



비납계 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 압전 나노소재를 이용한 복합체 필름 기반의 플렉서블 에너지 하베스터 개발

김광현^a · 박현준^a · 배빛나^a · 장학수^a · 김철민^a · 이동훈^b · 박귀일^{a,b,*}

^a경북대학교 대학원 첨단소재공학부 금속재료공학전공, ^b경북대학교 신소재공학부 금속신소재공학전공

Development of Composite-film-based Flexible Energy Harvester using Lead-free BCTZ Piezoelectric Nanomaterials

Gwang Hyeon Kim, Hyeon Jun Park, Bitna Bae, Haksu Jang,
Cheol Min Kim, Donghun Lee and Kwi-II Park*

School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University (KNU), Daegu, Republic of Korea

(Received December 6, 2023; Revised December 27, 2023; Accepted December 27, 2023)

Abstract Composite-based piezoelectric devices are extensively studied to develop sustainable power supply and self-powered devices owing to their excellent mechanical durability and output performance. In this study, we design a lead-free piezoelectric nanocomposite utilizing $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ (BCTZ) nanomaterials for realizing highly flexible energy harvesters. To improve the output performance of the devices, we incorporate porous BCTZ nanowires (NWs) into the nanoparticle (NP)-based piezoelectric nanocomposite. BCTZ NPs and NWs are synthesized through the solid-state reaction and sol-gel-based electrospinning, respectively; subsequently, they are dispersed inside a polyimide matrix. The output performance of the energy harvesters is measured using an optimized measurement system during repetitive mechanical deformation by varying the composition of the NPs and NWs. A nanocomposite-based energy harvester with 4:1 weight ratio generates the maximum open-circuit voltage and short-circuit current of 0.83 V and 0.28 μA , respectively. In this study, self-powered devices are constructed with enhanced output performance by using piezoelectric energy harvesting for application in flexible and wearable devices.

Keywords: Piezoelectric, Lead-free piezoelectric ceramics, BCTZ, Energy harvesting, Flexible electronics

1. Introduction

최근 에너지를 공급하기 힘든 환경이나 실생활에서 사용하는 소형 장치를 배터리 교체 없이 반영구적으로 작동시킬 수 있는 방법에 대한 연구가 활발하게 이뤄지고 있지만, 기존의 배터리는 제한된 용량으로 주기적인 충전이 필요하다는 한계점이 있다[1-3]. 이러한 한계를 극복하기 위해 가장 적합한 기술로 여러 에너지 하베스팅 기술 (energy harvesting technology)이 대두되고 있다. 에너지 하베스팅은 주변에서 발생하는 태양광, 진동, 열, 바람 등

의 버려지는 에너지원으로부터 에너지를 모아서 전기에너지로 바꿔서 사용할 수 있도록 하는 기술이다. 여러 에너지 하베스팅 기술 중 압전 효과를 이용한 기술은 외부의 진동이나 응력에 의한 변형으로 전기에너지를 형성할 수 있는 기술이다.

압전 기반의 유연한 압전 에너지 하베스터는(Flexible piezoelectric energy harvester) 전기방사(electrospinning) 그리고 스핀코팅 기술과 같은 간단한 공정을 통하여 제작될 수 있다. 또한 미미한 변형이나 진동에도 전기적 에너지를 형성할 수 있어 차세대 스마트 웨어러블(wearable)

- 김광현, 박현준, 배빛나, 장학수, 김철민, 이동훈: 학생, 박귀일: 교수

*Corresponding Author: Kwi-II Park, TEL: +82-53-950-5564, FAX: +82-53-950-6559, E-mail: kipark@knu.ac.kr

전자기기 분야의 주요 기술로 주목받고 있다[4-7].

