



상온 분사 공정을 이용하여 제조한 고에너지 밀도 세라믹 유전체 커패시터

송현석¹, 이 건¹, 예지원¹, 정지윤¹, 정대용² , 류정호^{1,3} 

¹ 영남대학교 신소재공학부

² 인하대학교 신소재공학부

³ 영남대학교 재료기술연구소

High Energy Density Dielectric Ceramics Capacitors by Aerosol Deposition

Hyunseok Song¹, Geon Lee¹, Jiwon Ye¹, Ji Yun Jung¹, Dae-Yong Jeong², and Jungho Ryu^{1,3}

¹ School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

³ Institute of Materials Technology, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

(Received December 28, 2023; Revised January 19, 2024; Accepted January 25, 2024)

Abstract: Dielectric ceramic capacitors present high output power density due to the fast energy charge and discharge nature of dielectric polarization. By forming dense ceramic films with nano-grains through the Aerosol Deposition (AD) process, dielectric ceramic capacitors can have high dielectric breakdown strength, high energy storage density, and leading to high power density. Dielectric capacitors fabricated by AD process are expected to meet the increasing demand in applications that require not only high energy density but also high power output in a short time. This article reviews the recent progress on the dielectric ceramic capacitors with improved energy storage properties through AD process, including energy storage capacitors based on both lead-based and lead-free dielectric ceramics.

Keywords: Energy density, Dielectric capacitor, Aerosol deposition, Thick film, Nanostructure

1. 서론

모바일 기기, 전기자동차를 포함한 모빌리티 산업이 크게 성장함에 따라 고성능 에너지 저장 소자의 필요성이 증가하고 있다 [1,2]. 에너지 저장 소자는 에너지 저장 원리와 출력 특성에 따라 배터리, 전기화학 커패시터, 유전체

커패시터 등으로 분류될 수 있다 [3]. 그림 1(a)는 배터리, 전기화학 커패시터, 유전체 커패시터의 전력 밀도 및 에너지 밀도에 대한 분포도이다. 에너지 저장소재는 에너지 용량과 출력으로 구분되며, 이때 출력(P)은 단위시간에 따른 에너지(U) 변화, 즉 $P = dU/dt$ 로 표현된다. 배터리는 높은 에너지 밀도를 갖지만 느린 충/방전 속도로 인해 낮은 출력을 나타내며, 따라서 장기간의 지속성을 요구하는 분야에 응용되거나 순간적인 충/방전이 요구되는 고출력 시스템에서는 응용이 제한된다. 전기화학 커패시터는 배터리 대비 상대적으로 높은 출력을 가지지만 수 초에서 수십 초에 이르는 충/방전 시간으로 여전히 고출력 응용에는 부족

✉ Dae-Yong Jeong; dyjeong@inha.ac.kr
Jungho Ryu; jhryu@ynu.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.

함이 있다. 이에 반해, 유전체 커패시터는 ns~ms의 매우 빠른 방전 속도로 인해 높은 출력 전력 밀도를 가지며 고출력 시스템에 대한 응용을 가능하게 한다. 특히 군사, 전력 계통, 레이저, 항공, 전기자동차, 의료기기 등 높은 에너지 저장 특성을 요구하는 분야에 있어서 높은 에너지 밀도뿐만 아니라 짧은 시간에 높은 출력을 필요로 하는 응용에 유전체 커패시터의 활용은 더욱 기대되고 있다. 그림 1(b)는 유전체 커패시터의 구조와 고에너지 밀도 및 고출력을 필요로 하는 다양한 활용처를 요약하였다. 그러나 기존의 유전체 커패시터는 낮은 에너지 밀도를 가져, 고출력을 얻기 위해서는 큰 부피로 제조해야 하는 단점이 있다 [4]. 유전체 커패시터는 인가된 전기장에 의해 유도되는 유전체 재료의 전하 분리 및 정렬, 즉 분극 변화를 통하여 정전기장 형태로 에너지를 저장한다. 전기장 인가 시 유전체의 분극/탈분극 과정은 유전체 커패시터의 충/방전 과정을 유도한다. 반복적인 충전 주기 동안 유전체 커패시터에 축적된 에너지는 빠르게 방출되어 필요한 전력의 강렬한 전기 에너지 펄스를 생성할 수 있다 [5,6].

상온 분사 공정(aerosol deposition, AD) 기술은 상온에서 나노 결정립을 가지는 고밀도 세라믹 후막 소재를 성막할 수 있는 공정기술로 세라믹 후막을 상온에서 짧은 시간에 제조할 수 있다. 또한 성막에 사용하는 출발물질의 조성과 동일한 조성의 필름을 생성할 수 있으며, 기판 종류에 관계없이 대면적으로 성막 가능하는 등 많은 장점을 가지고 있다. 현재 일부 국내의 기업은 이 상온 분사 공정을 이용하여 다양한 분야에서 기능성 세라믹 후막 코팅 적용 제품을 상업화하였으며 양산성 또한 인정받고 있다 [7-9]. 상

온 분사 공정은 상온에서 음속에 가까운 높은 속도로 세라믹 분말을 기판에 분사, 충돌시킴으로써, 세라믹 입자가 나노 단위로 파쇄되어 소성 변형과 후속 입자의 다짐효과(hammering effect)에 의해 치밀화된다. 입자의 분사 속도를 조절하기 위한 이송가스 유량 변화로 파쇄되는 입자의 크기 조절 및 후속 열처리를 통한 결정성 조절 등 공정 조건에 따른 비정질과 결정질의 비율을 조절할 수 있다. 따라서 이러한 결정 구조 조절이 가능한 상온 분사 공정을 강유전체에 적용한다면 강유전성은 물론 상유전성, 반강유전성에 걸쳐 완화형 강유전성을 인위적으로 유도할 수 있다 [1,10]. 강유전체는 높은 유전 상수를 가지나 낮은 절연 파괴 및 이력곡선에 의한 높은 손실로 인해 낮은 에너지 저장 특성을 나타낸다. 이러한 강유전체를 상온 분사 공정으로 성막하여 나노 크기를 가지는 미세구조로 만들 경우, 강유전체의 높은 유전 상수를 유지하면서 나노 크기의 미세 구조에 의한 완화형 강유전성 및 높은 절연파괴 전압을 갖도록 하여 높은 에너지 저장 밀도 및 효율을 구현할 수 있다 [11].

본 논문에서는 상온 분사 공정을 이용하여 제조한 고에너지밀도 커패시터 소재의 최근 연구 동향 및 전망에 대한 포괄적인 개요를 제시한다. 낱이 포함된 (연계) 또는 낱이 포함되지 않는 (무연계) 강유전체, 반강유전체, 완화형 강유전체에 대해서 최근 10여 년간 연구 개발된 상온 분사 공정을 이용한 유전체 커패시터 관련 주요한 연구 동향을 살펴보도록 하겠다. 구체적으로는 유전체 재료 종류, 공정 변수 등에 따른 에너지 저장 특성에 대해 분석하고, 그 특성에 따른 강유전체의 상온 분사 공정으로의 성막 시 다양한

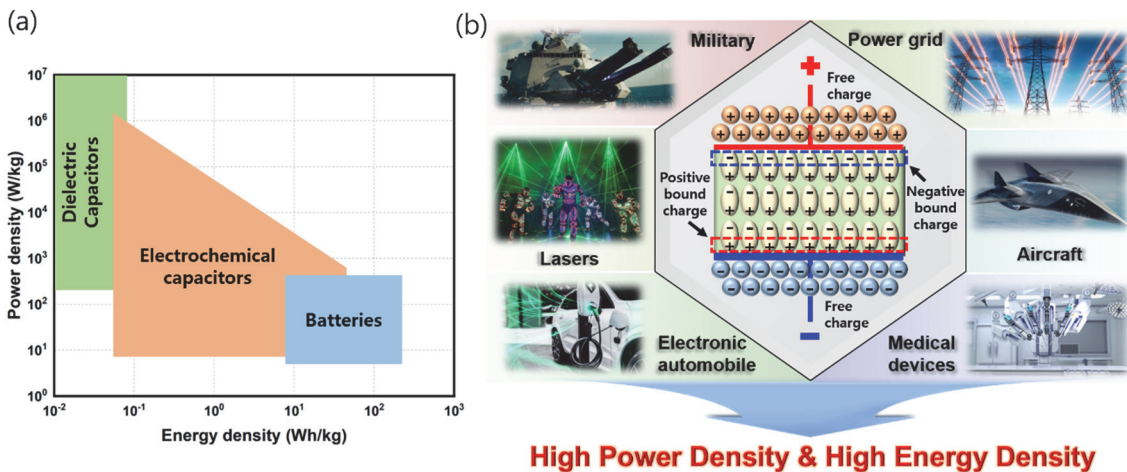


Fig. 1. (a) Comparative Ragone plot illustrating power density and energy density performance of various energy storage devices including batteries, electrochemical capacitors, and dielectric capacitors and (b) potential applications of energy storage capacitors in military, power grid, lasers, aircraft, electronic automobile, and medical devices which require high power and energy density. A dielectric material showing the alignment and displacement of electric dipoles caused by polarization in response to an applied electric field.

에너지 저장 장치 응용에 대한 새로운 가능성을 제공하여 상온 분사 공정을 통한 강유전체의 연구 방향에 대한 방향성을 알아볼 예정이다.

