한 연구 결과가 $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN) 조성을 기반으로 진행되어 발표되었다 [32]. 기반이 된 PFN 조성은 상당한 변위형 강유전 특성($T_C \sim 400$ K, 자발 분극: $P_S \sim 18 \mu C/cm^2$), 낮은 누설전류, 쉬운 합성 등의 장점을 지니고 있지만, B 자리에만 존재하는 Fe 이온들로 인해 반강자성($T_N \sim 150$ K)을 나타낸다고 일반적으로 알려져 있다 [33]. 전술한 연구는 이러한 구조에서 Fe와 확연히 다른 자기 모멘트를 갖는 Ni 이온의 도입을 통해 상온 이상에서 유의미한 자성이 유도될 수 있다는 것을 실증하였고, Mn 치환 결과를 비교군으로 관련 메커니즘을 제시하였다. 하지만 전술한 연구에서는 비교군이 적어, 반강자성 초교환 상호작용에서 순 자기 모멘트가 유도되는 메커니즘을 명확하게 제시하지 못하였다. 이는 스핀 교환 상호작용 공식에 명시되어 있는 각

요인들을 모두 고려하여 비교하지 못했기 때문이다 [34]. 순 자기 모멘트는 각각의 스핀 모멘트뿐 아니라, 스핀 배열과 관련 있는 질서/무질서도, 원자간 거리 등과도 관련이 있다. 따라서 본 연구진은 반대칭 초교환 상호작용에서의 순 자기 모멘트 유도의 기원을 명확하게 입증하기 위해, Fe와 다른 전이금속 간 초교환 상호작용 현상을 유도하였다. 즉 연자성을 나타내는 Ni뿐 아니라, 반강자성(Cr) 및 경자성(Co)을 나타낸다고 알려진 원소를 치환하여 다음과 같은 조성을 준비하였다 [$Pb(Fe_{0.4}Cr_{0.1})Nb_{1/2}O_3$, $Pb(Fe_{0.4}Co_{0.1})Nb_{1/2}O_3$, and $Pb(Fe_{0.4}Ni_{0.1})Nb_{1/2}O_3$ (PF(TM)N10; TM=Cr, Co, Ni)].

제안된 PF(TM)N10 (TM=Cr, Co, Ni) 조성을 합성하기 위해, PbO (99.9%, Alfa-Aesar), Fe_2O_3 (99%, Sigma-Aldrich), Cr_2O_3 (99.9%, Sigma-Aldrich), $CoCO_3$ (99.5%, Alfa-Aesar), NiO (99.9%, Sigma-Aldrich), Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.9%) 모분말을 24시간 동안 건조한 뒤, 각 조성에 맞게 평량하였다. 평량된 분말은 지르코늄 볼, 에탄올과 1:1:2 부피비로 섞은 뒤, 24시간 동안 볼 밀 과정을 거친 후 $100^\circ C$ 에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말은 유발을 사용해 $150 \mu m$ 의 사이즈로 체를 치는 과정을 거친 뒤, $700^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말은 바인더(폴리비닐 알코올: PVA) 2.5 ml와 섞어서 다시 $150 \mu m$ 의 사이즈로 체에 걸었고, 100 MPa의 압력을 가해 12 mm 직경의 크기로 성형하였다. 성형된 샘플은 다양한 조건으로 소결되었고, 구조, 자성, 유전성 등의 측면에서 최적의 조건은 $1,050^\circ C$ 에서 2시간 소결하는 것으로 밝혀졌다. 소결된 샘플의 균질성 및 구조 분석을 위해, 펠렛 형태의 샘플을 유발로 갈아 분말 상태로 만든 뒤 $400^\circ C$ 에서 열처리를 진행하였다. 준비된 분말은 Cu-K α 방사선을 사용하는 X-ray 회절 분석기(XRD, D/MAX2500V/PC)를 사용하였고, $20 \sim 80^\circ$ 범위에서 결과를 얻었다. 소결된 샘플의 파단면은 주사전자현미경(SEM, Quanta 200 FEG, FEI company)을 통해 확인하였고, 평균 결정입도는 50개 이상의 결정립 크기를 측정하여 평균을 구한 뒤 선형절편법을 통해 계산되었다 [35]. 전기적 특성을 측정하기 위해, 샘플을 두께 1 mm로 연마한 뒤 양면에 Ag 전극을 도포하였다. 강유전 특성은 강유전 측정 시스템(aixACCT aixPES)을 통해 상온에서 측정되었으며, 최대 2 kV/mm (5 Hz, 사인파)의 전기장을 가하였다. 자기 이력곡선은 샘플을 5×5 mm 크기로 가공하여 진동시료형 자력계(VSM, VSM7300)를 통해 측정하였고, -10 kOe에서 10 kOe까지 자기장을 가하였다.

