



강유전체 고분자의 음의 압전 물성 및 상공존경계(MPB)에 대한 고찰

임성빈^{1,2}, 부상돈³, 정창규^{1,2} 

¹ 전북대학교 신소재공학부 전자재료공학전공

² 전북대학교 에너지저장변환공학과 대학원(BK21 FOUR)

³ 전북대학교 물리학과

Perspective on Ferroelectric Polymers Presenting Negative Longitudinal Piezoelectric Coefficient and Morphotropic Phase Boundary

Sungbin Im^{1,2}, Sang Don Bu³, and Chang Kyu Jeong^{1,2}

¹ Division of Advanced Materials Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

² Department of Energy Storage/Conversion Engineering of Graduate School (BK21 FOUR),
 Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

³ Department of Physics, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

(Received August 12, 2022; Revised August 23, 2022; Accepted August 24, 2022)

Abstract: Morphotropic phase boundary (MPB), which is a special boundary that separates two or multiple different phases in the phase diagram of some ferroelectric ceramics, is an important concept in identifying physics that includes piezoelectric responses. MPB, which had not been discovered in organic materials until recently, was discovered in poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene (P(VDF-TrFE))), resulting from a molecular approach. The piezoelectric coefficient of P(VDF-TrFE) in this MPB region was achieved up to -63.5 pC N^{-1} , which is about two times as large as the conventional value of -30 pC N^{-1} of P(VDF-TrFE). An order-disorder arrangement greatly affects the rise of the piezoelectric effect and the ferroelectric, paraelectric and relaxor ferroelectric of P(VDF-TrFE), so the arrangement and shape of the polymer chain is important. In this review, we investigate the origin of negative longitudinal piezoelectric coefficients of piezoelectric polymers, which is definitely opposite to those of common piezoelectric ceramics. In addition to the mainly discussed issue about MPB behaviors of ferroelectric polymers, we also introduce the consideration about polymer chirality resulting in relaxor ferroelectric properties. When the physics of ferroelectric polymers is unveiled, we can improve the piezoelectric and pyroelectric properties of ferroelectric polymers and contribute to the development of next-generation sensor, energy, transducer and actuator applications.

Keywords: Ferroelectric polymer, Piezoelectric polymer, Relaxor polymer, Negative longitudinal piezoelectric coefficient, Morphotropic phase boundary (MPB), Negative d_{33}

✉ Chang Kyu Jeong; ckyu@jbnu.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.

1. 서론

압전효과(piezoelectricity)는 전기에너지가 기계에너지로 변환되거나 또는 그 반대로 변환되는 대표적인 현상이며, 물리적으로는 결정구조의 비중심대칭(non-

centrosymmetry) 및 반전대칭의 붕괴(lack of inversion symmetry)에 의해 나타나는 현상이다. 산업적으로는 자동차 부품, 의료진단, 전자 및 방위산업분야 등 광범위한 응용 분야에서 사용되고 있다 [1,2]. 일반적인 압전 소재로는 페로브스카이트 결정구조를 가진 강유전체 산화물이 대표적이다. 하지만 그 밖에 대표적인 강유전 및 압전특성을 지닌 고분자 소재들도 있다. 준결정(semi-crystalline)의 폴리 비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)는 1969년 Kawai가 발견한 최초의 강유전 및 압전 고분자이다 [3]. PVDF와 해당 고분자의 공중합체(copolymer)인 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로에틸렌 [poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene), P(VDF-TrFE)]의 특징적인 압전 특성은 음의 종 방향(longitudinal) 압전계수를 나타낸다는 점이다 [4-13]. 좀 더 보편적으로 말하자면, 일반적인 압전 세라믹스의 압전계수와 반대 방향의 압전 반응을 보인다고 할 수 있겠다. 일반적으로 바륨티탄산염(BaTiO_3 , BT), 납 지르콘 티탄산염($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, PZT) 등 압전 세라믹스의 경우에는 분극 방향을 따라 외부 전기장을 인가하면 양의 종 방향 압전계수($d_{33} > 0$)에 따라 기계적으로 팽

창하게 된다 (그림 1(a)). 반면, 음의 종 방향 압전계수($d_{33} < 0$)를 갖는 PVDF는 전기장이 인가될 때 인가된 방향으로 수축하고 전기장이 사라지면 다시 원래대로 팽창하게 된다 (그림 1(b)).

PVDF 및 P(VDF-TrFE)는 고분자 재료 중에서 압전계수($d_{33} \sim -30 \text{ pC N}^{-1}$)가 가장 높은 편이다 [4-13]. 심지어 해당 고분자에 기포(pore)가 도입되면 더 높은 d_{33} 값($> 400 \text{ pC N}^{-1}$)을 나타낼 수 있다는 연구 결과도 있으나 [12,14], 이는 페로일렉트릿(ferroelectret) 및 마찰대전(triboelectric) 등 다른 전기활성 현상과의 논쟁점이 있으므로, 이 총설 리뷰논문에서는 순수한 압전 특성에 대한 논의에 초점을 맞추려고 한다. 압전 고분자는 기계적으로 유연하고 상대적으로 생체적합성이 높은 편이므로 에너지 하베스팅, 센서, 액추에이터 등의 응용 소자에 적용하기에 유리하다 [12-34]. 이러한 압전 고분자의 유망한 응용 분야를 넓히기 위해서, 소자의 성능을 직접적으로 결정하는 고분자 압전 계수의 획기적인 개선이 필요하다 [18,20,21]. 하지만 수십 년에 걸친 다양한 연구에도 불구하고 강유전체 고분자의 본질적인 압전 특성을 개선하기 위한 분자적 접근은 한계에 도달하였다고 생각되었다. 베타상(β 상, 전

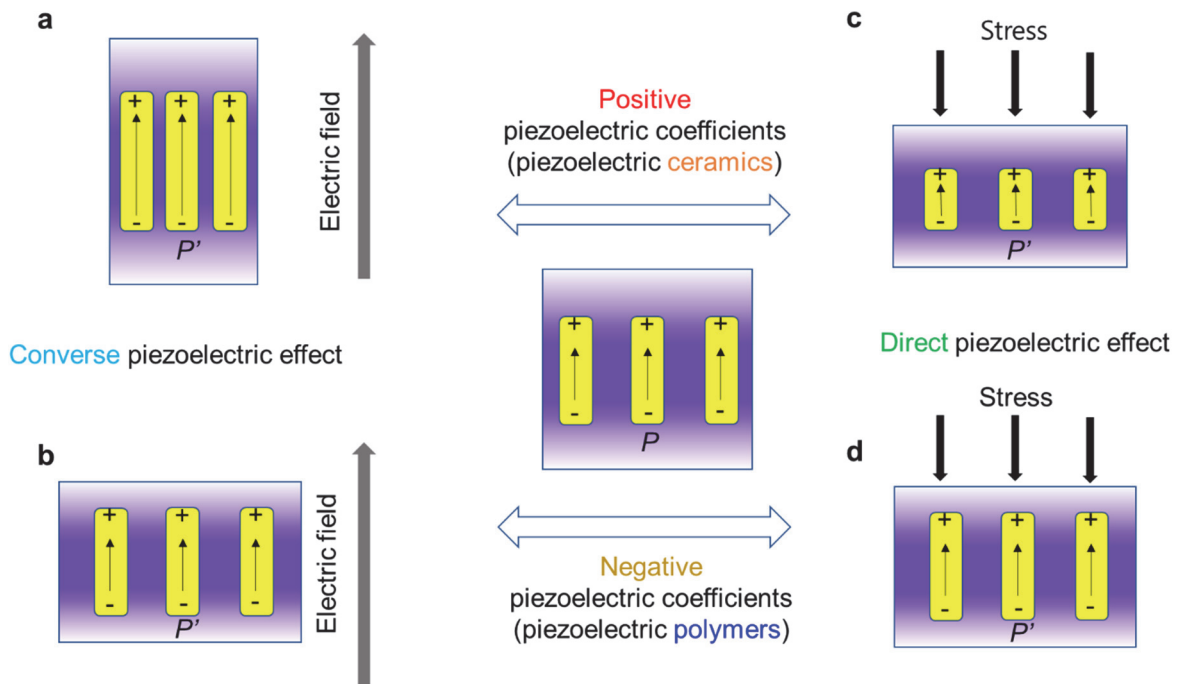


Fig. 1. (a,b) Schematic illustrations of the converse piezoelectric effect on the external electric field of PZT and PVDF, respectively and (c,d) Schematics of the direct piezoelectric effect on the external mechanical stress in PZT and PVDF, respectively. For the PVDF with negative piezoelectric coefficients in (b) and (d), dipoles are assumed to be stiff ($p = p'$, p is original dipole moment), according to the dimensional model, which is different from PZT with positive piezoelectric coefficients in (a) and (c). In the electrostriction model, the dipole should shrink rather than elongate along the electric field, which is corresponding to the negative longitudinal piezoelectric coefficients of PVDF and P(VDF-TrFE).

체가 기하적으로 트랜스(trans) 상태인 고분자 사슬의 상의 분율 또는 결정성을 증가시키는 접근법이 널리 사용되었지만 [35,36], 일부에서는 오히려 대조적인 실험 결과가 보고되기도 하였다 [37-48]. 즉, 이러한 일관성이 떨어지는 연구 결과들은 PVDF 기반 강유전체 고분자에서 음의 압전계수 기원에 대한 이해가 상당히 부족하다는 것을 의미한다.

준결정질 고분자는 일반적으로 비정질(amorphous) [37,38], 결정질(crystalline) [41,45,49,50], 그리고 비정질과 결정질 사이의 계면영역으로 구성되어 있으며, 이 세 가지의 주요한 미시적인 영역은 PVDF 계열의 강유전 및 압전 특성 거동을 설명하기 위해 매우 중요하다. 세 가지 미시적인 영역을 기반으로 한 이론적인 모델이 각자 P(VDF-TrFE)에 대해 약 -30 pC N^{-1} 의 d_{33} 값을 어느 정도 예측하고 있으며, 여러 논란이 있음에도 불구하고 실험데이터와 상당히 일치한다. 최근에는 $49 \text{ mol\%} \leq \text{VDF} \leq 55 \text{ mol\%}$ 근처의 P(VDF-TrFE) 압전 고분자에서 상공존경계(morphotropic phase boundary, MPB) 현상이 발견되었으며 [50], 이러한 MPB영역에서의 압전계수는 더 높은 d_{33} 값인 -63.5 pC N^{-1} 으로 측정되기도 하였다. 원래 MPB는 두 가지 이상의 상이 공존하는 영역으로, 일반적으로는 강유전체 압전 세라믹스에서만 발견되던 특별한 물리학적 현상이다. 그러므로 강유전체 고분자의 결정질 영역에서 MPB 또는 MPB 유사 현상이 존재한다는 것은 매우 흥미로운 사실이다. 나아가, 이를 기반으로 고분자의

준결정 내에서 결정질과 관련된 압전현상의 기원을 고찰해볼 수 있다 [51,52]. 이 총설에서는 이러한 강유전체 압전 고분자의 이론적 내용들을 검토해 볼 것이며, 최근 논문들의 이론 결과와 실험 데이터를 비교하여 음의 종 방향 압전계수의 기원에 대해서도 논할 것이다. 더불어 강유전체 고분자에서의 MPB 현상 및 릴렉서(relaxor) 특성까지 분자적 관점에서 분석해보자 한다. 앞서 언급하였듯이, 원래 MPB는 다양한 결정 구조를 가지며 높은 압전 특성을 나타내는 강유전체 세라믹에 대한 현상이므로, 강유전체 고분자 분야에서도 더 높은 압전특성을 갖는 새로운 압전 고분자 연구에 많은 영감을 줄 수 있을 것이다. 또한 많은 재료과학자, 엔지니어들이 강유전체 및 압전체 세라믹스에 대해서는 매우 깊은 이해와 다양한 관심을 가지고 있는데 반해, 강유전체 및 압전체 고분자에 대한 이해도와 관심도는 떨어지는 편이다. 유전체, 압전체 및 강유전체 고분자는 저유전을 조절, 공정 난이도, 높은 절연내력 등의 상당한 장점을 갖고 있으므로 본 리뷰 논문이 고분자의 전기적 물리 특성과 응용에 많은 영감을 줄 수 있을 것이다.

2. 강유전체 고분자의 결정구조 및 압전 이론모델

준결정질 고분자는 나노 크기의 결정질 입자가 비정질 매트릭스(matrix)에 박혀 있는 복합체 형태로 간주할 수 있다. 이러한 가정은 고분자의 압전 현상에서 중요한 것은

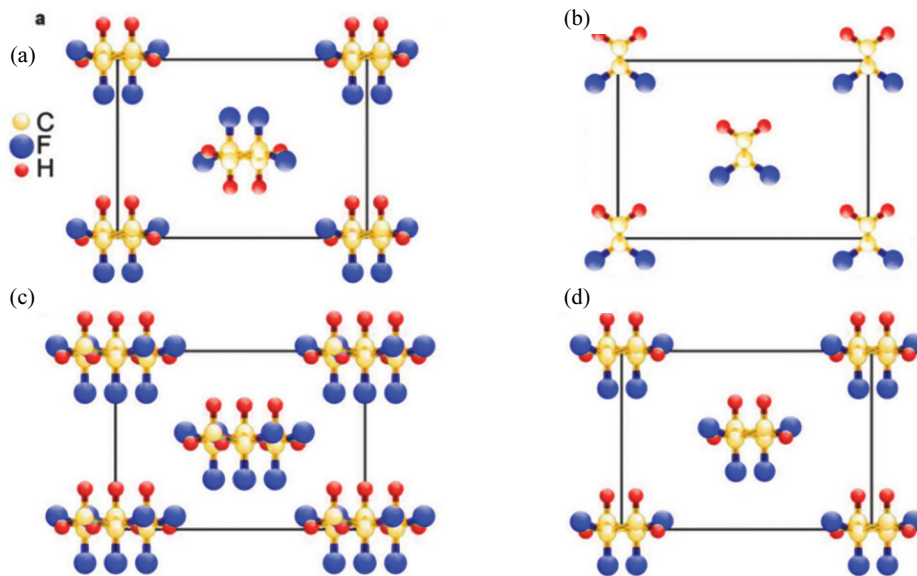


Fig. 2. Projective illustration of crystal structures of PVDF-based polymers. (a) α phase, (b) β phase, (c) γ phase, and (d) δ phase. Reprinted from [185].

압전 특성을 결정하는데 지배적인 역할을 하는 부분을 정확하게 이해하기 위한 방법이다. 기존 문헌에 따르면 기본적인 세 가지의 이론적 모델이 존재한다. 비정질 영역에 기반한 차원모델(dimensional model) [37,38], 결정질 영역에 기반한 전왜효과모델(electrostriction model) [41,45,49,50], 그리고 결정질과 비정질의 계면을 주요하게 간주하는 수정된 전왜효과모델(modified electrostriction model) [48]이다.

2.1 결정구조

많은 세라미스트들에게는 놀랍게 느껴질 수도 있겠지만 페로브스카이트(perovskite) 강유전체 세라믹스처럼, PVDF계열의 고분자는 공정 조건 및 제조 형태에 따라 크게 5가지 이상의 서로 다른 결정학적인 상을 형성할 수 있다 [53-64]. 그중에서도 그림 2는 가장 많이 알려져 있는 4 종류의 PVDF 상을 보여주고 있다. 결정화 동안 별도로 외부에서 가해지는 조건이 없다면 PVDF는 그림 2(a)처럼 알파상(α 상, TGTG conformation, T: 트랜스, G: 고우시)으로 존재하며, 이는 중심 대칭이며 상유전체(paraelectric)들이 가지고 있는 결정구조와 일맥상통한다 [54,59]. 반면, 잘 알려져 있는 강유전체 상인 β 상(그림 2(a), TTTT conformation)은 전기적/기계적인 분극 처리, 특정 열처리 또는 결합에 의한 영향 등에 의해 유도될 수 있다 [54,56,59]. 가장 높은 강유전 및 압전 특성은 최대의 쌍극자 모멘트가 존재하는 β 상에서 나타날 수 있다 [6]. 강유전체 세라믹과 특징적으로 다른 점은, PVDF 계열의 강유전체-상유전체 상전이가 일어나는 큐리 온도(curie temperature, T_c)는 기본적으로는 해당 고분자의 녹는점보다 높은 것으로 알려져 있으므로 직접 관찰하기에는 한계가 있다. P(VDF-TrFE) 고분자 공중합체에서는 PVDF 단성분계 중합체에 비해서 특히 안정화된 강유전체 β 상이 쉽게 형성된다 [65-83]. 이 외에도 그림 2(c)와 (d)에서 보듯이 감마상(γ 상)과 델타상(δ 상)이 있다. δ 상은 경우에 따라서 α 상의 극성 버전으로 여겨지며 하며 β 상처럼 강유전체 특성이 존재할 수 있다고 알려졌으며 [63], 특히 PVDF를 고체 상태에서 가공하였을 때 보다 많이 발생할 수 있다고 보고되었다 [64]. 즉, 고온에서 압축되어 제작된 벌크 PVDF 시료의 경우 α 상과 δ 상의 혼합물이 생성된다고 한다 [64]. PVDF 및 P(VDF-TrFE)의 강한 자발분극은 유기태양전지 [84,85], 비휘발성 강유전체 메모리 [86-92] 및 전계 효과 트랜지스터 [85,93,94]와 같은 저비용의 유연한 유기 전자소자에 광범위하게 적용될 수 있다.