2. 고에너지 밀도 커패시터용 유전체 재료 및 에너지 저장 특성

커패시터 응용을 위한 유전체 재료는 그림 2에서 나타난 바와 같이 쌍극자(dipole) 및 강유전체 도메인 구조에 따라 선형 유전체(linear dielectric, LD), 상유전체(paraelectric, PE), 강유전체(ferroelectric, FE), 완화형 강유전체(relaxor ferroelectric, RFE) 및 반강유전체(anti-ferroelectric, AFE)로 분류된다 [12]. 그중 높은 에너지 특성을 갖기 위한 조건들을 충족시키는 유전체 재료로 완화형 강유전체와 반강유전체 재료가 주목받고 있다. 반강유전체 재료는 전기장이 인가되지 않은 상태에서 단위 도메인(domain) 내의 분극이 상쇄되도록 쌍극자가 역평행으로 배열되어 자발 분극이 존재하지 않으나 전기장을 가함에 따라 상유전체와 같이 선형적으로 분극 크기가 변화하며, 충분한 크기의 전기장 인가 시 강유전체로의 상 전이가 발생한다. 이러한 분극 특성으로 인해 고전기장 하에서 높은 에너지 저장 특성을 가지는 대신 급격한 상전이에 의한 기계적인 파손 및 강유전체 이력곡선에 의한 높은 에너지 저장 손실을 가지게 된다 [13,14].

한편, 완화형 세라믹 강유전체는 결정학적으로 동등한 위치에 서로 다른 전하를 가지는 이온이 위치함으로써 조성의 불균일성 및 결함이 발생하게 된다. 이러한 조성 불균일성과 결함에 의해 분극 영역(domain)이 나노 크기로 존재하게 된다. 나노 분극 크기의 미세구조를 가지는 완화형

강유전체는 주파수가 증가함에 따라 유전상수 값이 최대인 상전이 온도가 증가하는 확산 상전이(diffusion phase transition)를 나타낸다. 이를 근거로 주파수에 따른 상전이 온도 변화를 평가하여 완화형 강유전체를 특징지을 수 있다 [15,16]. 전기장을 인가하지 않았을 때는 나노 구조를 가지는 polar nano region (PNR)이 자발 분극을 유지하기 어려우나, 전기장을 가하면 나노 단위의 국소적인 영역이 성장함에 따라 분극 영역이 확대된다. 따라서 완화형 강유전체는 고전기장에서 높은 포화 분극을 가지는 반면, 낮은 잔류 분극 특성을 가지는, 즉 얇은 형태의 이력곡선(slim hysteresis loop)을 가짐에 따라 높은 에너지 저장 밀도를 가진다. 또한 빠른 분극 변화, 즉 빠른 충전/방전 속도에 의해 고출력 특성을 보인다 [17-22]. PNR 구조에 기인하여 나타나는 완화형 강유전체 소재는 일반적으로 조성 원소들이 나노미터 스케일의 단위격자군의 범위에서 불균일하게 분포함으로써 완화형 강유전 특성이 나타난다. 이는 비교적 복잡한 화학 조성을 가지는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$, $BaTiO_3$ - $NaNbO_3$ - $Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3$, $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ - $BiFeO_3$ - $SrTiO_3$, 등과 같은 3성분계 페로브스카이트 소재들에서 주로 나타나는 것으로 알려져 있다 [22-25]. 이러한 특정한 조성에서만 얻어지는 완화형 강유전 특성을 상온 분사 공정을 통해 극복하는 연구가 최근 주목받고 있다. 강유전체 소재를 상온 분사 공정을 통해 성막하면 나노 구조의 치밀한 세라믹을 얻을 수 있으므로, 제조 공정을 조정하여 미세구조를 개선함으로써 완화형 강유전체 특성을 구현할 수 있다. 세라믹 분말이 기판에 높은 운동 에너지로 충돌하면 비정질 내에 나노 결정립을 갖는 치밀한 구조가 형성되므로 일반적인 강유전체 조성 재료를 인공적으로 완화형 강유전체와 유사한 구조로 변화시킬 수 있다. 상온 분

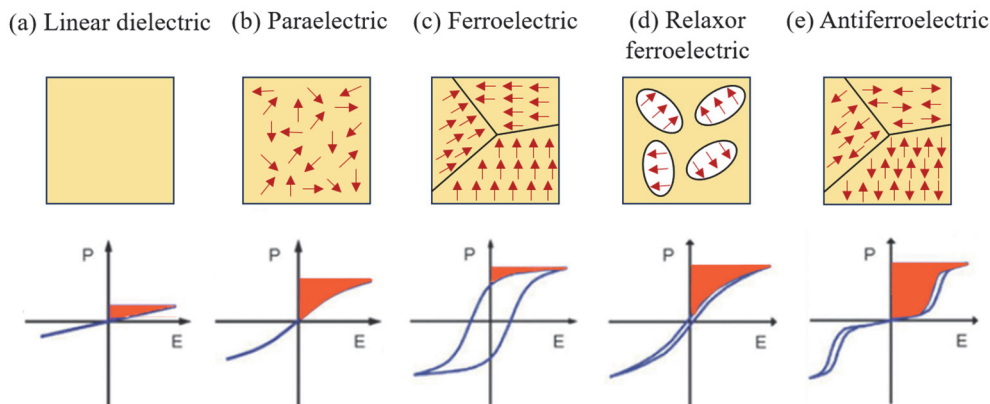


Fig. 2. Polarization characterizations as a function of the applied electric field of (a) linear dielectric, (b) paraelectric, (c) ferroelectric, (d) relaxor ferroelectric, and (e) antiferroelectric materials.

사 공정을 이용해 강유전체 세라믹 필름을 제작하면 완화형 강유전체 재료와의 구조적 유사성을 유도하여 기존에 특정 화학적 조성만으로 가능했던 완화형 강유전 특성을 일반 강유전체에서도 구현해 낼 수 있다. 그림 3에서는 상온 분사공정을 통한 강유전체 세라믹 필름의 완화형 강유전체 특성 유도 과정을 도식화하였다. 이와 같이 상온 분사공정을 통해 조성의 한계를 넘어 인공적으로 완화형 강유전 특성을 유도하여 높은 에너지 저장 특성 및 높은 전력 출력 특성을 갖는 유전체 커패시터 필름 제작이 가능하다 [26].

결정성이 높은 세라믹 분말을 상온 분사 공정으로 성막할 경우, 높은 충격에 의해 생성된 나노 크기의 세라믹 필름은 비정질에 가까운, 즉 낮은 결정성을 보인다. 특히, 강유전체 세라믹을 이용하여 제조한 막의 경우에는 상유전체와 비슷한 거동을 보이며, 일반 소결하여 얻은 시편에 비해서 낮은 유전상수 값을 나타낸다. 그러나 상온 분사공정으로 성막한 후 적절한 후속 열처리를 하여 결정성과 결정립 크기를 조절할 수 있다. 상온 분사 공정으로 제조한 강유전성 막은 후속 열처리를 이용하여 임계결정립 크기 이상으로의 결정립 성장과, 비정질 기지상의 결정성을 향상

시킬 수 있으며, 이를 통하여 성막 필름의 강유전성을 조절할 수 있다.

유전체 커패시터의 에너지 저장 특성은 일반적으로 P-E 이력 곡선과 충전/방전 회로를 이용하는 두 가지 방법을 사용하여 분석한다 [1]. 유전체 커패시터의 경우, 전기장이 가해졌을 때 유전체 내에 쌍극자가 정렬되어 분극이 형성되며 양쪽의 전극 표면에 전하가 축적되면서 전기 에너지가 저장된다 [그림 1(b)]. 반대로, 정렬된 쌍극자의 배열이 무질서해지면서 전기 에너지가 방출되며 방전된다. 이와 같은 에너지 저장 및 방전 과정이 인가된 전기장에 따라 P-E 이력 곡선의 형태로 나타나며, 이때 에너지 저장 밀도 및 저장 효율은 충전되는 동안의 분극 형성과 방전되는 동안의 분극 감쇠의 관계를 통해 평가할 수 있다. 따라서 그림 4(a)는 인가 전계에 따른 분극 특성을 나타낸 P-E 이력 곡선으로 에너지의 충전 및 방전 과정을 확인할 수 있다. P-E 이력 곡선의 면적 적분을 통해 출력 에너지 밀도, 에너지 손실 및 에너지 저장 효율을 계산할 수 있다 [13]. 에너지 저장 밀도와 저장 효율에 관한 식은 다음과 같다.

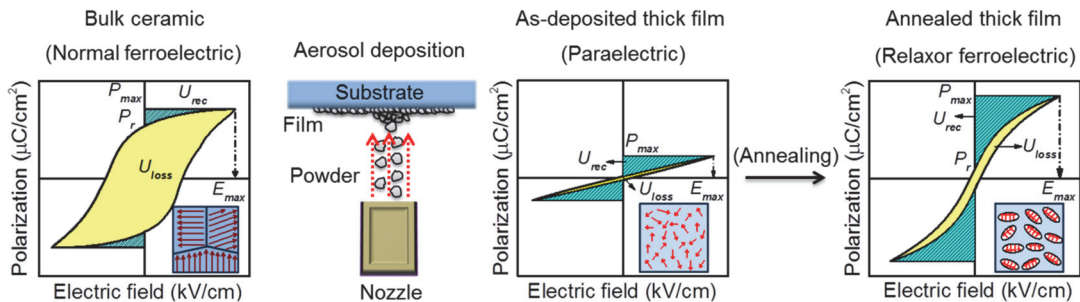


Fig. 3. Schematic depicting the transition from a typical ferroelectric state to a relaxor ferroelectric state, as evidenced by alterations in the nature of the polarization-electric field (P-E) hysteresis loop, achieved through the adjustment of grain (domain) size using the aerosol deposition process [26] (Copyright 2018, American Chemical Society).