압전 특성을 가지는 소재들 중에, 페로브스카이트(perovskite) 결정구조를 갖는 납계(lead-based) 세라믹은 우수한 압전 특성을 갖고 있어서 다양한 분야에서 사용되고 있다[8, 9]. 그러나 이러한 PZT 등의 납계 소재는 많은 양의 납을 포함하여 환경 파괴에 대한 문제가 발생하고 있다. 따라서 납을 사용하지 않는 비납계(lead-free) 압전 세라믹을 사용하는 압전 소재 개발이 활발히 진행되고 있다[10-12]. 많은 비납계 압전 세라믹 중에 (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃ (BCTZ)는 뛰어난 압전 성능을 가지고 비납계 압전 세라믹 가운데 상대적으로 우수한 압전 상수(piezoelectric charge constant, $d_{33} \approx 620 \text{pC/N}$)를 가지고 있는 것으로 알려져 있다[13-16].

압전 세라믹 소재를 이용하여 플렉서블 에너지 하베스터를 개발하는 연구는 BaTiO₃ 압전세라믹 나노입자를 polydimethylsiloxane(PDMS) 기상(Matrix)에 분산시켜 나노복합체(nanocomposite)를 간단한 스핀 코팅 공정을 이용하여 제조하고 이를 소자화하는데 사용하는 연구를 시작으로, 다양한 압전 세라믹 입자와 고분자 기상을 사용한 연구가 꾸준히 보고되었다[17, 18]. 이때 구형의 압전 세라믹을 사용할 경우 뭉침(aggregation) 현상에 의해 압전 성능이 떨어지거나 소자 제작 시 통전이 되는 문제점이 있다[19, 20].

본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 0차원 구형 입자와 1차원 선형 입자를 적절한 비율로 고분자 기상에 분산시켜주었고 이에 따라 뭉침 현상을 해결함과 동시에 압전 성능을 향상시킬 수 있었다. 본 연구에서는 구형 및 선형의 BCTZ 입자를 각각 고상 합성법과 졸-겔 합성 기반의 전기방사공정을 통하여 합성하였고 이들을 적절한 비율로 혼합하여 압전 에너지 하베스터를 제작하였다. 합성된 구형 BCTZ 입자와 선형 BCTZ 입자의 최적 무게비를 찾기 위해 여러 가지 조건으로 나노복합체를 형성하여 최대의 성능을 가지는 비율을 찾아내었다. BCTZ 나노입자는 폴리이미드(Polyimide, PI) 기상에 분산시켜 용액을 만들었다. 이후 스핀코팅 공정을 통하여 제작된 용액을 PI 기판 위에 코팅하고 최종적으로 필름 형태의 나노복합체를 제작하였다. 마지막으로 압전 소자의 출력 성능을 측정하기 위해 굽힘 측정 시스템을 통하여 일정한 변형을 여러 무게비의 소자에 가해주었으며 그 결과 4:1의 무게비에서 ~0.83 V의 최대 전압과 ~0.28 μA 의 최대 전류를 생성함을 확인하였다.

2. Experimental

2.1. 구형 및 선형 BCTZ 나노입자의 합성

구형의(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ 압전 나노입자는 고상

합성법을 통해서 합성하였다. 전구체로는 Ba(CH₃COO)₂ (barium acetate, 99%; Sigma-Aldrich), Ca(CH₃COO)₂·H₂O (calcium acetate mono-hydrate, $\geq 99\%$; Sigma-Aldrich), Ti(OC₄H₉)₄ (titanium butoxide, 97%; Sigma-Aldrich), Zr(OC₄H₉)₄ (zirconium butoxide, 80 wt % in 1-butanol; Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 우선, Ba(CH₃COO)₂와 Ca(CH₃COO)₂·H₂O 분말을 몰 비율에 맞게 계량한 후 순수 물(deionized water) 30 ml에 100°C에서 1시간 가량 교반하여, Ba, Ca 전구체(precursor) 용액을 제조하였다. 그리고 Ti, Zr 전구체 용액 제조를 위해, 액상의 Ti(OC₄H₉)₄와 Zr(OC₄H₉)₄를 에탄올(Samchun, 99.5%) 15 ml에 80°C에서 1시간 가량 교반하였다. Ti, Zr이 혼합된 용액을 NH₄OH(Sigma-Aldrich, 28.0% NH₃ in H₂O)를 공침법을 통해서 가수분해(Hydrolysis)를 진행시켰다. 이 후 두 전구체 용액을 혼합한 후, 용매가 모두 증발할 때까지 100°C에서 교반하여 용매를 모두 증발시켰고 석출된 백색의 분말을 1시간 이상 분쇄하였다. 이 후 이차상이 제거된 구형의 BCTZ를 얻기 위해 1350°C에서 6시간 동안 하소(calcination)를 실시하여 순수한 입방정계의 페로브스카이트 구조의 BCTZ 나노입자를 합성하였다[21].