고분자 결정학은 실제 고분자에 존재하는 구조적 특성

(무질서함)과 복잡한 형태학(예: 비정질, 결정질 및 준결정질 영역)을 무시하고 이상적인 조건을 기반으로 하는 학문이다 [95]. 잘 알려져 있다시피, 일반적으로 X선 회절(XRD) 실험에서 높은 2θ 브래그 각(Bragg angle) 값에서는 결정학적 분석의 난이도가 상당히 높다. 그 결과, 강유전체 고분자의 결정 구조를 분석해보면 높은 불일치 요인(10~30%)이 산출된다 [53,57,74,77,83]. 이는 금속이나 세라믹 등의 무기소재의 XRD 분석과는 상당히 대조적이다. 이를 해결하기 위해서 고분자 사슬의 기울기 또는 비틀림 수준을 고려하여 더 복잡한 모델을 고려하기도 하였다 [53,74,76,77,79,84,96]. 그럼에도 불구하고, 고분자의 물리적 특성은 어떤 사슬 구조를 구성하는 단량체(monomer)의 배열에 의존한다는 점을 고려할 때, 최근에는 결정학적 구조 분석뿐만 아니라 구성 단량체와 전반적인 미세 구조에 초점을 맞추는 것이 중요하다고 여겨지고 있다.

열역학적으로 고분자 사슬은 낮은 에너지 상태에 해당하는 특정한 결합 배열과 비틀림 각도를 가진 상태를 선호한다 [97]. 고분자 사슬의 화학적 특성은 주어진 구성의 분자와 원자의 공간적 순서에서 비롯되는 반면, 배열구조의 변화는 고분자 사슬 내에서 시그마 단일 결합으로 이루어져 있는 단일 결합이 자유롭게 회전할 수 있기 때문에 발생할 수 있다 [6]. 고분자 사슬의 입체구조 변화는 이와 같은 단일 결합의 비틀림으로 인해 고분자의 사슬 모양이 변화하는 것을 의미한다. 또한 고분자 사슬의 입체 이성질체 배열에 따라서 결정질 고분자의 입체구조가 달라질 수 있다. 결론적으로, 이러한 고분자 사슬 구조에 따른 복잡성이 다양한 결정질 상을 만들어 낼 수 있는 기본적인 이유이며, PVDF 계열 고분자에서 서로 다른 결정 구조가 서로 다른 뚜렷한 물리적 거동을 나타내는 주된 이유라고 할 수 있다 [6]. 더불어, 형태 이성질체의 상호변환은 강유전 및 압전 특성에 중요한 요건인 결정학적인 대칭성 붕괴를 동반할 수 있다.

2.2 차원 모델(dimensional model)

차원 모델에서는 결정질의 쌍극자를 고정된 것으로 가정하고, 결정질 부분은 비정질 매트릭스 내에서 완전히 독립적인 영역으로 간주된다. 단축응력 σ_3 이 인가되면 비정질 매트릭스의 두께만 감소하여 정전용량(그림 1(d))이 증가하며, 이에 상응하는 전하 변화가 외부 표면 및 전극에 발생한다. 그 결과, PZT와 같은 강유전체 페로브스카이트 세라믹에서 관찰되는 것(그림 1(c))과는 반대로 압전 특성이 나타나는 것이다 [48].

따라서 차원 모델에서의 고분자 압전 현상은 비정질 영

역의 기계적인 변형을 기반으로 비교적 간략히 설명할 수 있다. 이 모델의 초기 버전은 너무 많은 매개변수와 복잡한 공식을 기반으로 하였기 때문에 불확실하였으나 [37], 추후 이 모델의 식은 보다 단순화되었고 d_{33} 값은 다음의 식 (1)과 같이 추정할 수 있게 되었다.

$$d_{33} = \frac{\partial P_3}{\partial \sigma_3} \approx -\frac{P_r}{Y} \quad (1)$$

여기서 P_r 은 잔류 분극이고 Y 는 탄성계수(영률, Young's modulus)이다. 식 (1)에 따르면, 세라믹 재료가 고분자 재료보다 훨씬 더 강성이 크기 때문에(Y 가 매우 큼) 세라믹 소재에서의 차원효과는 매우 약하다. 또한 실제 소재 시스템에서는 강유전체 및 압전 세라믹스에서 비정질 영역이 존재하는 경우는 거의 없다. 이 모델은 결정질 영역의 쌍극자 모멘트의 전기적인 영향을 기반으로 압전 고분자의 압전 특성의 약 2/3 정도를 설명할 수 있다고 알려져 있다. 이 모델은 상당히 쉽게 압전 고분자의 음의 압전 계수 물성을 이해할 수 있다는 장점이 있으나, 실제 강유전체 분극을 가지고 있는 결정질 부분의 거동을 전혀 고려하지 않는다는 한계가 있다.

2.3 전왜효과 모델(electrostriction model)

유전체에 외부 전기장이 가해지게 되면, 전하에 대한 전기장 힘이 내부응력을 발생하기 때문에 변형이 발생한다 [1,27]. 이러한 효과를 전왜효과(electrostriction)라고 하며 결정질은 물론 비정질에서도 발생할 수 있다 [1]. 전왜효과 거동은 재료에 따라서는 전기장에 대한 이력현상(hysteresis)를 야기할 수 있다. 대표적으로 릴랙서 강유전체(relaxor ferroelectric, 완화형 강유전체라고도 함)는 이력곡선 전왜효과를 비교적 쉽게 보여준다 [98]. 압전효과(전기장에 선형의존성을 갖고 전기장의 방향에 의존하는 변형)와 달리 전왜효과는 전기장의 제곱(E^2)에 비례하고 전기장 방향에 의존하지 않으며 기계적인 변형 S_3 는 $S_3 = Q_{33}P^2$ 에 따라 결정된다(여기서 Q_{33} 은 전왜 계수(electrostrictive coefficient), P 는 분극(polarization)). 이때, 강유전체의 종 방향 압전계수 d_{33} 는 강유전체에 의해 편향된 전왜효과에 의해 영향받을 수 있을 것이다 [45,50].

$$d_{33} = 2Q_{33}\epsilon_r\epsilon_0P_r \quad (2)$$

ϵ_r 및 ϵ_0 는 상대 및 진공 유전율이다. 기본적인 강유전체 고분자의 분극 특성은 결정질 영역에서만 기원한다는 것을

상기해보면 [5], 이 전왜효과 모델은 비정질 영역을 무시하는 셈이므로 앞 절에서 소개하였던 차원 모델과 모순된다 [37,38].

PVDF의 전왜효과는 1970년경에 처음 연구되기 시작되었으며 [99-101], 압전 특성을 설명하기 위한 초기 전왜효과 모델 개념은 1975년에 제안되었다. 다만 당시에는 비정질 및 결정질 영역의 구분은 논의되지 않았다. Furukawa와 Seo가 제안한 전왜효과 모델에서 식 (2)를 사용하였으며 실험 데이터와 이론적 예측 간에 상당한 일치율을 보여주었다 [45]. 그러나 아이러니하게도 PVDF 및 P(VDF-TrFE)에는 많은 비정질 영역이 존재하며, 전왜효과는 비정질 영역에서도 충분히 발생한다 [45]. 또한, 강유전체 도메인(domain) 스위칭 및 도메인 벽(domain wall) 운동 등이 제대로 고려되지 않은 상태에서 Q_{33} 가 측정된다는 한계도 있다 [45,48].

2.4 수정된 전왜효과 모델(modified electrostriction model)

식 (2)는 고분자 압전 특성의 기원을 결정질에서의 변화에서 찾고 있기 때문에, 실제로 전기장에 의해서 결정질 부분이 구조적으로 어떻게 변화하는지 보다 깊게 이해할 필요가 있다. Katsouras 등의 최근 연구에서는 전기장에 대해서 실시간으로 고분자 결정구조가 어떻게 변형되는지 측정할 수 있는 XRD 방법을 개발하였다 [48]. 이를 이용하여 전기장에 의한 P(VDF-TrFE) 결정질의 격자변화를 실시간으로 추적할 수 있었으며, 전기장 구동 변형률까지 측정할 수 있었다 (그림 3). P(VDF-TrFE) 65/35 mol% 고분자는 전형적인 강유전체 분극 이력곡선을 나타내면서(그림 3(a)), 변형률은 강유전체의 특성인 나비 모양(그림 3(b))을 보여주었다. 더욱이, 그래프의 모양뿐만 아니라 변형 값은 Furukawa와 Seo가 보고했던 결과 또는 전기장의 인가에 따른 막 두께의 변화를 거시적으로 측정할 결과와 유사하다 [45]. 따라서 이 실험적 증거는 결정질 영역이 PVDF 및 P(VDF-TrFE)의 전기기계적 커플링(electromechanical coupling)에 주요한 원인이라는 것을 강력하게 뒷받침한다.

거시적 변형률 결과와 미시적 변형률 결과 사이의 일치는 식 (2)가 고분자의 결정질 영역에서 발생하는 압전성을 설명할 수 있음을 의미한다. 하지만 Katsouras 등은 식 (2)를 사용하더라도 관찰된 변형률 데이터를 완전히 설명할 수 없음을 발견했다. 우선, Q_{33} 을 측정했을 때 이력현상이 없어야 하지만 (그림 3(c), (d)의 점선) 실제 측정에서는 이력현상이 발견되었다. 또한 높은 전기장에서 결정질 영역

의 전왜효과를 이론적으로 계산해보면 전체 변형을 값보다 작다는 것을 알 수 있다(그림 3(e), (f)의 실선). 그 결과, 결정질 영역의 전왜효과를 기반으로 하되, 결정질과 비정질 계면 영역의 전기기계적 기여를 고려하여 식 (2)는 다음과 같은 식 (3)으로 수정되었다.

$$d_{33} = 2Q_{33}\epsilon_r\epsilon_0P_r + d_{coupling} \quad (3)$$

여기서 $d_{coupling}$ 은 결정질과 비정질 계면에서 발생하는 추가적인 기여(그림 3(c)~3(f)의 점선)에 의한 압전 계수이며, 식 (3)이 실험적으로 관찰된 거동을 설명하는데 사용할 수 있음을 알 수 있다. 기존 Furukawa 및 Seo의 결과와 새로운 Katsouras의 결과의 주요 차이점은 Q_{33} 및 P_r 에 대한 결과 값에서 기인한다. 구체적으로 따져보자면, 거시적으로 측정된 Q_{33} 은 $-2.1 \text{ m}^4 \text{ C}^{-2}$ [45]인 반면 미시적 측정된 Q_{33} 은 $-1.5 \text{ m}^4 \text{ C}^{-2}$ 이다 [48]. 나노미터 수준의 필름(450 nm)에서 측정된 P_r 은 $\sim 0.043 \text{ C m}^{-2}$ 인데 비해 [45], 벌크 필름(10~30 μm)에서는 약 0.086 C m^{-2} 으로 측정되었으며 [48], ϵ_r 은 큰 차이가 없었다 [45]. 즉, 강유전 특성 스위칭 및 도메인 벽 거동의 외부기여 [101]가 전왜효과 측정에서 고려되지 않았다는 것을 다시 한번 상기할 수 있다. 더불어, 식 (3)의 $d_{coupling}$ 은 전체 d_{33} 의 2/3를 차지하는 주요한 구성성분이 될 수 있는 반면, 고유한 전왜효과는 전체 압전 특성

의 1/3만을 구성하는 것으로 보고되었다 [48]. 이 수정된 전왜효과 모델을 이용하여 최초로 결정질과 비정질을 모두 접목한 강유전체 및 압전 고분자의 특성을 해석할 수 있었다. 그럼에도 불구하고 측정값과 이론값을 더욱 일치시킬 수 있는 더 발전된 이론 모델이 필요할 것으로 보인다.

3. P(VDF-TrFE)에서 음의 종 방향 압전계수의 기원 및 예측

3장에서는 전왜효과 측정의 중요성을 설명하고, 전왜효과 모델과 P(VDF-TrFE) 고분자 공중합체에서 관찰된 압전 특성 결과(표 1) 간의 결과를 비교할 것이다. 우선 고분자의 결정질 영역에서의 전왜 계수의 역할에 대하여 논의하고, 압전 고분자의 고온에서의 전왜효과 측정을 알아본다. 더불어 PVDF 계열 고분자에서 나타날 수 있는 MPB 영역에 대해서 설명할 것이다. 에너지적으로 축퇴(degeneration)된 트랜스 평면상(trans-planar phase) 형태(all-trans conformation)와 3/1 나선상(3/1-helical phase) 형태((TG)₃ conformation) 사이에서, 열역학적으로 다소 평평하고 완만한 에너지 차이에 의해 MPB가 존재할 수 있는데, 이때, 단일 사슬모델 또는 혼합 사슬모델을 기반으로 MPB의 형성 가능성에 대하여 논의

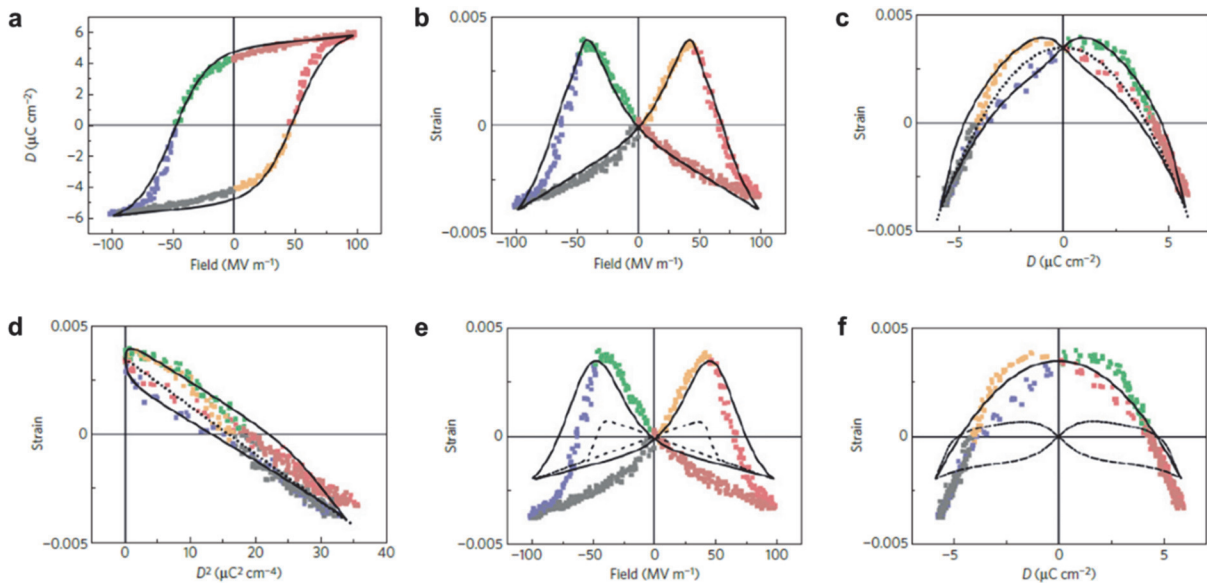


Fig. 3. (a) Ferroelectric displacement (D) versus electric field (E) curve. Solid line is the fitting curve according to the model, (b) strain-electric field (S_3 -E), (c) strain-displacement (S_3 -D), (d) strain-displacement squared (S_3 - D^2) curves. Different colors mean different measurement steps. The dotted lines are fitting curve as $S_3 = Q_{33}D^2$. The solid lines are fitting curve with the Equation (3), and (e,f) measured strain and electrostrictive term, $Q_{33}D^2$ (solid lines), and the interface coupling terms (dotted line) as a function of electric field and electric displacement, respectively. Reprinted from [48].

한다. 이 장을 통해서 MPB는 세라믹 재료처럼 고분자 재료에서도 일반적인 현상이 될 수도 있다는 것을 이해하고, 더 많은 강유전체 및 압전체 전문가들이 고성능 압전 고분자 개발에 관심을 가질 수 있을 것으로 기대한다.

3.1 전왜 계수의 역할

앞서 식 (1)~(3)에 따르면, ϵ_r , ϵ_0 및 P_r 과 같은 다른 모든

매개변수들은 실험자가 직접적으로 측정할 수 있으므로, 전왜 계수 Q_{33} 은 최종적으로 특히 중요하게 판단된다 [45,48]. 일반적으로 분극(그림 3(a), 4(a))과 변형률(그림 3(b), 4(b))을 동시에 측정해야 한다. P(VDF-TrFE) 공중합체에서 VDF 함량의 감소와 함께 이들 곡선변화를 고려할 때, 그림 4(a)와 같이 분극 이력곡선의 모양이 강유전성(단일 이력곡선)에서 반강유전성(antiferroelectric) 유형(이중 이력곡선)처럼 변한다 (VDF = 45 mol%). 그렇지만

Table 1. Comparison of PVDF-based polymers with various piezoelectric polymers.

