



강유전체 압전 재료에서의 직류 및 교류 폴링 효과 비교 대조 탐구

최지훈¹, 김현승^{1,2}, 윤상일^{1,3}, 정창규^{1,2,3} 

¹ 전북대학교 신소재공학부 전자재료공학전공

² 전북대학교 에너지저장변환공학과 대학원

³ 전북대학교 JBNU-KIST 산학연융합학과

Quest for Comparing Direct-Current (DC) and Alternating-Current (AC) Poling Effects on Ferroelectric and Piezoelectric Materials

Jihun Choi¹, Hyunseung Kim^{1,2}, Sang-il Yoon^{1,3}, and Chang Kyu Jeong^{1,2,3}

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

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

³ Department of JBNU-KIST Industry-Academia Convergence Research, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

(Received September 5, 2024; Revised September 13, 2024; Accepted September 19, 2024)

Abstract: Piezoelectricity refers to the phenomenon where mechanical stress is converted into electrical signals or, conversely, electrical signals are converted into mechanical stress. Ferroelectric materials, characterized by high dielectric permittivity and spontaneous polarization, retain their polarization even after the removal of an electric field. In such materials, poling plays a crucial role in enhancing the piezoelectric effect, with the process of aligning dipoles being known as poling. This review focuses on studies that have compared and analyzed the enhancement of piezoelectric properties in ceramics and polymers through two representative poling methods: AC poling (ACP) and DC poling (DCP). Even within the same category of ceramics or polymers, variations in piezoelectric properties are observed based on the material type, poling method, and poling conditions. Under certain conditions, ACP has been shown to provide superior poling effects compared to DCP. Through this review, we propose that ACP has the potential not only to replace the traditionally used DCP in the poling of piezoelectric materials but also to serve as a more effective method. This could spark increased interest in the study of poling methods for piezoelectric polymers, a field that has received relatively less attention.

Keywords: Piezoelectric, Ferroelectric, Poling, Alternating-current poling (ACP), Direct-current poling (DCP)

1. 서론

압전 효과(piezoelectric effect)란 결정구조의 이방성으로 인해 비중심대칭적(non-centrosymmetry) 결정구

✉ Chang Kyu Jeong; ckyu@jbnu.ac.kr

Copyright ©2024 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.

조를 가지는 물질이 기계적 응력(mechanical stress)에 의해 전기적 전위차를 생성하여 분극(polarization)이 발생하고 이를 통해 전기적 전하의 변화(전기적 신호)가 만들어지는 것이다 [1-3]. 이는 역으로 전압의 변화가 기계적 변형으로 발생할 수도 있다. 즉 압전 재료는 이러한 현상을 통해 기계적 에너지와 전기적 에너지가 상호 변환이 가능한 소재라고 할 수 있다 [4-6]. 기계적 변형이 전기 신호로 변환되는 것을 정압전(direct piezoelectric effect)

현상이라 하며, 반대로 전기 신호를 기계적 변형으로 변환하는 것은 역압전(converse piezoelectric effect) 현상이라 한다 [그림 1(a)] [7,8]. 이러한 압전 효과를 가지는 소재인 압전 재료의 일부 대표적인 소재들은 이미 많은 센서(sensor), 트랜스듀서(transducer) 소자에서 사용되고 있으며, 최근 수십 년 동안 에너지 하베스팅(energy harvesting), 액추에이터(actuator) 및 웨어러블 일렉트로닉스 분야 등의 재료로 각광받고 있다 [9-13].

압전 재료의 종류에는 대표적으로 납을 포함하는 세라믹인 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PIN-PT), $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PIN-PMN-PT) 등이 있으며, 납이 포함되지 않은 비납계(또는 ‘무연계’라고도 함) 세라믹인 BaTiO_3 (BTO), BiFeO_3 (BFO), $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ (BCTZ), BiFeO_3 - BaTiO_3 (BF-BT) 등이 있다. 그리고 그 밖에 polyvinylidene fluoride (PVDF) 기반의 고분자 등이 있다 [9,14,15]. PZT는 ABO_3 의 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 대표적인 강유전(ferroelectric) 압전 재료이며 고온 안정성, 높은 압전 계수(piezoelectric coefficient, $d_{33} > 450$ pC/N)와 상당히 높은 큐리 온도(curie temperature, $T_c \sim 350^\circ\text{C}$)를 가진다 [16,17]. 높은 압전 계수는 외부의 기계적 응력에 의해 발생하는 전기적 신호가 크다는 것을 의미하며, 큐리 온도란 강유전체가 상전으로 인해 강유전성을 잃고 상유전체(paraelectric)가 되는 온도를 의미한다. 따라서 높은 큐

리 온도는 강유전체가 고온에서도 강유전성을 유지하여 고온에서도 활용이 가능하게 한다.

하지만 납이 들어간 소재들은 생체 독성을 띠기 때문에 인체에 유해하여 생체 소자로는 활용이 어렵다는 태생적인 단점이 있고, 유럽 시장을 중점적으로 전 세계적으로 환경에 대한 관심이 커지며 환경 오염을 유발할 수 있는 소재들에 대하여 엄격한 규제가 시행되거나 시행될 예정이다 [18]. 이러한 이유로 비납계 압전 세라믹이 주목받고 있으며, 대표적으로 BTO는 어느 정도 높은 압전 계수($d_{33} \sim 190$ pC/N)를 가지고, 이를 BFO와 결합한 BF-BT는 다강체(multiferroic) 재료 중 하나이며 높은 큐리 온도($T_c \sim 508^\circ\text{C}$)를 보인다 [19]. 더불어 두 가지 이상의 상이 동시에 존재하는 상공존 영역(morphotropic phase boundary, MPB)을 가지고 있어 이를 제어하여 우수한 압전 특성을 보일 수 있다 [20]. 또한, 납을 사용하지 않으므로 환경 오염의 문제가 없다는 장점이 있다. 하지만 고온의 열처리 공정 중 발생하는 비스무트 이온의 휘발과 같은 전도성 결함으로 인한 높은 누설 전류의 문제가 있다. 이를 해결하기 위해 급속냉각과 이온 doping 등의 방향으로 연구 개발이 진행 중이다 [20].

강유전체 압전 세라믹뿐만 아니라 강유전체 압전 고분자도 존재한다. 대표적으로 PVDF와 PVDF 계열의 공중합체(copolymer)인 poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) [P(VDF-TrFE)] 등이 그 예이다. PVDF 계열의 고분자들은 고분자 재료 중에서 압전 계수

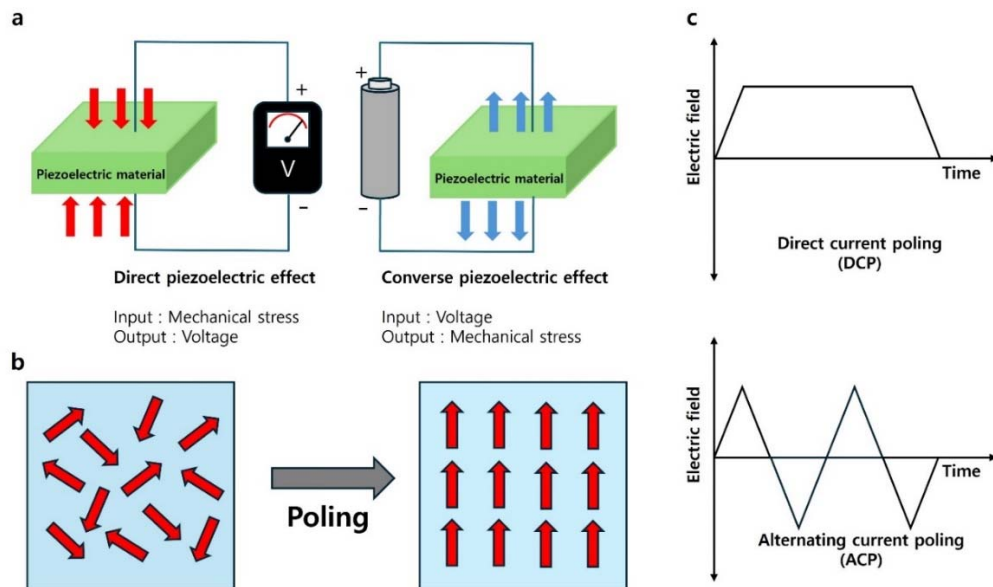


Fig. 1. (a) Mechanism of piezoelectric effect and direct/converse piezoelectric effect, (b) mechanism of poling, and (c) schematic of AC poling (ACP), DC poling (DCP) method.

[P(VDF-TrFE), $d_{33} \sim -30$ pC/N]가 특히 높고 안정한 편이며, 유연하다는 장점 때문에 생체 소자에 적용하기 유리하다 [21]. 또한 기존 강유전 세라믹스에서만 나타나던 상공존 영역을 가지고 있어 이를 제어하여 더 높은 압전 특성을 이끌어 낼 수 있다 [22]. 하지만 이러한 장점에도 불구하고, 압전 세라믹스의 연구는 여러 방향으로 활발히 진행된 것에 비해 압전 고분자에 대한 관심은 다소 떨어진다. 본 리뷰에서는 압전 세라믹스는 물론 압전 고분자에 관해서도 소개하고자 한다.

압전 효과를 효과적으로 이용하고 극대화하기 위해서는 강유전체가 특히 중요하다. 그 이유는 강유전체가 큐리 온도 밑에서는 외부의 전기장(electric field) 없이도 자발 분극(spontaneous polarization, P_s)을 가지며, 강유전체에 전기장을 인가할 경우 자발 분극의 방향을 바꿀 수 있기 때문이다. 또한 인가해 준 전기장(applied electric field)을 제거하여도 높은 잔류 분극(remanent polarization, P_r)을 가진다 [17,23-25]. 이는 강유전체의 특징 중 하나인 이력곡선(hysteresis loop)을 통해 확인할 수 있다. 강유전체 재료의 내부에는 많은 쌍극자 도메인(domain)이 존재하며, 이들은 각각 서로 다른 방향으로 분극되어 있다. 이러한 강유전체 압전 재료에 전기장을 인가하여 쌍극자(dipole) 도메인을 정렬시키는 공정 및 절차를 전기적 폴링(poling)이라고 한다 [그림 1(b)]. 폴링에 의해 재료의 압전 계수를 증가시키므로써, 해당 소재가 외부 압력이나 외부 전압에 대해 더 높은 반응 신호를 출력할 수 있게 한다 [26,27]. 전기적 폴링 방법에는 대표적으로 직류(direct-current, DC) 폴링과 교류(alternating-current, AC) 폴링 방법이 있다. 직류 폴링과 교류 폴링은 본 리뷰에서 많이 언급될 것이므로, 직류 폴링은 DCP로 교류 폴링은 ACP로 약칭한다. DCP란 일정한 직류 전기장을 재료에 인가해 도메인을 정렬시키는 방법이며, 전류의 방향이 일정하기 때문에 전압 또한 일정하다 [그림 1(c)]. DCP는 교류 전기장을 인가하는 ACP에 비해 간단하며 흔히 사용되는 폴링 방법 중 하나이다. 이러한 이유로 대부분의 연구에서 강유전 압전 재료의 압전 특성을 향상시키기 위해 DCP를 사용해 왔지만, 최근 들어 ACP가 DCP보다 압전 특성 향상에 더 효과적일 수도 있다는 연구 결과들이 보고되고 있다 [28]. ACP란 재료에 교류 전기장을 인가해 도메인을 정렬시키는 방법이다. DCP와 달리 ACP는 주파수에 따라 전류의 방향이 주기적으로 변하며, 이로 인해 폴링 전압 또한 주기적으로 변하고 [그림 1(c)], 전압의 크기뿐만 아니라 이러한 주파수를 조정하여 압전 특성의 변화를 발생시킬 수 있다. 또한 ACP는 교류로 전기장을 인가하기 때문에 직류로 전기장을 인가하는 DCP보다 낮은 전압과 시간으로 폴

링 공정이 가능하다고 알려져 있으며 [7,29], DCP에 비해 균일한 쌍극자 분극 정렬을 유도하고, 낮은 전압으로 인해 재료의 열적 및 전기적 손상을 줄일 수 있다는 장점이 있다 [30]. 본 리뷰는 현재까지 연구되었던 강유전체 압전 물질들의 DCP와 ACP에 의한 압전 특성을 비교하고, 특정 폴링 조건들에 따른 효과적인 폴링 방법을 납의 유무(유연 및 무연)와 결정립계(grain boundary)의 유무(단결정 및 다결정)로 구분 지어 소개한다. 압전 특성인 압전 계수(piezoelectric coefficient), 압전 전압 상수(piezoelectric voltage constant), 전기기계 결합 계수(electromechanical coupling coefficient) 등은 압전 재료의 평면 방향 변형(d_{31} , g_{31} , k_{31})과 두께 방향 변형(d_{33} , g_{33} , k_{33})으로 구분되며, 본 논문에서 소개하는 연구는 주로 두께 방향 변형에 의한 압전 특성 측정에 중점을 두고 있으므로, 별도의 언급이 없을 경우 두께 방향 기준으로 해석한다. 그리고 앞서 언급하였듯이 압전 세라믹스에 비해 비교적 관심이 떨어지고 연구가 적게 진행되었던 압전 고분자에 대하여도 리뷰함으로써 강유전 고분자에 대한 연구와 응용에 좀 더 영감을 줄 수 있을 것이다.

2. 단결정 세라믹 연구

강유전체 압전 세라믹 연구는 결정립계가 존재하지 않고 전체가 하나의 결정으로 되어 있는 단결정(single crystal)과 여러 개의 결정립계가 존재하는 다결정(polycrystal)으로 분류할 수 있다. 단결정 세라믹은 다결정 세라믹에 비해 우수한 압전 특성을 가지고, 품질이 높다는 장점이 있다. 하지만 결정성장(crystal growth) 과정에 있어서 오랜 시간과 큰 비용이 소모되며, 다결정 세라믹에 비해 결함으로 인한 파괴가 되기 쉽고 크기 및 형상의 제약을 존재한다. 또한 가능한 소재가 매우 한정적이다. 이러한 단점에도 불구하고 우수한 압전 성능과 높은 품질로 인해 센서, 초음파, 액추에이터 등 고성능 응용 분야에서 적용되고 있다 [31].