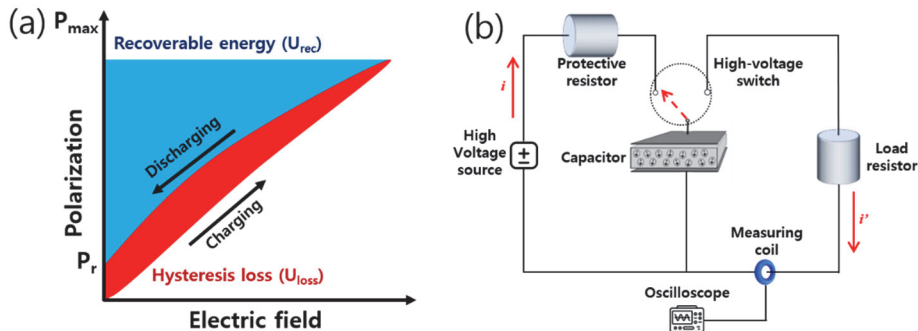


Fig. 4. (a) Recoverable energy storage density (U_{rec}) and energy storage loss (U_{loss}) as determined from the unipolar hysteresis loop in the polarization-electric field (P-E) characteristics of a dielectric material and (b) schematics of circuit diagram for charging-discharging system.

$$U_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP, \eta = \frac{U_{rec}}{U_{rec} + U_{loss}} \times 100\% \quad (1)$$

여기서, P 는 분극, E 는 전기장, U_{rec} 는 회복 에너지 밀도, U_{loss} 는 에너지 손실, P_{max} 는 최대 분극, P_r 는 잔류 분극 그리고 η 는 에너지 저장 효율을 의미한다 [5]. 또한, 그림 4(b)의 충방전 회로도에서 보는 바와 같이 고속 스위칭이 가능한 충/방전 회로를 이용하여 회로 연결/차단 과정 동안 얻어지는 시간에 따른 전압 파형을 실제 측정하고 측정된 결과로부터 전력 출력 밀도를 계산할 수 있다 [27,28].

높은 에너지 밀도를 갖는 유전체 재료는 P-E 이력 곡선이 얇은 형상을 나타내며 높은 절연파괴 강도(dielectric breakdown strength, DBS), 큰 포화 분극값, 낮은 잔류 분극값을 보인다 [29]. 높은 에너지 밀도를 얻기 위해서는, 재료적 관점에서는 높은 유전 상수를 위한 조성 제어 그리고 구조적 관점에서는 미세구조를 고밀도 나노화하여 절연파괴 강도를 향상시켜야 한다 [30].

3. 상온 분사 공정(aerosol deposition)

상온 분사 공정은, 취성 파괴가 일어나기 쉬운 세라믹 분말을 상온, 진공상태에서 음속에 가까운 속도로 기판에 분사하여 나노 결정립을 가지는 고밀도 세라믹 필름을 성막할 수 있는 공정이다 [31]. 그림 5(a)는 상온 분사 공정 시스템의 개략적 모식도를 보여주며, 크게 세라믹 분말과 이송 가스를 혼합하는 에어로졸 챔버, 세라믹 분말을 고속으로 가속시킬 수 있도록 진공 상태를 유지시켜 주는 진공펌프, 그리고 필름의 성막이 이루어지는 성막 챔버로 구성되어 있다 [32]. 이들 챔버 간은 가스와 에어로졸이 이송되는 관으로 연결되어 있다.

에어로졸 챔버에서 액체나 유기물을 포함하지 않는 순수 세라믹 분말로 채워지며, 이송가스 공급장치(공기압축기 또는 특정 가스용기 등)에서 공급된 이송가스와 혼합되어 에어로졸을 형성하게 된다. 이송가스의 유량은 에어로졸의 분사속도를 제어하는 변수이며, 일반적으로 MFC (mass flow controller)를 이용하여 제어한다. 성막 챔버 내에는 기판을 장착할 수 있는 XYZ 스테이지가 설치되어 있어, 에어로졸 분사의 의해 성막 면적, 성막 왕복 회수, 노즐과 기판과의 거리, 성막 속도 등을 조절한다. 일반적으로 로터리 펌프와 부스터 펌프로 구성된 진공 펌프 시스템은 전체 성막 챔버의 압력을 10 torr 이하로 낮출 수 있으며, 실제 성막 시에는 5 torr 이하의 압력을 유지하는 것이 일반적이다. 에어로졸 챔버 내에서 형성된 세라믹 분말 에어로졸은 성막 챔버와 에어로졸 챔버의 압력 차이로 1 mm

미만의 폭을 가진 노즐을 통해 200~400 m/s 사이의 속도로 가속된다 [31-33]. 작은 면적의 시편을 제조할 경우에는 직선형 토출구를 가지는 노즐을 사용하지만, 대면적으로 필름을 제조하거나 고속의 에어로졸 분사가 필요할 때는 de Laval형 노즐을 사용한다. De Laval형 노즐은 에어로졸의 분사 속도의 가속을 위하여 노즐 내에 단면이 최소화되는 throat 구간과 토출구 사이에 특정 각도를 가지도록 설계되며, 일반적인 직선형 분사 노즐보다 더욱 고속의 입자 분사가 가능하도록 한다 [34,35]. 진공 상태의 성막 챔버는 입자의 속도를 낮추는 dragging 효과를 최소화하여 입자의 운동 에너지 감소를 막아 준다. 그림 5(b)와 같

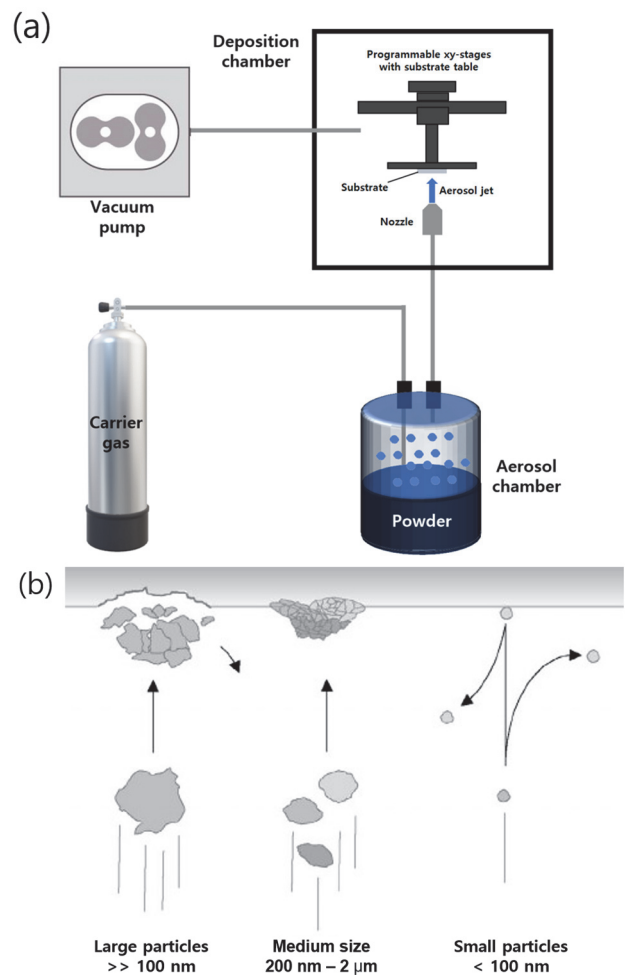


Fig. 5. (a) General schematic diagram of an aerosol deposition system (the carrier gas is introduced into an aerosol chamber containing ceramic powder, and the particles within the aerosol chamber are sprayed onto the substrate in a evacuated deposition chamber through a nozzle) and (b) the mechanism of nanograin formation when colliding with a substrate [9] (Copyright 2015, Journal of Ceramic Science and Technology).

이 가속된 입자들은 기판에 충돌하게 되며, 충돌 과정에서 발생한 높은 운동 에너지는 분사 입자가 기판에 충돌 시 발생하는 파괴 에너지, 응집 및 소성 변형으로 변환되어 나노 결정립을 가지는 필름이 형성된다. 성막 과정에 대해서 좀 더 상세히 구분하면, 초기에 기판과 충돌한 입자는 기판에 박혀 앵커링층(anchoring layer), 즉 기판에 물리적으로 강하게 부착된 필름이 형성된다. 이때 과도한 입자의 운동 에너지(입자의 크기와 속도에 비례)는 필름의 앵커링시 기판을 파손시키거나, 식각(erosion) 현상을 나타낼 수 있으며, 반면 충분한 운동 에너지를 가지지 못할 경우에는 앵커링이 충분하지 않아 쉽게 박리될 수 있다. 앵커링 층의 형성 후 후속 분사되어 충돌되는 입자들은 형성된 필름에 다짐효과를 통하여 더욱 밀도를 높여주며, 필름을 두껍게 만들 수 있다. 따라서 상온 분사 공정의 성패는 입자의 운동 에너지의 제어에 있으며, 이는 입자의 입도 및 속도에 좌우되기 때문에 입자의 크기(입도 분포)와 이송가스 제어가 핵심적인 공정 변수가 된다. 이 외에도 이송 가스 종류, 노즐의 설계, 노즐과 기판 간의 거리, 스캔 속도, 성막 챔버와 진공 챔버 내의 압력 등의 공정 변수도 고려되어야 한다 [36,37]. 또한 입자 크기와 분포뿐만 아니라, 입자 모양 및 결정도와 같은 분말 특성과 기판 특성도 세라믹 필름의 특성에 영향을 끼치기 때문에 공정 시 고려되어야 한다 [9].

4. 상온 분사 공정으로 제조한 납이 포함된 연계(lead based) 유전체 커패시터

납을 포함하는 대표적인 강유전체 재료인 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)는 페로브스카이트 구조를 가지며 이온의 편향에 따라 전기장이 인가되지 않아도 자발 분극을 가진다. PZT는 높은 유전 상수를 가지고, 도핑 방식으로 화학 조성을 제어하여 액추에이터, 센서, 트랜스듀서, 에너지 하베스팅 소자에서 사용되고 있다. 일반적으로 상온 분사 공정을 통하여 제작된 PZT 필름은 약 700도 이상의 열처리 시 강한 강유전성을 나타내기 시작하며, 이보다 낮은 온도의 열처리 조건에서는 임계결정립 크기에 도달하지 못한 결정립과 비정질의 기지상이 공존하므로 상유전체와 강유전체의 중간적인 특징을 나타낸다. 최근 Ryu 연구팀은 이를 준완화형 강유전 특성이라고 명명한 바 있다 [26]. 상온 분사 공정으로 제조한 필름은 적절한 후속 열처리 과정을 통해 결정립 크기 및 결정성을 조절할 수 있으며, 따라서 강유전성, 반강유전성, 완화형 강유전성의 발현을 제어할 수 있다. 이러한 상온 분사 공정에 의해 제조되는 필름 특징을 이용하여 기존의 벌크 재료가 가지는 재료 특성에 대비하여 얇은

형태의 P-E 이력 곡선 및 저장되는 에너지 양과 총방전 효율이 우수한 필름을 제조할 수 있다.