Materials	Thickness [μm]	d_{33} [pC N^{-1}]	Ref.
PVDF-based polymers			
Drawn PVDF	10-30	-26.0	[45]
Spin-coated PVDF	0.45	-37.7	[48]
Undrawn P(VDF-TrFE) 81/19 mol%	19-22	-18.0	[102]
Drawn P(VDF-TrFE) 75/25 mol%	20-80	-38.0	[35]
Spin-coated P(VDF-TrFE) 75/25 mol%	0.05	-21.9	[103]
LB ^{a)} P(VDF-TrFE) 70/30 mol%	0.015	-22.0	[104]
Ultrathin P(VDF-TrFE) 70/30 mol%	0.004	-46.4	[105]
Drawn P(VDF-TrFE) 65/35 mol%	10-30	-35.0	[45]
Undrawn P(VDF-TrFE) 65/35 mol%	10-30	-30.0	[45]
Spin-coated P(VDF-TrFE) 65/35 mol%	0.45	-31.4	[48]
Drawn P(VDF-TrFE) 52/48 mol%	-	-28.0	[106]
Undrawn P(VDF-TrFE) 52/48 mol%	10-30	-44.0	[45]
Undrawn P(VDF-TrFE) 52/48 mol%	20	-30.0	[107]
Undrawn P(VDF-TrFE) 50/50 mol%	60	-63.5	[50]
Other semicrystalline polymers			
Nylon 11	30-35	-3.9	[108]
Nylon 13	30-35	-4.1	[108]
Parylene-C	50	-2.0	[109]
Polyurea	0.5	10.0(d_{31}^b)	[110]
Amorphous piezoelectric polymers			
Polyimide (β -CN)APB/ODPA ^{c)}	30	-16.5	[111]
Polyimide (β -CN)APB/ODPA	-	-2.7	[112]
Polyvinyl chloride (PVC)	1000	-1.0	[113]
P(VDCN/VAc) ^{d)}	-	5.0(d_{31}^b)	[114]
P(AN-MA) ^{e)}	10-15	3.0(d_{31}^b)	[115]
poly(meth)acrylate	-	1.5(d_{31}^b)	[116]
poly(1-bicyclobutanecarbonitrile)	25	0.3(d_{31}^b)	[117]

^{a)} LB means Langmuir-Blodgett, ^{b)} d_{31} means the transverse piezoelectric coefficient, ^{c)} Polyimide made from 2,6-bis(3-aminophenoxy) benzonitrile ((β -CN)APB) and 4,4' oxidiphthalic anhydride (ODPA), ^{d)} Poly(vinylidene cyanide-alt-vinyl acetate), and ^{e)} poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate).

반강유전체 재료의 특징적인 변형률 곡선을 나타내지 않기 때문에 (그림 4(b)) 이를 반강유전체로 볼 수는 없다 [118-122]. 분극-전기장 곡선의 이중 이력곡선은 반강유전체이기 위한 필요조건이지만 충분조건이 아니라는 것을 기억해야 한다. 그럼에도 불구하고 VDF가 65 mol%에서 45 mol%로 줄어들면서 강유전체 특성에 확실한 변화가 일어나고 있다는 것은 엄연한 사실이고, 분극 이력곡선이 얇아진다는 점에서 릴랙서의 출현을 예상해 볼 수 있다. 그림 4(b)는 VDF ~ 55 mol%에서 가장 큰 변형률이 나타난다는 것을 보여주고 있고, 이는 릴랙서 강유전체 거동이라고 할 수 있다. 릴랙서 강유전체는 일반 강유전체보다 훨씬 더 큰 전왜효과 변형률을 나타내는 것으로 알려져 있기 때문이다 [98,123-126].

전왜효과는 변형률-분극(S_3 - P)곡선(그림 4(c))으로 알 수 있으며, 이는 그림 4(a), (b)와 같이 분극-전기장(P - E) 곡선과 변형률-전기장(S_3 - E)로부터 표현할 수 있다 [45,48]. VDF = 65 mol% 및 더 높은 VDF 조성의 P(VDF-TrFE) 고분자 공중합체는 전기장의 크기와 관계없이 완전한 이력곡선인 S_3 - P 곡선을 나타낸다. 그림 4c에서 보면 릴랙서 거동을 보이는 P(VDF-TrFE) 고분자 공중합체 조성영역(VDF \leq 55 mol%)에서는 높은 전기장에서는 이러한 비가역적 부분(이력현상거동)이 가역 부분(선형거동)으

로 발전할 수 있음을 알 수 있다. 이전 장에서 설명하였듯이, 과거 연구에 따르면 P(VDF-TrFE) 65/35 mol%에서 관찰된 이력곡선의 거동은 결정질과 비정질 계면 변형 커플링에 기인한다 [48]. 실제로, 비가역적 부분은 강유전체 도메인 벽 움직임 및 도메인 스위칭의 외부 기여에서 발생할 수 있는데, 이는 Q_{33} 의 측정 계산을 불확실하게 하는 주요한 원인이다. 반면, 릴랙서는 높은 전기장에서 가역적인 전왜효과를 나타내는 것으로 알려져 있기 때문에, 높은 전기장에서의 가역적인 부분은 이 조성의 릴랙서 거동과 관련되었다고 할 수 있다 [98,123-126].

Q_{33} 에 영향을 미치는 이력거동의 영향을 추가로 알아보기 위해 보다 상세한 S_3 - P 특성을 측정하였으며 (그림 4(d)), 여기서 곡선의 기울기가 Q_{33} 에 해당한다. 전형적인 강유전체 조성(VDF = 65 및 70 mol%)인 고분자 공중합체는 높은 전기장($\sim 100 \text{ MV m}^{-1}$)에서 상당한 이력거동을 기반으로 하는 두 가지의 고유한 Q_{33} 값을 가진다. 반면 릴랙서 거동이 나타나는 VDF \leq 55 mol%에서는 이러한 이력 거동이 거의 사라진다. 이와 같은 측정으로부터 P(VDF-TrFE)가 VDF 함량 변화에 따라 릴랙서에서 일반 강유전체 특성으로 변화한다는 것을 알 수 있으며, 일반 강유전체일수록 전왜효과의 큰 이력현상의 증가를 동반한다. $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 [98], $(\text{Bi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 -

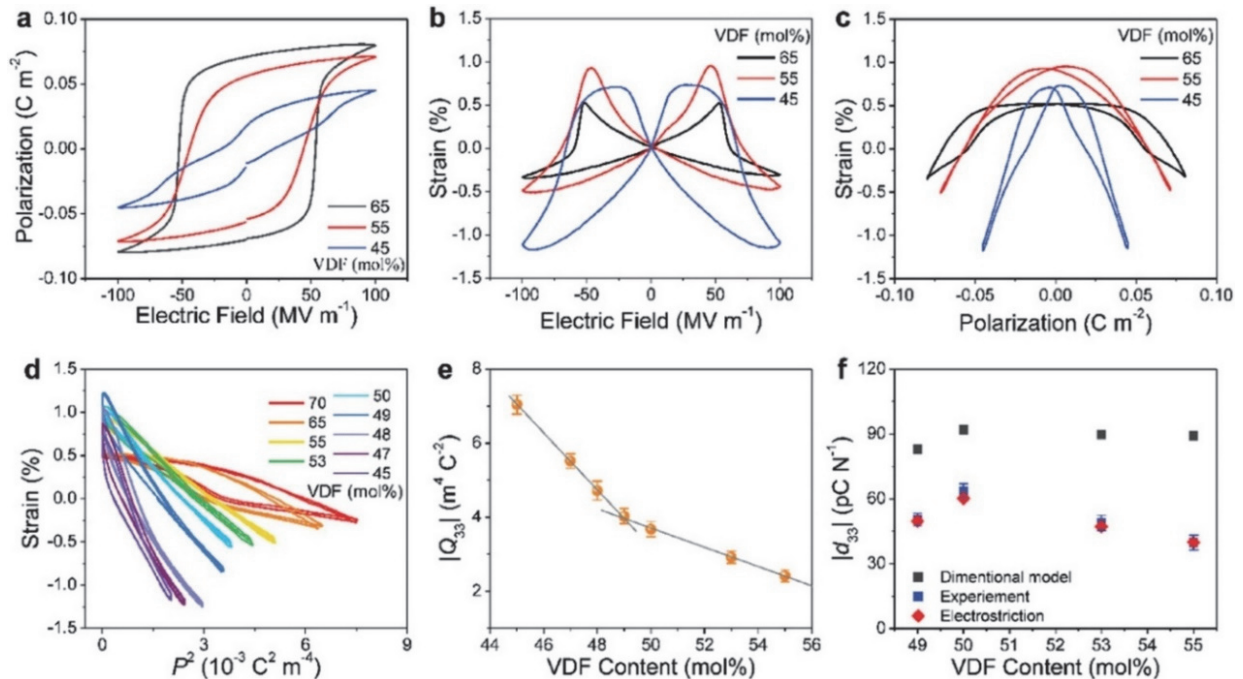


Fig. 4. (a) Polarization-electric field hysteresis (P-E) curves of various P(VDF-TrFE) measured at room temperature, (b) strain-electric field (S_3 - P) loops, (c) S_3 - P , (d) S_3 - P^2 loops, (e) Q_{33} according to the VDF contents, and (f) comparison between experimental d_{33} and theoretically calculated d_{33} by the dimensional model and the electrostriction models. Reprinted from [50].

($\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ [127], $\text{NaNbO}_3\text{-BaTiO}_3$ [128] 등과 같은 다양한 압전 세라믹에서는 유사한 결과가 이미 보고되었다. 또한 그림 4(d)에서 VDF 함량이 감소함에 따라 $S_3\text{-}P^2$ 곡선의 기울기가 상당히 가팔라진다는 것을 알 수 있다. 그림 4(e)는 VDF = 49 mol% 공중합체 조성 영역에서 Q_{33} 변화의 경향성이 변한다는 것을 보여주고 있으며, 이는 해당 조성 영역에서 강유전체 특유의 불안정성이 소멸하기 때문이다 [50]. 또한 해당 조성 영역에서 가장 높은 압전 계수가 측정되었다는 것을 감안해보면, 그 근처 조성은 일반 강유전체상과 릴랙서 강유전체상이 공존하는 MPB 영역 또는 유사 MPB 영역이라고 할 수 있다. 추가적으로 Q_{33} 변화의 경향성을 알아보기 위해서는, 이력현상을 줄이거나 없애기 위해 큐리온도 이상에서 Q_{33} 을 측정하는 것이 좋다.

Q_{33} 을 이용하여 실험적인 압전 물성 데이터와 이론적인 모델들을 비교할 수 있다 (그림 4(f)). 식 (2)는 MPB조성(49 mol% \leq VDF \leq 55 mol%)에서 매우 잘 일치하며, 이는 전왜효과 모델 역시 P(VDF-TrFE)에서 음의 종 방향 압전 계수를 설명할 수 있다는 것을 의미한다. 이 결과는 최근에 고분자 압전 현상에서 중요하다고 밝혀진 결정질-비정질 커플링이 경우에 따라서는 마이너 효과로 고려될 수도 있음을 의미한다 [48]. 한편, 해당 조성 영역에서 차원 효과로 계산한 d_{33} 은 실험 데이터보다 매우 크다. 따라서 이 경우에는 P(VDF-TrFE)의 비정질 영역으로 설명되는 음의 종 방향 압전계수의 해석이 맞지 않다고 할 수 있다 [37,38]. 맥스웰 응력에 의해 유도되는 변형률(Maxwell-stress-induced strain)은 더 작은 값으로 계산되어 무시할 수 있다. 이처럼 압전 고분자의 음의 압전 물성을 설명하기 위한 이론적인 모델은 여전히 연구 결과에 따라 논쟁이 일 수 있는 화두이다.

3.2 고온 전왜효과 측정

강유전체의 전왜효과 계수의 측정은, 강유전 스위칭 및 도메인 벽 거동에 따른 외재적 영향을 피하기 위해서 높은 전기장 및 고온(큐리온도 이상)에서 시행하는 것이 좋다 [101]. 그렇지만 PVDF 기반의 강유전체 고분자는 각 사슬 세그먼트 및 사슬 자체가 자유롭게 회전하거나 이동할 수 있는 고온(약 100°C)에서는 물리적 특성이 크게 저하되며, 녹는점을 상회하는 경우도 있다. 그러므로 강유전체 고분자에 대한 고온 전왜효과 측정은 기술적으로 상당히 어렵다고 할 수 있다. 예를 들어, 고온에서는 유전 손실이 심하고 절연내력이 크게 감소한 강유전체 상이 발현된다. 이렇

게 손실이 큰 상유전체 상에서는 측정되는 분극의 크기는 재료의 내재적인 물성이 아니라, 급격히 증가한 전기전도도로 인한 외재적인 효과에 큰 영향을 받는다. 이 때문에 설사 변형률 측정이 잘 되었다 하더라도 Q_{33} 이 정확하게 측정되었다고 하기 어렵다.

그림 5는 50/50 mol%의 MPB 공중합체 조성인 P(VDF-TrFE) 고분자에서의 측정 결과를 요약한 것으로, 이전 결과의 거의 2배에 달하는 매우 큰 압전 물성($|d_{33}| = 63.5\text{pC N}^{-1}$)을 나타낸다 [50]. 그림 5(a)는 상유전체 상태($T_c \sim 65^\circ\text{C}$ 바로 위 70°C)의 얇은 분극 곡선 모양을 보여주고 있으며, 이는 전도성 손실이 거의 없는 고품질의 고분자 필름을 의미한다. 이 분극 곡선은 측정 주파수가 증가할수록 훨씬 더 얇은 모양으로 변할 수 있다. 고주파수에서 측정할수록 고분자 내부의 이온전도도에 의한 영향 역시 줄어들 수 있을 것이다. 그림 5(b)는 변형률 측정 곡선이 강유전체 상태(25°C)의 일반적인 나비 모양에서 상유전체 상태(70°C)의 평평한 나비 모양으로 변한다는 것을 보여준다. 이는 질서-무질서 상전이(order-disorder transition)에 기인하며 예상대로 고온에서 $S_3\text{-}P$ 곡선의 이력현상은 실온에 비해 많이 감소한다 (그림 5(c)). 더불어, 상유전체 상에서 측정된 $S_3\text{-}P^2$ 곡선의 기울기는 강유전체 상에서 계산된 기울기와 비교하여 변화가 크지 않다는 것도 알 수 있다 (그림 5(d)). 구체적으로 보자면, 70°C 에서 Q_{33} 은 $-4.18 \pm 0.32\text{ m}^4\text{ C}^{-2}$ 이고, 25°C 에서는 $-3.68 \pm 0.21\text{ m}^4\text{ C}^{-2}$ 이다. 결과적으로 $-4.18\text{ m}^4\text{ C}^{-2}$ 의 Q_{33} 값을 이용하여 계산된 d_{33} 은 -68.3 pC N^{-1} 이며, 이는 -63.5 pC N^{-1} 인 실험 결과값과 거의 유사하다 [50]. 낮은 전기장(25 MV m^{-1}) 및 70°C 에서 고분자 공중합체는 전왜효과의 특징인 전형적인 이차함수(quadratic) 거동만 나타낸다. 25 MV m^{-1} 가량의 낮은 전기장은 약 50 MV m^{-1} 정도인 항전기장(coercive field)보다 훨씬 낮기 때문에, 강유전체 고분자의 낮은 전기장에서 변형률 반응을 연구하는데 많이 사용된다. 결론적으로 전왜효과 변형률(70°C)의 크기는 25°C 에서 측정된 압전효과 변형률보다 약간 크다는 것을 알 수 있다 (그림 5(e)). 따라서 여기서 P(VDF-TrFE) 상유전체는 압전 물성을 나타내지 않는다는 연구 결과를 보여주고 있으며, 이는 압전 물성이 큐리온도 바로 위 부근에서도 여전히 존재한다고 하였던 이전 결과와는 배치되는 결과이다 [43,69]. 이는 강유전체 및 압전 고분자의 전기활성 메커니즘과 원리가 여전히 논쟁적일 수 있다는 의미이다. 하지만 어쨌든 해당 연구 결과에서 고온 전왜효과 측정은 전기 변형 효과의 음의 부호를 명확하게 입증하였으며, 식 (2)를 이용하여 P(VDF-TrFE)의 종 방향 압전 계수를 설명할 수 있음을 증명하였다.

3.3 전왜효과와 압전효과의 관계

재료에 가해지는 응력, 온도 등이 일정하다고 가정하면 단일 도메인에서의 변형률-전기장의 관계는 일반적으로 다음과 같은 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$S_{33} = d_{33}E + Q_{33}E^2 + \text{higher orders} \quad (4)$$

여기서도 Q_{33} 은 전왜 계수이다. 여기서 첫 번째 및 두 번째 항만 고려하며, 이들이 재료의 전체 변형률에 미치는 영향만을 간주한다. 낮은 전기장에서는 역 압전효과에서 발생하는 첫 번째 항(선형 항)이 주요한 기여를 하는 반면, 전왜 효과로 인한 두 번째 항은 무시할 수 있다. 반면, 높은 전기장에서는 이러한 변형률 기여도가 바뀌게 되어 전왜 효과에 의한 영향이 우세하다.

사실 d_{33} 과 Q_{33} 은 전기장에 따라 일정하지 않으며, 둘 다 전기장에 상당히 의존한다. 전체 변형률의 측정에는 항상 외부로부터의 다른 기여가 있으며, 도메인 벽 이동이 그 대표적인 예이다. Bipolar 전기장(항전기장 이상)에서 변형률을 측정할 경우, 강유전체 도메인 스위칭과 관련된 도메

인 벽 이동 현상은 강유전체 상에서 피할 수 없는 당연한 것이다 [129]. 이것이 강유전체에서 고유한 전왜 계수를 측정할 때, 큐리온도 이상의 높은 온도가 필요한 주된 이유 중 하나이다. 강유전체 상에서는 대규모 강유전체 도메인의 존재로 인해, 높은 전기장이 아니라면 고분자 사슬을 쉽게 회전할 수 없다. 이에 따라 낮은 전기장에서 결정 격자 내부의 전왜효과가 억제될 수 있다. 반면, 압전효과 없이 전왜효과만 보이는 상유전체 상에서 고분자 사슬은 쉽게 이동하고 회전할 수 있다.