얻어진 X선 회절 패턴(그림 1)을 보았을 때, 모든 조성이 장비 해상도 내에서 페로브스카이트 구조의 균질상으로

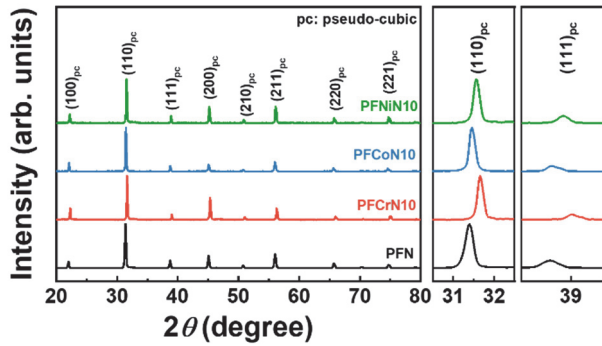


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of PFN and PF(TM)N10 (TM=Cr, Co, Ni) samples [(110)_{pc} and (111)_{pc} peaks are magnified to show the change in the lattice parameter].

합성된 것을 확인할 수 있었다. 모든 조성의 결정구조가 의 사립방정계라는 가정하에, 격자상수는 브래그의 법칙 (Bragg's law)을 기반으로 도출되었고 각각 대략 4.03 (PFN), 3.99 (PFCrN10), 4.02 (PFCoN10), 4.01 (PFNiN10) Å로 확인되었다. 이를 통해 도입된 모든 전이금속이 PFN 시스템에서 격자상수의 감소를 유발한다는 것을 확인하였으며, 이러한 현상은 Cr을 도입했을 때 두드러졌다. 이러한 현상은 Fe³⁺ 이온 반지름과 그 자리를 대체한 Cr, Co, Ni 이온 반지름 간의 차이 때문으로 보는 것이 타당하나, 도입된 이온들이 3가일 경우의 이온 반지름만을 고려한다면 논리에 일부 맞지 않게 된다 [Fe³⁺ (0.645 Å), Cr³⁺ (0.615 Å), Co³⁺ (0.745 Å), Ni³⁺ (0.6 Å)]. 따라서 도입된 전이금속들은 Fe³⁺의 자리를 대체하지만, Cr을 제외한 이온들(Co, Ni)은 다른 원자기로 존재한다는 것을 유추할 수 있다. 즉 PFCoN10에는 Co²⁺ (0.61 Å) 이온이, PFNiN10에는 Ni²⁺ (0.69 Å) 이온이 일정 비율 존재할 것이라 예상된다. 이러한 예상은 합성 시 도입된 전이금속 이온이 각각 Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺였다는 점에서 뒷받침된다. 이러한 원자가 구성으로 인해, PFCoN10과 PFNiN10의 경우는 상당한 산소 공공이 생성되었을 가능성이 높음을 유추할 수 있다. 도입된 이온의 원자가 및 원자 간 거리를 좀 더 명확하게 하여 해당 구조의 이해를 높이기 위해, X선 광전자 분광법 및 X선 흡수 분광분석법을 추가로 진행할 예정이다.