납을 포함하는 또 다른 연계 강유전 재료로는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ (PMN-PT)가 있으며, 상온 분사 공정을 이용한 후막화 연구가 수행된 바 있다 [38-40]. PMN-PT는 대표적인 Relaxor-normal ferroelectric의 조합을 가지는 강유전체 재료로 PT의 함량이 약 35%일 때 MPB를 가지며 이때 PZT보다 더 우수한 강유전 및 압전 특성이 나타낸다. 해당 연구에서는 PT 함량이 35%인 상경계 영역 조성으로 상온 분사 공정을 이용하여 후막을 성막하고, 결정화도 향상에 따른 전기적 특성을 변화시키기 위해서 후속 열처리 공정을 진행하였다. 전형적인 상온 분사 공정을 통해 성막된 세라믹 필름과 동일하게 그림 6(a)에서는 열처리 온도를 증가시킬수록 결정성 향상에 따른 XRD 피크 강도 향상과 좁은 반치폭을 보였다. 그림 6(b)에서 보는 바와 같이, 강유전 P-E 특성에서 성막 직후의 이력 특성은 낮은 포화 분극값을 가지는 상유전체의 특성을 보이지만 열처리 후 강유전특성을 보이는 것이 확인되었다. 이는 Relaxor-normal ferroelectric의 조합을 가지는 조성에서도 상온 분사 공정에 의한 후막은 결정성 정도에 따라서 상유전-강유전의 조절이 가능함을 의미한다. 또한 Jeong 등의 연구 결과에서는, 열처리 온도에 따라 PMN-PT 후막의 전기적 특성이 크게 변화되는 것을 관찰한 바 있다 [38]. 1250 kV/cm의 전기장이 인가되었을 때, 성막 후 후속 열처리되지 않은 필름의 경우 최대 분극값(P_{max})은 $30 \mu C/cm^2$ 을 보이며, 열처리 온도를 400, 500, 600°C로 증가시키기에 따라 최대 분극값은 각각 45, 55, 65 $\mu C/cm^2$ 으로 증가한다. 잔류 분극값 또한 열처리 온도 증가에 따라 4.5, 7.0, 8.7 $\mu C/cm^2$ 으로 향상되어 열처리 온도에 따라 결정성이 향상되고, 강유전성이 증가하는 것으로 분석되었다. 도메인 스위칭이 일어나는 항전계(E_c)는 열처리 전 238 kV/cm에서 열처리 온도와 관계없이 77 kV/cm의 낮은 값을 가지는 것으로 확인되어, P-E 이력 곡선이 얇고, 손실이 적어 에너지 저장에 효율적이게 된다. 절연파괴 강도 역시 후속 열처리 시 증가하는 거동을 보였으며, 특히 그림 6(c)에서 살펴보면 500°C에서 후속 열처리 시 2,000 kV/cm의 최대 인가 전기장을 가졌고, 에너지 밀도는 35 J/cc, 에너지 저장 효율은 70%로 각각 계산되었다. 대부분의 벌크 재료에서 최대 인가 전기장이 100 kv/cm 이하임을 고려하면 AD막은 매우 높은 절연파괴 전압을 가지는 것을 알 수 있다. 에너지 저장 커패시터가 실제 응용에 적용되기 위해서는 소자의 구동에서 안정적인 충/방전을 반복할 수 있어야 한다. 해당 연구에서 강유전체 후막의 신뢰성을 검증하기 위한 분석 결과를 그림 6(d)에 나타내었다.

진행한 피로 분석은 10^8 회까지 에너지 저장 효율과 에너지 저장 밀도가 안정적으로 유지되는 것을 확인하여 실제적인 소자화 가능성을 제시하였다.

PMN-PT로 대표되는 relaxor-normal ferroelectric의 조합을 가지는 강유전체 소재를 벗어나 전형적인 강유전성이나 반강유전성을 가지는 PZT, PLZT 등의 소재에 대해서도 상온 분사 공정을 통하여 후막화하고 전기적인 특성 변화를 관찰한 논문들이 최근 보고되고 있다 [30,41-43]. 대부분의 연구들은 상온 분사 공정의 장점인 두께 수 μm 수준의 후막으로 성막되어 일반적인 박막 공정에서 제작할 수 없는 두께를 가지며, 이에 따라 높은 전압의 인가가 가능하다. 일반적인 강유전체 PZT나 반강유전체 PLZT 모두 성막 후 열처리 전 후막 필름들은 낮은 XRD 피크 강도와 넓은 반치폭을 가지지만 열처리 후 피크의 강도와 반치폭이 증가하며, 이는 전형적인 상온 분사 공정의 결과들과 동일하다. 그림 7(a)에서 나타난 높은 피크 강도와 반치폭의 감소는 결정립 성장이 열처리를 통해 일어남을 의미한다. 또한 PMN-PT의 결과와 유사하게, 각 재료의 강유전 분극 거동이 열처리 전에 대비하여 열처리 후, 얇은 곡선을 나타내어 에너지 저장 특성이 유리하게 변화되는 것으로 보고되고 있다.

Mn이 1% 도핑된 $(\text{Pb}_{0.93}\text{La}_{0.07})(\text{Zr}_{0.82}\text{Ti}_{0.18})\text{O}_3$ (Mn-PLZT) 조성에서 열처리 전후 강유전 특성이 그림 7(b), (c)에 나타났다. 벌크 세라믹 소재는 반강유전성을 가지나 상온 분사 공정으로 성막된 후막의 경우에는 열처리 후 완화형 강유전성을 띄는 독특한 현상이 나타났다 [43]. 즉 조성적으로는 반강유전체이지만, 결정립의 크기가 매우 작은 경우에는 반강유전성이 나타나지 않고, 완화형 강유전성이 나타난 것이다. 이는 반강유전성은 결정립 크기와 같은 미세구조적인 제한 조건이 있음을 의미한다. 또한 $\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.85}\text{Sn}_{0.13}\text{Ti}_{0.02})\text{O}_3$ (Sn-PLZT)는 매우 얇은 강유전 이력곡선을 가지는 반강유전체로 알려져 있다. 그림 7(d)에서는 해당 조성을 상온 분사 공정으로 후막화하였을 경우, 원 조성의 반강유전성이 더욱 얇은 이력 곡선을 가지는 완화형 반강유전성인 형태가 전기장 인가에 따라 나타났다 [42]. 완화형 강유전체와 강유전체의 조합인 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ -Bi $(\text{Zn}_{0.66}\text{Nb}_{0.33})\text{O}_3$ (PLZT-BZN5)의 조성은 그림 7(e)에서 나타난 바와 같이 상유전성에서 강유전성으로 P-E 이력 곡선의 변화가 나타난다 [41]. 이상에서와 같이 다양한 강유전, 반강유전성을 가지는 조성의 상온 분사 공정에 의한 후막은 열처리 후에 전기적인 특성이 일반적으로 완화형 강유전성 거동을 보이게 되며, 이

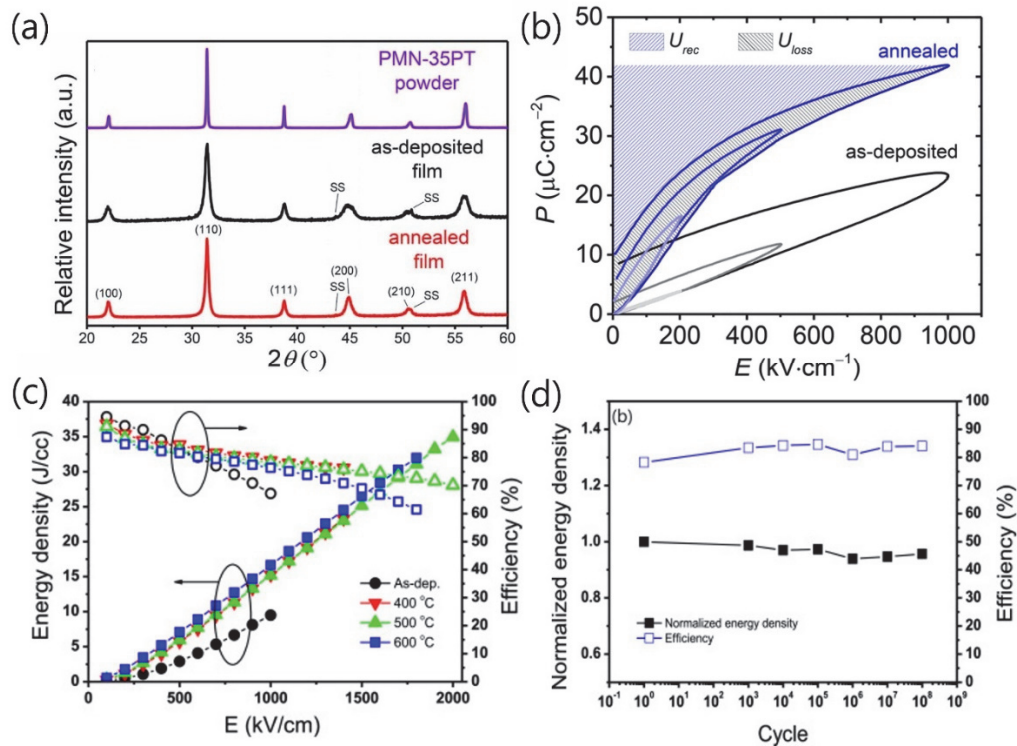


Fig. 6. (a) XRD diffraction patterns of PMNPT, (b) comparison of P-E hysteresis loop before and after, (c) energy density and efficiency graphs, and (d) fatigue test of energy density and efficiency according to cycles [38-40] (Copyright 2018 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.).