2.1 납 계열 단결정 세라믹 연구

납 계열 단결정 세라믹의 종류에는 PIN-PMN-PT, PIN-PT, PMN-PT 등이 있다. PIN-PMN-PT에 ACP와 DCP를 진행한 후, 이 두 방법에 따른 압전 특성 변화와 그 이유에 대한 연구들이 진행되었다. 우선 많이 사용되고 있는 다결정 PZT와의 비교 연구에서, 좀 더 면밀한 비교를 위해 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석을 진행하였다. 그림

2(a)에서 보듯이, PZT보다 PIN-PMN-PT를 ACP 및 DCP 처리한 것이 (400) 면에서 더 분명하고 높은 피크를 가진다. 특히 ACP의 경우에는 XRD 피크가 DCP의 그것보다 더 높은 2theta 각으로 이동하고 비대칭적(asymmetrical)인 모양을 가지며, 이러한 현상은 능면체(rhombohedral)와 단사정(monoclinic) 결정 구조가 공존한다는 것을 의미한다. 온도에 따른 유전상수(relative permittivity) 측정 또한 진행하였다 [그림 2(b)]. ACP의 유전상수 피크는 121.9°C에서, DCP의 피크는 110.6°C에서 발생하는데, 이러한 차이는 ACP에 의해 rhombohedral이 monoclinic으로 좀 더 변화하는 것과 관련이 있다. 그리고 정방정(tetragonal) 결정 구조 영역에서, ACP crystal의 유전상수가 DCP crystal보다 높은 것을 확인할 수 있으며, 이는 ACP에 의해 생성되는 극성 나노 영역에 기인한다. 또한, PZT는 216°C 근처에서 하나의 peak를 가지는데 이는 강유전체에서 상유전체로의 상변이를 의미하는 것이다 [18]. 주파수에 따른 임피던스값을 측정하여 [그림 2(c)] PZT와 비교하였을 때, DCP 된 PIN-PMN-PT는 공명(resonance)과 반공명(anti-resonance) 진동수 사이에 더 넓은 진동수 밴드를 가진다. ACP는 DCP보다 더 낮은 주파수에서 공명과 반공명이 일어난다. 이는 ACP가 DCP보다 8.64% 높은 전기기계 결합 계수 값(k_{31})을 가지게 되

는 이유이다. DCP는 798 pC/N, ACP는 1,294 pC/N의 압전 계수(d_{31}) 값을 가지며 이는 PZT에 비해 각각 2.6배, 4.3배 높은 값이다. 그리고 압전 전압 상수(g_{31}) 값은 ACP가 DCP보다 심지어 1.2배 큰 값을 가진다. PZT와 ACP, DCP를 진행한 PIN-PMN-PT의 주파수에 따른 개방 회로 전압(open-circuit voltage) 측정을 통해, 공명 진동수가 포함 된 범위인 70~130 Hz에서 PZT보다 PIN-PMN-PT DCP의 최대 출력 전압이 2.3배, PIN-PMN-PT ACP의 최대 출력 전압이 3.4배 큰 결과를 확인할 수 있다 [그림 2(d)]. 그리고 공명 진동수가 포함되지 않은 150~200 Hz에서도 최대 출력 전압이 PZT보다 DCP는 1.7배, ACP는 2.1배 높은 값을 가지며, 이를 통해 모든 주파수에서 ACP가 더 높은 최대 출력 전압을 가지는 것을 확인할 수 있다 [그림 2(e)] [32].

그리고 결정 방향(crystal orientation)과 결정상(crystal phase)에 따른 ACP와 DCP의 비교 연구도 진행되었다 [33]. [001] 방향으로 폴링된 rhombohedral ([001]-poled R), [011] 방향으로 폴링된 rhombohedral ([011]-poled R)과 [001] 방향으로 폴링된 monoclinic ([001]-poled Mc)의 ACP, DCP를 진행한 후 압전 계수를 비교하였을 때 [그림 3(a)], [001]-poled R은 DCP에 비해 ACP의 압전 계수가 24.4% 더 높고, [011]-poled R은 ACP

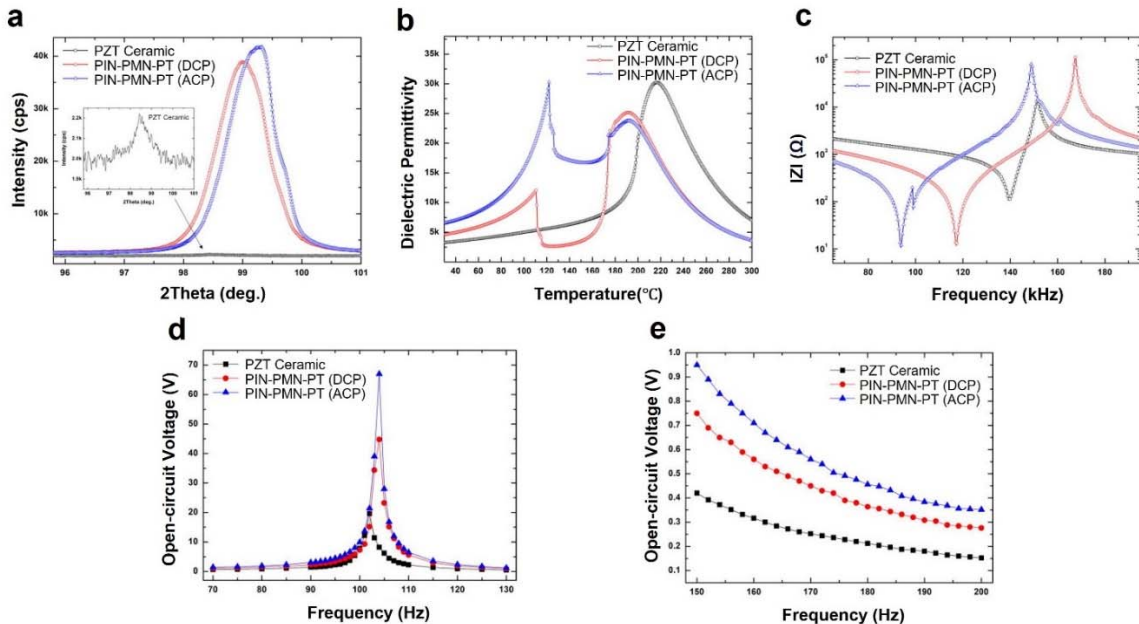


Fig. 2. Comparison graphs of X-ray diffraction (XRD) θ -2 θ scans of (400) reflection, dielectric permittivity as a function of temperature, resonance frequency, and open circuit voltage as a function of frequency of PZT, PIN-PMN-PT single crystal ACP and DCP: (a) XRD, (b) dielectric permittivity as a function of temperature, (c) resonance frequency, and (d) open circuit voltage as a function of frequency (reprinted from [32]).

와 DCP가 거의 같으며, [001]-poled Mc는 오히려 ACP가 DCP보다 압전 계수가 12.4% 낮다. 이를 통해 [001]-poled R만이 ACP를 통해 압전 계수가 향상되는 것과 여섯 가지의 비교군 중 [001]-poled R ACP가 최대의 압전 계수와 압전 계수 향상률을 가지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 [001]-poled R, [011]-poled R, [001]-poled Mc를 ACP, DCP 공정을 거친 후의 인가된 전기장에 따른 변형률 그래프(strain-electric field curve) 측정을 진행하였다. 동일한 인가 전기장에서 [001]-poled R을 ACP 진행한 경우가 DCP를 진행한 경우보다 변형률이 423 pm/V 더 높고 [그림 3(b)], [011]-poled R의 경우에는 ACP와 DCP의 변형률이 차이가 거의 차이가 없으며 [그림 3(c)], [011]-poled Mc는 오히려 DCP가 ACP보다 변형률이 278 pm/V 더 큰 결과를 보여준다 [그림 3(d)]. 그리고 2 kV/cm의 동일한 인가 전기장에서 여섯 가지의 비교군 중 [001]-poled R ACP가 2,026 pm/V의 최대 변형률을 기록한다. 이러한 변형률 결과에서 앞선 압전 계수 결과와 동일한 경향성이 보임을 확인할 수 있다. 그리고 ACP의 횡수(cycle)에 따른 분극 변화를 알아보기 위해 ACP 횡수를 1, 2, 5, 10회 늘려가며 전기장에 따른 분극 값(polarization-electric field loops)을 측정하였다. [001]-poled R의 경우 ACP의 횡수가 증가할수록 항전기장(coercive field,

E_c)은 감소하지만 잔류 분극은 거의 변화하지 않고 [그림 4(a)], [011]-poled R과 [001]-poled Mc는 ACP 횡수가 증가하여도 항전기장과 잔류 분극이 거의 변화하지 않는다 [그림 4(b), (c)]. ACP 횡수에 따른 항전기장만을 비교해 보면 [001]-poled R은 ACP 횡수가 늘어날수록 항전기장이 작아지고 나머지는 거의 변화가 없다 [그림 4(d)]. 이를 통해 다시 한 번, [001]-poled R의 경우에서만 ACP가 압전 특성에 영향을 주고 향상시키는 효과를 나타냄을 확인할 수 있고, 즉 압전 및 유전 특성의 향상이 항전기장의 감소와 관련이 있다고 예상할 수 있다. 이러한 현상을 도메인 구조의 변화에 기반하여 설명하기 위해 [001]-poled R의 ACP, DCP에 따른 도메인 구조를 편광 현미경(polarized light microscope, PLM)을 통해 분석하였다 [그림 5(a), (b)]. 그림 5에서 P/A는 편광자(polarizer)와 분석기(analyzer)의 각도를 의미한다. ACP와 DCP 모두 45°와 135°에서 소멸 각이 발견되었는데, 이는 rhombohedral 강유전체의 중요한 특성이다. DCP는 [100] 또는 [010] 방향을 따라 도메인 벽(domain wall)을 가진 많은 방추형(spindle shaped) 도메인 패턴을 발생시키고, 이는 71° 도메인 벽의 중첩(overlapping)에 의해 형성된다 [그림 5(a)]. ACP는 도메인 벽이 대폭 줄어들며, 일부 영역에서는 아예 단일 도메인 구조가 관측된다 [그림 5(b)]. [001]-poled R DCP는 '4R' 도

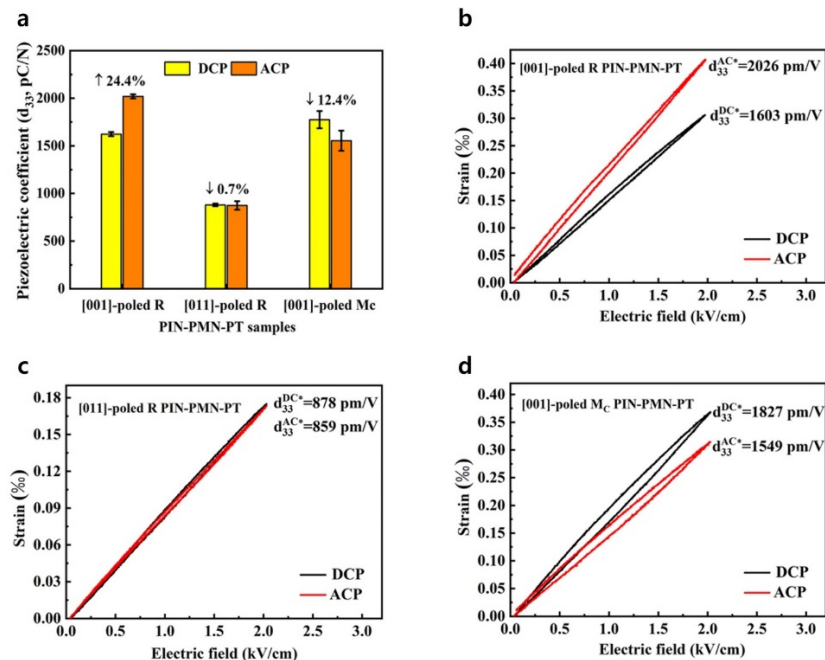


Fig. 3. (a) Comparison of ACP and DCP d_{33} values according to crystal orientation and crystal phase. (b,c,d) Each strain-electric field curve (S-E curve) of (b) [001]-poled rhombohedral PIN-PMN-PT, (c) [011]-poled rhombohedral PIN-PMN-PT, and (d) [001]-poled monoclinic PIN-PMN-PT (reprinted from [33]).

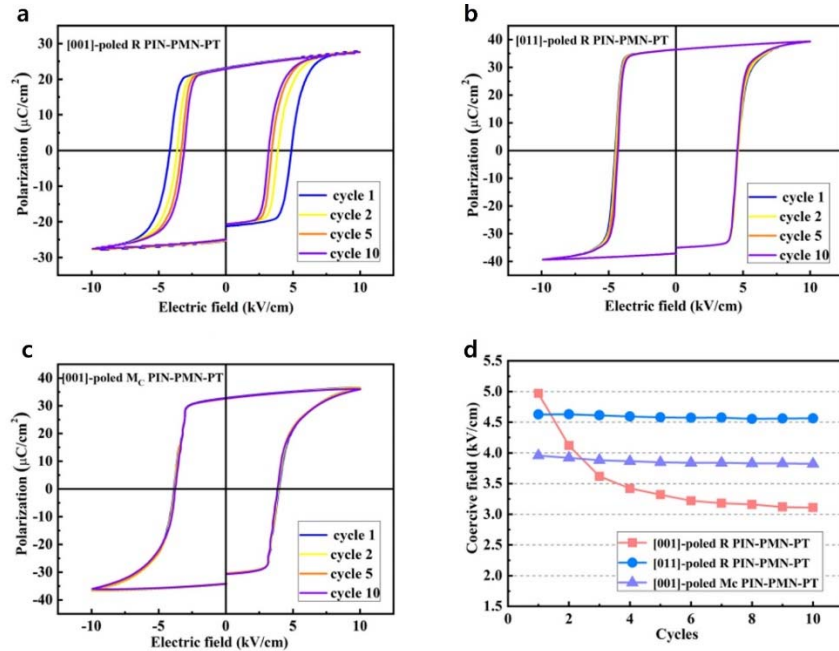


Fig. 4. (a,b,c) Comparison of P-E loops of (a) [001]-poled rhombohedral PIN-PMN-PT, (b) [011]-poled rhombohedral PIN-PMN-PT, and (c) [001]-poled monoclinic PIN-PMN-PT with increasing ACP cycles. (d) Comparison of coercive field according to crystal orientation and crystal phase with increasing ACP cycles (reprinted from [33]).