도입된 전이금속 종류에 따른 미세구조의 변화를 확인하기 위해, 샘플 파단면의 주사전자현미경 이미지를 확보하였다 (그림 2). 얻어진 이미지를 통해 모든 조성이 96% 이상의 밀도를 가지며, 주목할 만한 양의 이차상이 존재하지 않음을 확인하였다. 모든 조성의 파단면 이미지는 샘플이 결정립이 아닌 결정립계를 따라 균열이 일어났다는 것을 보여주는데, 이는 균열의 시발점이 삼중 접합부의

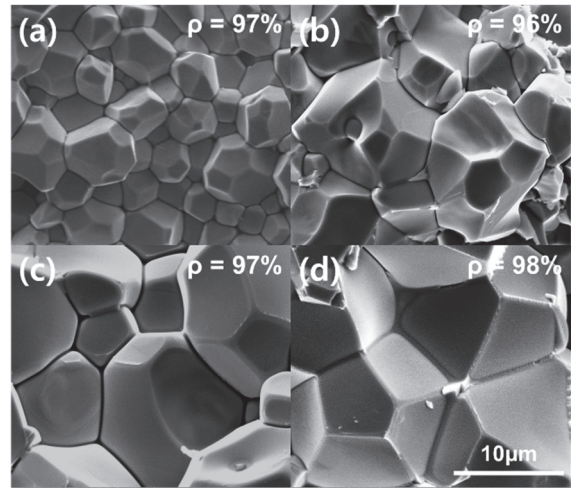


Fig. 2. Scanning electron microscope (SEM) images of PFN and PF(TM)N10 (TM=Cr, Co, Ni) samples [(a) PFN, (b) PFCrN10, (c) PFCoN10, and (d) PFNiN10 (density (ρ) of each composition is indicated in each image)].

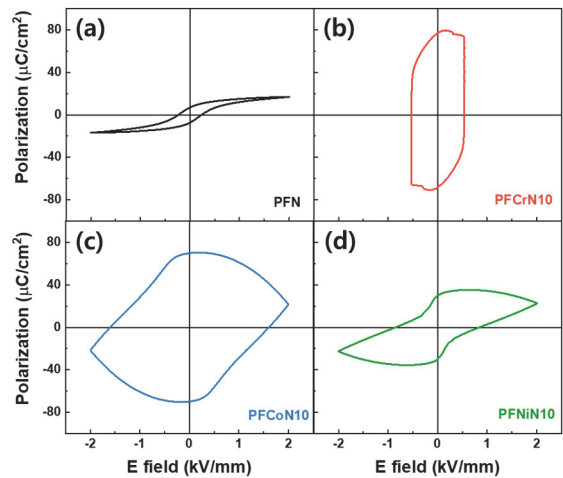


Fig. 3. Polarization hysteresis loop of PFN and PF(TM)N10 (TM=Cr, Co, Ni) samples with an application of 2 kV/mm at room temperature.

기공이라는 것을 뜻한다. 각 조성의 결정립도는 선형절편법을 통해 계산되었으며 [35] 각각 6.3 µm (PFN), 12.4 µm (PFCrN10), 20.5 µm (PFCoN10), 23.1 µm (PFNiN10)로 나타났다. 이를 통해 도입된 전이금속 모두가 결정립 크기를 더 성장시키도록 도움을 주는 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

이질적인 전이금속의 도입이 강유전 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해, 상온에서 전기장에 따른 분극의 변화를 측정하였다 (그림 3). 합성된 순수 PFN 조성의 특성은