는 결정성이 전기적 특성에 영향을 미치는 것과 연관된다. 앞서 언급한 강유전성을 나타낼 수 있는 임계결정립 크기와 유사한 수준, 또는 이보다 작은 결정립 크기가 형성되거나 비정질상의 상당 부분이 결정화되는 열처리 조건에서는 원조성이 가지고 있는 강유전성, 또는 반강유전성 거동이 얇은 이력특성을 가지는 완화형 거동으로 변화되는 것으로 이해되며, 이에 대한 심화 연구가 필요하다.

최근 대표적인 강유전성을 가지는 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 를 이용하여 고밀도 후막을 제조하고 후속 열처리 공정을 통하여 결정립과 비정질 기지상의 부피 분율을 심도 있게 연구한 결과가 Ryu 등의 의해 보고되었다 [30]. 그림 8(a)에

서 나타난 바와 같이, 나노 결정립과 비정질 상이 혼재된 미세구조로 구성된 필름이 5,400 kV/cm의 최대 인가 전기장 값을 가졌고, 이를 통해 계산된 회복 에너지 밀도 값은 124.1 J/cm^3 , 에너지 저장 효율은 64%로 에너지 저장 특성이 최대화된 미세구조임을 확인하였다. 이는 기존의 에너지 저장 커패시터의 에너지 밀도 값의 세계 최고 수준에 해당한다. 앞서 예시의 연구 결과에서 언급한 바와 같이, 상온 분사 공정은 기존의 조성 제어를 통한 강유전성 향상을 대신하여 비정질 매트릭스에 분산된 나노 결정립의 크기와 분율을 제어함으로써 유전체 소재의 분극 거동을 제어할 수 있다. 연구팀은 Phase Field Modeling 해석

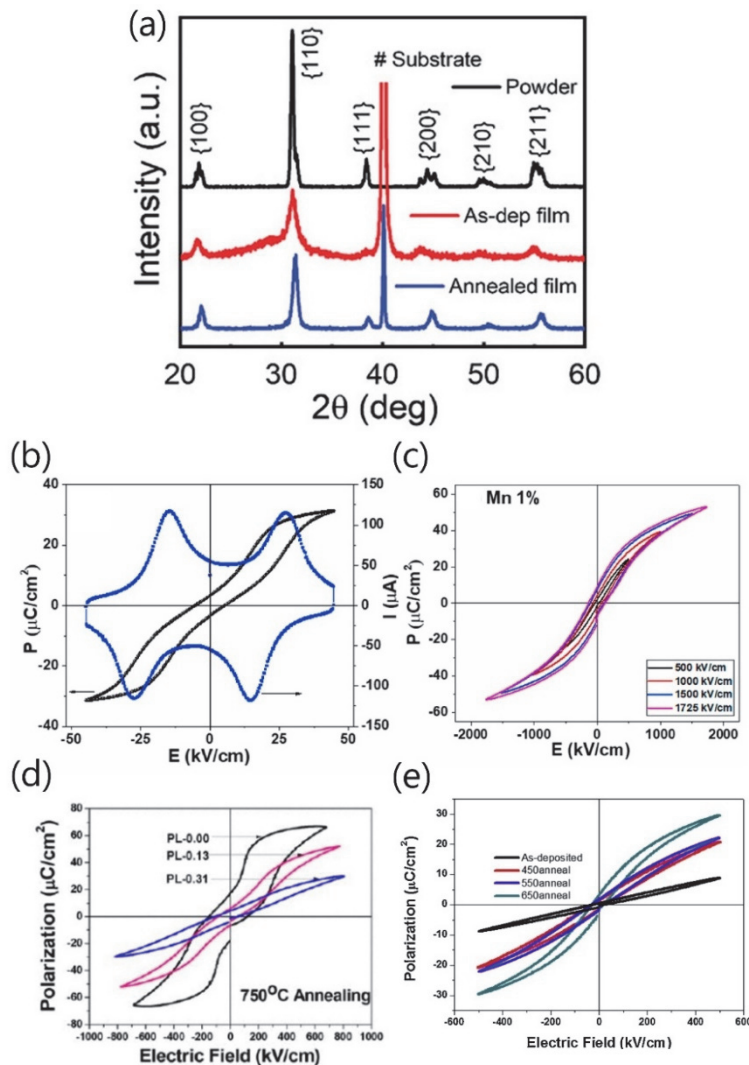


Fig. 7. (a) XRD patterns of PZT powder, aerosol deposition (AD) film and annealed films, (b, c) P-E loop changes before and after the heat treatment of the AD in Mn-doped PLZT, (d) at 750°C, PE changes in heat-treated PLZT vary with Sn doping PLZT, and (e) PE loop changes in PLZT-BZN5 with respect to heat treatment temperature [30,41-43] (Copyright 2023 Wiley-VCH GmbH [30], 2021 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved [43], Copyright 2015, IEEE [42], 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved [41]).

을 통해서 이에 대한 심화 연구를 수행하였다. 강한 전기장이 인가된 상황에서 결정립 분율이 달라짐에 따라서 PZT 강유전체 필름 내 전기장의 분포와 도메인 거동 변화를 해석하였다. 나노 결정립의 체적 분율을 각각 10~100%까지 변화시키며 결정립과 비정질 기지상의 전기장 분포, 분극의 변화를 해석하였으며, 주요한 결과를 그림 8(b~e)에 요약하였다. 이 중, 그림 8(d)와 그림 8(e)는 4,000 kV/cm의 전기장 하에서 결정립의 체적 분율에 따른 분극의 변화와 전기장의 분포를 보여준다. 외부에서 인가된 전기장은 높은 절연성과 낮은 유전상수를 가지는 비정질 기지상에 집중되는 것으로 확인되며, 이에 따라 결정질 내의 분극이 유도된다. 나노 결정립의 부피 분율이 낮을수록 결정립 계면(비정질 기지상)에 더 낮은 국소 전기장이 집중되고, 이는 더 높은 절연파괴 강도를 가지도록 한다. 즉 상온 분사 공정으로 성막된 강유전체 필름은 낮은 열처리 후에는 낮은 결정성을 가져 높은 최대 인가 전기장을 가질 수 있으며,

결정화도가 향상됨에 따라서 내전압 특성이 감소할 수 있다. 하지만 낮은 결정화도는 강유전 특성을 나타내는 데는 부정적이므로 적절한 온도에서 열처리 함으로써, 내전압 특성과 강유전 특성을 함께 도모할 필요가 있다. 이를 확인하기 위해 연구팀은 나노 결정립의 체적 분율에 따라 강유전 P-E 이력 특성을 모델링 하였으며, 그림 8(b)에 보인 결과와 같이 나노 결정립의 체적 분율에 따라 상유전성(20%), 완화 강유전성(60%, 70%), 강유전성(90%, 100%)의 특성을 제어할 수 있음을 보였다. 이는 앞서 언급한 후속 열처리 과정에서 결정립 성장 및 결정화도 향상이 유전체 재료의 특성을 변화시키는 근원적 원인을 설명해 주는 결과이다. 또한, 이 연구는 일반적인 강유전체 조성의 PZT를 미세구조 제어만으로 완화형 강유전체 특성을 구현해 낸 최초의 연구 결과로 에너지 저장 특성이 우수한 완화형 강유전 거동을 조성의 한계를 뛰어넘어 다양한 강유전체 소재에서도 유도해 낼 수 있음을 제시하였다.

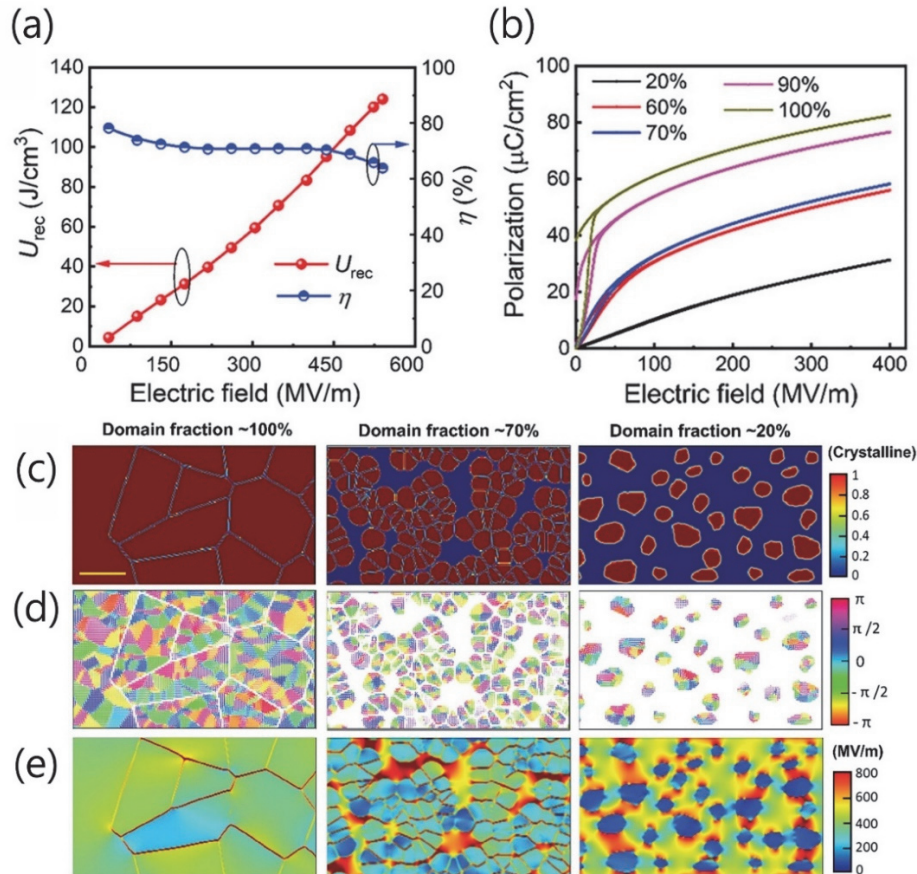


Fig. 8. (a) Recoverable energy density and efficiency of PZT thick film and (b~e) modeling of domain structure by nanoparticle volume ratio of PZT Thick film under electric field: (b) unipolar P-E curve to determine the energy storage density control by percentage of volume fraction in 4,000 kV/cm, (c) particle arrangement structure, (d) domain structure in the unpoled state, and (e) electric field distribution during poling in 4000 kV/cm. The image is a size of 270×160 nm² [30] (Copyright 2023 Wiley-VCH GmbH).