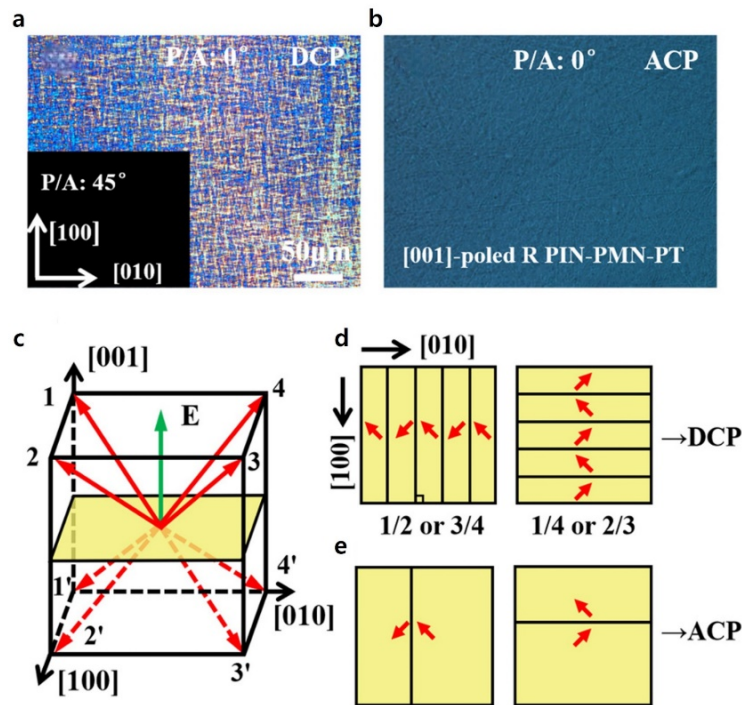


Fig. 5. The PLM patterns of domain structure at P/A: 0° and P/A: 45° for (a) DCP and (b) ACP [001]-poled R PIN-PMN-PT crystals. (c) Schematic of possible spontaneous polarization states (the red solid arrows) in the Rhombohedral after DCP. The permissible domain walls according to the directions of the adjacent domain for (d) DCP and (e) ACP. The green arrow is the direction for the applied electric field (reprinted from [33]).

메인 구성을 가지고, 이는 '1', '2', '3', '4' 방향을 따라 자발적인 분극을 가진 도메인들로 형성된다 [그림 5(c)]. [001]-poled R DCP의 도메인 방향은 1/2 ('1' 방향과 '2' 방향의 사이)과 3/4 또는 1/4과 2/3으로 구성되며 [그림 5(d)], [001]-poled R ACP는 DCP에 비해 도메인 벽의 감소로 밀도 또한 상당히 감소하였음을 확인할 수 있고, 이는 71° 도메인 벽의 감소에 기인할 수 있다 [그림 5(e)]. 이러한 도메인 구조 분석과 압전 특성 측정 등을 통해 [001]-poled R ACP의 압전 및 유전 성능의 향상이 71° 도메인 벽의 감소와 관련이 있음을 확인할 수 있다 [33].

다른 연구에서는 [001] 방향과 [110] 방향의 tetragonal 에 대한 도메인 구조 분석을 진행하였다 [34]. [001] 방향의 tetragonal ([110]-poled T)을 폴링하지 않은 상태 (non-poled, NOP)의 도메인 구조를 보면 명확한 90° 도메인 구조를 관측할 수 있으며 [그림 6(a)], DCP와 ACP는 큰 차이 없이 모두 도메인이 소멸하는 현상이 관찰된다 [그림 6(b), (c)]. 한편, [110] 방향으로 폴링한 tetragonal ([110]-poled T)의 ACP와 DCP의 도메인 폭을 비교해 보면 ACP 도메인 폭보다 DCP 도메인 폭이 더 넓으며 [그림

6(d), (g)], 이것은 ACP의 도메인 벽 밀도가 더 높다는 것을 의미한다. 그리고 ACP 도메인 크기가 DCP의 도메인 크기보다 작은 것을 관측할 수 있다 [그림 6(e), (h)]. 그 이유는 ACP는 전기장이 가해져도 도메인 벽이 유지되는 경향이 큰 반면, DCP는 전기장이 인가되면 도메인 벽들이 병합되어 사라지려고 하기 때문이다. [110] 방향으로 ACP를 진행하면 '2T' 도메인이라는 다중 도메인 구조가 형성된다 [그림 6(f)]. 해당 연구에서는 ACP가 '2T' 도메인과 90° 도메인 벽 그 사이의 왜곡된 영역 [그림 6(i)]이 도메인 벽 밀도를 증가시키고 평균 도메인 크기를 감소시킴으로써 재료의 유전 및 압전 특성을 향상시키는 데 기여하는 것으로 판단하고 있다 [34]. 이렇듯 폴링은 같은 강유전체 압전 재료에서도 폴링 방향과 방법, 그리고 상에 따라 다른 영향으로 나타날 수 있다.

또 다른 납 계열 단결정 세라믹 중 하나인 PIN-PT는 다음과 같은 압전 계수($d_{33} \sim 1,500$ pC/N), 큐리 온도($T_c \sim 250^\circ\text{C}$)와 큰 항전기장($E_c \sim 8$ kV/cm)을 가진다. 이러한 PIN-PT의 ACP와 DCP에 대해 비교 및 분석하는 연구도 진행되었다. PIN-PT의 ACP와 DCP의 압전 계수와 유전

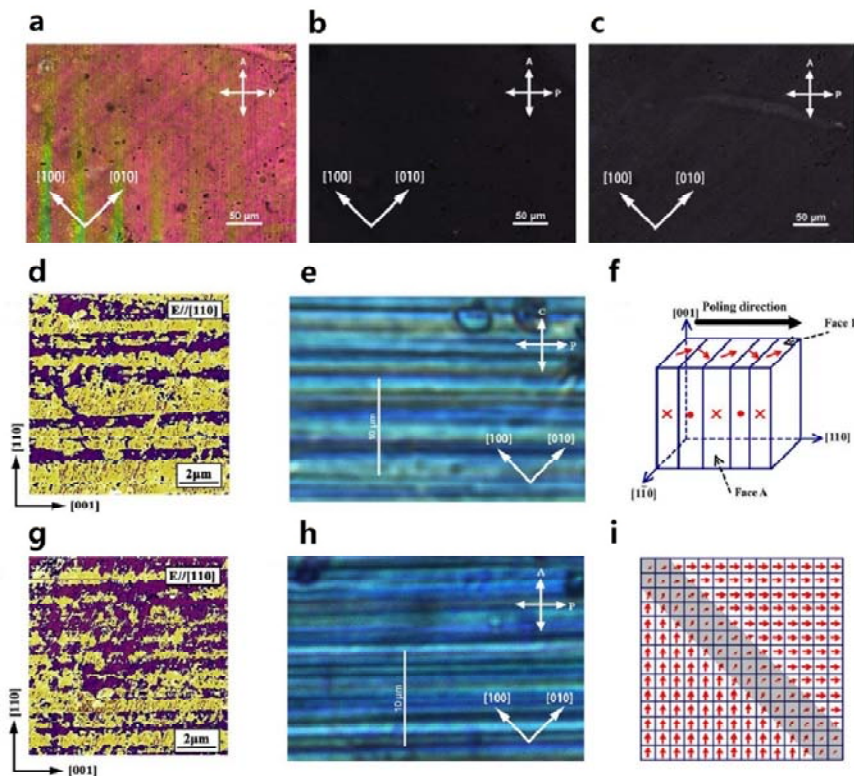


Fig. 6. The PLM patterns of domain structure of [001]-poled tetragonal PIN-PMN-PT single crystals of domain structure change after (a) non-poled, (b) DCP, and (c) ACP. [110]-poled Tetragonal PIN-PMN-PT single crystals after (d,e) DCP and (g,h) ACP observed by (d,g) PFM images, and (e,h) PLM. (f) Schematic of the '2T' domain structure and (i) distorted regions between 90° domain (reprinted from [34]).

율(free dielectric permittivity, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$), 전기기계 결합 계수(electromechanical coupling factor, k_{33})를 비교해 보면 11.6 kV/cm에서 ACP의 압전 계수는 1,320 pC/N, 유전율은 2,950, 전기 기계 결합 계수는 85%로 DCP와 비교해 보았을 때, 각각 11.9%, 9.7%, -2%의 차이를 볼 수 있다 [그림 7(a), (b)]. 해당 연구에서 11.6 kV/cm이 최적의 ACP 전기장임을 확인하였으며, 이보다 전기장이 커지면 오히려 압전 특성값들이 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 전기장이 너무 큰 경우 결정의 압전 변형에 의해 미세 균열이 발생할 수 있기 때문이다. 그리고 ACP 주파수에 따른 압전 계수, 유전율, 전기 기계 결합 계수를 비교해 보면 ACP 주파수가 15 Hz일 때, 1,400 pC/N의 최대 압전 계수를 가지고, 이 주파수에서 유전율도 최댓값을 기록한다. 전기 기계 결합 계수는 1 Hz에서 최댓값을 가지지만, 압전 계수와 유전율 값까지 고려하였을 때, 15 Hz를 최적의 ACP 주파수로 설정하였다 [그림 7(c), (d)]. 앞서 언급된 11.6 kV/cm와 15 Hz의 최적 조건을 기반으로 AC 폴링 횟수(cycle)에 따른 압전 특성도 비교하였는데, 25회의 폴링 횟수에서 압전 계수, 유전율, 전기 기계 결합 계수가 최댓값을 기록하였다. 따라서 25회를 최적의 ACP 횟수로 설정하였다 [그림 7(e), (f)]. 이러한 25회의 ACP 횟수는 PMN-PT보다 더 많은 횟수인데, 그 이유는 PIN-PT가 PMN-PT보다 큰 항전기장을 가지고 있으며, 이로 인해 도메인 정렬을 위해 더 많은 에너지가 필요하기 때문이다. 이러한 최적의 조건을 가지고 ACP를 진행하면 압전 성능을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 그에 대한 이유를 도메인 구조 변화에 기반하여 설명하기 위해 PFM (piezoresponse force microscopy) 분석을 진행하였다 [그림 7(g)]. 폴링을 진행하지 않은 상태일 때는 109°와 71° 도메인 구분이 어렵다. 하지만 폴링 이후에는 전형적인 '4R' 도메인 구성의 형성으로 인해 도메인 형태가 쉽게 구분 가능하다. DCP의 경우 109°와 71° 도메인 벽 사이의 도메인 경계가 불규칙적이고 중복되는 도메인 구조를 만드는 것을 확인할 수 있다. ACP의 경우 71° 도메인 벽은 약화되는 반면, 109° 도메인 벽은 선명해지며 안정화되고, 전기장 방향에 수직이 되는 경향을 야기한다. 전체적으로는 규칙적인 줄무늬 모양의 층 구조의 도메인 형태를 형성하게 되는데, 이러한 결과는 도메인 엔지니어링을 이용한 압전 특성 향상에 중요한 요소 중 하나이다 [35].

널리 활용되는 단결정 세라믹 중 하나인 PMN-PT는 높은 압전 계수($d_{33} \sim 2,500$ pC/N)를 가지지만 상대적으로 낮은 큐리 온도($T_c \sim 150^\circ\text{C}$)와 작은 항전기장($E_c \sim 2$ kV/cm)을 가지며, 특성 및 신뢰성 향상에 대한 많은 연구가 되어 왔던 소재이다 [36,37]. [001] 방향의 PMN-PT에 대한 연

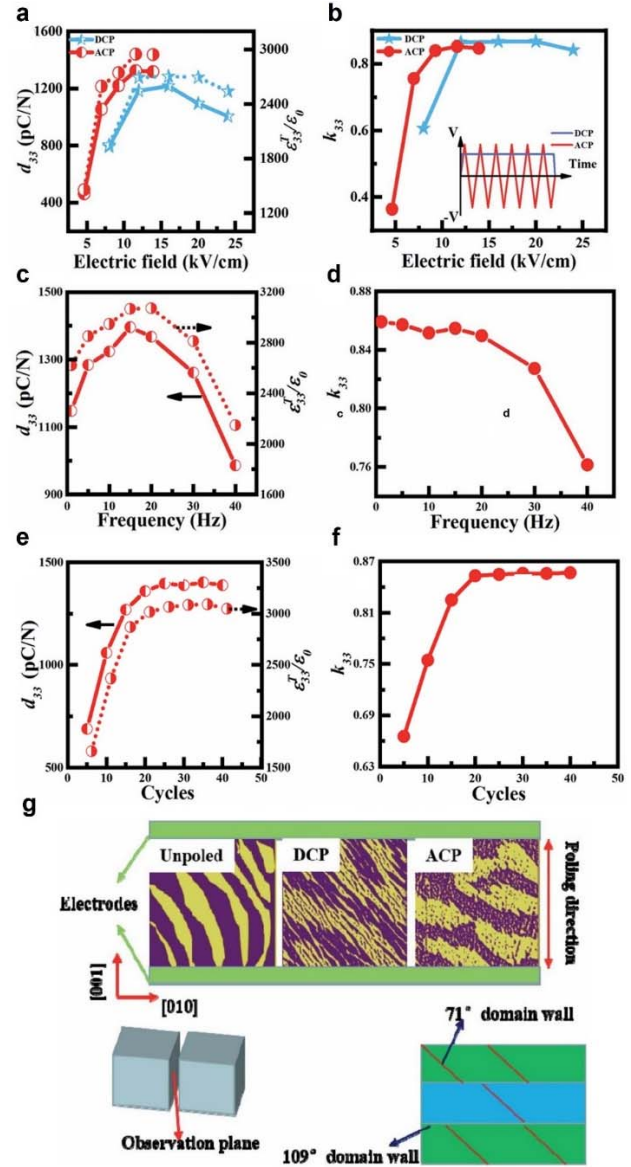


Fig. 7. (a) Comparison of piezoelectric coefficient (d_{33}), free dielectric constant ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$), (b) electromechanical coupling factor (k_{33}) of PIN-PT after (a,b) ACP, DCP. (c-f) The d_{33} , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ and k_{33} values of ACP PIN-PT as a function of (c,d) frequency, (e,f) poling cycle number. (g) PFM images after unpoled, DCP, ACP process (reprinted from [35]).