기존 알려져 있는 것과 비교하였을 때 오차범위 내로 일치하여, 일반적인 형태로 잘 합성된 것을 확인할 수 있었다 [포화 자발 분극($24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 잔류 분극($16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 항전기장($0.46 \text{ kV}/\text{cm}$)]. PFCrN10의 경우 과도한 누설전류로 인해 일반적인 강유전 이력곡선을 측정하지 못하였는데, 이는 다음과 같은 두 가지 관점으로 해석 가능하다. 첫 번째는 Cr^{3+} 의 이온 크기로 인한 입방정계로의 구조 변화이다. 그림 1에서 논의한 바와 같이, Cr^{3+} 의 이온 반지름은 Fe^{3+} 보다 작고 이로 인해 격자상수의 감소를 보인다. 골드슈미트 공차계수(Goldschmidt tolerance factor)의 관점에서 본다면, Cr^{3+} 의 도입은 공차계수를 1에 더 가깝게 만드는 요인이 된다. 즉 의사입방정계였던 PFN 시스템이 입방정계로 좀 더 가까워지고, 이로 인해 강유전성을 잃음과 동시에 저항에 변화가 생길 수 있다. 해당 가설을 좀더 명확히 하기 위해, 온도에 따른 유전을 변화 측정하여 분석할 예정이다. 두 번째로는 다른 원자가를 가지는 Cr 이온의 존재이다. PFN 시스템에서 Fe를 Cr로 치환하면 Cr의 원자가가 다양하게 존재(2^+ , 3^+ , 4^+ , 5^+)할 수 있다는 이전 연구 결과를 고려했을 때 [36], PFCrN10 샘플 내부에는 상당한 자유전자가 존재할 것이라 예상된다. 즉 Cr이 donor 역할을 하기 때문에 다른 조성 비교했을 때 누설전류가 매우 높을 수 있다고 예상할 수 있다. PFCoN10과 PFNiN10의 경우에도 일반적인 강유전체보다 누설전류가 큰 편이나, PFCrN10의 경우와는 다르게 강유전 이력곡선이 어느 정도 인식 가능한 형태를 가지고 있다. 상당한 누설전류는 그림 1에서 유추한 원자가의 차이 때문에 유발된 산소 공공 때문이라고 판단된다. 해당 이력곡선을 좀더 명확하게 하기 위해, 전기장에 따른 전류의 변화 또한 분석할 예정이다.

그림 4는 각 조성의 샘플에 전기장을 가했을 때 생기는 변형을 측정된 그래프이다. 합성된 순수 PFN 조성의 변형률은 0.05% 수준으로, 일반적으로 알려진 수치와 유사하다. 이전 결과에서 유추 가능하듯, PFCrN10 샘플에서는 유의미한 변형률 그래프를 얻지 못하였다. 이는 통전현상으로 인해 충분한 전압을 가하지 못하였기 때문일 뿐 아니라, 앞서 그림 3에서 논의한 바와 같이 Cr의 치환에 따라 강유전 특성이 약화되었기 때문으로 여겨진다. 이러한 부분은 추후 온도에 따른 유전 그래프를 통해 추가적으로 분석할 예정이다. PFCoN10과 PFNiN10에서는 일반적인 강유전체에서 확인 가능한 나비 모양의 변형률 히스테리시스 곡선을 얻을 수 있었다. 누설전류로 인해 잔류 분극과 변형률의 크기를 비교하는 것은 어렵지만, 항전계 관점에서는 경향성이 일치한다고 판단된다. PFCoN10의 양의 변형률은 순수 PFN과 큰 차이가 없지만, 음의 변형률(-0.06%)은

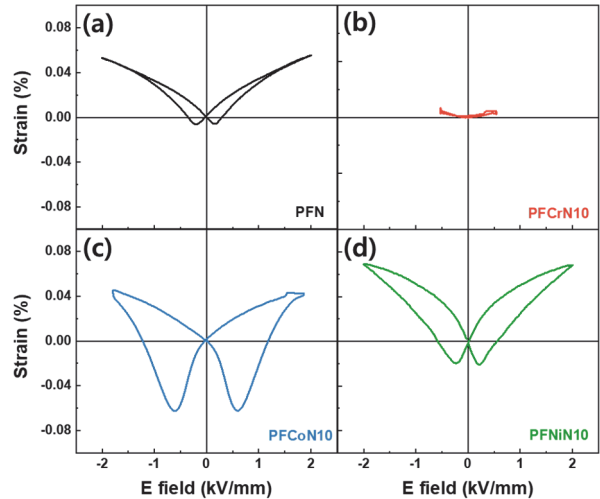


Fig. 4. Electric field dependent strain curve of PFN and PF(TM)N10 (TM=Cr, Co, Ni) samples with an application of 2 kV/mm at room temperature.