5. 상온 분사 공정으로 제조한 납이 포함되지 않는 무연계(lead-free) 유전체 커패시터

우수한 강유전성 및 압전 특성을 가지는 강유전체 및 반강유전체 재료는 대부분 납(Pb) 기반 화합물로 이루어져 있다. 특히, 납 산화물(PbO)은 종종 전체 원료 질량의 약 70%를 차지하기도 한다. 그러나 납은 중금속으로 분류되며, 중금속의 존재는 다양한 인체의 질병을 유발할 수 있는

신경 기능 저하, 빈혈, 복부 불편감과 같은 신체 증상을 초래할 수 있으며, 심각한 경우 독성 뇌증과 같은 심각한 건강 문제를 야기할 수 있다 [44]. 환경 및 건강의 위험성을 고려하여, 납은 중금속 중에서 가장 위험한 물질 중 하나로 국제적으로 분류되어 왔고 위험성을 인식하고 대비하기 위해, 세계적으로 전자 제품에서의 납 사용을 규제하기 위한 노력이 계속되고 있다. 예를 들어, 유럽연합은 전자 제품에서의 납 함유량을 제한하기 위한 유해물질 제한

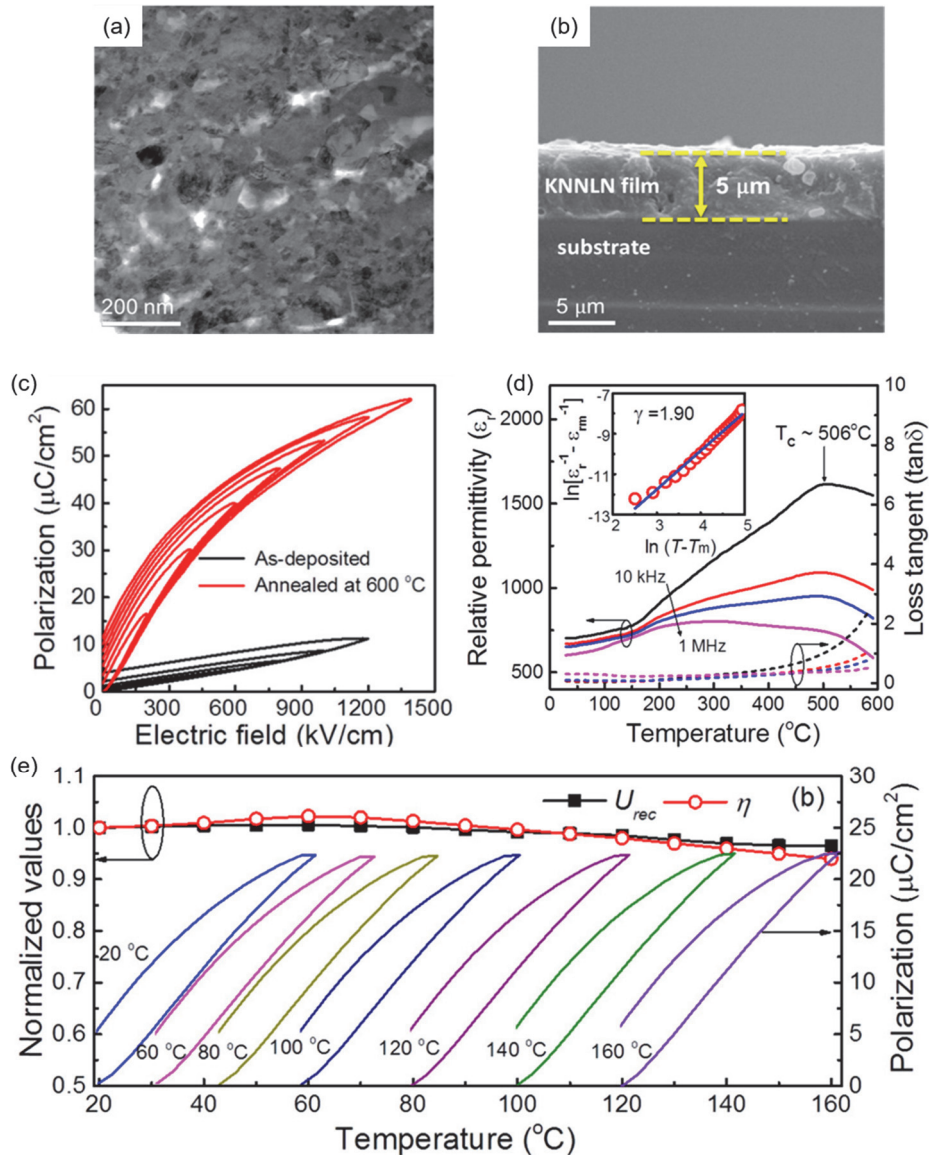


Fig. 9. (a) Annealed KNNLN thick films showing a microstructure with nano-sized grains, (b) cross-sectional SEM image of the KNNLN thick film annealed at 600°C for 1 h, (c) electric field dependence of unipolar P-E loops of the KNNLN thick films, (d) temperature-dependent dielectric properties of annealed KNNLN thick film measured at different frequencies showing the diffuse type transition around Curie temperature, and (e) thermal stability measurement (20~160°C) of KNNLN thick film annealed at 600°C for 1 h. Reproduced with permission from [26] (Copyright 2018, American Chemical Society).

(restriction of hazardous substances, RoHS) 지침을 도입하였으며, 이와 함께 전기 및 전자 제품 폐기물(waste electrical and electronic equipment, WEEE) 지침을 시행하고 있다 [45]. 이러한 규제는 전자 제품 제조 업체에게 환경 친화적인 제품을 개발하도록 요구하고, 소비자들에게는 안전한 제품을 사용할 수 있는 기회를 제공한다. 규제 노력에 대한 대응으로, 무연계 강유전체 및 압전 분야에서 혁신적인 연구가 국제적으로 활발히 이루어지고 있으며, 납 대체 재료에 대한 연구가 적극적으로 추진되고 있다.

이런 사회적인 필요성에 의해 에너지 저장 커패시터의 연구에서도 납을 포함하지 않는 무연계 강유전 재료에 대한 연구가 진행되고 있지만, 많은 조성에 대한 연구 결과가 보고되어 있지는 않다. 가장 주목할 만한 연구로, 2018년 한국재료연구원에서는 (K,Na)NbO₃(KNN)계 강유전체 조성을 상온 분사 공정으로 성막하여 에너지 저장 커패시터

로의 응용 가능성을 보고한 바 있다 [26]. 연구팀은 (K,Na)NbO₃-LiNbO₃(KNN-LN) 조성을 상온 분사 공정으로 그림 9(b)의 단면 SEM 사진과 같이 두께 약 5 μm의 후막을 성막한 후, 그림 9(a)의 표면 SEM 사진에 나타난 바와 같이 600°C에서의 후속 열처리를 통해 결정립 성장을 유도하였다. 제작된 KNN-LN 후막은 앞서 납을 포함한 강유전체 재료의 특성 변화와 유사하게, 완화형 강유전 특성을 보임을 그림 9(c)의 P-E 이력 특성 변화를 통하여 확인하였다. 연구팀은 이렇게 미세구조적인 제어를 통하여 유도되는 완화형 강유전 특성을 준완화형 강유전(quasi-relaxor) 특성이라 명명하였다. 특히 KNN계의 강유전체는 일반적으로 유전체 커패시터로 활용되고 있는 무연계 BaTiO₃ 세라믹 강유전체에 비하여 온도 변화에 따른 유전 특성을 나타내는 그림 9(d)에 나타난 바와 같이 매우 높은 400°C 이상의 상전이 온도를 가지기 때문에 고온에서 안