구에서 ACP와 DCP를 처리한 이후 압전 계수와 유전 상수를 비교해 보면, ACP가 DCP보다 압전 계수의 평균이 35.3% 높고, 유전 상수 평균은 37.3% 높다 [38]. 그리고 여러 폴링 주파수 조건의 폴링 횟수(cycle)에 따른 압전 계수와 결합 계수 값을 측정하였다. ACP 주파수가 0.01 Hz일 때 압전 계수와 결합 계수가 최댓값을 기록하며, 주파수

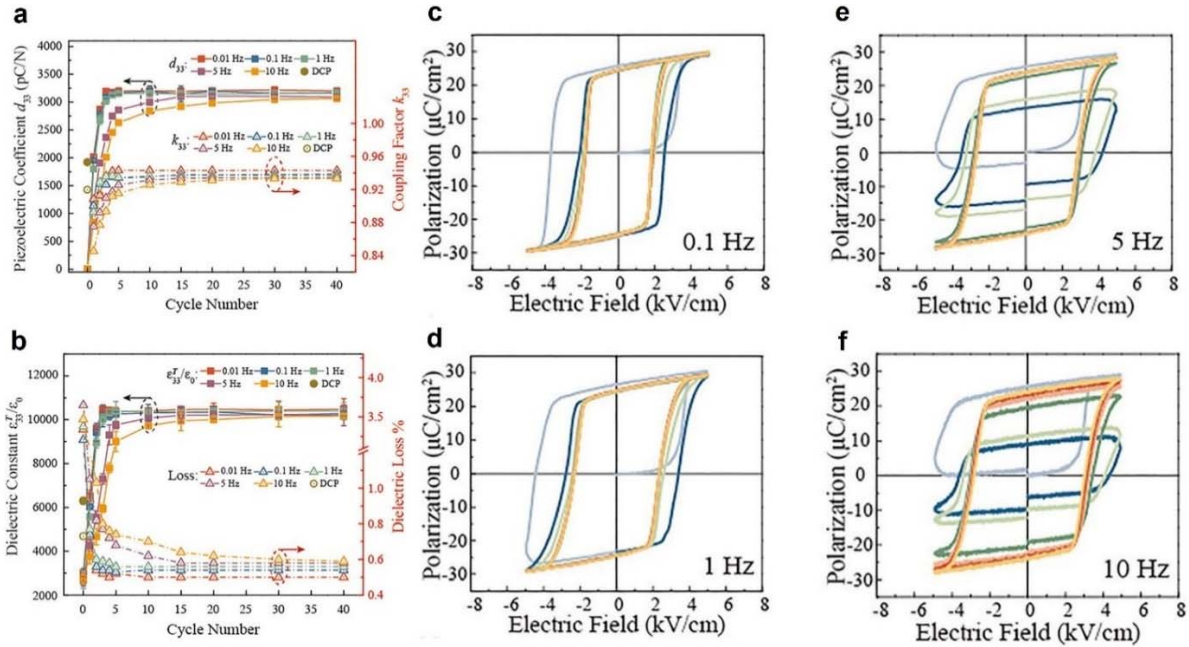


Fig. 8. (a,b) Comparison of d_{33} , k_{33} and dielectric properties (dielectric constant and loss) values as a function of ACP frequency, DCP of PMN-PT and (c,d,e,f) P-E loops of PMN-PT as a function of ACP frequency (reprinted from [39]).

가 증가할수록 이 값들이 감소하는 경향을 확인할 수 있다 [그림 8(a)]. 같은 조건 변화를 기반으로 유전 상수와 유전 손실(dielectric loss)을 측정하였는데, 이 또한 0.01 Hz 주파수에서 유전 상수는 최댓값, 유전 손실은 최솟값을 기록하였다 [그림 8(b)]. 그리고 이 두 측정의 경향성을 통해 ACP의 주파수가 분극 포화(saturation)속도에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 1 Hz보다 빠른 ACP의 주파수는 느린 포화속도를 가지게 되는데, 그 이유는 주파수가 빠를수록 포화되기 위해 더 많은 폴링 횟수가 필요하기 때문이다. 즉 느린 주파수를 가질수록 빠른 포화가 가능하다는 것이고, 이는 압전 재료에서 중요한 기능 중 하나인 외부의 기계적 응력에 의한 빠른 전기적 전환 및 응답에 있어서 좋은 성능을 가진다는 의미이다 [39]. 이러한 결과를 ACP 주파수에 따른 P-E 이력곡선으로 확인해 보았다 [그림 8(c)~(f)]. ACP 주파수가 1 Hz보다 작으면 분극 역전환(polarization back-switching)이 되지만 1 Hz보다 크면 낮은 폴링 횟수에서는 분극 역전환이 제대로 이루어지지 않는다. 심지어 10 Hz의 주파수로 1회의 ACP를 진행하면 전환이 전혀 되지 않는 것을 확인할 수 있는데, 이러한 현상의 이유는 외부 전기장에 의한 도메인 벽 운동 속도가 폴링 주파수가 너무 빠를 경우 그 속도를 따라가지 못하기 때문이다. 게다가 P-E 이력곡선 중 몇몇의 그래프가 중간에 끊기는 현상도 확인할 수 있는데, 이는 분극의 불연속성이

포함되었기 때문이다. 즉 외부 전기장에 도메인 거동이 제대로 반응하지 못할 때에 이러한 현상이 보일 수 있다고 예측된다. 이러한 분극의 불연속성은 폴링 횟수가 증가함에 따라 사라지긴 하지만, 어쨌든 폴링 주파수가 낮을수록 더 적게 나타난다 [39]. 또한 P-E 이력곡선을 통해 잔류 분극과 항전기장도 확인할 수 있는데, 에너지 관점에서 보았을 때 잔류 분극은 포화 과정에서 누적된 정적 전기 에너지와 관련되고, 항전기장은 분극 전환 에너지와 직결된다. 폴링 주파수가 느릴수록 작은 항전기장을 보인다. 이와 같이 폴링 주파수에 따라 변화하는 항전기장 측정을 통해, 항전기장의 주파수 의존성을 확인할 수 있다 [그림 9(a)]. 반면 폴링 주파수가 변화하여도 잔류 분극의 최댓값이 유지되고 있는데, 이를 통해서도 포화된 잔류 분극의 주파수 독립성을 확인할 수 있다 [그림 9(b)]. 결국, 분극 전환 에너지, 즉 항전기장이 ACP의 주파수와 밀접하게 관련됨을 알 수 있다. 최대 잔류 밀도는 낮은 주파수에서는 큰 변화가 없지만 주파수가 높아질수록 큰 변화가 관찰된다 [그림 9(c)]. 높은 최대 잔류 밀도는 빠른 도메인 벽의 운동을 야기하고, 이는 높은 내부 마찰을 일으킨다. 따라서 빠른 주파수보다 느린 주파수로 ACP를 진행하면 내부 마찰로 인한 에너지 손실이 낮아진다 [39]. 결론적으로 ACP 주파수가 느릴수록 빠른 주파수에 비해 높은 압전 계수, 결합 계수, 유전 상수값을 가지며 낮은 유전 손실과 빠른 포화 속도를 유도할

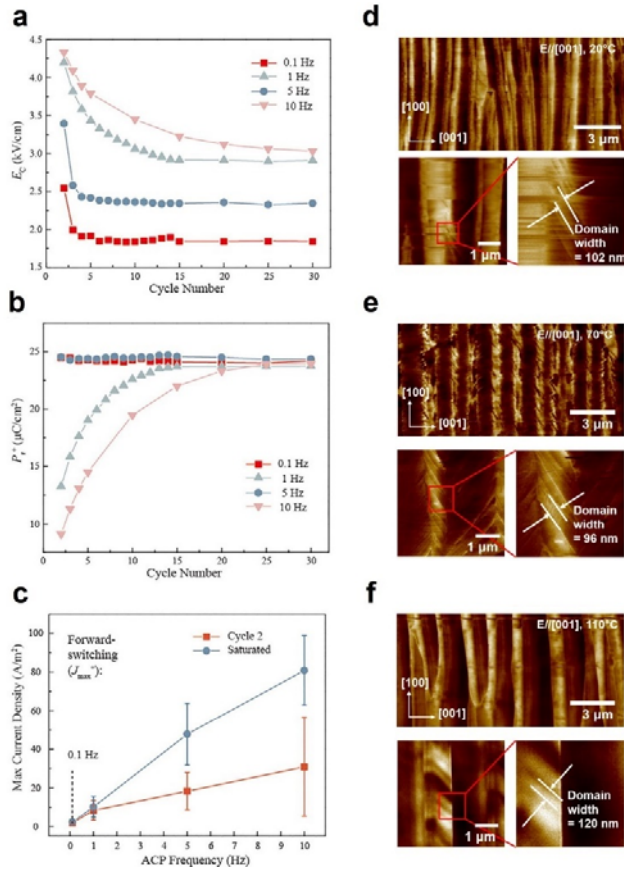


Fig. 9. At different frequency, the saturation process as a function of cycle number for (a) coercive field (E_c), (b) remanent polarization (P_r). (c) Comparison of max current density at saturation and 2 cycles. PFM images of (d) 20°C ACP, (e) 70°C ACP, and (f) 110°C ACP (reprinted from [37,39]).

수 있다. 해당 연구는 PMN-PT 압전 성능 향상에 있어서 DCP보다 ACP가 효과적이며, 특히 빠른 ACP 주파수보다 느린 ACP 주파수가 효과적임을 확인할 수 있다.

폴링 주파수 이외에도 폴링 온도 조건에 관한 연구도 진행되었다. 폴링 온도에 따른 ACP와 DCP를 처리하였을 때, PMN-PT의 압전 계수와 유전율, 유전 손실을 비교해 보면 20~130°C의 범위의 온도에서 진행한 ACP와 DCP 중 70°C에서 진행한 ACP가 1,930 pC/N의 최대 압전 계수와 7,570의 최대 유전율을 보였다. 이는 상온에서의 ACP 보다 9% 정도 상승한 값이며, 같은 온도인 70°C에서 진행한 DCP보다 대략 40% 상승한 값이다 [37]. 또한 70°C에서의 ACP가 최소의 유전 손실을 유도할 수 있었다 [22]. ACP를 진행하면, 열역학적으로 DCP에 비해 rhombohedral과 monoclinic 사이의 더 평평한 자유 에너지 밀도 프로파일 (free energy density profile)을 야기할 수 있다. 이러한

평평한 열역학적 에너지 프로파일은 상전이 과정에서 자유 에너지의 변화가 크지 않다는 것을 의미하며, 즉 상전이가 더 쉽게 이루어질 수 있다는 것을 뜻한다 [37]. 이러한 이유로, 같은 폴링 온도라고 가정하였을 때, 압전 소재가 ACP로 처리될 때 DCP보다 더 높은 압전 계수 및 유전율을 가질 수 있는 것이다. 이 현상들을 도메인 구조에 기반하여 설명하기 위해 ACP를 각각 20°C [그림 9(d)], 70°C [그림 9(e)], 110°C [그림 9(f)]의 온도에서 진행한 PMN-PT를 PFM 분석하였다. 도메인 패턴은 대부분 [100] 방향의 109° 도메인 벽과 미세한 [101] 방향의 71° 도메인 벽으로 구성된 전형적인 ACP '4R' 도메인 구성을 보여주었다. 폴링 온도가 변화함에 따라 큰 차이가 나타나는 것은 109° 도메인 벽이다. 70°C ACP에서의 109° 도메인 벽은 20°C 및 110°C ACP에서의 도메인 벽보다 더 균일한 폭을 가지고, 도메인 벽들이 서로 더 평행하였다. 또한 이러한 109°, 71° 도메인 벽의 균일한 밀도가 압전 특성 향상에 큰 기여를 한다고 해석하였다 [37]. 이와 같이 PIN-PMN-PT, PIN-PT, PMN-PT 등 대표적인 납 계열 단결정의 DCP와 ACP에 대한 측정 및 분석 비교를 기반으로, 각 소재에서 DCP보다 효과적인 ACP의 조건들과 그에 대한 이유를 확인하였다.