선형의 BCTZ 나노입자는 졸-겔 합성법 기반의 전기방사 공정을 통하여 합성하였다. 전구체로 Ba(CH₃COO)₂ (barium acetate, 99%; Sigma-Aldrich), Ca(CH₃COO)₂·H₂O (calcium acetate mono-hydrate, $\geq 99\%$; Sigma-Aldrich), Ti(OC₄H₉)₄ (titanium butoxide, 98%; Aladdin), Zr(CH₃COO)₄ (zirconium acetate, Zr 15.0-16.0%; Aladdin)를 사용하였다. 우선 Ba(CH₃COO)₂, Ca(CH₃COO)₂·H₂O 그리고 Zr(CH₃COO)₄를 몰 비율에 맞게 계량하고 Ti(OC₄H₉)₄와 Acetyl Acetone (99%)이 혼합된 용액에 계량한 전구체들을 넣어 2시간가량 교반하였다. 이후 Acetic acid(99.5%), Methanol(99.5%) 그리고 propionic acid(99.5%)를 각각 3:4:10의 무게 비율로 혼합하였다. 마지막으로 전기방사 공정의 용액을 준비하기 위해 polyvinylpyrrolidone(PVP, Mw=1,300,000)를 전구체 용액에 추가적으로 넣어준 후 50°C에서 5시간 이상 교반하였다. 이렇게 만들어진 용액을 전기방사 공정을 통하여 섬유 형태의 BCTZ를 얻게 된다. 전기방사 공정은 인가 전압 20 kV, 팁과 컬렉터 사이의 거리는 15 cm를 유지하며 실행되었다. 모인 섬유 기반의 멤브레인(membrane)은 450°C 2시간 동안 하소 처리한 뒤, 1000°C에서 1시간 동안 열처리를 실시하였다. 이렇게 합성된 섬유를 1시간 동안 분쇄하여 최종적으로 선형의 다공성 BCTZ 나노입자를 합성하였다.

2.2. BCTZ-PI 나노복합체 기반의 압전 에너지 하베스터 제작

선형 BCTZ 나노입자의 첨가에 따라 압전 성능이 향상

됨을 확인하기 위하여 여러 조건의 나노복합체 소자가 제작되었다. 구형과 선형의 나노입자 무게비는 1:0에서 20:1 까지 다양하게 설정하였다. 다양한 무게비로 혼합된 분말을 에탄올에 섞은 후 80°C에서 에탄올이 완전히 증발할 때까지 교반하여 분산이 잘 이루어진 분말을 얻었다. 최종적으로 혼합된 분말을 폴리이미드 기상에 분산시킨 후 12 시간 동안 교반하여 나노복합체 용액을 제조하였다. 이때 BCTZ 나노입자의 질량비는 PI 대비 20wt%로 고정시켰다 [15]. 제일 아래에 에탄올, 아세톤, DI water에 각 1시간씩 세척해 준 PI 기판을 사용하였고, 세척된 PI 기판에 스퍼터링 공정을 이용하여 Au 전극을 형성하였다. 이후 제조한 용액을 $3 \times 4 \text{ cm}^2$ 면적의 PI 기판 상에 1200 rpm으로 30초간 스핀코팅을 3회 반복하였고 각 실행 마다 80°C에서 약 10분간 건조 과정을 거쳤다. 이후 이미드화(imidization)을 위하여 제작된 PI 기판 상의 필름을 80°C에서 20분 200°C에서 30분 250°C에서 30분간 열처리 공정을 거쳤다. 다음으로 상부 전극을 형성하기 위해 다시 전극을 증착 하였고 소자의 안정성을 위해 PI용액을 이용하여 보호층을 형성하였다. 마지막으로 각 전극을 전도성 에폭시(silver-based conductive epoxy, CW2400, Chemtronics Co.)로 구리 도선을 연결하여 에너지 하베스팅 소자 제작을 마무리하였다.