이전 장들에서 분석했다시피, 음의 방향으로의 압전 변형은 실험 데이터와 식 (3) 사이의 일치 인자에 따라 완전히 [45] 또는 주로 [48] 전왜효과 때문이었다. 식 (4)의 혼동이나 오해를 방지하고 강유전체 내에서 압전효과와 전왜효과 사이의 관계를 확실히 하기 위해선, 낮은 전기장 및 고온(큐리온도 이상)에서의 변형률 데이터(완전한 압전효과)를 비교하는 것이 좋다. 그림 5e는 온도에 따라서 강유전체 상의 선형 압전 특성 변형률에서 상유전체 상의 포물선 전왜효과 특성 변형률로 변화하는 과정을 보여준다. 이러한 현상은 고분자 공중합체/삼중합체(terpolymer)

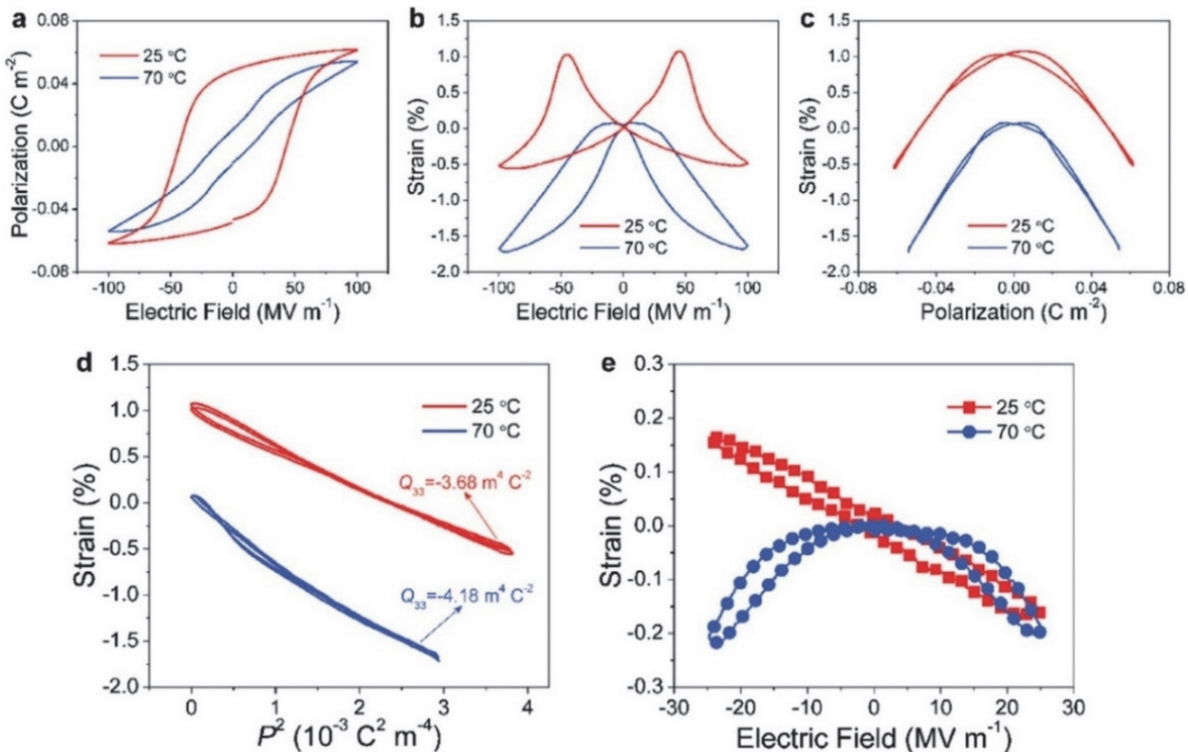


Fig. 5. (a) Polarization versus electric field (P-E) curves measured at 25°C and 70°C, (b) electric-field-induced strain at 25°C and 70°C, (c) strain-polarization and (d) strain-polarization² curves, and (e) electric-field-induced strain at small electric fields at 25°C and 70°C. All data are obtained from a 50/50 mol% copolymer of P(VDF-TrFE). Reprinted from [50].

혼합물에서 발견된 결과와 유사하다 (고분자의 분율 변화가 압전효과에서 전왜효과로 변형을 경향성 변화를 야기함). 또한, 그림 5e는 상유전체 상에서 25 MV m^{-1} 에서의 전왜효과가 강유전체 상에서 동일한 전기장에서의 압전효과를 잘 설명할 수 있음을 보여준다. 이는 압전변형이 기본적으로 전왜효과 변형에서부터 발현될 수도 있다는 것을 의미한다. P(VDF-TrFE) 공중합체가 상유전체 상에서 냉각되면서, 포물선 모양의 변형을 곡선이 점차 변화되다가 비대칭이 될 때 상전이가 시작된다. 주로 음의 전기장 쪽에서 변형을 부호가 변경되는 경향이 있다. P(VDF-TrFE) 변형을 곡선이 압전효과만을 나타내는 선형이 될 때 완전히 강유전체 상으로 전이되었다고 할 수 있다. 해당 연구 결과에서의 시뮬레이션뿐만 아니라, 이전의 다른 이론적인 계산에서도 외부 전기장에 따른 원자핵의 재배열 때문에 나타나는 전왜효과의 음의 부호를 분명하게 보고하였다 [47]. 기존의 현상학적 주장은 주로 식 (3)에 근거하여 PVDF 계열 고분자에서 전왜효과가 압전효과의 주요 원인이라고 하였다 [45,48,50]. 주의해야 할 점은, 압전효과와 전왜효과 (식 (4)에서 각각 1차, 2차 효과에 속하는)가 항상 서로 변환될 수 있다는 의미는 아니다. 물론 식 (3)이나 온도에 따른 변형을 데이터(작은 전기장에서)를 이용하여 PVDF 기반 강유전체 고분자의 압전 물성 방향과 크기를 설명할 수 있다. 그렇기 때문에 기존의 연구들은 대부분 현상학적인 설명을 기반으로 한다 [45,48,50]. 아직 현재 연구 단계에서는 강유전체 고분자의 현미경 연구와 관련된 명확한 해법은 밝혀지지 않았으나, 이 리뷰 논문이 이전 연구들을 기반으로 하여 여러 후속 연구에 영감을 줄 수 있기를 바란다.

3.4 MPB에 의한 P(VDF-TrFE)의 압전효과 설계 및 변화

강유전체 세라믹스의 상태도(phase diagram)에서 두 개의 경쟁하는 상을 분리하면서도 이들이 공존할 수 있는 경계인 MPB는 강유전체 재료에서 매우 중요한 개념이다 [51,52,130-137]. 현재까지는 PZT 등 다양한 페로브스카이트 결정구조의 산화물 강유전체에서 MPB가 중요하게 다뤄지고 있다. 강유전체 세라믹에서 여러 가지 극대화된 물리적인 특성들이 이 MPB에서 발견된다. 기술적으로 보자면, 압전 세라믹스에서 가장 극대화된 압전 물성은 대부분 MPB를 기반으로 하고 있으며, 이는 여러 가지 통신기기, 의료기기 및 전자소자에서 초고감도 감지와 고정밀 작동기능을 가능케 한다. 가장 유명한 MPB인 PZT 조성 시스템의 MPB는 약 반세기 전에 발견되었으며 [138], 지금

까지 PZT 이외에도 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) 등의 MPB 상태도가 잘 알려져 있다. 또한 무연계 강유전체 및 압전체 세라믹 조성을 효과적으로 설계하기 위해 MPB를 유도할 수 있는 조성 및 결정구조 시스템을 예측하고 만드는 연구가 중요하게 여겨지고 있다. 그럼에도 불구하고, 이 중요한 MPB라는 물리적 개념은 최근까지도 유기물 및 고분자 소재에서 연구되거나 밝혀진 적이 없었다 [50].

앞서 어느 정도 언급하였다시피, 최근 강유전체 P(VDF-TrFE) 고분자 공중합체에서 고분자 사슬구조의 입체규칙성(tacticity)을 기반으로 한 새로운 개념의 고분자 MPB가 입증되었다 [50]. 이는 기존 강유전체 세라믹 시스템에서의 MPB와 달리 상당히 특징적인 분자 구조적 관점에서 해석되는 MPB이다. 해당 연구에서 이론적인 제일원리계산(First-Principle calculation)과 전반적인 실험적 결과를 기반으로 강유전체 고분자에도 MPB가 있음을 확인했다. MPB를 처음으로 분자 수준에서 분석하였다는 점에서도 의의가 있으며, 나아가 압전 고분자에서의 압전 물성을 200%가량 높이는데 (-63.5 pC N^{-1}) 성공하였다.

MPB를 유도하고 설계하기 위해서는 서로 공존하고 경쟁하는 두 개의 상이 필요하거나, 서로 다른 두 상을 밀접하게 연결하는 전이 영역을 형성하기 위한 저대칭 중간 상(intermediate low-symmetry phase)이 필요하다. 즉, 열역학적인 경쟁 없이 단순히 공존하는 두 개의 다른 상이 존재한다고 MPB가 반드시 형성된다고 할 수는 없다. 이러한 이유 때문에 압전 재료라 하더라도 MPB가 항상 존재하는 것은 아니다. MPB 영역에서는 열역학 에너지적으로 축퇴된 상들의 상호변환이 쉽게 가능하므로, 적정 수준의 전기장을 인가하면 두 상의 비율이 변화될 수 있고 결론적으로 높은 압전 물성이 유도될 수 있다 [139,140]. 이처럼 MPB가 의도적으로 설계된 세라믹 재료의 몇 가지 예로는, Sm-doped BiFeO_3 [141], $(1-x)\text{BiTi}_{3/8}\text{Fe}_{2/8}\text{Mg}_{3/8}\text{O}_3-x\text{CaTiO}_3$ [142], $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ [143] 등과 같은 예시가 있으며, 이들은 두 가지 경쟁 상의 긴밀한 공존을 기반으로 설계된 것이다.

P(VDF-TrFE)에서 MPB가 발견된 또 다른 중요한 이유는 릴랙스 특성을 발견하고 특정하기 위함이다 (그림 6(a)). P(VDF-TrFE)는 40년 넘게 많이 연구되었지만, VDF = 50 mol% 근방에서의 상태도는 여전히 제대로 확립되지 않았다. 이전까지는 여러 문헌에서 P(VDF-TrFE)의 강유전성이 VDF = 50 mol%에서 사라진다고 보고하였다 [122, 144]. 하지만 애초에 TrFE가 많이 포함된 P(VDF-TrFE) 공중합체에 대한 연구가 많지 않다는 점을 감안해보면, 이러한 강유전성의 변화 이유는 거의 알려지지 않았다. 그나

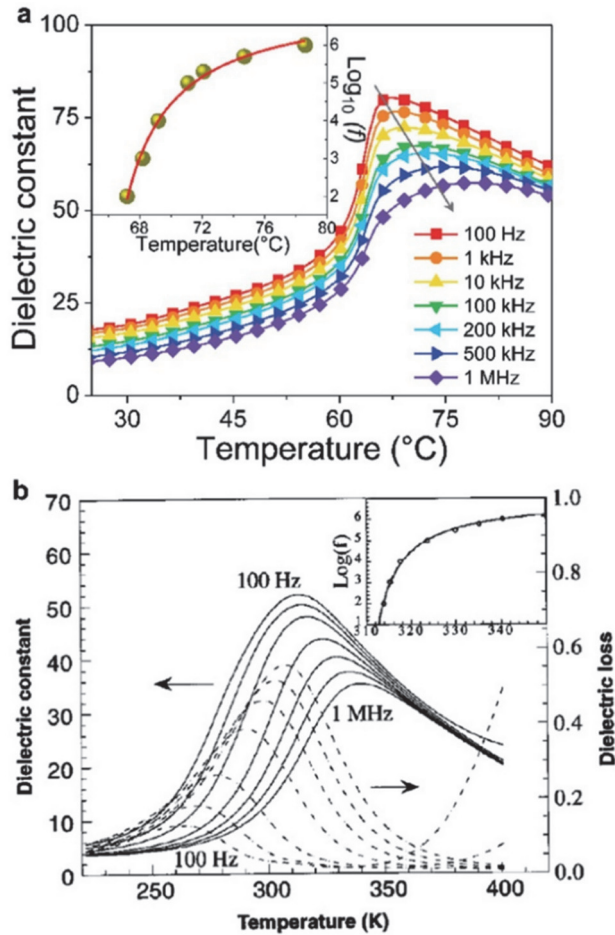


Fig. 6. (a) Dielectric constant of P(VDF-TrFE) according to temperature (VDF = 50 mol%) presenting relaxor behavior. Inset: the fitting graph of the measured dielectric constant (yellow circles) with the Vogel-Folcher law (red curve). Reprinted from [50] and (b) dielectric constant (solid lines) and loss (dotted lines) depending on temperature for P(VDF-TrFE) 50/50 copolymer after irradiation at 120°C. The frequency conditions of curves are 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 300 kHz, 600 kHz, and 1 MHz, respectively (from top to bottom curves for dielectric constant and from bottom to top curves for dielectric loss). Inset: the fit of the Vogel-Folcher law. Reprinted from [124].

마 연구된 이전 결과에서도, TrFE가 많이 포함된 P(VDF-TrFE) 공중합체에 대해서는 너무 다양한 결과들이 있었다 (반강유전체와 비슷한 상 [117-121], 냉각된 상 (긴 trans 사슬이지만 기울어진 상) [76], 강유전체 및 비 강유전체의 혼합 상 등). 일단, 강유전성의 소멸은 VDF = 50 mol% 근처에서 발생하는 급격한 결정구조의 변화를 의미한다. VDF 조성을 변경하여 유도된 이러한 거동은 MPB와 유사하다고 볼 수 있다. 더불어 P(VDF-TrFE)에서 릴렉서 거동(VDF \leq 55 mol%)의 발견은 강유전체 고분자에서의

MPB 존재에 대한 중요한 증거이다. 이는 PZN-PT나 PMN-PT 등 잘 알려져 있는 압전 세라믹스의 MPB에서, PT의 조성 함량이 감소함에 따라 일반 강유전체에서 릴렉서로 변화하는 현상과 일맥상통하기 때문이다. 즉, VDF가 줄어들고 TrFE가 많이 포함된 P(VDF-TrFE) 공중합체의 물성이 이전에는 제대로 확인되지 않았던 릴렉서 강유전체로 해석된다는 점이 중요하다. 릴렉서 강유전체는 특별한 물성(매우 높은 압전 계수 [130]와 큰 유전 특성 [145] 등)을 나타내며, 일반적인 강유전체와는 달리 특이한 전기적 미세구조를 갖는 것으로 알려져 있다. 또한, 이러한 P(VDF-TrFE)에서 공중합체 조성에 따라 나타날 수 있는 릴렉서 강유전체 특성은 전자빔 조사(그림 6b)나 벌크 단량체 등의 외부 결함 영향 때문이 아니라, P(VDF-TrFE)의 고유한 특성으로 밝혀졌다 [124-126, 146]. 결과적으로 상온 유전상수는 P(VDF-TrFE) 50/50 mol%에서 최댓값 (~18)으로 측정되었다 [50]. MPB의 존재는 유전특성을 향상시키기 때문에, 이는 P(VDF-TrFE) 고분자 공중합체에서 MPB가 존재한다는 추가적인 증거가 될 수 있다. 또한, P(VDF-TrFE) 50/50 mol%는 큐리온도(69°C) 근처에서 가장 큰 유전상수(1 kHz에서 약 76)를 보였다. 전반적인 유전특성의 조성 의존성과 연관된 상세한 분석을 통해 MPB의 존재를 명확하게 알아낼 수 있었다 [147].

미세구조와 관련된 또 다른 중요한 연구 결과는 고분자 사슬 입체규칙성 변화에 의해 P(VDF-TrFE)에서 3/1 나선상(3/1-helical phase)이 안정화된다는 점이다. 다른 불소계열 고분자에서는 사슬구조 입체규칙성이 분석되었지만 [54, 148-150], P(VDF-TrFE)와 관련된 핵자기공명(nuclear magnetic resonance, (NMR)) 연구 [151-153]에 의해서는 입체규칙성이 정확하게 정의되지 않았다. VDF 및 TrFE 단량체의 무작위적 공중합(copolymerization)은 ^{19}F NMR 스펙트럼에서 측정하는 P(VDF-TrFE)의 H-H/T-T (H: head, T: tail) 위치결함(regiodefects) 및 위치 불규칙 결함(regioirregular defects)의 존재로 이어진다. 기존 NMR 연구의 문제는 P(VDF-TrFE) 고분자 공중합체가 30~75 mol% 범위의 VDF 함량에 대해서 H-T VDF-TrFE 배열이 지배적이라고 여기는 점이다 [151]. 낮은 NMR 분해능 때문에 모든 공진 피크가 제대로 나타나지 않았다는 것을 기억해야 한다. 또한, -CHF- 공진 영역의 기여도는 무시하고 -CF₂-의 공진 영역만 고려하였다는 문제도 있다 [151]. 결과적으로 위치규칙성(regioregularity)이 제대로 설명되지 않았음은 물론이고, 사슬구조 입체규칙성도 분석되지 않았다. 이는 기존 이론적 연구가 P(VDF-TrFE) 고분자 공중합체 내에서의 기본 모델로 VDF-TrFE만을 고려한 이유이기도 하다 [154-157].