2.2 비(非)납 계열 단결정 세라믹 연구

환경 오염 및 인체에 유해한 문제점들을 개선하기 위해, 기존 납 계열 압전 세라믹들의 대체 방안으로 비납계(또는 무연계) 압전 세라믹이 연구되고 있다. 비납계의 경우에는 단결정 형성 및 합성이 쉽진 않지만, 그럼에도 연구되어 온 단결정 종류로는 대표적으로 BFO와 BTO 계열 등이 있다. BFO 기반의 조성인 BiFeO_3 (BFO), $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$ (BSFO), $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ (BFSO), $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ (BSFSO) 등 각 재료의 폴링 후 변화와 어떤 조건에서 폴링이 효과적인지를 확인하기 위해 여러 분석 및 측정된 연구들이 있다. 그림 10은 인가된 폴링 전기장과 폴링 온도에 따라 각각 소재의 압전 계수의 변화를 보여주고 있다. 높은 전기장을 인가해 줄수록 압전 계수가 증가하고 [그림 10(a)~(d)], 높은 온도에서 폴링 할수록 압전 계수가 증가하는 것을 확인할 수 있다 [그림 10(e)~(h)]. 또한, 인가된 전기장과 폴링 온도가 높을수록 포화되는 시점이 빠른 것도 확인할 수 있다 [40]. 높은 전기장에서 완전히 폴링 되고 압전 계수가 높아지는 이유는 도메인의 변화와 관련이 있다. 완전히 분극 되기 위해선 도메인 벽이 움직여야 하는데, 높은 폴링 전기장에서는 도메인 벽이 더 쉽게 움직일 수 있다. 하지만 낮은 폴링 전기장에서는 여러 종류의

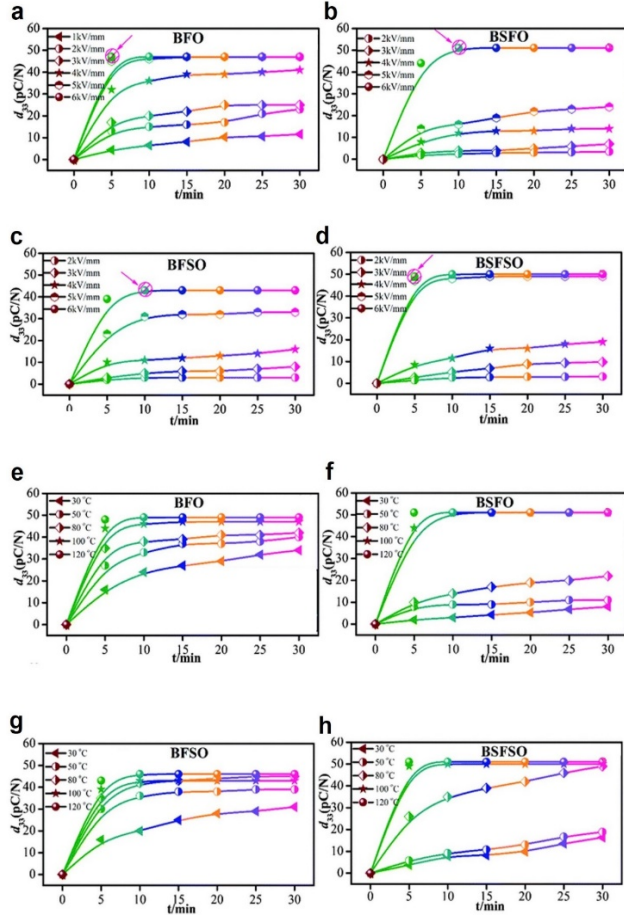


Fig. 10. Comparison of d_{33} of the BFO-based ceramics as a function of poling time at (a–d) different poling electric field and (e–h) poling temperature. The pink arrows are the fully poled point. Reprinted from [40].

결함 등의 피닝 센터(pinning center)에 의해 도메인 벽의 운동이 방해받기 때문에, 낮은 전기장을 오래 인가하여도 높은 전기장을 인가하여 폴링 하는 만큼의 분극은 기대할 수 없으며, 이는 압전 계수를 통해 확인할 수 있다 [40,41]. 폴링 온도와 압전 계수 향상의 관계성을 확인해 보면, 온도가 높을수록 완전히 폴링되고 압전 계수가 높아지는 경향성을 보이며, 이는 앞서 언급한 폴링 전기장에 따른 이유처럼 도메인 벽의 이동이 온도가 높을수록 쉽기 때문이다. 물론 이러한 경향성은 강유전체 압전 소재에서 일반적이며 잘 알려져 있다. 압전 계수와 폴링 전기장, 온도와의 관계성은 P-E 이력곡선으로도 확인할 수 있다 (그림 11). 결정립계와 도메인 벽에 축적된 결함 쌍극자는 높은 폴링 온도와 전기장에서 좀 더 쉽게 분리되는데, 이는 도메인 벽을 고정 해제하여 도메인 벽이 더 쉽게 움직이도록 하며 도메

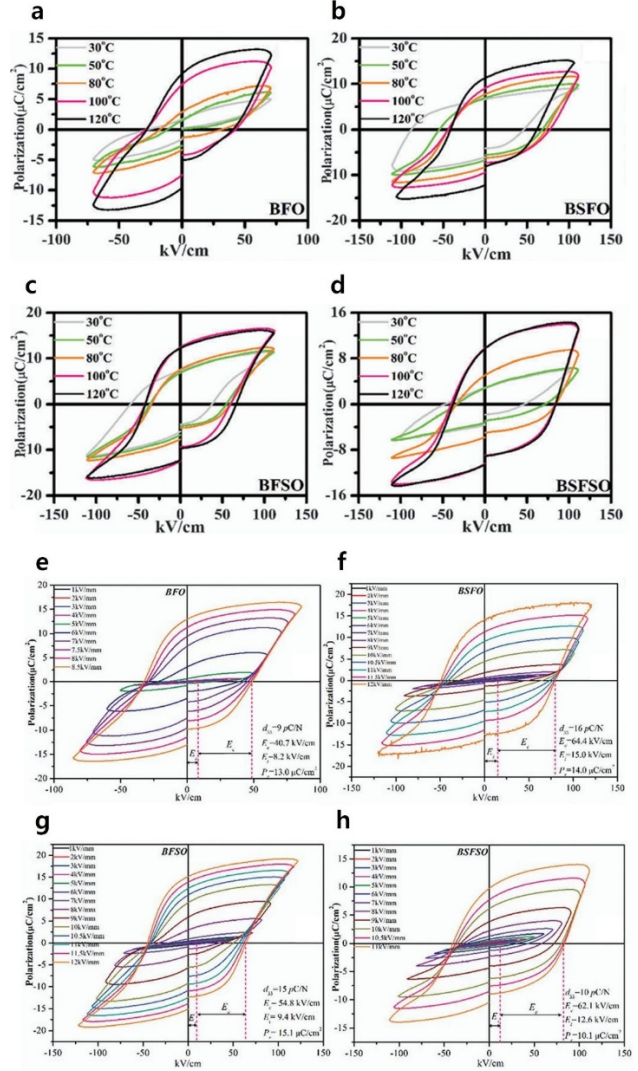


Fig. 11. Comparison of P-E loops of BFO-based ceramics as a function of (a–d) temperature and (e–h) frequency (reprinted from [40]).

인의 분극 반전을 가속화한다 [40]. 여러 소자마다 임계 온도와 전기장은 존재하고 특히 상유전체로 상변이를 하는 온도가 있지만, 그 임계 온도 아래에서는, 높은 폴링 온도와 전기장을 이용하여 ACP를 진행하면 더 높은 압전 특성 향상을 기대할 수 있을 것이다.

BTO에 대한 ACP와 DCP 연구도 이루어졌는데, 앞서 설명해 오던 ACP와 DCP 자체 각각 비교를 하는 것이 아닌 각기 다른 두 개의 폴링 방법을 함께 사용하는 연구가 이루어졌다. BTO의 압전 계수는 190 pC/N이며 큐리 온도는 130°C이다 [42,43]. 기존부터 행해 오던 DCP 방식(80°C), 큐리 온도($T_c \sim 130^\circ\text{C}$)보다 1°C 높은 131°C에서 폴링하는

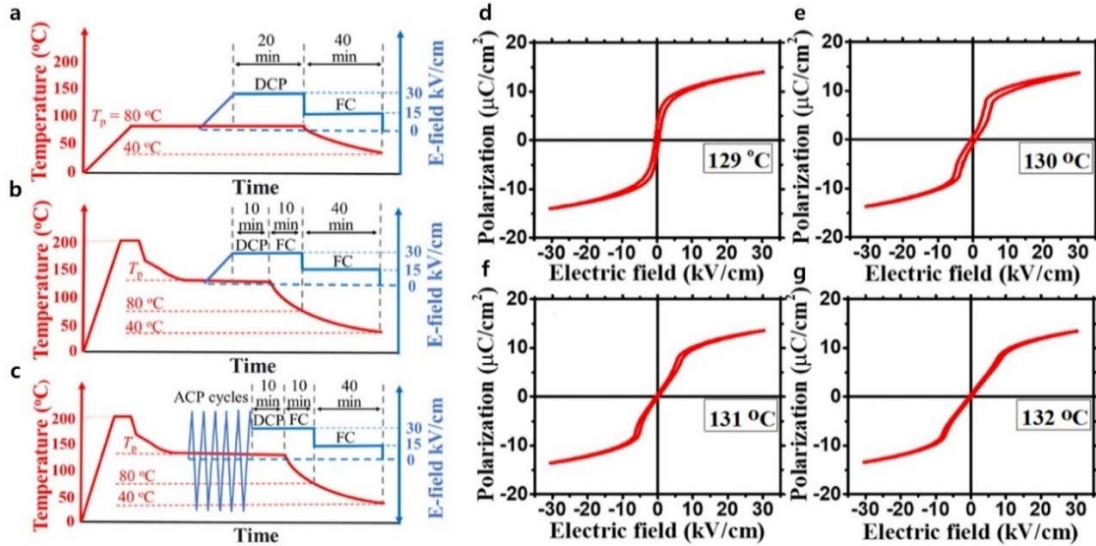


Fig. 12. Schematic of (a) conventional DCP, (b) modified DCP, and (c) ACP plus DCP. FC means field cooling. Temperature dependent P-E loops of (d) 129°C, (e) 130°C, (f) 131°C, and (g) 132°C (reprinted from [44]).

개선된 DCP 방식, 그리고 ACP 이후에 DCP를 추가로 진행하는 방식, 이렇게 총 세 가지의 방법으로 폴링을 진행하였다 [그림 12(a)~(c)]. 큐리 온도 이상에서는 강유전체 물질이 상전이 하여 강유전체 특성을 잃고 상유전체 상태로 전환된다. 큐리 온도보다 약간 높은 온도에서 폴링을 진행하면, 상전이 현상으로 인한 상유전 상태에서 전기장에 의해 미세 도메인의 생성과 결합이 발생하고, 결론적으로 도메인 고정 효과를 완화시켜 분극 정렬이 더 쉽게 잘되도록 도우며, 곧 압전 특성의 향상으로 이어질 수 있다 [44]. 이는 큐리 온도 근처에서의 미세한 온도 변화에 따른 P-E 이력곡선 변화로 증명되며 [그림 12(d)~(g)], 큐리 온도보다 1°C 높은 온도에서의 폴링이 압전 계수를 향상시키는 것을 확인할 수 있다. ACP 이후에 DCP를 진행하는 방식에서는 ACP의 전기장이 35 kV/cm일 때 BTO의 압전 계수가 최댓값을 기록하여, 35 kV/cm를 최적의 ACP 전기장으로 설정하였고, 최적의 ACP 주파수는 0.1 Hz, 횟수(cycle)는 5회임을 확인하였다. 이와 같은 최적의 ACP 조건들과, 앞서 언급하였던 큐리 온도보다 1°C 높은 131°C에서 ACP와 DCP를 결합한 하이브리드 폴링 방법을 개발하였다. 이때의 압전 계수는 131°C에서 폴링하는 개선된 DCP보다도 22% 향상되었다 [44]. 이러한 연구에서 ACP가 BTO의 압전 특성 향상에 크게 기여한다는 것을 증명하였고, 기존 ACP나 DCP 중 하나의 폴링 방법만 사용하는 것 이외에도, 이와 같은 하이브리드 방식처럼 서로 다른 폴링 방법들을 결합하여 사용할 수도 있다는 점을 시사하며, 이러한 점이 다른 연구자들에게 영감을 줄 수 있을 것이다.

3. 다결정 세라믹 연구

앞서 소개해 왔던 단결정 압전 세라믹과 달리 여러 결정립계가 존재하는 다결정 압전 세라믹스에 관한 ACP 및 DCP 폴링 공정 연구에 대한 보고들도 있다. 다결정 압전 세라믹스는 단결정 압전 세라믹에 비해 공정가격이 저렴하고 다양한 조성을 만들 수 있다. 특히 PZT는 산업계에서 매우 많이 사용되고 있는 보편적인 강유전체 압전 소재이다. 하지만 단결정에 비해서는 상대적으로 압전 성능이 낮은 문제점이 존재하여 소나(sonar) 등 고성능 또는 군용 응용 소자에 사용하기는 어렵다. 이를 해결하기 위해 다양한 방법들이 사용되고 있다. 기존의 다결정 압전 세라믹 조정에 압전 성능에 도움이 되는 다양한 원소들을 도핑 또는 치환하여 화학적으로 조성 제어를 하는 방법이 일반적이고, 다수의 결정립을 한 방향으로 정렬(texturing and preferred orientation)시킴으로써 단결정과 유사한 도메인 구조를 지니게 만들어 압전 특성을 증가시키는 방법이 있다 [37]. 일반적으로 다결정에서는 결정립의 무작위한 방향성 때문에 ACP에 의한 도메인 구조 정렬 효과가 별로 없다고 알려져 있기도 하지만, 여전히 그 이유는 정확하지 않다. 그러므로 다결정 압전 세라믹스에서도 DCP와 ACP를 비교한 연구가 여전히 지속되고 있다. 또한 위에서 언급한 많은 조성 및 미세구조 연구들을 통해 다결정 압전 세라믹의 장점은 유지하고 단점은 개선할 수 있으므로, 단결정에서 효과가 있다고 알려진 ACP를 접목해 볼 수 있다.