상당한 폭으로 증가하였다. 이는 높은 비율로 존재하는 Co^{2+} 이온이 acceptor 역할을 하여, 상당수의 산소 공공이 생성되었기 때문이라 여겨진다. 일반적으로 acceptor가 도입되면 defect dipole complexes가 생성되어 domain pinning 현상이 일어나, 음의 변형률이 낮아지는 현상이 일어난다 [37-39]. 그러나 PFCoN10의 경우는 상당수의 산소 공공이 독립적으로 존재하고, 이 때문에 domain back switching 현상이 더 쉽게 일어나서 음의 변형률이 높아졌다고 판단하였다. 이러한 논리는 그림 3에서 확인된 높은 누설전류를 통해 뒷받침될 수 있으나, 각 이온의 원자가 상태 등을 추가적으로 확보하여 분석할 필요가 있다. 반면에 PFNiN10의 변형률은 순수 PFN에 비해 0.02%씩 양쪽 방향으로 증가하였는데, 이를 통해 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 비율이 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 보다 더 클 것이라 추측된다.

전술한 바와 같이, 본 연구진은 전이금속의 종류에 따라 유도되는 비대칭 상호작용 조사하기 위해, 연자성 타입의 Ni뿐 아니라 반강자성(Cr) 및 경자성 타입의(Co) 전이금속들을 치환하여 조성을 구성하였고 모든 조성에 대해 자기력 곡선을 얻었다(그림 5). PFN의 경우 기존에 알려진 바와 같이 상온에서 포화 및 잔류 자화값이 거의 0에 수렴하는 상자성을 나타냈다. PFCrN10은 PFN과 동일하게 불포화 자기력 곡선을 나타내지만, 자화값이 가시적으로 상승하였으며 보자력이 815 Oe까지 크게 증가한다는 점에서 반강자성으로 분류할 수 있다. 각각 경자성과 연자성 전이금속이 도입된 PFCoN10과 PFNiN10의 경우, 샘플에서 각각 0.65, 0.45 emu/g의 상당한 포화 자화값을 가

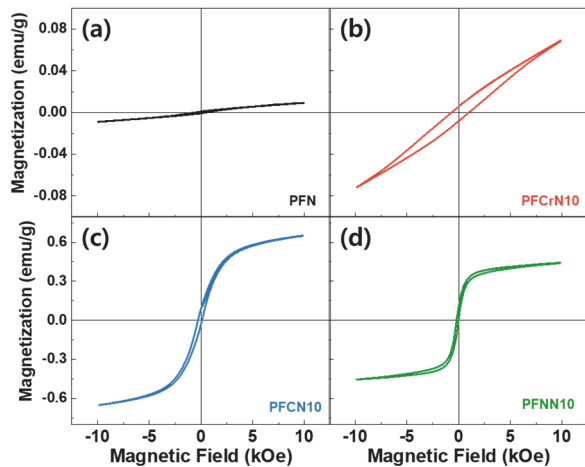


Fig. 5. Magnetic hysteresis loops of PFN and PF(TM)N10 (TM=Cr, Co, Ni) samples at room temperature.