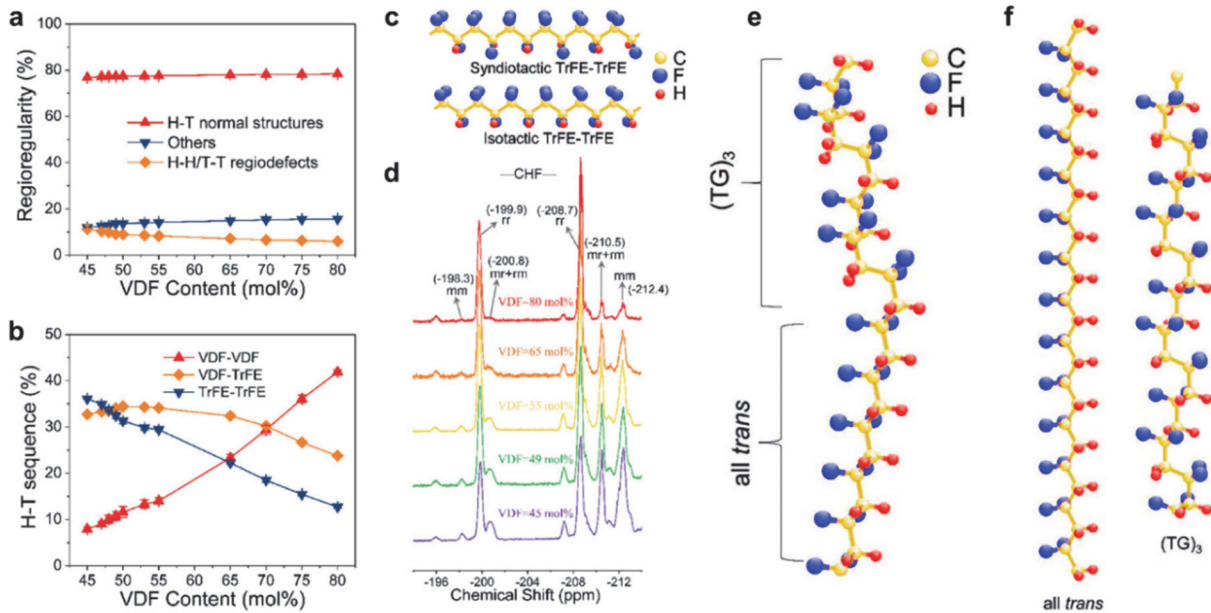


Fig. 7. (a) Unconditional probabilities of different regiosequences according to the VDF content, (b) unconditional probabilities of normal H-T sequences composed of the VDF-VDF, VDF-TrFE and TrFE-TrFE segments, (c) illustration of chain tacticity in TrFE-TrFE segments, (d) NMR results of -CHF- resonances in P(VDF-TrFE) copolymers. Ball-and-stick models of PVDF chains corresponding to MPB formation, (e) intramolecular status within a single molecular chain, and (f) intermolecular status between mixed chains with all-trans and 3/1-helical conformations. Reprinted from [50].

MPB를 발견한 연구에서는 위치배열(regiosequences)을 P(VDF-TrFE) 고분자 공중합체의 ^{19}F NMR 신호를 기반으로 결정하였다. 즉, 일반적인 H-T 배열은 VDF-VDF, VDF-TrFE 및 TrFE-TrFE 세그먼트들로 다양하게 구성되어 있음을 알 수 있었다 (그림 7(a)). 그림 7(b)를 보면, P(VDF-TrFE) 공중합체 내 VDF 함량이 감소함에 따라 TrFE-TrFE 세그먼트 단위가 VDF-TrFE 단위에 대비하여 크게 증가한다는 것을 알 수 있으며, 특히 VDF < 49 mol%에서는 절대적인 비율도 VDF-TrFE 단위에 비해 많아진다. VDF-TrFE 단위의 절대적인 비율은 변화가 적은 편이므로, 결론적으로는 VDF-VDF 세그먼트 단위의 현저한 비율 감소를 의미하는 것이다 (그림 7(b)). 다시 말해, TrFE의 조성이 많은 P(VDF-TrFE)는 마치 poly (trifluoroethylene) (PTrFE)와 유사한 사슬 구조 및 형태를 보일 수 있다는 것을 증명한다 [151]. 그림 7(c)는 TrFE-TrFE 세그먼트 단위에서의 대표적인 고분자 사슬 입체규칙성을 보여주고 있다 (교차배열(신디오택틱, syndiotactic)을 rr, 동일배열(아이소택틱, isotactic)을 mm으로 표기한다). 그림 7(d)는 -CHF-에서의 ^{19}F NMR 스펙트럼 결과이며, 교차배열, 동일배열 및 혼성배열(헤테로택틱, heterotactic, mr+rm로 표현한다) 세 가지의 특성 피크를 분석하여 입체배열 (stereosequence)을 조사한 것이다 [50,150]. P(VDF-

TrFE) 공중합체 내의 VDF의 함량이 감소함에 따라 동일 배열 입체규칙성을 가진 TrFE-TrFE 크게 증가한다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 VDF 함량이 감소함에 따라, P(VDF-TrFE) 내의 TrFE-TrFE 세그먼트 유닛이 증가하는 것뿐만 아니라, TrFE-TrFE 부분에서 선호되는 입체배열은 교차배열에서 동일배열로 점차 바뀐다는 것을 나타내며, 이는 제일원리계산과도 잘 일치한다고 알려졌다 [50].

3.5 단일 고분자 사슬에서의 MPB

나아가, MPB가 하나의 고분자 사슬 내에서도 성립할 수 있는지(그림 7(e)), 아니면 별개의 다른 고분자 사슬 사이에서 형성될 수 있는지(그림 7(f))에 대해서 논의해보는 것이 중요하다. 고분자 사슬을 하나씩 따지면서 직접적으로 고분자 사슬 형태를 관찰하기는 어려우므로, 고분자 혼합물을 이용하여 이를 간접적으로 증명해 보는 것이 상당히 유용한 방법이다. 일반적인 강유전체와 락서 사이의 고분자 시스템을 알아보는 것이 중요하므로, 그림 8의 실험과 같이 일반적인 강유전체 고분자 공중합체인 P(VDF-TrFE) 65/35 mol%와 락서 고분자 삼중합체인 P(VDF-TrFE-CFE) 61.5/30.3/8.2 mol%를 사용하여 여러 비율의 혼합물을 만들고 변형률을 측정하였다 (여기서 CFE는

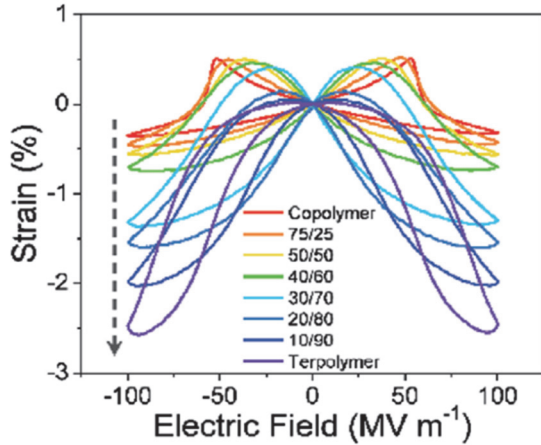


Fig. 8. Electric field-derived strain in the mixture of diverse compositions at room temperature. The polymer blend consists of the ferroelectric copolymer P(VDF-TrFE) 65/35 mol% and the relaxor terpolymer P(VDF-TrFE-CFE) 61.5/30.3/8.2 mol%. The dotted arrow line shows the increasing strain according to the terpolymer content. Reprinted from [158].

클로로플루오로에틸렌(chlorofluoroethylene)임. 릴렉서인 P(VDF-TrFE-CFE)는 상당히 무질서한 3/1 나선상(3/1 helix) 사슬 구조를 가지고 있는 반면, 해당 강유전체 P(VDF-TrFE)는 트랜스-평면상(완전 트랜스, all-trans) 사슬 구조를 주로 가진다.

그림 8은 해당 공중합체와 삼중합체의 분율(Co/Ter) 변화에 따른 변형률-전기장 실험 결과를 보여주고 있다 [158]. 낮은 전기장 부분에서 변형률의 변화 형태를 살펴보면, 혼합물의 삼중합체 분율이 증가함에 따라 압전 효과의 선형곡선(Co/Ter = 100/0)에서 전왜효과와 포물선 곡선(Co/Ter = 0/100)으로 단순하게 변한다는 것을 알 수 있다. 즉, 이렇게 단순히 두 가지 다른 종류의 고분자 사슬이 혼합된 경우에는 MPB와 같은 특별한 물성을 보이는 전이영역이 없다는 것을 추론할 수 있다. 그러므로 그림 7에서 제시된 별개의 다른 고분자 사슬 사이에서 MPB를 형성할 수 있다는 가정은 성립하지 않는다. 그러므로 MPB의 존재에 의한 압전효과 향상 또한 없다 [51,52,130-134,136,137]. 이 연구에서 변형률-전기장 곡선의 기울기에서 계산된 압전 계수 d_{33} 은 삼중합체의 분율이 증가함에 따라 점진적으로 감소한다. 전왜효과는 삼중합체의 비율이 70% 이상일 때 우세해지며, 전형적인 전왜효과처럼 전기장 방향이 변경되더라도 변형률의 방향(부호)은 변경되지 않고, 압전효과에 의한 기여도는 낮아진다. 작은 전기장에서 릴렉서가 거시적인 관점에서 상유전체이기 때문에, 이러한 거동은 온도에 따른 강유전체-상유전체 사이의 상

전이와 유사하다. 높은 전기장에서의 변형률-전기장 거동 역시 혼합물에서 MPB가 나타나지 않는다는 추가적인 증거라 할 수 있다.

단일 고분자 사슬 모델을 기반으로 하면, 고분자 사슬의 길이나 분산성과 같은 구조적인 변수도 고분자의 물리적 특성에 상당한 영향을 미친다고 생각할 수 있다. 상용화된 P(VDF-TrFE)와 연구실 수준에서 합성된 P(VDF-TrFE) 사이의 NMR 스펙트럼 및 압전 특성을 비교한 결과, 화학적 구조(위치배열 및 입체배열 등)와 압전 특성(d_{33} 등) 측면에서 차이는 거의 없었다 [50]. 이러한 결과는 MPB 형성이 직접 특별하게 합성한 P(VDF-TrFE)에서만 존재할 수 있는 특수성 때문이 아니라, 고분자에서의 공중합체 조성에 관련된 일반적이고 고유한 물리적 현상임을 증명하는 것이다.

3.6 P(VDF-TrFE)의 MPB 거동에 대한 메커니즘 및 계산과학에 대한 고찰

MPB에서의 분극 회전(polarization rotation) 메커니즘은 서로 다른 대칭을 가진 두 가지 이상의 상 사이에서 분극 회전의 자유도가 최대화된다는 현상을 기반으로 하며, 이는 페로브스카이트 결정구조의 압전 세라믹스에서 일반적으로 쉽고 널리 알려져 있는 메커니즘이다 [51,133]. 그 외에 분극 확대(polarization extension) [159-161], 나노도메인 쌍정(twinned nanodomain) [162-165], 도메인 벽의 기여도 [166], 결정립 크기 효과 [167] 등의 MPB에 대해서 다르게 제안된 메커니즘 역시 MPB 근처에서 향상된 압전효과를 설명할 수 있는 편이다. P(VDF-TrFE)의 경우, 제일원리계산에 따르면 트랜스-평면상 및 3/1 나선상 간의 구조적인 경쟁에 의한 열역학적 에너지 상태의 평탄화가 MPB의 형성을 야기한다 [50]. 그림 9에서 보듯이 3/1 나선상은 사슬의 길이 방향을 따라서 전반적인 분극 방향을 갖는 반면, 트랜스-평면상 구조의 전체 분극 방향은 고분자 사슬 축에 수직으로 강하게 형성된다 [52,158]. 결국 두 상 사이에 에너지 장벽이 거의 없으면, 두 상 사이의 분극 회전에 대한 자유도가 최대화되며, 결국 압전 특성을 높일 수 있는 근거가 된다. 분극 회전으로 인한 MPB 효과는 압전 전단 변형률(shear strain)도 증가시킬 수 있다 [168-170].

앞서 언급한 많은 복잡한 요인이 외부 전기장에 대한 변형을 변화에도 큰 영향을 미칠 수 있기 때문에, 압전 물성이 어떠한 원리로 향상되는지에 대한 것은 세라믹이든 고분자이든 상당히 주의해서 해석해야 한다 [171]. 이론적인 계산 측면에서의 연구가 많이 이뤄지는 중이며, 그와 같은 이론적인 접근 방법이 중요하게 여겨지고 있다 [47,155,172,173]. 그럼에도 불구하고 이론적 시뮬레이션을 사용

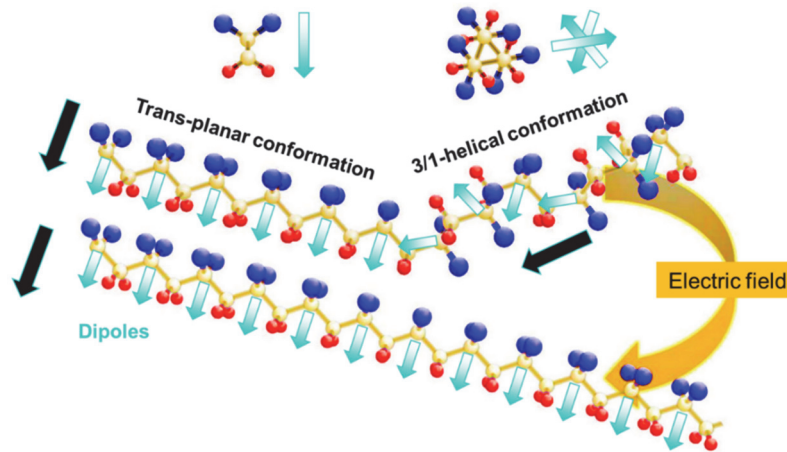


Fig. 9. Scheme of external electric field-induced conformation change from 3/1-helical to trans-planar conformations. Cyan arrows mean the projections of each $-CF_2$ dipole orientation on the plane defined the CF_2 groups. The black arrows present the net polarization direction. The upper panels the side views of the 3/1 helical and all-trans conformations, respectively, in which the cyan arrows indicate the in-plane polarization directions.

하여 P(VDF-TrFE)의 강유전 및 압전 특성을 탐구하는 연구는 아직까지는 상당히 제한적이다. 그 이유는 일단 앞서 설명한 TrFE의 함량이 높은 P(VDF-TrFE)에 대한 최신 실험 결과는 이론적인 모델과 잘 일치하지 않는다. 근본적인 문제는 현재까지 대부분의 이론적 모델에서 고분자 사슬의 입체규칙성의 역할이 간과되어 왔다는 점이다. 예를 들어, 지금까지 대부분의 이론 연구는 트랜스-평면상(완전 트랜스 상태)만이 P(VDF-TrFE) 공중합체의 열역학적으로 안정한 상태라는 가정하에서 PVDF 및 P(VDF-TrFE)의 강유전체 특성을 정량화하거나 재현하는데 중점을 두었다 [156,174-176]. 보다 최근의 밀도범함수이론(density functional theory, DFT)연구는 사슬의 입체규칙성의 기여를 무시하고 완전 트랜스 구조만이 P(VDF-TrFE)와 PTrFE 모두에 대해 가장 에너지적으로 유리한 것으로 보고하였다는 점이 문제이다 [157]. 안타깝게도 이는 최근의 실험 결과와 매우 대조적이다 [50]. 잘 설계된 P(VDF-TrFE)의 이론적인 계산 연구는 서로 다른 VDF 함량을 공중합체들 간의 카이랄성(동일배열/교차배열)과 트랜스-고우시 효과(완전 트랜스상 및 3/1 나선상)로 인해 형성되는 상태들의 구체적인 에너지 차이를 제공할 수 있어야 하며, 실험 결과와 유사한 MPB 발생하는 영역을 예측할 수 있어야 한다 [50]. 이러한 기존의 이론적 계산 결과들에 대한 비교를 통해 우리는 고분자 사슬의 입체규칙성이 P(VDF-TrFE) 공중합체의 안정한 에너지 상태를 결정하는데 얼마나 중요한지 알 수 있다.

P(VDF-TrFE)에서 MPB 형성과 관련된 원론적 메커니즘에 대한 추가적인 연구가 계속해서 필요하며, 고분자에

서 MPB 현상의 발견은 고성능 압전 고분자를 설계하는 새로운 접근법을 제시할 수 있다. 원래 PVDF 및 PVDF 계열 공중합체의 압전 물성을 향상시키기 위한 과거의 전통적인 접근 방식은 주로 β 상 최대한 많이 유도하는 것이었다 [12,35]. 반면, β 상의 불안정성으로 압전 성능을 크게 높일 수 있다는 것은 기존의 발상을 전환하는 방법이기 때문에 [12], P(VDF-TrFE) 공중합체에서 MPB 거동의 발견은 매우 중요하다고 할 수 있다. P(VDF-TrFE)에서 트랜스 β 상 분율의 감소는 그와 경쟁하는 3/1 나선상의 발현과 밀접한 관계가 있으며, 이는 동시에 두 가지 고분자 상 사이의 에너지 장벽을 희미하고 불분명하게 만든다 [50]. PVDF 및 PVDF 계열 공중합체가 상대적으로 낮은 에너지 장벽을 가진 다양한 결정질 상들로 존재할 수 있다는 점을 감안하면 [6,169], 서로 다른 상 간의 상호변환은 응력 [177], 압력 [178], 전기장 [179], 그래프트형 중합(grafting) [180,181], 결함 [126,129,182], 조사(irradiation) [125, 183,184] 등 다양한 방법으로 유도될 수 있다. 그러나 이러한 상전이와 관련된 압전 데이터 연구가 부족한 실정이다. 기존의 페로브스카이트 강유전체 세라믹에서 응력과 압력은 MPB를 유도하고 압전 물성을 증대시키는 역할을 할 수 있으며, 비슷한 원리로 압전 고분자의 일부 상전이에서도 압전 물성이 높아질 수 있다는 것을 유추할 수 있다 [133,134,185].