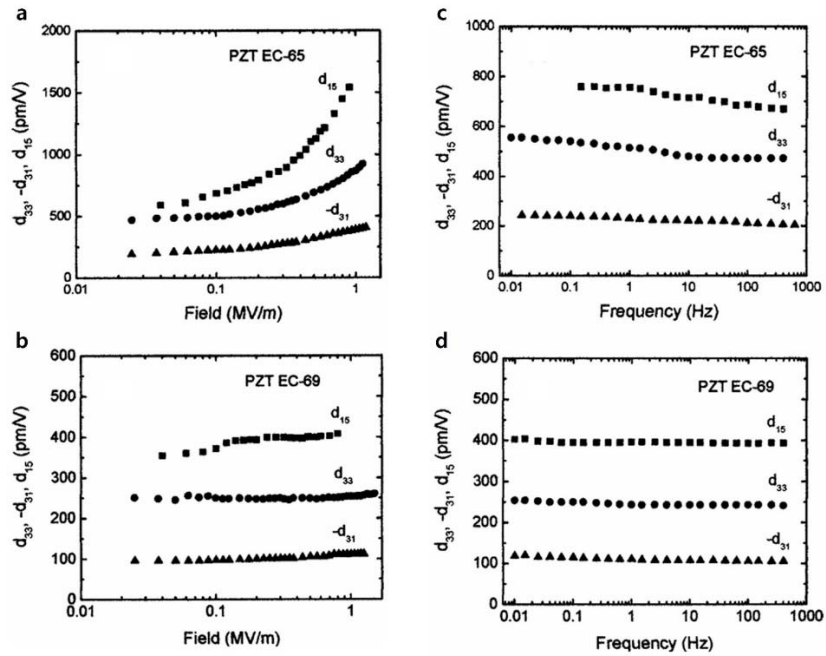


Fig. 13. Piezoelectric d coefficients (d_{33} , $-d_{31}$, d_{15}) of two types of PZT as a function of AC (a,b) poling electric field and (c,d) frequency (reprinted from [47]).

3.1 납 계열 다결정 세라믹 연구

PZT는 대표적인 납 계열 강유전체 압전 세라믹이다. PZT는 우수한 압전 특성을 가지고 있으며 이미 초음파, 진동, 가속도 센서 등의 여러 분야에서 사용되고 있다 [45]. 이러한 PZT를 기반으로 하는 재료들에 대한 ACP와 DCP를 비교 및 분석하는 연구들이 보고되어 왔다. PZT는 연질 (soft) 또는 경질(hard) 계열로 분류되는데, 연질 PZT는 경질 PZT에 비해 더 큰 압전 계수, 유전을 그리고 영구성의 특징을 가진다. 따라서 센서와 트랜스듀서, 저전력 변환기 및 저출력 발전기에 많이 활용되고 있다. 경질 PZT는 높은 전기적, 기계적 응력을 버틸 수 있기 때문에 우수한 안정성을 가지며, 꽤 높은 압전 결합 계수와 낮은 유전 손실의 특징을 지닌다. 이러한 이유로 초음파 장비, 생물 의학 분야, 변압기 기술 등에 활용된다 [46]. 이러한 연질, 경질 PZT의 ACP와 DCP를 진행 후 압전 특성을 비교 및 분석한 연구는 다음과 같다. 경질 PZT 중 하나인 PZT EC-69와 연질 PZT인 PZT EC-65의 ACP 전기장에 따른 압전 계수(d_{33} , d_{31})와 압전 전단 계수(shear modulus, d_{15})를 측정하였다 [47]. 연질 PZT인 PZT EC-65는 ACP 전기장이 증가할수록 압전 계수와 압전 전단 계수 값도 같이 증가하는 경향을 보이고, 경질 PZT인 PZT EC-69는 ACP 전기장이 증가함에 따라 전단 계수는 약간 증가하지만, 압전

계수는 거의 변화가 없다 [그림 13(a), (b)]. 이를 통해 연질 PZT의 경우 높은 ACP 전기장을 인가할수록 압전 계수와 압전 전단 계수가 향상되는 것을 확인하였고, 이러한 결과는 도메인 벽이 불순물과 구조적 불연속성에 의해 고정되는 경질 PZT와 달리 이동성 도메인 경계를 가지는 연질 PZT의 특성으로 인한 것이다. 또한 주파수에 따른 경질, 연질 PZT의 측정 및 비교도 검토되었다. 주파수가 증가할수록 연질 PZT인 PZT EC-65와 경질 PZT인 PZT EC-69의 압전 계수와 압전 전단 계수는 약간 감소하는 경향을 보인다 [그림 13(c), (d)]. 도메인 구조가 변화하기 위해서는 재정렬할 충분한 시간이 필요하다. 하지만 주파수가 증가함에 따라 재정렬할 시간이 충분한 도메인들이 줄어들며 이로 인해 폴링 효과가 감소하기 때문에 이러한 현상이 발생한다 [47].

이렇게 연질, 경질 PZT의 ACP 비교 연구 외에도, 하나의 PZT에서 ACP와 DCP를 비교한 연구 또한 보고되었다. PZT-5H는 PZT 종류 중 하나로 1,028 pC/N의 높은 압전 계수와 230°C의 높은 큐리 온도를 가지는 특징이 있다 [48]. ACP 전기장이 증가할수록 PZT의 압전 계수, 유전율, 결합 계수 값이 증가하며 2.2 kV/mm의 전기장에서 세 개의 값 모두 최댓값을 나타낸다 [그림 14(a)]. 이를 통해 최적의 ACP 전기장은 2.2 kV/mm인 것을 확인할 수 있다. 그리고 ACP 횟수(cycle)가 증가함에 따라 압전 계수

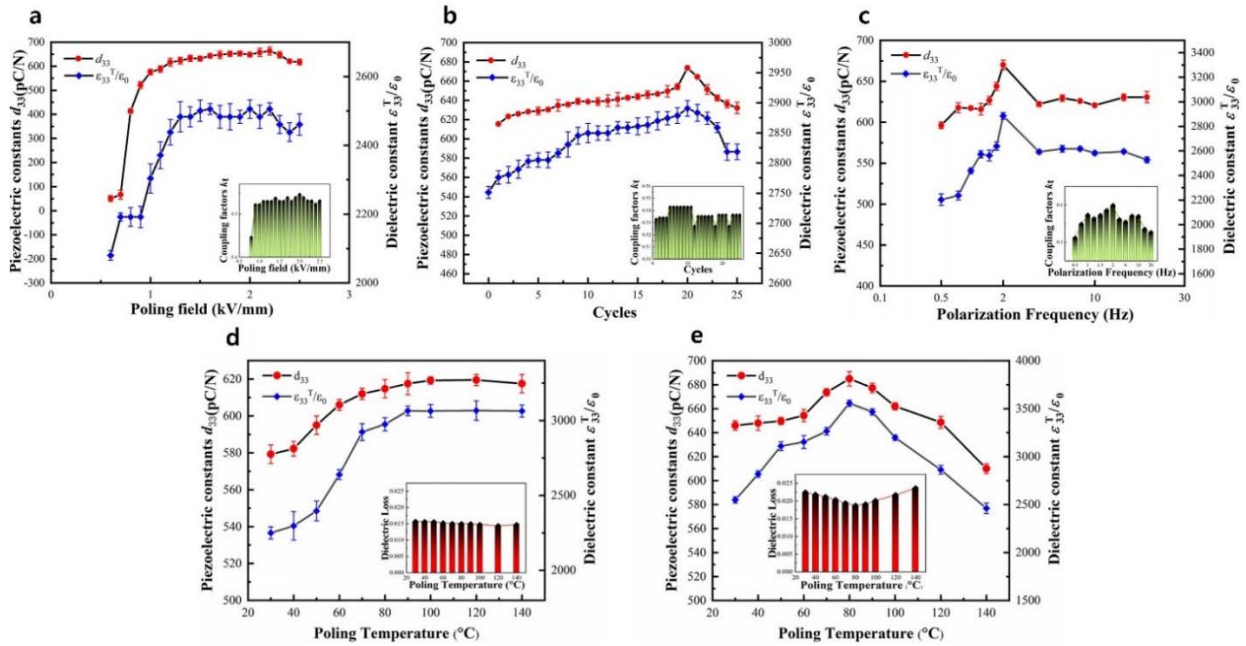


Fig. 14. Comparison of d_{33} , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, and k_1 values for the PZT-5H ceramics as a function of AC poling (a) electric field, (b) cycles, (c) frequency, and as a function of poling temperature for (d) DCP, (e) ACP (reprinted from [49]).

와 유전율은 증가하다가 20회의 ACP 횟수에서 최댓값을 기록하고, 20회를 초과하면 오히려 감소하는 경향을 보인다 [49]. 반면에 결합 계수는 5~11회에서 최댓값을 기록하는데, 20회에서도 그에 상응하는 값을 가지기 때문에, 압전 계수와 유전율을 고려하였을 때 20회가 최적의 ACP 횟수라고 할 수 있다 [그림 14(b)]. 또한 ACP 주파수가 2 Hz로 증가할 때까지는 압전 계수, 자유 유전율, 결합 계수가 증가하다가 2 Hz를 초과하면 다시 감소하는 경향이 보인다 [그림 14(c)]. 이러한 실험 결과에 비춰 보았을 때, PZT-5H의 ACP 최적의 전기장은 2.2 kV/mm, 횟수는 20회, 주파수는 2 Hz임을 알 수 있다. DCP의 경우 풀링 온도가 증가함에 따라 PZT의 압전 계수와 유전율이 증가하고 100°C 이상부터는 포화되며, 120°C에서 유전 손실이 최소이므로 DCP의 최적 풀링 온도는 120°C로 설정하였다. 또한 ACP의 경우에는 80°C까지는 PZT의 압전 계수와 유전율이 증가하다가 최댓값을 기록하고 초과되면 급격히 감소하였다. 유전 손실도 80°C에서 최솟값으로 나타났기에, ACP의 최적 풀링 온도는 80°C로 고려할 수 있다 [그림 14(d), (e)]. 이러한 최적의 풀링 조건들을 기반으로 압전 특성들을 측정하였을 때, ACP에서의 PZT의 압전 계수는 685 pC/N, 유전율은 3556, 결합 계수는 0.60의 값을 기록하고, DCP의 경우에는 619 pC/N, 3066, 0.52의 압전 특성을 야기했다. 또한, ACP와 DCP를 비교 및 분석하기 위해 전기장에

다른 분극(P-E loops)과 변형률(S-E curve) 측정도 분석되었다. DCP에 비교하여 ACP는 PZT의 더 큰 잔류 분극과 항전기장을 야기하였으며, 같은 전기장에서도 더 큰 변형률을 유도하였다 [그림 15(a), (b)]. 이러한 현상의 이유는 PZT-5H의 가역 쌍극자 수가 증가하는 것과 관련이 있다. 가역 쌍극자란 외부 전기장에 의해 쌍극자 모멘트가 유도되고, 외부 자극이 제거되었을 때 원래 상태로 돌아갈 수 있는 쌍극자를 의미한다. 유도되는 쌍극자가 많을수록 에너지가 더 많이 필요하므로 항전기장은 필연적으로 증가하며, 전기장이 충분히 커지면 더 많은 쌍극자가 유도되기 때문에 변형률이 증가하게 된다. DCP보다 ACP가 더 높은 압전 특성들을 만들어 낼 수 있는 이유를 도메인의 구조 변화를 기반으로 알아보기 위해 PFM 분석이 수행되었다. PZT-5H 세라믹스에서 선명한 도메인 구조를 볼 수 있지만, 도메인 구조의 복잡성을 고려할 때 특정 도메인 구성을 판단하기 어렵고, 180° 도메인만 확실하게 관찰되었다 [그림 15(d), (e), (h), (i)]. 그리고 ACP가 DCP의 경우보다 PZT의 도메인 벽 밀도를 상당히 높게 유도한다는 것을 확인할 수 있다 [그림 15(f), (j)]. 또한 풀링을 통한 결정성(crystallinity)을 알아보기 위해 XRD의 반치 전폭(full width at half maximum, FWHM)을 분석하였다. 그 결과 ACP 처리된 PZT가 DCP 경우보다 더 작은 XRD 반치 전폭을 보이는 것을 확인하였다 [그림 15(c)]. 작은 반치 전

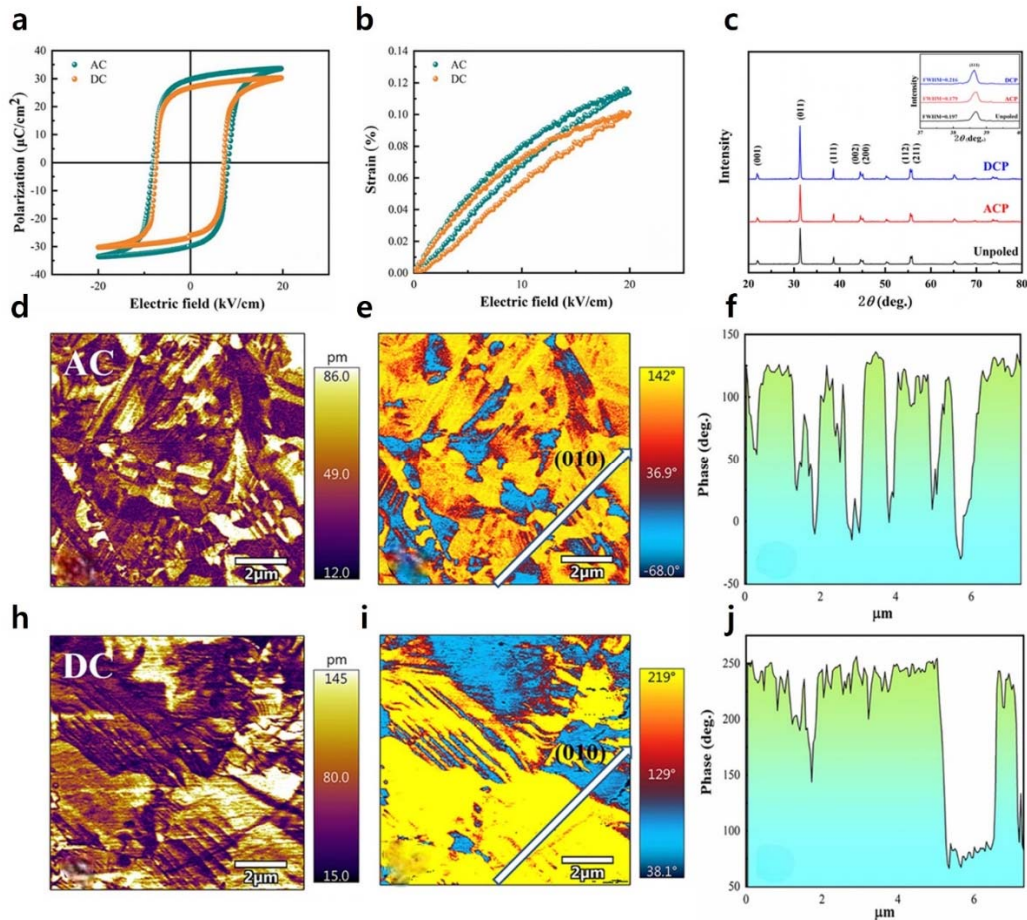


Fig. 15. (a) P-E loops and (b) S-E curves for ACP, DCP of the PZT-5H ceramics. (c) Comparison of XRD for unpoled, ACP, DCP. The domain structure and size of the PZT-5H ceramics under different polarization conditions: (d,h) the amplitude image, (e,i) the phase image, and (f,j) the domain size of the phase image for (d,e,f) ACP, (h,i,j) DCP (reprinted from [49]).