지는 이력곡선이 측정되었다. 또한, 흔히 경자성과 연자성에서 나타나는 보자력 경향성이 두 조성의 자기이력 곡선에서도 확인되었다; PFCoN10의 보자력은 143 Oe으로, PFNiN10의 57 Oe보다 상당히 크게 측정되었다. 전술한 바와 같이, 본 연구진은 이질적인 스핀 배열을 통해 유도되는 비대칭 선형 초교환 상호작용의 메커니즘을 분석하기 위해, 구성 전이금속 종류에 따른 자성변화를 관찰하였다. 본 연구진이 설계한 조성을 구성하고 있는 전이금속들의 이론 Bohr magneton 값(μ_B)을 고려한다면, 비대칭 스핀 배열을 통한 순 자기 모멘트값은 PFNiN10 조성에서 가장 크게 나와야 한다 [Fe^{3+} (5.92 μ_B), Cr^{3+} (3.87 μ_B), Co^{2+} (3.87 μ_B), Co^{3+} (4.90 μ_B), Ni^{2+} (2.83 μ_B), Ni^{3+} (3.87 μ_B)]. 하지만 실험 결과와 같이 PFCoN10의 포화 자화값이 PFNiN10보다 크게 나왔으며, PFCrN10의 경우는 유의미한 포화 자화값이 측정되지 않았다. 즉 자성 특성이 도입된 전이금속의 특성과 일치한다는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 비대칭 초교환 상호작용에서 유의미한 자성을 유도하기 위해서는 이론 Bohr magneton 값뿐 아니라, 스핀 교환상호작용과 연관된 다른 요인(예를 들어, 원자 간 거리 및 스핀 배열의 질서/무질서 정도) 또한 중요한 작용을 한다고 예상할 수 있다. 따라서 본 연구진은 추가적인 측정을 통해, 각 조성을 구성하고 있는 전이금속의 원자가 비율, 원자 간 거리, 스핀 배열 등의 데이터를 확보한 뒤 스핀 상호작용 메커니즘을 분석할 예정이다.

본 연구진은 $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN) 시스템의 Fe 자리 구성을 다변화하여 비대칭 선형 초교환 상호작용을 유도하였고, 구성 전이금속에 따른 특성변화를 측정하여 해당 메커니즘 분석을 위한 연구를 진행하였다. PFN 시스템의

Fe 이온을 각각 다른 자성을 나타내는 Cr, Co, Ni 이온으로 치환하여 조성을 설계하였고, 모든 조성이 페로브스카이트 구조의 균질상을 가지는 것을 확인하였다. 모든 조성이 누설전류 측면에서 전기적 특성이 악화되었지만, Cr 이온이 도입된 조성을 제외한 다른 조성들은 기존 강유전성이 유지된 것으로 관측되었다. 자성 특성의 경우, 반대칭 초교환 상호작용을 구성하는 전이금속의 종류에 따라 매우 특징적인 자기이력 곡선을 나타내는 것으로 확인되었다 (Cr, Co, Ni 이온이 도입된 PFN 시스템의 자기 이력곡선은 각각 반강자성, 경자성, 연자성 특성을 나타냈다). 하지만 얻어진 자성 결과는 비대칭 스핀 상호작용을 구성하는 전이금속들의 이론 Bohr magneton 값을 고려한 예상 결과와 일치하지 않았다. 따라서 본 연구진은 이러한 괴리를 설명하기 위해, 스핀 교환 상호작용에 관여하는 다른 요인들(원자가 및 원자간 거리 등)을 고려할 수 있는 추가적인 측정을 계획 및 진행 중이다.

ORCID

Wook Jo

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

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부가 지원하는 한국연구재단의 해외우수연구기관 유치사업(2017K1A4A3015437) 및 울산과학기술원 2022년 연구 기금(1.220024.01)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature*, **442**, 759 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature05023>]
- [2] J. F. Scott, *NPG Asia Mater.*, **5**, e72 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/am.2013.58>]
- [3] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 16046 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.46>]
- [4] J. F. Scott, *Nat. Mater.*, **6**, 256 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1868>]
- [5] W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, and N. D. Mathur, *Nat. Mater.*, **6**, 348 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1886>]
- [6] M. Bibes and A. Barthélémy, *Nat. Mater.*, **7**, 425 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2189>]
- [7] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6694 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp000114x>]