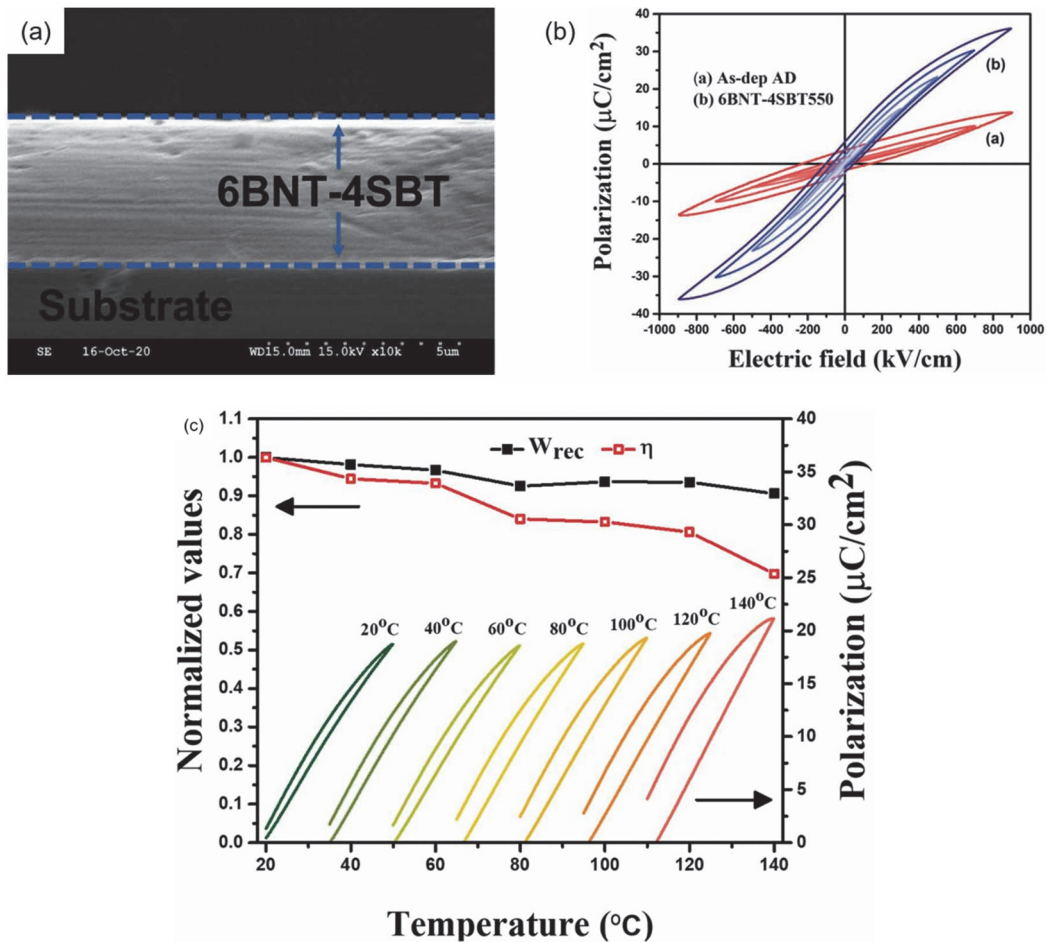


Fig. 10. (a) Cross-sectional SEM image of AD, (b) P-E hysteresis loops of as-dep AD and 6BNT-4SBT550, and (c) unipolar P-E loops of 6BNT-4SBT550 measured at an electric field of 500 kV/cm in the temperature range 20 to 140°C [reproduced with permission from [46] (Copyright 2022, Journal of Asian Ceramic Societies)].

정적인 유전체로 활용될 수 있다. 연구팀의 결과에서도 KNN-LN 후막은 자체 조성이 가지고 있는 높은 상전이 온도 특성과 더불어 모재와의 잔류응력 효과로 500°C 이상의 상전이 온도를 가지는 것으로 확인되었을 뿐 아니라, 온도 변화에 따른 P-E 이력 곡선을 나타내는 그림 9(e)에서는 160°C까지의 온도에서도 강유전성이 크게 변화하지 않는 것으로 확인되어 우수한 온도안정성을 가지는 커패시터 재료로 기대해 볼 만하다.

이 외에 Jeong 등은 무연계 강유전 재료인 $6\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}4\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ (6BNT-4SBT)를 상온 분사 공정으로 후막화한 필름의 특성에 대한 보고를 한 바 있다 [46]. 해당 연구는 강유전체 BNT에 완화형 강유전체 SBT를 첨가함으로써, 즉 조성을 변화시켜 BNT의 큰 P-E 이력 곡선의 손실을 줄이고 높은 열적 안정성을 얻고자 하였다. 또한, 그림 10(a)의 단면 SEM 사진에서 보는 바와 같이 6BNT-4SBT를 상온 분사 공정으로 두께 약 4 μm 의 후막을 성막한 후, 550°C에서의 후속 열처리를 통해 결정립 성장을 유도하였다. 상온 분사 공정에 의해 형성된 6BNT-4SBT 후막은 잔류 분극 값을 낮추고 절연파괴강도를 증가시킴으로써 높은 에너지 저장 특성을 나타내었다. 그림 10(b)의 P-E 이력 곡선에서 6BNT-4SBT550 후막은 900 kV/cm에서 회복 에너지 밀도 값은 10.4 J/cm³, 에너지 저장 효율은 64.5%로 벌크 세라믹 대비 470% 향상된

에너지 저장 특성이 향상되었다. 온도 변화에 따른 P-E 이력 곡선을 나타내는 그림 10(c)에서는 140°C에서 회복 에너지 밀도 값이 상온 대비 91%, 에너지 저장 효율은 70%로 나타나, 6BNT-4SBT가 뛰어난 열적 안정성을 가짐을 알 수 있었다. 이러한 결과는 6BNT-4SBT 후막이 열적 안정성이 요구되는 전기 에너지 저장 시스템에 잠재적인 용도를 가질 수 있음을 보여준다. 이 같은 연구 결과는 나노 결정립을 활용한 무연계 강유전 재료의 개발과 열처리 과정을 통한 특성 향상에 대한 중요한 기여를 제공하며, 고성능 에너지 저장 장치 및 다양한 전자 제품 분야에서 활용될 수 있는 유망한 후보로 간주된다.

표 1에 현재까지 보고된 상온 분사 공정을 이용하여 제작된 유전체 커패시터용 필름들의 주요 연구 결과들을 요약하였다. 현재까지 많은 연구가 이루어지지 않았지만, 상기 설명한 상온 분사공정의 고유한 장점(나노 결정립-비정질 분율 제어, 고밀도 등의 미세구조 제어에 의한 전기적 특성 변화, 고절연파괴 전압, 상온 코팅 등)을 활용하여 다양한 조성의 유전체 조성에 대한 연구가 진행되고 있음을 알 수 있다. 이들 연구 결과를 바탕으로 새로운 조성의 탐색과 특성제어에 대한 연구가 진행된다면 실용성을 갖춘 커패시터용 유전체 소재의 개발이 가능할 것으로 기대된다.

Table 1. Energy storage properties of dielectric thick films deposited by AD process.

Material	Lead content	Ferroelectric properties	Thickness (μm)	DBS (kV/cm)	U_{rec} (J/cm ³)	Effi. (%)	Ref.
(K,Na)NbO ₃ -LiNbO ₃	Lead-free	Ferroelectric	5	1,400	23.4	70	[26]
$6\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}4\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$	Lead-free	Relaxor ferroelectric	4	900	10.4	75	[46]
(Ba _{0.7} Ca _{0.3})TiO ₃	Lead-free	BTO: ferroelectric / CTO: paraelectric	4.5	400	1.841	69.9	[47]
BZN-PVDF	Lead-free	BZN: paraelectric / PVDF: ferroelectric	7	1,400	4.9	50	[48]
BaTiO ₃	Lead-free	Ferroelectric	20	1,000	6.8	83.1	[2]
Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ (PZT)	Lead	Ferroelectric	4	5,400	124.1	64	[30]
PMN-10PT	Lead	Relaxor ferroelectric	15	900	9.8	80	[49]
Mn-doped PLZT	Lead	Anti-ferroelectric	2.5	2,750	38.33	74	[43]
PMN-35PT	Lead	Relaxor ferroelectric	4	1,350	15.1	55	[40]
Sn-doped PLZT	Lead	Anti-ferroelectric	5~7	784	13	78.9	[42]
PMN-35PT	Lead	Relaxor ferroelectric	2.5	1,000	10.3	65	[39]
PLZT-BZN5	Lead	PLZT: relaxor ferroelectric / BZN: ferroelectric	5	1,400	14.7	81	[41]

6. 결론

본 논문에서는 유전체 세라믹 기반 에너지 저장 커패시터의 저장 에너지 밀도를 향상시키기 위한 상온 분사 공정 기반의 최근 연구 동향에 대하여 리뷰하였다. 기존의 높은 유전 상수 및 강유전 특성으로 커패시터로 사용되는 연계 유전 세라믹과 더불어 환경적 관점도 고려된 무연계 유전 세라믹 재료 모두 상온 분사 공정을 통해 에너지 저장 특성을 향상시키는 연구가 지속적으로 이어지고 있다. 상온 분사 공정을 통해 다양한 유전체 소재의 미세구조를 나노 구조와 함으로써, 상유전, 강유전, 반강유전, 완화형 강유전 특성을 미세구조를 통하여 제어할 수 있기 때문에, 커패시터의 에너지 저장 특성을 크게 향상시킬 수 있다. 따라서 고에너지 저장 특성 및 고출력 특성을 요구하는 다양한 분야의 수요를 충족할 수 있을 것으로 전망된다. 나아가 상온 분사 공정을 이용해 유전체 세라믹 재료의 결정 구조를 조절하고 유전 특성을 개선할 수 있다. 장점을 활용하면, 기존에 잘 알려지지 않은 유전 세라믹 재료의 상공존 경계를 상온 분사 공정을 통해 인공적으로 구현할 수 있을 것으로 기대된다. 결과적으로 상공존 경계에서 나타나는 극대화 된 유전 특성을 조성 변화나 고온의 열처리 없이 구현함으로써, 대폭 향상된 에너지 저장 특성을 갖게 된 유전체 커패시터의 응용 범위가 대폭 확장될 것으로 전망된다.

ORCID

Dae-Yong Jeong
Jungho Ryu

<https://orcid.org/0000-0002-6022-938X>
<https://orcid.org/0000-0002-4746-5791>

감사의글

본 연구는 2023년도 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 연구임(NRF-2023R1A2C2005864, NRF-2021R1F1A1062334, RS-2023-00270825).