폭은 높은 결정성을 의미하고, 더 균일한 도메인 구조를 유도할 수 있다는 의미이다. 그러므로 ACP가 DCP보다 높은 결정성과 균일한 도메인 구조를 야기하는 것으로 해석된다 [49]. 이렇게 대표적인 납 계열 다결정 세라믹스인 PZT 기반의 재료들의 ACP 최적의 조건을 찾고, DCP의 경우와의 압전 특성 비교를 통해 ACP가 DCP보다 효과적으로 압전 특성을 향상시킬 수도 있다는 것을 증명하였다.

3.2 비(非)납 계열 다결정 세라믹 연구

비납계 다결정 압전 세라믹인 BCTZ, $K_{0.45}Na_{0.55}Nb_{0.96}Sb_{0.04}O_3-(Bi_{0.75}Ho_{0.25})_{0.5}Na_{0.5}HfO_3$ (KNNS-BHNH), $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3$ (BNT-BT), BF-BT 등의 경우에서 압전 세라믹인 PZT와 같이 ACP와 DCP를 비교하는 연구가 수행되었다 [50]. ACP와 DCP를 진행한 후의 압전

계수 값을 비교해 보면, ACP는 PZT-5H의 경우 41.67 kV/cm, BCTZ의 경우 16.13 kV/cm, BNT-BT의 경우 40.68 kV/cm, KNNS-BHNH의 경우 23.26 kV/cm의 전기장에서 최대의 압전 계수 값을 야기할 수 있었으며, DCP에서도 비슷한 현상이 관찰된다 [그림 16(a)~(d)]. 위에서 계속해서 언급한 바와 같이, ACP의 경우 DCP와 달리 주파수가 중요한 조건일 수밖에 없다. ACP 주파수에 따른 각 재료의 P-E 이력곡선과 압전 계수 측정에서, 주파수가 높아질수록 압전 계수가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 즉 낮은 ACP 주파수에서 압전 계수가 높아진다는 것을 의미한다 [그림 16(e)~(h)]. 이전에 소개한 이유와 같이, 높은 주파수에 비해 낮은 주파수에서는 상대적으로 도메인이 전기장의 방향에 따라 정렬할 충분한 시간이 주어지기 때문에, 긴 지연 시간을 필요로 하는 도메인들도 충분히 회전하고 정렬될 수 있어 결과적으로 압전 계수가 높아진다. 폴링

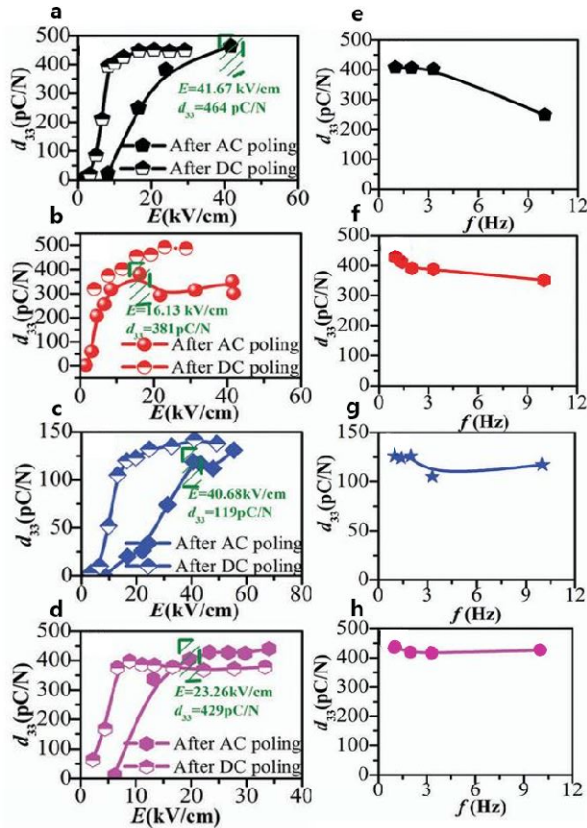


Fig. 16. Comparison of d_{33} values of (a,e) PZT, (b,f) BCTZ, (c,g) BNT-BT, (d,h) KNNS-BHNN as a function of (a~d) poling electric field for ACP and DCP and (e~h) ACP poling frequency (reprinted from [50]).

온도에 따른 P-E 이력곡선과 ACP, DCP의 압전 계수 비교도 진행되었다. 네 개의 소재들은 온도가 증가함에 따라 잔류 분극과 항전기장은 감소하는 경향을 보인다. PZT는 높은 큐리 온도를 가지고 있기 때문에 폴링 온도를 충분히 증가시킬 수 있고 이에 따라 ACP와 DCP 모두에서 압전 계수가 증가하였다. BCTZ는 큐리 온도($T_c \sim 100^\circ\text{C}$) 이하의 폴링 온도에서는 비슷한 압전 계수 값을 보인다. 반면 BNT-BT에서는 폴링 온도가 증가하여도 압전 계수 값의 변화는 없으나, 탈분극 온도(depolarization temperature, $T_d \sim 100^\circ\text{C}$)에 가까워질수록 압전 계수 값이 급격히 0으로 수렴한다. 마지막으로 KNNS-BHNN의 압전 계수는 특이한 현상이 관찰되는데, 폴링 온도가 증가할수록 ACP와 DCP 모두에서 압전 계수가 오히려 조금씩 감소하는 경향을 보인다 [50]. 이 연구 결과를 통해 ACP와 DCP 중 어느 하나만이 효과적인 것이 아니라 재료마다 폴링 온도, 전기장, 횟수, 시간, 주파수 등의 폴링 조건에 따라 효과적인 폴링 방법이 다를 수 있다는 것을 실험적 결과로 증명하였다.

즉 ACP와 DCP에 따른 납 계열과 비납계 압전 세라믹스의 압전 특성을 비교 및 분석하는 연구를 통해, 여러 압전 재료들을 효과적으로 폴링 하는 조건과 방법에 관해 확인하였다.

4. 고분자 연구

본 리뷰에서는 지금까지 많은 종류의 압전 세라믹 재료에서 ACP가 DCP보다 압전 특성 향상에 있어서 더 효과적이라는 연구들을 소개하였다 [32,37,40,44,47,49,50]. 하지만 강유전체 압전 재료에는 세라믹뿐만 아니라 고분자도 존재하는데, 압전 고분자는 유연하고 가벼운 특성으로 인해 웨어러블 기기, 유연한 센서, 에너지 수확 장치, 의료기기 등 다양한 분야에서 널리 사용할 수 있다 [51]. 강유전체 압전 고분자 중 대표적인 물질은 polyvinylidene fluoride (PVDF) 기반의 고분자이다. PVDF뿐 아니라, 공중합체(copolymer) 형태인 P(VDF-TrFE)가 우수한 강유전 및 압전 특성 때문에 많이 사용되며, 그 외에도 삼중합체(terpolymer), 사중합체(tetrapolymer) 등의 형태도 목적에 따라 이용될 수 있다. 이 외에 PVDF 계열 고분자의 압전 및 물리적 특성 향상을 위해 압전 세라믹 분말, 이종 고분자 등의 다른 소재와 섞어서 사용하기도 한다. PVDF는 4가지의 결정상(α , β , γ , δ)을 가지는 고분자이며, 이 중 α 상과 β 상이 중요한 비중을 차지한다. α 상은 일반적으로 trans-gauche (TGTG) 구조로 인해 비극성이며 자발 분극을 가지지 않는다. 반면에 β 상은 all trans (TTTT) 구조로 인해 쌍극자 모멘트가 한 방향으로 정렬되어 있어, 강한 극성을 가지며 압전성이 크고 강유전성도 띈다 [52-54]. 따라서 PVDF의 폴링에 있어서 β 상이 굉장히 중요한 부분이고, 이 β 상을 증가시키기 위해 여러 폴링 방법들이 사용되고 있다. 강유전체 고분자에서의 ACP 폴링 연구는 거의 연구된 바 없지만, P(VDF-TrFE)의 ACP에 관한 연구가 존재하여 이에 대해 소개한다. P(VDF-TrFE)에서 ACP 전기장을 20 V, 40 V, 60 V, 80 V로 설정하고 폴링 횟수(cycle)에 따른 정규화 분극(normalized polarization, P/P_r) 값을 측정하였을 때, 80 V의 경우 폴링 횟수가 증가함에 따라 점차 정규화 분극 값이 증가하다가 10,000회의 횟수를 초과하면 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 10,000회의 폴링 횟수가 임계 값이고 이 횟수 내에서는 80 V의 전기장을 인가할 때, 분극 값이 최대인 것을 확인할 수 있다 [그림 17(a)]. 하지만 20 V의 경우 폴링 횟수가 증가하더라도 정규화 분극 값이 초기값을 유지하는 것을 볼 수 있는데, 이는 항전기장보다 작은 인가 전기장으로

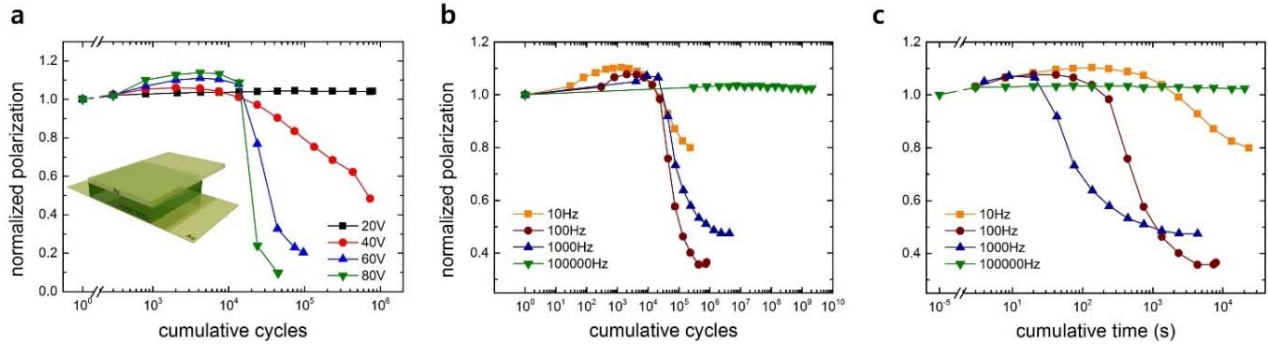


Fig. 17. (a) The normalized polarization as a function of the cumulative cycles and ACP electric field, (b) the normalized polarization as a function of the cumulative number of cycles and ACP frequency, and (c) replotted data of normalized polarization as a function of the cumulative time (reprinted from [55]).

인해 쌍극자가 전환되지 않기 때문이다. 그리고 ACP 주파수를 10 Hz, 100 Hz, 1,000 Hz, 100,000 Hz로 설정하고 폴링 횟수에 따른 정규화 분극 값을 측정하였을 때, 1,000 회의 폴링 횟수에서 10 Hz의 주파수가 최대의 정규화 분극 값을 가지고, 횟수가 1,000회를 초과하면 오히려 값이 감소하는 것을 관측하였다 [그림 17(b)]. 100,000 Hz는 폴링 횟수를 아무리 증가시켜도 초기 정규화 분극 값을 거의 유지하는데, 이는 주파수가 너무 높아지면 고분자 내의 쌍극자가 전환되기 위한 충분한 시간을 제공하지 못해 분극이 되지 않기 때문이다. 폴링을 횟수가 아닌 시간으로 바꾸어 측정하여도 10 Hz가 최대의 정규화 분극 값을 가지는 것을 확인할 수 있다 [그림 17(c)]. 이와 같이 외부 전기장의 일정 횟수나 시간이 지난 후 분극이 급격히 감소하는 현상을 피로(fatigue) 파괴라 지칭할 수 있다 [55]. 압전 특성을 향상시키고 이를 유지하기 위해서는 이러한 폴링 공정에서의 피로 파괴를 최소화해야 한다. 해당 연구에서는 P(VDF-TrFE)에서 ACP의 높은 인가 전기장과 낮은 주파수, 그리고 피로파괴가 발생하지 않는 폴링 횟수와 시간 등의 조건들을 밝혀냈고, 이를 통해 보다 높은 고분자 압전 특성 향상을 기대할 수 있을 것이다. 이러한 연구 결과가 존재함에도, 앞서 소개하였던 세라믹 강유전체에 비하면 고분자 강유전체의 도메인 형태 변화에 대한 특성은 아직 많이 관찰된 바 없다. PVDF 계열 말고도 Poly(L-lactide) (PLLA), Nylon 등 일부 강유전성을 나타낼 수 있는 압전 고분자들이 알려져 있다. 고분자 계열에서는 소재의 고유한 특성 상, 전기적 폴링을 이용한 분극 정렬 이전에, 우선 합성/제조 공정에서의 분극 정렬이 먼저 고려되긴 한다. 그럼에도 추가적인 성능 향상 및 소재 개발을 위해서, PVDF 계열은 물론 그 이외의 압전 고분자 분야까지 ACP 적용 및 메커니즘을 고려해 볼 필요가 있을 것이다.