- [8] S. W. Cheong and M. Mostovoy, *Nat. Mater.*, **6**, 13 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1804>]
- [9] C. Lu, M. Wu, L. Lin, and J. M. Liu, *Natl. Sci. Rev.*, **6**, 653 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1093/nsr/nwz091>]
- [10] 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>]
- [11] N. A. Spaldin and R. Ramesh, *Nat. Mater.*, **18**, 203 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0275-2>]
- [12] J. H. Cho and W. Jo, *Ceramist*, **24**, 228 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.31613/ceramist.2021.24.3.03>]
- [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] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **67**, 180401 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.180401>]
- [15] B. B. Van Aken, T.T.M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.*, **3**, 164 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1080>]
- [16] H. J. Feng, *J. Magn. Magn. Mater.*, **324**, 178 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.08.005>]
- [17] W. Wang, J. Zhao, W. Wang, Z. Gai, N. Balke, M. Chi, H. N. Lee, W. Tian, L. Zhu, X. Cheng, D. J. Keavney, J. Yi, T. Z. Ward, P. C. Snijders, H. M. Christen, W. Wu, J. Shen, and X. Xu, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 237601 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.237601>]
- [18] J. H. Cho, Y. J. Kim, S. H. Kim, Y. J. Lee, J. Y. Choi, G. T. Hwang, J. Ryu, S. K. Kwak, and W. Jo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **105**, 2655 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.18248>]
- [19] 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.*, **104**, 6384 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.18012>]
- [20] N. R. Ko, J. H. Cho, J. Jang, and W. Jo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **34**, 386 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2021.34.5.386>]
- [21] 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>]
- [22] H. Liu and X. Yang, *Ferroelectrics*, **507**, 69 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1283171>]
- [23] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, **14**, 477 (1926). [DOI: <https://doi.org/10.1007/bf01507527>]
- [24] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, *Mater. Res. Innovations*, **4**, 3 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s100190000062>]
- [25] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **100**, 564 (1955). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.564>]
- [26] 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)]
- [27] J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **127**, 126 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0366>]
- [28] K. Wójcik, K. Zieleniec, and M. Milata, *Ferroelectrics*, **289**, 107 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150190390221331>]
- [29] G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Mater.*, **21**, 2463 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>]
- [30] J. Seidel, L. W. Martin, Q. He, Q. Zhan, Y. H. Chu, A. Rother, M. E. Hawkrige, P. Maksymovych, P. Yu, M. Gajek, N. Balke, S. V. Kalinin, S. Gemming, F. Wang, G. Catalan, J. F. Scott, N. A. Spaldin, J. Orenstein, and R. Ramesh, *Nat. Mater.*, **8**, 229 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2373>]
- [31] H. G. Yeo, *Ceramist*, **24**, 295 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.31613/ceramist.2021.24.3.01>]
- [32] J. H. Cho, J. H. Lee, H. Jang, N. J. Lee, W. S. Kang, G. T. Hwang, S. Kim, M. G. Kim, and W. Jo, *J. Appl. Phys.*, **130**, 094101 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0058823>]
- [33] Y. Yang, J. M. Liu, H. B. Huang, W. Q. Zou, P. Bao, and Z. G. Liu, *Phys. Rev. B*, **70**, 132101 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.132101>]
- [34] X. Wan, H. C. Ding, S. Y. Savrasov, and C. G. Duan, *Sci. Rep.*, **6**, 22743 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep22743>]
- [35] J. H. Han and D. Y. Kim, *Acta Mater.*, **46**, 2021 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00442-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00442-4)]
- [36] A. T. Kozakov, A. G. Kochur, A. V. Nikolskii, I. P. Raevski, S. P. Kubrin, S. I. Raevskaya, V. V. Titov, M. A. Malitskaya, I. N. Zakharchenko, and S. I. Shevtsova, *J. Mater. Sci.*, **52**, 10140 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1234-z>]
- [37] W. Jo, T. Granzow, E. Aulbach, J. Rödel, and D. Damjanovic, *J. Appl. Phys.*, **105**, 094102 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3121203>]
- [38] 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>]
- [39] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1153 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>]