3. Results and Discussion

그림 1(a)는 BCTZ 나노입자들의 합성 공정을 보여주고

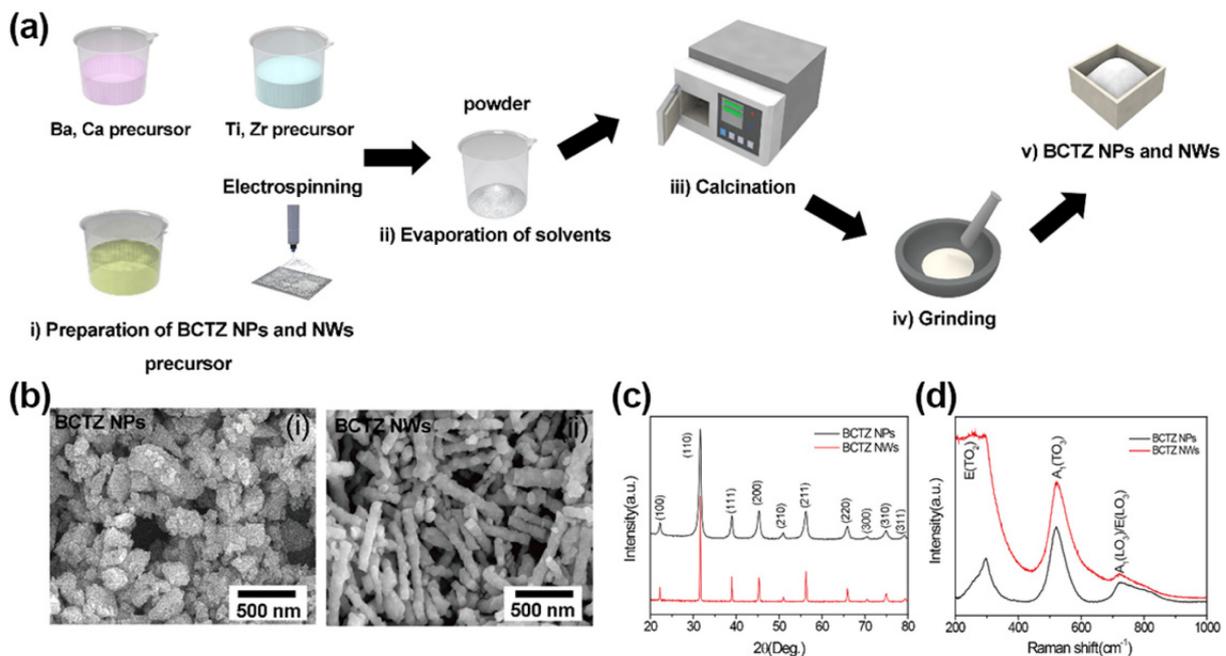


Fig. 1. (a) Schematic illustration for the synthesis steps of the BCTZ NPs and NWs. (b) SEM images of synthesized BCTZ NPs (i) and NWs (ii). (c, d) X-ray diffraction patterns (c) and Raman spectra (d) of synthesized BCTZ nanomaterials.