최근에는 이와 같은 고분자에서의 MPB 유사 특성을 이용하여 압전 특성이 더 향상된 응용 소자가 개발되었다. PVDF 등 압전 고분자의 장점은 섬유 형태로 쉽게 만들어 낼 수 있다는 점이다. 특히 공정의 간편성과 폴링(poling)이 동시에 가능하다는 이유로 전기방사(electrospinning)

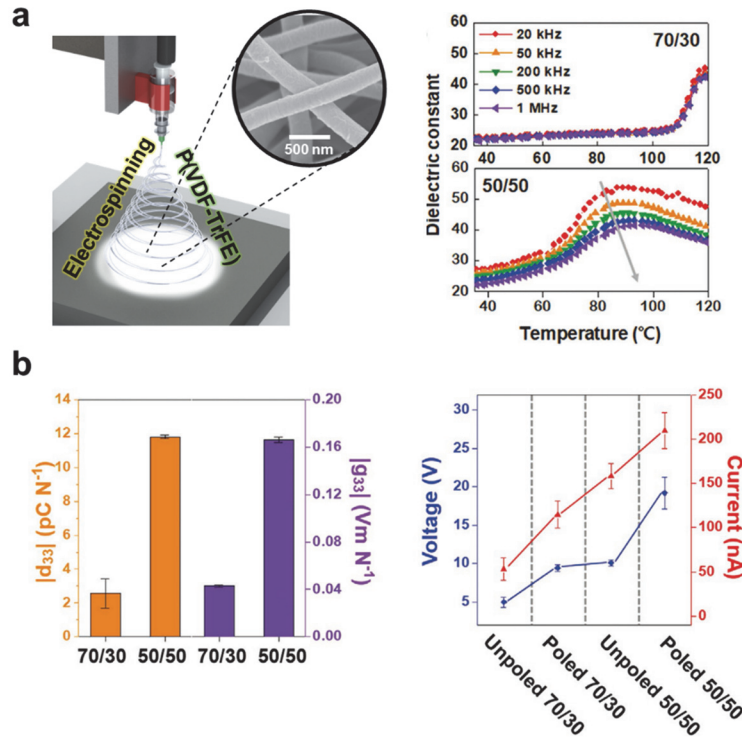


Fig. 10. (a) Left panel: schematic of electrospinning process for P(VDF-TrFE) nanofiber membranes. Right panel: dielectric property characteristics of P(VDF-TrFE) nanofibers with two different co-polymeric compositions and (b) left panel: piezoelectric characteristics of P(VDF-TrFE) nanofibers with two different co-polymeric compositions. Right panel: energy harvesting results from P(VDF-TrFE) nanofibers-based devices with two different co-polymeric compositions. Reprinted from [186].

공정이 고분자를 무작위성 함유 형태로 만들기 위한 방법으로 널리 사용되고 있다. 그림 10(a)에서 보듯이 높은 전기장이 걸리면서 섬유가 만들어지는 전기방사 공정에서도 상기 설명하였던 P(VDF-TrFE)의 MPB 특성이 유지되는 것을 확인하였다. 단, 해당 연구에서는 전기방사 섬유를 이용하였으므로, 내부에 존재하는 많은 빈공간이 유전체 및 압전체 측정 특성에 영향을 미친다. 이처럼 압전 고분자의 MPB 현상은 센서, 에너지 하베스팅 소자 등의 다양한 응용 소자의 특성 향상에 기여할 수 있음을 알 수 있다 (그림 10(b)) [186].

4. 고분자 사슬 구조의 카이랄성(chirality)과 릴랙서 강유전체 특성

엄밀하게 말하자면 릴랙서 또는 릴랙서 강유전체가 어떠한 원리에 의해 발생하는지는 기존 세라믹스 분야에서도 물리/화학적으로 아직 완벽하게 밝혀졌다고 볼 수 없다. 더욱이 고분자에서의 릴랙서 특성에 대한 근본적인 이해는 아직도 요원한 상태이다. 앞서 언급되었다시피 P(VDF-

TrFE) 등 공중합체에서도 릴랙서 특성이 나타나기도 하지만, 일반적으로는 P(VDF-TrFE-CFE), P(VDF-TrFE-CTFE) (여기서 CTFE는 클로로트리플루오로에틸렌(chlorotrifluoroethylene)임) 등의 삼중합체에서 릴랙서 특성이 많이 나타나며, 최근에는 P(VDF-TrFE-CFE-FA) (여기서 FA는 불화 알킨(fluorinated alkynes)임) 사중합체(tetrapolymer)에 대한 릴랙서 강유전 및 압전 특성 연구도 이루어졌다 [187].

화학 조성에 따른 무질서에 의해 특정되기도 하는 고전적인 페로브스카이트 세라믹의 릴랙서 특성과는 달리, 강유전체 고분자의 릴랙서 거동은 고분자 형상의 무질서에 의한다는 것이 최근에 밝혀졌다. 고분자 사슬의 카이랄성(또는 거울상 이성질) 특성이 분자 내의 무질서를 유발하는데 아주 중요한 역할을 한다 [188]. 과거에는, 릴랙서 특성을 나타낼 수 있는 단량체들로 이루어진 (그림 11(a)) PVDF 계열의 고분자들을 설명하기 위해서 극성 나노 영역(polar nano region, PNR)의 개념을 도입하였다. 즉, 화학적이거나 물리적인 결함에 의한 고정 효과(pinning effect)가 극성 나노 영역이나 다중 도메인(multi domain) 구조를 발현시킨다고 생각되었다. 더불어, 결정질과 비정

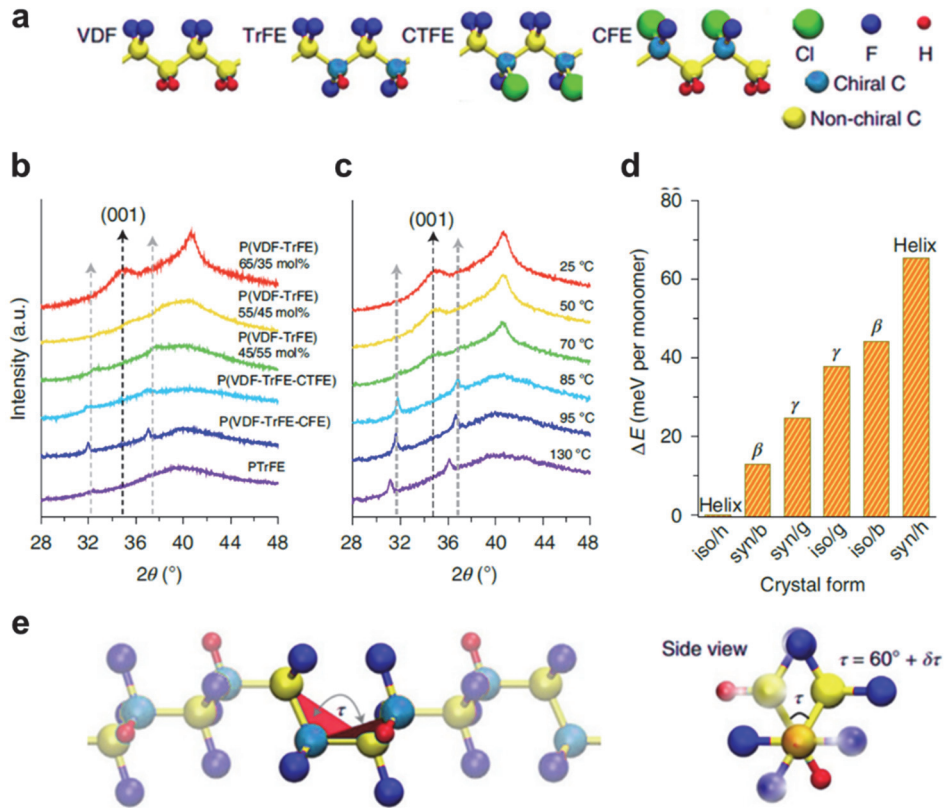


Fig. 11. (a) Illustrations of VDF, TrFE, CTFE and CFE monomers. TrFE, CTFE and CFE are chiral, in contrast to non-chiral VDF, (b) X-ray diffraction (XRD) θ - 2θ scans of certain selected polymers at room temperature, (c) temperature-dependent XRD scans of P(VDF-TrFE) 65/35 mol% copolymer. The black dotted lines of (b) and (c) represent the (001) plane characteristics of long-distance ferroelectric phase, and the gray dotted lines show the characteristic peaks resulting from either relaxor or paraelectric phases, respectively, (d) calculated energy difference (ΔE) between various conformations (isotactic and syndiotactic) and the lowest energy isotactic 3/1-helical conformation in PTrFE, and (e) schematic diagrams of local disorder causing local ferroelectric instability. The distortion angle $\delta\tau$ represents the deviation from the 60° gauche torsion angle formed by the C-C-C-C bonds in the regular 3/1 helix. Reprinted from [188].

질 간의 상호작용에서 유발되는 나노 구속효과(nano-confinement effect)는 고분자 릴렉서 거동에 부수적으로 영향만 미친다고 여겨졌었다. 그러나 앞서 설명하였다시피 최근에는 결정질과 비정질 간의 상호작용도 주요한 역할을 할 수 있다는 결과가 발견되었으므로 전반적인 전제조건이 상당히 달라졌다. 우선 P(VDF-TrFE)에서 완전 트랜스 형태를 갖는 PVDF는 일반적 강유전체로 알려져 있기 때문에, 릴렉서 특성은 TrFE 단위에서 유래될 수 있다는 가설이 가능하다.

그림 11(b)는 (001) 결정면에 해당하는 XRD 측정에서의 35.0° 근방의 회절 결과가 강유전체 상의 특성임을 보여준다. 즉, P(VDF-TrFE) 공중합체의 조성이 강유전체 상 조성(VDF = 65 mol%)에서 MPB 조성(VDF = 55 mol%)으로 변할수록 해당 회절 피크가 뚜렷하게 감소한다. 이 회절 피크는 릴렉서 상 조성(VDF = 45 mol%)에서 확실하게 사

라지며, 이는 강유전체 특성 소멸을 의미한다. 한편, 그림 11(c)는 P(VDF-TrFE) 65/35 mol% 공중합체의 온도에 따른 XRD 결과이며, 해당 공중합체의 온도가 증가함에 따라 강유전체-상유전체 상전이 발생한다는 것을 알 수 있다. 35.0° 근방에 존재하던 강유전체 XRD 특성은 큐리 온도($\sim 85^\circ\text{C}$) 근처에서 사라지며, 온도가 더 증가함에 따라 두 개의 새로운 XRD 신호가 발견된다. 이는 그림 11(b)의 릴렉서 공중합체 및 삼중합체에서 보이는 XRD 특성 피크와 일맥상통하므로, 이 두 개의 새로운 XRD 피크는 릴렉서 상에 따른 결과라고 추론할 수 있다. 다시 정리하자면, P(VDF-TrFE)의 릴렉서 특성은 MPB 공중합체 조성(VDF = 55 mol%)에서 시작되며, 이는 XRD 결과에서 강유전체 상에서는 나타나지 않는 새로운 피크의 출현($2\theta \sim 32.5^\circ$ 및 37.7°)으로 입증된다. 그림 11(b)에서 볼 수 있듯이 이러한 릴렉서 특성 피크는 약간 더 낮은 2θ 값이긴

하지만 P(VDF-TrFE-CFE) 및 P(VDF-TrFE-CTFE) 삼중합체 등의 XRD 분석 결과에도 유사하게 존재한다. 결론적으로 고분자 공중합체 조성 제어에 의한 일반 강유전체-릴렉서 강유전체의 변화(그림 11(b))는 온도에 의한 강유전체-상유전체 상전이(그림 11(c))와 유사하다. 이를 통해 PVDF 계열의 고분자 소재에서는 릴렉서 상과 상유전체 상이 상당히 비슷한 결정 구조 및 사슬 구조를 가질 수 있다고 추론할 수 있다.

다시 그림 11(a)로 돌아가 보면, TrFE에는 VDF와 달리 비대칭 탄소 원자가 존재한다는 것을 알 수 있다. 즉, PVDF와는 달리 PTrFE에서는 고유한 카이랄성이 발생하고, 두 가지의 서로 다른 카이랄성(즉, 교차배열(syn) 및 동일배열(iso))이 고려될 수 있다. 그림 11(d)는 DFT 시뮬레이션으로 인해 계산된 PTrFE의 고분자 사슬 배열 및 열역학적

상 종류(3/1 나선상(h), β 상(b) 및 γ 상(g))에 따른 에너지 상태를 보여주고 있다. 이는 고분자 사슬 구조의 상대적인 물리적 안정성은 카이랄 중심의 배열에 크게 의존한다는 것을 의미한다 [188]. 이 이론적 계산 결과는 카이랄성이 고분자의 나선상 형성에 중요한 역할을 한다는 것을 보여준다. 카이랄성을 고려하지 않은 계산 결과는 이와 다르게 나타나며, 실험 결과와의 괴리가 있다. 더불어 XRD 분석 결과에 의해 관찰되고 DFT 계산에 의해서도 확인되는 3/1 나선상의 불규칙성은 고우시 비틀림 각도(gauche torsional angle)의 국부적인 뒤틀림(왜곡 각도)에 의한 것임을 인지해야 한다. 여기에서 왜곡 각도란 기존 각도인 60° 에서 얼마나 편차가 있는지에 따라 정의되는 것이다 (그림 11(e)). 결론적으로, 해당 연구 결과는 강유전체 고분자의 구조적 불규칙성과 연관된 릴렉서 특성이 고분자 사슬의

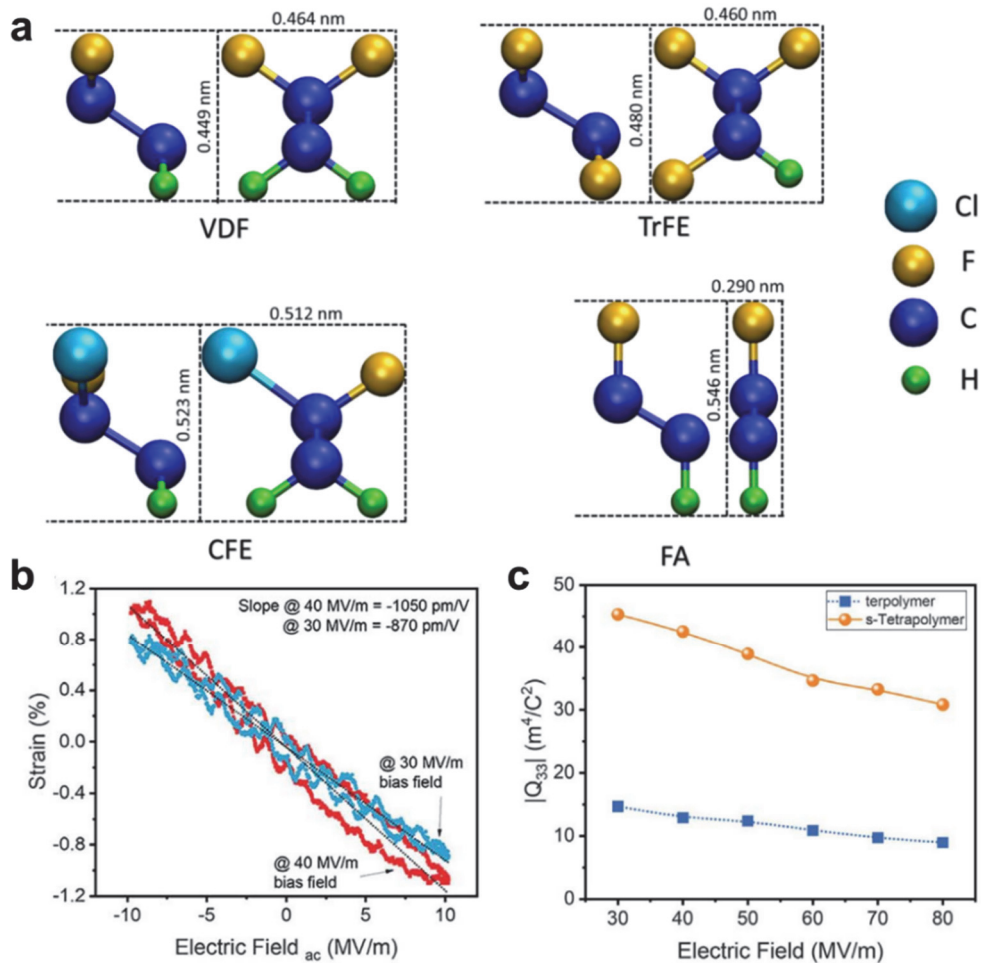


Fig. 12. (a) Schematic illustration of monomer structures of VDF, TrFE, CFE and FA in P(VDF-TrFE-CFE-FA) tetrapolymer, (b) induced strain of the tetrapolymer at 1 Hz AC field under 30 and 40 MV m⁻¹ bias field. The slope clarifies the piezoelectric coefficients of the tetrapolymer, and (c) electrostrictive coefficients of the tetrapolymer, compared to those of P(VDF-TrFE-CFE) terpolymer. Reprinted from [187].

카이랄성에 의해 유발한다는 것을 알아냈다. 이와 같은 유기 분자의 구조적 비대칭성과 유전체 특성 간의 상관관계를 파악하면, 뛰어난 전기기계 및 전기활성 특성을 가지고 있는 릴랙서 강유전체 고분자 및 유기소재를 개발할 수 있을 것이다 [188].