REFERENCES

- [1] Z. Yao, Z. Song, H. Hao, Z. Yu, M. Cao, S. Zhang, M. T. Lanagan, and H. Liu, *Adv. Mater.*, **29**, 1601727 (2017). doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201601727>
- [2] F. Zhuo, U. R. Eckstein, N. H. Khansur, C. Dietz, D. Urushihara, T. Asaka, K. I. Kakimoto, K. G. Webber, X. Fang, and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **105**, 4108 (2022). doi: <https://doi.org/10.1111/jace.18377>
- [3] K. Yao, S. Chen, M. Rahimabady, M. S. Mirshekarloo, S. Yu, F.E.H. Tay, T. Sritharan, and L. Lu, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **58**, 1968 (2011). doi: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2011.2039>
- [4] B. Chu, X. Zhou, K. Ren, B. Neese, M. Lin, Q. Wang, F. Bauer, and Q. M. Zhang, *Science*, **313**, 334 (2006). doi: <https://doi.org/10.1126/science.1127798>
- [5] M. Peddigari, H. Palneedi, G. T. Hwang, and J. Ryu, *J. Korean Ceram. Soc.*, **56**, 1 (2019). doi: <https://doi.org/10.4191/kcers.2019.56.1.02>
- [6] H. Palneedi, M. Peddigari, G. T. Hwang, D. Y. Jeong, and J. Ryu, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1803665 (2018). doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201803665>
- [7] Y. Matsubayashi and J. Akedo, *Ceram. Int.*, **49**, 21570 (2023). doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.293>
- [8] M. Peddigari, J. H. Park, J. H. Han, C. K. Jeong, J. Jang, Y. Min, J. W. Kim, C. W. Ahn, J. J. Choi, B. D. Hahn, S. Y. Park, W. H. Yoon, D. S. Park, D. Y. Jeong, J. Ryu, K. J. Lee, and G. T. Hwang, *ACS Energy Lett.*, **6**, 1383 (2021). doi: <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c00170>
- [9] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, and R. Moos, *J. Ceram. Sci. Technol.*, **6**, 147 (2015). doi: <https://doi.org/10.4416/JCST2015-00018>
- [10] Y. Kim, C. W. Ahn, J. J. Choi, J. Ryu, J. W. Kim, W. H. Yoon, D. S. Park, S. Y. Yoon, B. Ma, and B. D. Hahn, *Sci. Rep.*, **7**, 6637 (2017). doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06774-z>
- [11] Z. Tang, J. Ge, H. Ni, B. Lu, X. G. Tang, S. G. Lu, M. Tang, and J. Gao, *J. Alloys Compd.*, **757**, 169 (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.072>
- [12] L. Yang, X. 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>
- [13] A. Kumar, J. Y. Yoon, A. Thakre, M. Peddigari, D. Y. Jeong, Y. M. Kong, and J. Ryu, *J. Korean Ceram. Soc.*, **56**, 412 (2019). doi: <https://doi.org/10.4191/kcers.2019.56.4.10>
- [14] C. A. Randall, Z. Fan, I. Reaney, L. Q. Chen, and S. Trolier-McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **104**, 3775 (2021). doi: <https://doi.org/10.1111/jace.17834>
- [15] T. Tsurumi, K. Soejima, T.K.T. Kamiya, and M.D.M. Daimon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 1959 (1994). doi: <https://doi.org/10.1143/JJAP.33.1959>
- [16] Z. Raddaoui, S. E. Kossi, J. Dhahri, N. Abdelmoula, and K. Taibi, *RSC Adv.*, **9**, 2412 (2019). doi: <https://doi.org/10.1039/c8ra08910h>
- [17] L. L. Zhang and Y. N. Huang, *Sci. Rep.*, **10**, 5060 (2020). doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61911-5>
- [18] A. Kumar, S. H. Kim, M. Peddigari, D. H. Jeong, G. T. Hwang, and J. Ryu, *Electron. Mater. Lett.*, **15**, 323 (2019). doi: <https://doi.org/10.1007/s13391-019-00124-z>
- [19] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **151**, 305 (1994). doi: <https://doi.org/10.1080/00150199408244755>

- [20] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **76**, 241 (1987).
doi: <https://doi.org/10.1080/00150198708016945>
- [21] A. A. Bokov and Z. G. Ye, *J. Mater. Sci.*, **41**, 31 (2006).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5915-7>
- [22] R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, B. Roessli, and G. M. Rotaru, *Adv. Phys.*, **60**, 229 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1080/00018732.2011.555385>
- [23] H. Pan, J. Ma, J. Ma, Q. Zhang, X. Liu, B. Guan, L. Gu, X. Zhang, Y. J. Zhang, L. Li, Y. Shen, Y. H. Lin, and C. W. Nan, *Nat. Commun.*, **9**, 1813 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04189-6>
- [24] Y. Goh, B. H. Kim, H. Bae, and D. K. Kwon, *J. Korean Ceram. Soc.*, **53**, 178 (2016).
doi: <https://doi.org/10.4191/kcers.2016.53.2.178>
- [25] S. S. Lee, C. H. Lee, T. A. Duong, H.T.K. Nguyen, H. S. Han, and J. S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **34**, 1 (2021).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2021.34.1.1>
- [26] M. Peddigari, H. Palneedi, G. T. Hwang, K. W. Lim, G. Y. Kim, D. Y. Jeong, and J. Ryu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 20720 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05347>
- [27] B. Li, Q. X. Liu, X. G. Tang, T. F. Zhang, Y. P. Jiang, W. H. Li, and J. Luo, *RSC Adv.*, **7**, 43327 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1039/c7ra08621k>
- [28] L. Chen, N. Sun, Y. Li, Q. Zhang, L. Zhang, and X. Hao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **101**, 2313 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1111/jace.15380>
- [29] T. Shao, H. Du, H. Ma, S. Qu, J. Wang, J. Wang, X. Wei, and Z. Xu, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 554 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1039/c6ta07803f>
- [30] M. Peddigari, B. Wang, R. Wang, W. H. Yoon, J. Jang, H. Lee, K. Song, G. T. Hwang, K. Wang, Y. Hou, H. Palneedi, Y. Yan, H. S. Choi, J. Wang, A. Talluri, L. Q. Chen, S. Priya, D. Y. Jeong, and J. Ryu, *Adv. Mat.*, **35**, 2302554 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202302554>
- [31] Y. J. Yun and S. M. Nam, *Ceramist*, **12**, 22 (2009).
- [32] J. Exner, T. Nazarenus, D. Hanft, J. Kita, and R. Moos, *Adv. Mater.*, **32**, 1908104 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201908104>
- [33] J. Akedo, *J. Therm. Spray Technol.*, **17**, 181 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1007/s11666-008-9163-7>
- [34] M. W. Lee, J. J. Park, D. Y. Kim, S. S. Yoon, H. Y. Kim, D. H. Kim, S. C. James, S. Chandra, T. Coyle, J. H. Ryu, W. H. Yoon, and D. S. Park, *J. Aerosol Sci.*, **42**, 771 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2011.07.006>
- [35] J. J. Park, M. W. Lee, S. S. Yoon, H. Y. Kim, S. C. James, S. D. Heister, S. Chandra, W. H. Yoon, D. S. Park, and J. Ryu, *J. Therm. Spray Technol.*, **20**, 514 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1007/s11666-010-9542-8>
- [36] C. Lee, M. Y. Cho, M. Kim, J. Jang, Y. Oh, K. Oh, S. Kim, B. Park, B. Kim, S. M. Koo, J. M. Oh, and D. Lee, *Sci. Rep.*, **9**, 2166 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-38477-y>
- [37] M. Sadl, A. Lebar, J. Valentincic, and H. Ursic, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 6896 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00518>
- [38] C. K. Park, S. H. Lee, J. H. Lim, J. Ryu, D. H. Choi, and D. Y. Jeong, *Ceram. Int.*, **44**, 20111 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.303>
- [39] M. Sadl, U. Prah, V. Kovacova, E. Defay, T. Rojac, A. Lebar, J. Valentinčič, and H. Ursic, *J. Mater. Chem. C*, **11**, 10058 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1039/d3tc01555f>
- [40] M. Sadl, K. Nadaud, M. Bah, F. Levassort, U. Eckstein, N. H. Khansur, K. G. Webber, and H. Ursic, *J. Phys.: Energy*, **4**, 024004 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac5fd5>
- [41] H. B. Jung, J. H. Lim, M. Peddigari, J. Ryu, D. H. Choi, and D. Y. Jeong, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**, 63 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.09.011>
- [42] S. B. Kang, M. G. Choi, D. Y. Jeong, Y. M. Kong, and J. Ryu, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **22**, 1477 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1109/tdei.2015.7116340>
- [43] A. Kumar, G. Lee, Y. G. Chae, A. Thakre, H. S. Choi, G. H. Nam, and J. Ryu, *Ceram. Int.*, **47**, 31590 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.039>
- [44] A. Kumar, A. Kumar, M.M.S. Cabral-Pinto, A. K. Chaturvedi, A. A. Shabnam, G. Subrahmanyam, R. Mondal, D. K. Gupta, S. K. Malyan, S. S. Kumar, S. A. Khan, and K. K. Yadav, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **17**, 2179 (2020).
doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph17072179>
- [45] X. Zeng, J. Li, A. L. N. Stevels, and L. Liu, *J Clean Prod*, **51**, 80 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.030>
- [46] M. K. Kim, S. Y. Ji, J. H. Lim, S. W. Kim, and D. Y. Jeong, *J. Asian Ceram. Soc.*, **10**, 196 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1080/21870764.2022.2031807>
- [47] J. S. Lee, S. Yoon, J. H. Lim, C. K. Park, J. Ryu, and D. Y. Jeong, *Korean J. Mater. Res.*, **29**, 73 (2019).
doi: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2019.29.2.73>
- [48] J. H. Lim, J. W. Kim, S. H. Lee, C. K. Park, J. Ryu, D. H. Choi, and D. Y. Jeong, *Korean J. Mater. Res.*, **29**, 175 (2019).
doi: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2019.29.3.175>
- [49] M. Sadl, O. Condurache, A. Bencan, M. Dragomir, U. Prah, B. Malic, M. Deluca, U. Eckstein, D. Hausmann, N. H. Khansur, K. G. Webber, and H. Ursic, *Acta Mater.*, **221**, 117403 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117403>