5. 결론

본 리뷰에서는 압전 재료에서 전반적으로 ACP와 DCP 중 어느 폴링 방법이 압전 특성 향상에 효과적인지에 대한 기존의 보고와 연구들을 소개하였다. 여러 압전 재료들을 언급하고, 그중 대표적인 강유전체 세라믹 재료들을 단결정/다결정 및 납 계열/비납 계열로 구분 지어 소개하였다. 그리고 압전 분야에서 세라믹에 비해, 폴링 방법에 따른 압전 특성 비교 연구에 대한 비중과 관심이 적던 고분자에 대해서도 논하였다. 폴링에 있어, 전기장, 온도, 주파수, 횟수, 시간 등은 굉장히 중요한 요소이다. 이러한 조건들을 변경함에 따라 재료의 압전 특성을 크게 변화시킬 수 있으며, 압전 특성을 보다 향상시키기 위해서는 각 재료에 알맞은 조건을 선택해야 한다. 이 과정과 관련하여 여러 연구들이 보고되었고, 다양한 압전 재료에서 위와 같은 조건들을 변경하며 어느 조건과 폴링 방법이 더 효과적인지 증명하였다. 여러 압전 세라믹들과 고분자의 특정 조건들에서 ACP가 DCP보다 압전 계수, 유전율, 유전 손실, 결합 계수 등의 특성을 더 향상할 수 있음을 확인하였다. PFM 분석을 통해 폴링에 따른 도메인 구조 변화 및 메커니즘을 연구하였다. XRD 분석을 통해 결정성의 향상을 관측하는 경우도 있었으며, P-E 이력곡선으로 인가하는 전기장에 따른 분극 값과 잔류 분극, 항전기장을 측정함을 통해 잔류 분극과 항전기장이 효과적인 분극에 있어서 어떤 영향을 미치는지에 대해서도 논하였다. 다만 소재에 따라서 효율적인 폴링 방법 및 조건이 다르듯이, ACP의 장점에 대한 메커니즘 역시 경우에 따라 다를 수 있었다. 더불어 별도의 보고가 있진 않으나, 다결정 세라믹스에서는 ACP가 별 효과가 없거나 오히려 일반적인 DCP가 더 효과적이라고 평가하는 경우도 많다. 또한 소개했던 다결정 압전 세라믹스 연

구들은 대부분 소결체 시편을 이용한 연구이므로, 박막에 서의 ACP 및 DCP의 효과에 대한 비교도 필요할 것이다. 더불어 위에서 4장에서 언급하였듯이 압전 고분자에 대한 고찰은 거의 없다시피 하다. 그러므로 압전 소재 및 소자에서 폴링은 너무나도 당연해서 진부하고 주목받지 못하는 듯하지만, 사실 폴링 공정에 대한 개발 및 메커니즘 해석에 대한 연구는 상당한 블루오션 연구 분야라고 고려할 수 있다. 압전 응용 분야의 발전은 물론 고체물리학적 원리 탐구를 위해서라도, 폴링에 대한 추가적이고 깊은 관심과 연구가 더 필요함을 다시 한 번 언급하는 바이다.

ORCID

Chang Kyu Jeong

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

감사의 글

본 연구는 2022년 과학기술정보통신부 재원으로 한국연구재단의 지원(2022R1A2C4002037, 2022R1A4A3032923) 및 과학기술사업화진흥원의 지원(RS-2023-00304743)을 받아 수행된 결과입니다.

REFERENCES

- [1] J. F. Tressler, S. Alkoy, and R. E. Newnham, *J. Electroceram.*, **2**, 257 (1998).
doi: <https://doi.org/10.1023/A:1009926623551>
- [2] T. T. Zate, J. W. Sun, N. R. Ko, H. L. Yu, W. J. Choi, J. H. Jeon, and W. Jo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **36**, 341 (2023).
doi: <https://doi.org/https://doi.org/10.4313/JKEM.2023.36.4.4>
- [3] S. Im, S. Y. Cho, J. H. Cho, G. T. Hwang, A. I. Kingon, S. D. Bu, W. Jo, S. H. Kim, and C. K. Jeong, *Appl. Surf. Sci.*, **613**, 156031 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156031>
- [4] A. Erturk and D. J. Inman, *Piezoelectric Energy Harvesting* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2011) p. 1.
- [5] H. Jaffe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 494 (1958).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb12903.x>
- [6] C. Sohn, H. Kim, J. Han, K. T. Lee, A. Šutka, and C. K. Jeong, *Nano Energy*, **103**, 107844 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107844>
- [7] G. J. Lee, H. P. Kim, S. G. Lee, H. Y. Lee, and W. Jo, *J. Sens. Sci. Technol.*, **29**, 59 (2020).
doi: <https://doi.org/10.5369/JSSST.2019.29.1.59>
- [8] Y. Zhang, W. Jie, P. Chen, W. Liu, and J. Hao, *Adv. Mater.*, **30**, 1707007 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201707007>
- [9] K. Uchino, *Piezoelectric Composite Materials, Advanced Piezoelectric Materials (2nd Edition)*, Woodhead Publishing (2017) p. 353.
- [10] X. Gao, J. Yang, J. Wu, X. Xin, Z. Li, X. Yuan, X. Shen, and S. Dong, *Adv. Mater. Technol.*, **5**, 1900716 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1002/admt.201900716>
- [11] H. S. Kim, J. H. Kim, and J. Kim, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, **12**, 1129 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1007/s12541-011-0151-3>
- [12] H. Jaffe and D. A. Berlincourt, *Proc. IEEE*, **53**, 1372 (1965).
doi: <https://doi.org/10.1109/PROC.1965.4253>
- [13] Y. H. Jung, J. An, D. Y. Hyeon, H. S. Wang, I. Kim, C. K. Jeong, K. I. Park, P. S. Lee, and K. J. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **34**, 2309316 (2024).
doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202309316>
- [14] Y. Sun, T. Karaki, and Y. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61**, SB0802 (2022).
doi: <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac3a90>
- [15] S. C. Park, J. H. Lee, Y. G. Kim, and K. I. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **35**, 72 (2022).
doi: <https://doi.org/https://doi.org/10.4313/JKEM.2022.35.1.11>
- [16] B. R. Tittmann, D. A. Parks, and S.J.O. Zhang, *13th International Symposium on Nondestructive Characterization of Materials (NDCM-XIII)* (Le Mans, France, 2013) p. 1.
- [17] Q. Guo, G. Z. Cao, and I. Y. Shen, *J. Vib. Acoust.*, **135**, 011003 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1115/1.4006881>
- [18] 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>
- [19] H. Yang, Y. Sun, H. Gao, X. Zhou, H. Tan, C. Shu, D. Salamon, S. Guan, S. Chen, and H. Zhang, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **69**, 3102 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2022.3143575>
- [20] H. R. Cho, M. H. Lee, D. J. Kim, H. I. Choi, W. J. Kim, S. S. Jeong, and T. K. Song, *New Phys.: Sae Mulli*, **71**, 230 (2021).
doi: <https://doi.org/10.3938/NPSM.71.230>
- [21] K. K. Sappati and S. Bhadra, *Sensors*, **18**, 3605 (2018).
doi: <https://doi.org/10.3390/s18113605>
- [22] Y. Liu, Z. Han, W. Xu, A. Haibibu, and Q. Wang, *Macromolecules*, **52**, 6741 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01403>
- [23] J. Ricote, R. W. Whatmore, and D. J. Barber, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 323 (2000).
doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/3/311>
- [24] Y. Xu, *Other Ferroelectric Crystal Materials, Ferroelectric Materials and Their Applications*, Elsevier (2013) p. 301.
- [25] H. Kim, G. J. Lee, Y. Ogawa, Y. Lee, M. K. Lee, C. Baek, and

- C. K. Jeong, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **25**, 15 (2024).
doi: <https://doi.org/10.1007/s42341-023-00500-5>
- [26] T. Granzow, A. B. Kounga, E. Aulbach, and J. Rödel, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 252907 (2006).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.2216028>
- [27] S. S. Dani, A. Tripathy, N. R. Alluri, S. Balasubramaniam, and A. Ramadoss, *Mater. Adv.*, **3**, 8886 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1039/D2MA00559J>
- [28] H. P. Kim, H. Wan, C. Luo, Y. Sun, Y. Yamashita, T. Karaki, H. Y. Lee, and X. Jiang, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **69**, 3037 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2022.3181236>
- [29] H. P. Kim, H. Wan, X. Lu, Y. Yamashita, and X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.*, **120**, 142901 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1063/5.0084994>
- [30] C. Luo, T. Karaki, Z. Wang, Y. Sun, Y. Yamashita, and J. Xu, *J. Adv. Ceram.*, **11**, 57 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0490-1>
- [31] S. Park, C. W. Ahn, J. W. Lee, and Y. Min, *Ceramist*, **24**, 130 (2021).
doi: <https://doi.org/10.31613/ceramist.2021.24.2.02>
- [32] M. Ma, S. Xia, X. Gao, K. Song, H. Guo, F. Li, Z. Xu, and Z. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **120**, 042902 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1063/5.0078609>
- [33] J. Liu, C. Qiu, L. Qiao, K. Song, H. Guo, Z. Xu, and F. Li, *J. Appl. Phys.*, **128**, 094104 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1063/5.0020109>
- [34] L. Guo, B. Su, C. Wang, X. He, Z. Wang, X. Yang, X. Long, and C. He, *J. Appl. Phys.*, **127**, 184104 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1063/5.0002672>
- [35] J. Xiong, Z. Wang, X. Yang, R. Su, X. Long, and C. He, *RSC Adv.*, **11**, 12826 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1039/D0RA10234B>
- [36] G. T. Hwang, H. Park, J. H. Lee, S. K. Oh, K. I. Park, M. Byun, H. Park, G. Ahn, C. K. Jeong, K. No, H. S. Kwon, S. G. Lee, B. Joung, and K. J. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, 4880 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201400562>
- [37] H. Wan, C. Luo, W. Y. Chang, Y. Yamashita, and X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 172901 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.5094362>
- [38] Z. Zhang, J. Xu, L. Yang, S. Liu, J. Xiao, R. Zhu, X. Li, X. Wang, and H. Luo, *J. Appl. Phys.*, **125**, 034104 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.5052709>
- [39] C. Luo, H. Wan, W. Y. Chang, Y. Yamashita, A. R. Paterson, J. Jones, and X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.*, **115**, 192904 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.5127292>
- [40] J. Lv, X. Lou, and J. Wu, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 6140 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1039/C6TC01629D>
- [41] K. Matsumoto and P. Mele, *Supercond. Sci. Technol.*, **23**, 014001 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1088/0953-2048/23/1/014001>
- [42] M. H. Garrett, J. Y. Chang, H. P. Jenssen, and C. Warde, *Ferroelectrics*, **120**, 167 (1991).
doi: <https://doi.org/10.1080/00150199108008240>
- [43] T. R. Shrout and S. J. Zhang, *J. Electroceram.*, **19**, 113 (2007).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9047-0>
- [44] A. T. Shibiru, I. Fujii, H. Nam, P. Sapkota, G. P. Khanal, Z. Wang, S. Ueno, and S. Wada, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **132**, 346 (2024).
doi: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.23218>
- [45] H. Y. Shin, H. Y. Lee, I. G. Hong, J. H. Kim, and J. I. Im, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **35**, 471 (2022).
doi: <https://doi.org/https://doi.org/10.4313/JKEM.2022.35.5.8>
- [46] N. Horchidan, C. E. Ciomaga, R. C. Frunza, C. Capiani, C. Galassi, and L. Mitoseriu, *Ceram. Int.*, **42**, 9125 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.179>
- [47] A. J. Masys, W. Ren, G. Yang, and B. K. Mukherjee, *J. Appl. Phys.*, **94**, 1155 (2003).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.1587008>
- [48] H. Wang, S. Xia, M. Ma, and Z. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **105**, 3238 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1111/jace.18336>
- [49] J. Ma, K. Zhu, D. Huo, X. Qi, E. Sun, and R. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 022901 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1063/5.0035153>
- [50] H. Tao and J. Wu, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 1601 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1039/C6TC05328A>
- [51] Y. P. Jiang, T. C. Yang, T. H. Lin, C. M. Ho, S. H. Chan, M. C. Wu, and J. C. Wang, *Polymer*, **204**, 122822 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122822>
- [52] N. Jia, Q. He, J. Sun, G. Xia, and R. Song, *Polym. Test.*, **57**, 302 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.12.003>
- [53] S. Im, S. D. Bu, and C. K. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **35**, 523 (2022).
doi: <https://doi.org/https://doi.org/10.4313/JKEM.2022.35.6.1>
- [54] S. J. Yoon, H. Kim, C. K. Jeong, and Y. K. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.*, **61**, 429 (2024).
doi: <https://doi.org/10.1007/s43207-024-00369-x>
- [55] D. Zhao, I. Katsouras, M. Li, K. Asadi, J. Tsurumi, G. Glasser, J. Takeya, P.W.M. Blom, and D. M. de Leeuw, *Sci. Rep.*, **4**, 5075 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1038/srep05075>