최근에는 PVDF 관련 삼중합체의 연구 범위를 뛰어넘어서 PVDF 계열 사중합체인 P(VDF-TrFE-CFE-FA)의 릴랙서 강유전체 특성이 연구되었다 (그림 12(a)) [187]. 매우 충격적이게도, 해당 연구에서는 P(VDF-TrFE-CFE-FA) 63/29.7/5.4/1.9 mol% 사중합체가 낮은 DC 바이어스 전기장($\sim 40 \text{ MV m}^{-1}$) 하에 $-1,050 \text{ pm V}^{-1}$ 의 압전 계수(d_{33}) 및 88%의 전기기계결합계수(electromechanical coupling factor, k_{33})에 도달할 수 있다고 보고하였다 (그림 12(b)). 고분자에서의 $1,000 \text{ pm V}^{-1}$ 가 넘는 압전 계수는, 고분자도 보편적이고 상용화된 압전 세라믹스인 PZT 보다도 높은 압전 물성을 나타낼 수도 있다는 것을 의미한다. 이러한 놀라운 결과가 가능했던 이유는 바로 지금까지 이 리뷰에서 언급하고 설명하였던 고분자에서의 사슬 규칙성, MPB에 대한 고찰, 카이랄성 등등의 원리와 특징들이 깊게 해석되고 파악되었기 때문이라고 할 수 있다. 실제로 해당 사중합체 릴랙서 강유전체의 전왜효과에 대한 분석 역시 삼중합체에 비해 매우 높게 보고되었다 (그림 12(c)).

5. 결론 및 제언

이번 리뷰 논문에서는 먼저 강유전체 고분자에서는 왜 강유전체 세라믹과 달리 음의 종 방향 압전계수가 나타나는지 이해하기 위해 대표적인 이론적 모델에 대해서 검토하였다. 차원 모델, 전왜효과 모델 및 수정된 전왜효과 모델에 대해서 소개하였으며, 이들 이론과 실험적인 결과가 어떠한 점에서 일치하고 한계가 있는지에 대해서도 논하였다. 또한, 기존에는 강유전체 세라믹에서만 발견되던 MPB 시스템이 P(VDF-TrFE) 공중합체에서도 발견되었으며, 그 특징을 전기적인 물성은 물론 고분자 형태학 및 결정학을 기반으로 논의하였다. 이 과정에서 PVDF 계열의 고분자에서 나타나는 릴랙서 강유전체 특성에 대해서도 토의할 필요가 있었다. 결과적으로 다양한 사슬 형태 및 결정 구조를 갖는 강유전체 고분자에서 MPB는 어렵지 않게 발현될 수 있을 것이라고 예측되며, 이는 고분자의 압전, 초전(pyroelectric) 및 유전체 물성과 관련된 다양한 물리적 특성을 향상시키고 제어하는데 획기적인 접근법이 될 수 있다.

압전효과를 높이기 위한 MPB 또는 MPB 유사 시스템이 존재할 수 있는 고분자를 특정하기 위해선, 해당 고분자가

기본적으로 결정질을 가질 수 있어야 하며, 다양한 결정질 상들을 정의할 수 있는 상태도를 가질 수 있어야 한다. 이때, 고분자 사슬 내의 공유 결합이 회전함으로써 여러 구조 이성질체 사이의 전이를 야기할 수 있다. 즉, 에너지적으로 거의 비슷하게 안정한(축퇴된) 두 가지의 고분자 사슬 구조 및 상태가 공존할 수 있는 것이다. 대부분의 경우, 서로 다른 결정질 상은 어떤 강유전체 고분자가 가질 수 있는 서로 다른 결정학적 구조 때문이므로, 서로 다른 상 사이의 비대칭성은 자연스럽게 존재할 수 있다.

더불어 외부 전기장에 의해 변화하는 고분자 사슬 구조 및 결정질 격자를 예측하고, 유전을 및 전기기계결합계수와 같은 다양한 물리적 특성을 설계할 수 있는 이론적인 연구들이 계속해서 필요하다. 대표적으로 전기 고분자 연구에서 밀도범함수이론을 근거로 하는 제일원리계산, 분자동역학(molecular dynamics) 계산, 위상-장 시뮬레이션(phase-field simulation) 등의 발전이 필요하다. 이러한 이론적인 접근 방법은 MPB가 가능한 새로운 고분자의 탐색, 분극 회전 메커니즘, 비정질 도메인 활성화와 같이 더욱 고차원적인 사고를 가능케 할 수 있다. 나아가 고분자 공정 변수의 정립을 위한 유한요소해석(finite element analysis) 시뮬레이션도 여러 엔지니어들에게 도움을 줄 수 있을 것이다. 이처럼 분자 수준에서 공정 수준에 이르기까지의 다양한 규모의 시뮬레이션 연구는 멀티스케일 모델링으로 융합되고, 최신 기계학습(machine learning) 및 데이터마이닝(data mining)까지 활용하여 더욱 효과적으로 완성될 수 있을 것이다.

강유전체 및 압전체 고분자에 대한 연구는 여전히 매우 새로운 분야의 연구 분야라고 할 수 있으며, 이는 강유전체 및 압전체 세라믹 분야에서 잘 정립된 개념을 확장한다는 의미로도 중요하므로 기존 전자세라믹스 연구자들의 관심이 절실히 필요하다. 향상된 강유전체 및 압전 고분자의 개발을 계속하여 차세대 유연(flexible), 웨어러블(wearable) 및 생체적합성(biocompatible) 응용 소자의 저변을 확장할 수 있을 것이라 기대하는 바이다.

ORCID

Chang Kyu Jeong

<https://orcid.org/0000-0001-5843-7609>

감사의 글

본 연구는 2022년 과학기술정보통신부 재원으로 한국연구재단의 지원(2022R1A2C4002037, 2022R1A4A3032923)을 받아 수행된 결과입니다.

REFERENCES

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (1971). [DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-379550-2.X5001-7>]
- [2] W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing, *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology* (Springer Science & Business Media, 2008) **114**.
- [3] H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 975 (1969). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.975>]
- [4] G. M. Sessler, *J. Acoust. Soc. Am.*, **70**, 1596 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1121/1.387225>]
- [5] E. Fukada and T. Furukawa, *Ultrasonics*, **19**, 31 (1981). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0041-624x\(81\)90030-5](https://doi.org/10.1016/0041-624x(81)90030-5)]
- [6] A. J. Lovinger, *Science*, **220**, 1115 (1983). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.220.4602.1115>]
- [7] T. Furukawa, *IEEE T. Electr. Insul.*, **24**, 375 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1109/14.30878>]
- [8] E. Fukada, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control.*, **47**, 1277 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1109/58.883516>]
- [9] V. V. Kochervinskii, *Crystallography Reports*, **48**, 649 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1595194>]
- [10] S. B. Lang and S. Muensit, *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, **85**, 125 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3688-8>]
- [11] E. Fukada, *IEEE T. Dielect. El. In.*, **13**, 1110 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1109/Tdei.2006.1714937>]
- [12] K. S. Ramadan, D. Sameoto, and S. Evoy, *Smart Mater. Struct.*, **23**, 033001 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/3/033001>]
- [13] T. D. Usher, K. R. Cousins, R. W. Zhang, and S. Ducharme, *Polym. Int.*, **67**, 790 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.5584>]
- [14] S. Bauer, *IEEE T. Dielect. El. In.*, **13**, 953 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1109/Tdei.2006.1714917>]
- [15] G. Laroche, Y. Marois, R. Guidoin, M. W. King, L. Martin, T. How, and Y. Douville, *J. Biomed. Mater. Res.*, **29**, 1525 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.820291209>]
- [16] F. S. Foster, K. A. Harasiewicz, and M. D. Sherar, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **47**, 1363 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1109/58.883525>]
- [17] B. Ameduri, *Chem. Rev.*, **109**, 6632 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr800187m>]
- [18] R. Caliò, U. B. Rongala, D. Camboni, M. Milazzo, C. Stefanini, G. D. Petris, and C. M. Oddo, *Sensors*, **14**, 4755 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.3390/s140304755>]
- [19] T. Soulestin, V. Ladmiral, F.D.D. Santos, and B. Améduri, *Prog. Polym. Sci.*, **72**, 16 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.04.004>]
- [20] G. Z. Zhang, M. Y. Li, H. L. Li, Q. Wang, and S. L. Jiang, *Energy Technology*, **6**, 791 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.201700622>]
- [21] M. T. Chorsi, E. J. Curry, H. T. Chorsi, R. Das, J. Baroody, P. K. Purohit, H. Ilies, and T. D. Nguyen, *Adv. Mater.*, **31**, 1802084 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201802084>]
- [22] C. Chang, V. H. Tran, J. Wang, Y. K. Fuh, and L. Lin, *Nano Lett.*, **10**, 726 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl9040719>]
- [23] C. Frias, J. Reis, F. Capela e Silva, J. Potes, J. Simões, and A. T. Marques, *J. Biomech.*, **43**, 1061 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2009.12.010>]
- [24] T. Sharma, S. S. Je, B. Gill, and J.X.J. Zhang, *Sensor. Actuat. A: Phys.*, **177**, 87 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.08.019>]
- [25] L. Persano, C. Dagdeviren, Y. Su, Y. Zhang, S. Girardo, D. Pisignano, Y. Huang, and J. A. Rogers, *Nat. Commun.*, **4**, 1633 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms2639>]
- [26] R. A. Whiter, V. Narayan, and S. Kar-Narayan, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1400519 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201400519>]
- [27] L. Persano, C. Dagdeviren, C. Maruccio, L. De Lorenzis, and D. Pisignano, *Adv. Mater.*, **26**, 7574 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201403169>]
- [28] M. Hoop, X. Z. Chen, A. Ferrari, F. Mushtaq, G. Ghazaryan, T. Tervoort, D. Poulidakos, B. Nelson, and S. Pané, *Sci. Rep.*, **7**, 4028 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03992-3>]
- [29] Y. S. Choi, Q. S. Jing, A. Datta, C. Boughey, and S. Kar-Narayan, *Energy Environ. Sci.*, **10**, 2180 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ee01292f>]
- [30] Y. Zhang, W. L. Zhu, C. K. Jeong, H. J. Sun, G. Yang, W. Chen, and Q. Wang, *RSC Adv.*, **7**, 32502 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra05605b>]
- [31] A. Datta, Y. S. Choi, E. Chalmers, C. L. Ou, and S. Kar-Narayan, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1604262 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201604262>]
- [32] S. M. Damaraju, Y. Shen, E. Elele, B. Khusid, A. Eshghinejad, J. Li, M. Jaffe, and T. L. Arinze, *Biomaterials*, **149**, 51 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.09.024>]
- [33] P. J. Gouveia, S. Rosa, L. Ricotti, B. Abecasis, H. V. Almeida, L. Monteiro, J. Nunes, F. S. Carvalho, M. Serra, S. Luchkin, A. L. Kholkin, P. M. Alves, P. J. Oliveira, R. Carvalho, A. Menciassi, R. P. das Neves, and L. S. Ferreira, *Biomaterials*, **139**, 213 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.05.048>]
- [34] A. C. Wang, Z. Liu, M. Hu, C. C. Wang, X. D. Zhang, B. J. Shi, Y. B. Fan, Y. G. Cui, Z. Li, and K. L. Ren, *Nano Energy*, **43**, 63 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.023>]
- [35] K. Omote, H. Ohigashi, and K. Koga, *J. Appl. Phys.*, **81**, 2760 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.364300>]
- [36] J. Gomes, J. S. Nunes, V. Sencadas, and S. Lanceros-Méndez, *Smart Mater. Struct.*, **19**, 065010 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0964-1726/19/6/065010>]
- [37] M. Broadhurst, G. Davis, J. McKinney, and R. Collins, *J. Appl.*

- Phys.*, **49**, 4992 (1978). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.324445>]
- [38] M. G. Broadhurst and G. T. Davis, *Ferroelectrics*, **60**, 3 (1984). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198408017504>]
- [39] T. Wang, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6091 (1979). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.325777>]
- [40] Y. Wada and R. Hayakawa, *Ferroelectrics*, **32**, 115 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198108238681>]
- [41] S. Tasaka and S. Miyata, *Ferroelectrics*, **32**, 17 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198108238668>]
- [42] H. Dvey-Aharon, T. Sluckin, and P. Taylor, *Ferroelectrics*, **32**, 25 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198108238669>]
- [43] Y. Higashihata, J. Sako, and T. Yagi, *Ferroelectrics*, **32**, 85 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198108238678>]
- [44] M. Oshiki and E. Fukada, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1 (1975). [DOI: <https://doi.org/10.1007/Bf00541025>]
- [45] T. Furukawa and N. Seo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1** **29**, 675 (1990). [DOI: <https://doi.org/10.1143/Jjap.29.675>]
- [46] M. P. Silva, C. M. Costa, V. Sencadas, A. J. Paleo, and S. Lanceros-Méndez, *J. Polym. Res.*, **18**, 1451 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10965-010-9550-x>]
- [47] V. S. Bystrov, E. V. Paramonova, I. K. Bdikin, A. V. Bystrova, R. C. Pullar, and A. L. Kholkin, *J. Mol. Model.*, **19**, 3591 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1891-z>]
- [48] I. Katsouras, K. Asadi, M. Li, T. B. van Driel, K. S. Kjaer, D. Zhao, T. Lenz, Y. Gu, P.W.M. Blom, D. Damjanovic, M. M. Nielsen, and D. M. de Leeuw, *Nat. Mater.*, **15**, 78 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4423>]
- [49] M. E. Lines, A. M. Glass, A. M. Glass, and P. Oxford University, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials* (Clarendon, Oxford, 2001), The International series of monographs on physics.
- [50] Y. Liu, H. Aziguli, B. Zhang, W. Xu, W. Lu, J. Bernholc, and Q. Wang, *Nature*, **562**, 96 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0550-z>]
- [51] H. Fu and R. E. Cohen, *Nature* **403**, 281 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1038/35002022>]
- [52] R. E. Cohen, *Nature* **562**, 48 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1038/d41586-018-06865-5>]
- [53] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro, *Polym. J.*, **3**, 600 (1972). [DOI: <https://doi.org/10.1295/polymj.3.600>]
- [54] R. Kolda and J. Lando, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **11**, 21 (1975). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00222347508217853>]
- [55] M. Kobayashi, K. Tashiro, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **8**, 158 (1975). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma60044a013>]
- [56] G. T. Davis, J. E. Mckinney, M. G. Broadhurst, and S. C. Roth, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4998 (1978). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.324446>]
- [57] Y. Takahashi and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **13**, 1317 (1980). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma60077a057>]
- [58] M. A. Bachmann, W. L. Gordon, J. L. Koenig, and J. B. Lando, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6106 (1979). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.325780>]
- [59] N. C. Banik, F. P. Boyle, T. J. Sluckin, P. L. Taylor, S. K. Tripathy, and A. J. Hopfinger, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 456 (1979). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.456>]
- [60] M. Bachmann, W. L. Gordon, S. Weinhold, and J. B. Lando, *J. Appl. Phys.*, **51**, 5095 (1980). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.327425>]
- [61] S. Weinhold, M. H. Litt, and J. B. Lando, *Macromolecules*, **13**, 1178 (1980). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma60077a029>]
- [62] A. J. Lovinger, *Macromolecules*, **14**, 322 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma50003a018>]
- [63] M. Li, H. J. Wondergem, M. J. Spijkman, K. Asadi, I. Katsouras, P. W. Blom, and D. M. de Leeuw, *Nat. Mater.*, **12**, 433 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat3577>]
- [64] J. Martín, D. Zhao, T. Lenz, I. Katsouras, D. M. de Leeuw, and N. Stingelin, *Mater. Horiz.*, **4**, 408 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c7mh00007c>]
- [65] T. Furukawa, M. Date, E. Fukada, Y. Tajitsu, and A. Chiba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, L109 (1980). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.19.L109>]
- [66] T. Yagi, M. Tatemoto, and J.-I. Sako, *Polym. J.*, **12**, 209 (1980). [DOI: <https://doi.org/10.1295/polymj.12.209>]
- [67] T. Furukawa, G. E. Johnson, H. E. Bair, Y. Tajitsu, A. Chiba, and E. Fukada, *Ferroelectrics*, **32**, 61 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198108238674>]
- [68] T. Yamada and T. Kitayama, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6859 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.328679>]
- [69] T. Yamada, T. Ueda, and T. Kitayama, *J. Appl. Phys.*, **52**, 948 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.328783>]
- [70] A. J. Lovinger, G. T. Davis, T. Furukawa, and M. G. Broadhurst, *Macromolecules*, **15**, 323 (1982). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00230a024>]
- [71] G. T. Davis, T. Furukawa, A. J. Lovinger, and M. G. Broadhurst, *Macromolecules*, **15**, 329 (1982). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00230a025>]
- [72] H. Ohigashi and K. Koga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2** **21**, L455 (1982). [DOI: <https://doi.org/10.1143/Jjap.21.L455>]
- [73] K. Kimura and H. Ohigashi, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 834 (1983). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.94512>]
- [74] K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro, *Polymer*, **25**, 195 (1984). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90326-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90326-4)]
- [75] T. Furukawa, M. Ohuchi, A. Chiba, and M. Date, *Macromolecules*, **17**, 1384 (1984). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00137a015>]
- [76] K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro, *Ferroelectrics*, **57**, 297 (1984). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198408012770>]
- [77] Y. Murata and N. Koizumi, *Polym. J.*, **17**, 385 (1985). [DOI: <https://doi.org/10.1295/polymj.17.385>]