있으며, 자세한 과정은 실험방법에서 설명하였다. 그림 1(b)-(i)와 (ii)는 합성된 각 나노 입자들을 주사전자현미경(SEM; SU8220, Hitachi, Japan)으로 분말의 형상을 분석한 결과로, 400-600 nm의 평균 직경을 가지며 다면체 형상의 구형 입자와 평균 길이 500 nm의 선형 입자 형상을 확인하였다. 그림 1(c)는 합성된 입자들의 결정 구조를 X선 회절(X-ray diffraction, XRD; EMPYREAN, PANalytical, UK) 분석 결과로, 2차상이 완전히 제거된 순수한 입방정계 페로브스카이트 구조를 가지는 BCTZ 나노소재가 합성됨을 확인하였다. 또한, 추가적인 분석을 위하여 그림 1(d)의 각 입자의 라만 분광법(Raman microscope, Renishaw, inVia Reflex, UK) 결과를 통해 구형 입자의 경우 E, B₁(TO+LO) 모드의 피크; 520 cm⁻¹에서 E, A₁(TO) 모드의 피크; 그리고 720 cm⁻¹에서 E, A₁(LO) 모드를 가져 정방정계상의 존재를 확인하였다[22-24]. 이때 구형 BCTZ 나노입자의 XRD와 라만 스펙트럼 간의 결과가 불일치한 것은 MPB(morphotropic phase boundary) 조성을 가져 이중 상이 존재하여 나타나는 현상으로, MPB 조성을 만족하면 쌍극자 도메인(dipole domain)의 수축과 회전 등으로 인해 비교적 높은 압전 계수를 가질 수 있다고 알려져 있다[25-27]. 선형 입자의 경우 293, 522 그리고 725 cm⁻¹ 피크에서 각각 E(TO₂), A₁(TO₃) 그리고 A₁(LO₃)/E(LO₃) 모드를 가지며, 약한 E(TO₂) 피크는 격자에서 약간의 정방정계 상이 존재함을 보여주고 있다[16, 28, 29]. 그림 2(a)는 압전 에너지 하베스터 제작 과정을 그림으로 보여주고 있으며, 자세한 제작 과정은 실험 방법에서 서술하였다. 그림 2(b)

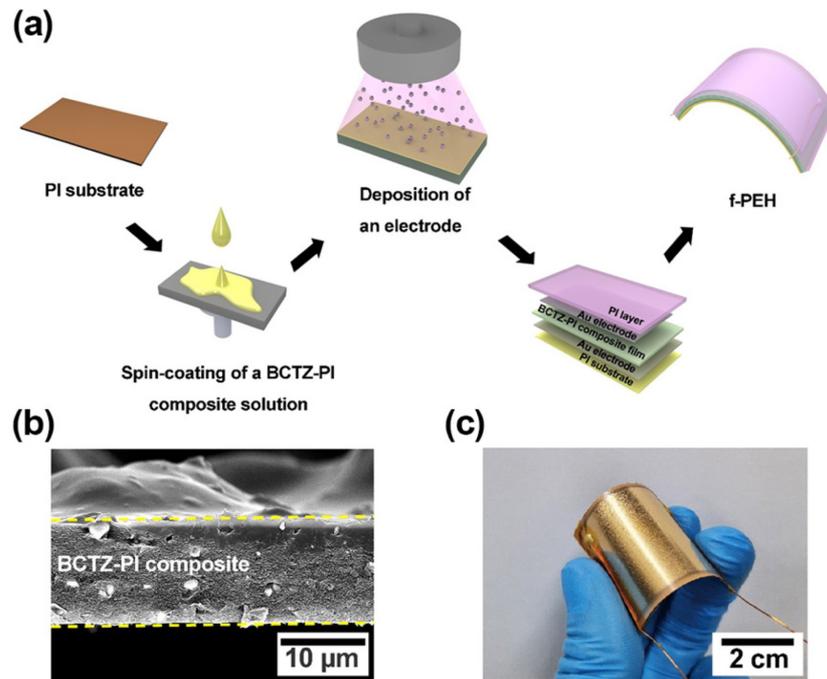


Fig. 2. (a) Schematic diagram showing fabrication process of BCTZ-PI composite-based flexible piezoelectric energy harvester (f-PEH). (b) Cross-sectional SEM image of the piezoelectric composite film. (c) Actual photograph of a fabricated f-PEH bent by human fingers.