- [78] K. Tashiro and M. Kobayashi, *Phase. Transit.*, **18**, 213 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1080/01411598908206864>]
- [79] K. Tashiro and M. Kobayashi, *Polymer*, **27**, 667 (1986). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90122-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90122-9)]
- [80] T. Furukawa, *Phase. Transit.*, **18**, 143 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1080/01411598908206863>]
- [81] K. J. Kim, N. M. Reynolds, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **22**, 4395 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00202a001>]
- [82] T. Furukawa, Y. Tajitsu, X. Zhang, and G. E. Johnson, *Ferroelectrics*, **135**, 401 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199208230041>]
- [83] E. Bellet-Amalric and J. F. Legrand, *Eur. Phys. J. B* **3**, 225 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s100510050307>]
- [84] Y. Yuan, T. J. Reece, P. Sharma, S. Poddar, S. Ducharme, A. Gruverman, Y. Yang, and J. Huang, *Nat. Mater.*, **10**, 296 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2951>]
- [85] Y. Zhang, W. Jie, P. Chen, W. Liu, and J. Hao, *Adv. Mater.*, **30**, e1707007 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201707007>]
- [86] S. Horiuchi and Y. Tokura, *Nat. Mater.*, **7**, 357 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2137>]
- [87] R. C. Naber, K. Asadi, P. W. Blom, D. M. de Leeuw, and B. de Boer, *Adv. Mater.*, **22**, 933 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200900759>]
- [88] Y. Guo, G. Yu, and Y. Liu, *Adv. Mater.*, **22**, 4427 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201000740>]
- [89] T. J. Reece, S. Ducharme, A. V. Sorokin, and M. Poulsen, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 142 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1533844>]
- [90] S. Ducharme, T. J. Reece, C. M. Othon, and R. K. Rannow, *IEEE T Device Mat. Re.*, **5**, 720 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1109/Tdmr.2005.860818>]
- [91] B. B. Tian, Y. Liu, L. F. Chen, J. L. Wang, S. Sun, H. Shen, J. L. Sun, G. L. Yuan, S. Fusil, V. Garcia, B. Dkhil, X. J. Meng, and J. H. Chu, *Sci. Rep.*, **5**, 18297 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep18297>]
- [92] B. B. Tian, J. L. Wang, S. Fusil, Y. Liu, X. L. Zhao, S. Sun, H. Shen, T. Lin, J. L. Sun, C. G. Duan, M. Bibes, A. Barthélémy, B. Dkhil, V. Garcia, X. J. Meng, and J. H. Chu, *Nat. Commun.*, **7**, 11502 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms11502>]
- [93] X. Wang, P. Wang, J. Wang, W. Hu, X. Zhou, N. Guo, H. Huang, S. Sun, H. Shen, T. Lin, M. Tang, L. Liao, A. Jiang, J. Sun, X. Meng, X. Chen, W. Lu, and J. Chu, *Adv. Mater.*, **27**, 6575 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201503340>]
- [94] A. Laudari, A. R. Mazza, A. Daykin, S. Khanra, K. Ghosh, F. Cummings, T. Muller, P. F. Miceli, and S. Guha, *Phys. Rev. Appl.*, **10**, 014011 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.014011>]
- [95] C. De Rosa and F. Auriemma, *Crystals and crystallinity in polymers: diffraction analysis of ordered and disordered crystals* (John Wiley & Sons, 2013).
- [96] Y. Takahashi, M. Kohyama, Y. Matsubara, H. Iwane, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **14**, 1841 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma50007a050>]
- [97] U. Gedde, *Polymer physics* (Springer Science & Business Media, 1995).
- [98] L. E. Cross, S. J. Jang, R. E. Newnham, S. Nomura, and K. Uchino, *Ferroelectrics*, **23**, 187 (1980). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198008018801>]
- [99] J. I. Scheinbeim, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5939 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.328523>]
- [100] R. Hayakawa and Y. Wada, *Adv. Polym. Sci.*, **11**, 1 (1973). [DOI: https://doi.org/10.1007/3-540-06054-5_10]
- [101] K. I. Nakamura and Y. Wada, *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Chem.*, **9**, 161 (1971). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1971.160090111>]
- [102] F. Oliveira, Y. Leterrier, J. A. Manson, O. Sereda, A. Neels, A. Dommann, and D. Damjanovic, *J. Polym. Sci., Part B-Polym. Phys.*, **52**, 496 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/polb.23443>]
- [103] Y. Y. Choi, P. Sharma, C. Phatak, D. J. Gosztola, Y. Liu, J. Lee, B. Lee, J. Li, A. Gruverman, S. Ducharme, and S. Hong, *ACS Nano*, **9**, 1809 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn5067232>]
- [104] A. V. Bune, C. X. Zhu, S. Ducharme, L. M. Blinov, V. M. Fridkin, S. P. Palto, N. G. Petukhova, and S. G. Yudin, *J. Appl. Phys.*, **85**, 7869 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.370598>]
- [105] J. Qian, S. Jiang, Q. Wang, S. Zheng, S. Guo, C. Yi, J. Wang, X. Wang, K. Tsukagoshi, Y. Shi, and Y. Li, *Sci. Rep.*, **8**, 532 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18845-2>]
- [106] T. Furukawa and J. X. Wen, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L677 (1984). [DOI: <https://doi.org/10.1143/Jjap.23.L677>]
- [107] T. Furukawa, J. X. Wen, K. Suzuki, Y. Takashina, and M. Date, *J. Appl. Phys.*, **56**, 829 (1984). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.334016>]
- [108] S. B. Liu, Z. Cui, P. Fu, M. Y. Liu, Y. C. Zhang, R. F. Jia, and Q. X. Zhao, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 172906 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4875017>]
- [109] J.Y.H. Kim, A. Cheng, and Y. C. Tai, *Proc. IEEE Micr. Elect.*, **473** (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2011.5734464>]
- [110] X. S. Wang, M. Iijima, Y. Takahashi, and E. Fukada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 2768 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1143/Jjap.32.2768>]
- [111] C. Park, Z. Ounaies, K. E. Wise, and J. S. Harrison, *Polymer*, **45**, 5417 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.05.057>]
- [112] J. Simpson, Z. Ounaies, and C. Fay, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, **459**, 59 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-459-59>]
- [113] R. Li, J. Zhou, H. Liu, and J. Pei, *Materials*, **10**, 945 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10080945>]
- [114] S. Miyata, M. Yoshikawa, S. Tasaka, and M. Ko, *Polym. J.*, **12**, 857 (1980). [DOI: <https://doi.org/10.1295/polymj.12.857>]

- [115] H. V. Berlepsch, W. Kunstler, A. Wedel, R. Danz, and D. Geiss, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, **24**, 357 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1109/14.90298>]
- [116] J. Y. Lee, M. K. Jin, and E. J. Park, *Polym. Bull.*, **45**, 17 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s002890070051>]
- [117] H. K. Hall, R.J.H. Chan, J. Oku, O. R. Hughes, J. Scheinbeim, and B. Newman, *Polym. Bull.*, **17**, 135 (1987). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00256878>]
- [118] N. Koizumi, Y. Murata, and H. Tsunashima, *1985 5th International Symposium on Electrets (ISE 5)*, 936 (1985). [DOI: <https://doi.org/10.1109/ISE.1985.7341598>]
- [119] N. Koizumi, Y. Murata, and H. Tsunashima, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, **EI-21**, 543 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1109/Tei.1986.348913>]
- [120] H. Kodama, Y. Takahashi, and T. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 3589 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1143/Jjap.38.3589>]
- [121] Y. Takahashi, H. Kodama, M. Nakamura, T. Furukawa, and M. Date, *Polym. J.*, **31**, 263 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1295/polymj.31.263>]
- [122] T. Furukawa and Y. Takahashi, *Ferroelectrics*, **264**, 81 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150190108008551>]
- [123] S. J. Jang, K. Uchino, S. Nomura, and L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **27**, 31 (1980). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198008226059>]
- [124] Q. M. Zhang, V. V. Bharti, and X. Zhao, *Science*, **280**, 2101 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.280.5372.2101>]
- [125] H. S. Xu, Z. Y. Cheng, D. Olson, T. Mai, Q. M. Zhang, and G. Kavarnos, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2360 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1358847>]
- [126] F. Xia, Z. Y. Cheng, H. S. Xu, H. F. Li, Q. M. Zhang, G. J. Kavarnos, R. Y. Ting, G. Abdul-Sadek, and K. D. Belfield, *Adv. Mater.*, **14**, 1574 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20021104\)14:21<1574::AID-ADMA1574>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20021104)14:21<1574::AID-ADMA1574>3.0.CO;2-%23)]
- [127] J. Shi, H. Fan, X. Liu, and A. J. Bell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 848 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12712>]
- [128] R. Z. Zuo, H. Qi, J. Fu, J. F. Li, M. Shi, and Y. D. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 232904 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4953457>]
- [129] F. Li, L. Jin, Z. Xu, and S. J. Zhang, *Appl. Phys. Rev.*, **1**, 011103 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4861260>]
- [130] S. E. Park and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.*, **82**, 1804 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.365983>]
- [131] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature03028>]
- [132] Z. Kutnjak, J. Petzelt, and R. Blinc, *Nature*, **441**, 956 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature04854>]
- [133] M. Ahart, M. Somayazulu, R. E. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, H. K. Mao, R. J. Hemley, Y. Ren, P. Liermann, and Z. Wu, *Nature*, **451**, 545 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature06459>]
- [134] R. J. Zeches, M. D. Rossell, J. X. Zhang, A. J. Hatt, Q. He, C. H. Yang, A. Kumar, C. H. Wang, A. Melville, C. Adamo, G. Sheng, Y. H. Chu, J. F. Ihlefeld, R. Erni, C. Ederer, V. Gopalan, L. Q. Chen, D. G. Schlom, N. A. Spaldin, L. W. Martin, and R. Ramesh, *Science*, **326**, 977 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1177046>]
- [135] P. Mandal, M. J. Pitcher, J. Alaria, H. Niu, P. Borisov, P. Stamenov, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, *Nature*, **525**, 363 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature14881>]
- [136] W. Liu and X. Ren, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 257602 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.257602>]
- [137] X. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Cheng, T. Zheng, B. Zhang, X. Lou, and X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 2905 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja500076h>]
- [138] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, *J. Appl. Phys.*, **25**, 809 (1954). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1721741>]
- [139] Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachatryan, J. F. Li, and D. Viehland, *J. Appl. Phys.*, **94**, 3629 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1599632>]
- [140] G. A. Rossetti, W. Zhang, and A. G. Khachatryan, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 072912 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2173721>]
- [141] S. Emery, C.-J. Cheng, D. Kan, F. Rueckert, S. Alpay, V. Nagarajan, I. Takeuchi, and B. Wells, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 152902 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3481065>]
- [142] P. Mandal, A. Manjón-Sanz, A. J. Corkett, T. P. Comyn, K. Dawson, T. Stevenson, J. Bennett, L. F. Henrichs, A. J. Bell, E. Nishibori, M. Takata, M. Zanella, M. R. Dolgos, U. Adem, X. Wan, M. J. Pitcher, S. Romani, T. T. Tran, P. S. Halasyamani, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, *Adv. Mater.*, **27**, 2883 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201405452>]
- [143] S. Bhattacharjee, S. Tripathi, and D. Pandey, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 042903 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2766657>]
- [144] H. S. Nalwa, *Ferroelectric polymers: chemistry: physics, and applications* (CRC Press, 1995).
- [145] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, *Ferroelectrics*, **37**, 579 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198108223490>]
- [146] L. Y. Yang, X. Y. Li, E. Allahyarov, P. L. Taylor, Q. M. Zhang, and L. Zhu, *Polymer*, **54**, 1709 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.01.035>]
- [147] Y. Liu, Z. B. Han, W. H. Xu, A. Haibibu, and Q. Wang, *Macromolecules*, **52**, 6741 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01403>]
- [148] A. E. Tonelli, F. C. Schilling, and R. E. Cais, *Macromolecules*, **15**, 849 (1982). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00231a031>]
- [149] A. E. Tonelli, F. C. Schilling, and R. E. Cais, *Adv. Chem. Ser.*, **203**, 441 (1983). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ba-1983-0203.ch025>]
- [150] R. E. Cais and J. M. Kometani, *Macromolecules*, **17**, 1932 (1984). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00140a009>]
- [151] T. Yagi and M. Tatamoto, *Polym. J.*, **11**, 429 (1979). [DOI: <https://doi.org/10.1295/polymj.11.429>]
- [152] K. Aimi, S. Ando, P. Avalle, and R. K. Harris, *Polymer*, **45**, 2281 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01>]

- 005]
- [153] T. Soulestin, V. Ladmiral, T. Lannuzel, F. D. Dos Santos, and B. Ameduri, *Macromolecules*, **48**, 7861 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01964>]
- [154] H. B. Su, A. Strachan, and W. A. Goddard, *Phys. Rev., B*, **70**, 064101 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.064101>]
- [155] S. M. Nakhmanson, M. B. Nardelli, and J. Bernholc, *Phys. Rev., B*, **72**, 115210 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115210>]
- [156] F. C. Sun, A. M. Dongare, A. D. Asandei, S. P. Alpay, and S. Nakhmanson, *J Mater. Chem. C*, **3**, 8389 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c5tc01224d>]
- [157] M. Bohlén and K. Bolton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 12929 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c4cp01012d>]
- [158] Y. Liu, B. Zhang, A. Haibibu, W. H. Xu, Z. B. Han, W. C. Lu, J. Bernholc, and Q. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 8727 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01220>]
- [159] D. Damjanovic, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 062906 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3479479>]
- [160] F. Tasnádi, B. Alling, C. Höglund, G. Wingqvist, J. Birch, L. Hultman, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 137601 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.137601>]
- [161] M. Akiyama, T. Kamohara, K. Kano, A. Teshigahara, Y. Takeuchi, and N. Kawahara, *Adv. Mater.*, **21**, 593 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200802611>]
- [162] Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachatryan, J. F. Li, and D. Viehland, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 197601 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.197601>]
- [163] K. A. Schönau, L. A. Schmitt, M. Knapp, H. Fuess, R. A. Eichel, H. Kungl, and M. J. Hoffmann, *Phys. Rev. B*, **75**, 184117 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.184117>]
- [164] W. F. Rao and Y. U. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 052901 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2767146>]
- [165] G. A. Rossetti, A. G. Khachatryan, G. Akcay, and Y. Ni, *J. Appl. Phys.*, **103**, 114113 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2930883>]
- [166] L. Jin, V. Porokhonsky, and D. Damjanovic, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 242902 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3455328>]
- [167] C. A. Randall, N. Kim, J. P. Kucera, W. W. Cao, and T. R. Shrout, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 677 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02389.x>]
- [168] M. Davis, M. Budimir, D. Damjanovic, and N. Setter, *J. Appl. Phys.*, **101**, 054112 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2653925>]
- [169] E. L. Nix and I. M. Ward, *Ferroelectrics*, **67**, 137 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198608245016>]
- [170] L. Ma, S. N. Melkote, and J. B. Castle, *Int. J. Adv. Manuf. Tech.*, **70**, 1603 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00170-013-5410-2>]
- [171] D. Damjanovic, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **56**, 1574 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2009.1222>]
- [172] S. M. Nakhmanson, M. B. Nardelli, and J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 115504 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.115504>]
- [173] S. Liu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 207601 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.207601>]
- [174] B. Noheda, D. Cox, G. Shirane, J. Gao, and Z.-G. Ye, *Phys. Rev. B*, **66**, 054104 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.054104>]
- [175] C. G. Duan, W. N. Mei, J. R. Hardy, S. Ducharme, J. W. Choi, and P. A. Dowben, *Europhys. Lett.*, **61**, 81 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1209/epl/i2003-00248-2>]
- [176] V. S. Bystrov, N. K. Bystrova, E. V. Paramonova, G. Vizdrik, A. V. Saprionova, M. Kuehn, H. Kliem, and A. L. Kholkin, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **19**, 456210 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/45/456210>]
- [177] K. Tashiro, S. Nishimura, and M. Kobayashi, *Macromolecules*, **21**, 2463 (1988). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00186a027>]
- [178] T. Yuki, S. Ito, T. Koda, and S. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5372 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1143/Jjap.37.5372>]
- [179] S. Ikeda, H. Suzuki, and S. Nagami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1112 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1143/Jjap.31.1112>]
- [180] F. Guan, J. Wang, L. Yang, J.-K. Tseng, K. Han, Q. Wang, and L. Zhu, *Macromolecules*, **44**, 2190 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma102910v>]
- [181] J. J. Li, X. Hu, G. X. Gao, S. J. Ding, H. Y. Li, L. J. Yang, and Z. C. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 1111 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c2tc00431c>]
- [182] L. Y. Yang, B. A. Tyburski, F. D. Dos Santos, M. K. Endoh, T. Koga, D. Huang, Y. J. Wang, and L. Zhu, *Macromolecules*, **47**, 8119 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma501852x>]
- [183] A. J. Lovinger, *Macromolecules*, **18**, 910 (1985). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00147a016>]
- [184] B. Daudin, M. Dubus, and J. F. Legrand, *J. Appl. Phys.*, **62**, 994 (1987). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.339685>]
- [185] Y. Liu and Q. Wang, *Adv. Sci.*, **7**, 1902468 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.201902468>]
- [186] J. Park, Y. Lim, S. Y. Cho, M. Byun, K. I. Park, H. E. Lee, S. D. Bu, K. T. Lee, Q. Wang, and C. K. Jeong, *Small*, **18**, 2104472 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.202104472>]
- [187] X. Chen, H. Qin, X. Qian, W. Zhu, B. Li, B. Zhang, W. Lu, R. Li, S. Zhang, and L. Zhu, *Science* **375**, 1418 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.abn093>]
- [188] Y. Liu, B. Zhang, W. Xu, A. Haibibu, Z. Han, W. Lu, J. Bernholc, and Q. Wang, *Nat. Mater.*, **19**, 1169 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0724-6>]