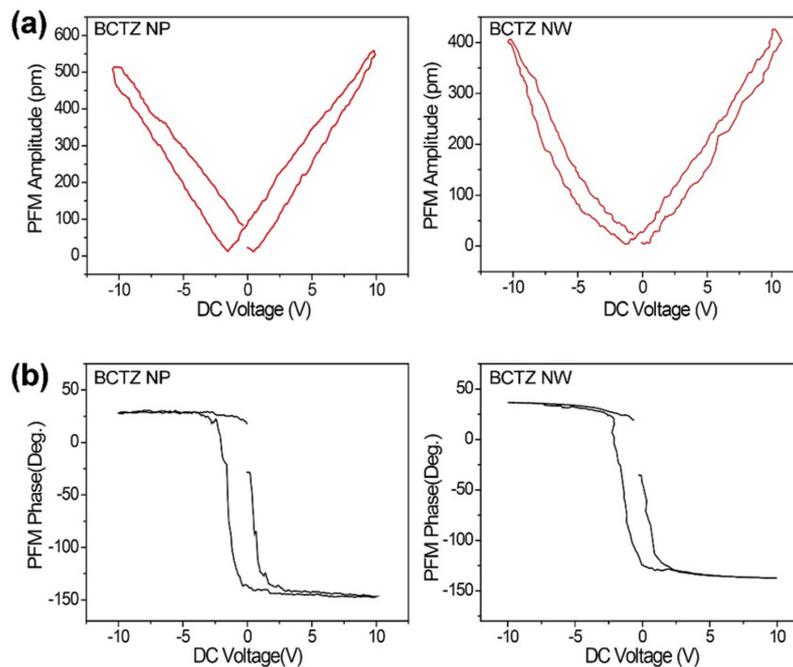


Fig. 3. PFM analysis results. (a, b) Amplitude hysteresis loops (a) and phase hysteresis loops (b) of BCTZ NP and NW.

는 BCTZ-PI 나노복합체 단면 이미지로 최적의 제조공정을 통해 PI 기상 내에 BCTZ 분말이 잘 분산된 약 $10\ \mu\text{m}$ 두께의 필름을 형성했음을 보여주고 있다. 그림 2(c)는 최종적으로 제작된 약 $3 \times 4\ \text{cm}^2$ 크기의 압전 에너지 하베스터이며, 손가락에 의한 굽힘 하중에 안정적으로 구동될 수 있음을 보여주고 있다.

다음으로는 단일 BCTZ 나노입자의 압전성을 확인하기 위하여, Piezoresponse Force Microscope(PFM, Park Systems, NX20, South Korea) 및 전도성 탐침(PPP-EFM, Nanosensors, Switzerland)을 이용하여 압전 상수를 측정하였다. 그림 3(a)는 구형 및 선형의 BCTZ 단일 입자와 접촉하는 전도성 팁에 직류 전압을 $-10\ \text{V}$ 에서 $10\ \text{V}$ 범위로

인가하여 측정된 PFM Amplitude Hysteresis Loop이며, 이 결과를 통해 BCTZ 입자의 유효 압전 전하 상수(Effective Piezoelectric Charge Coefficient, $d_{33,eff}$)를 구할 수 있다. Table 1, 2는 도출된 구형 및 선형 BCTZ 입자의 유효 압전 전하 상수값을 각각 정리한 것으로, 구형과 선형의 입자는 평균 52.7 pm V^{-1} 와 45.9 pm V^{-1} 의 값을 각각 가짐을 확인하였다. 측정된 값은 보고된 비납계 세라믹 나노소재들에 비해 상대적으로 높은 값으로[15, 29], 본 연구에서 제조한 BCTZ 입자들이 우수한 압전 성능을 보임을 확인할 수 있었다. 또한, 그림 3(b)의 PFM phase hysteresis loop를 통해, -10 V에서 10 V 범위에서 도메인 거동을 확인할 수 있었음과 동시에, 반대 위상 신호 차이가 대략 180° 인 것을 통해 구형 및 선형 BCTZ 입자에 인가된 전기장에 따라 도메인이 정렬되었음을 확인할 수 있다.

Table 1. The measured $d_{33,eff}$ of an individual BCTZ NP

data point	$d_{33,eff}$ [pm V^{-1}]	data point	$d_{33,eff}$ [pm V^{-1}]
spot 1	55.8	spot 3	50.5
spot 2	53.4	spot 4	51.3

Table 2. The measured $d_{33,eff}$ of an individual BCTZ NW

data point	$d_{33,eff}$ [pm V^{-1}]	data point	$d_{33,eff}$ [pm V^{-1}]
spot 1	48.1	spot 3	47.5
spot 2	43.5	spot 4	44.8

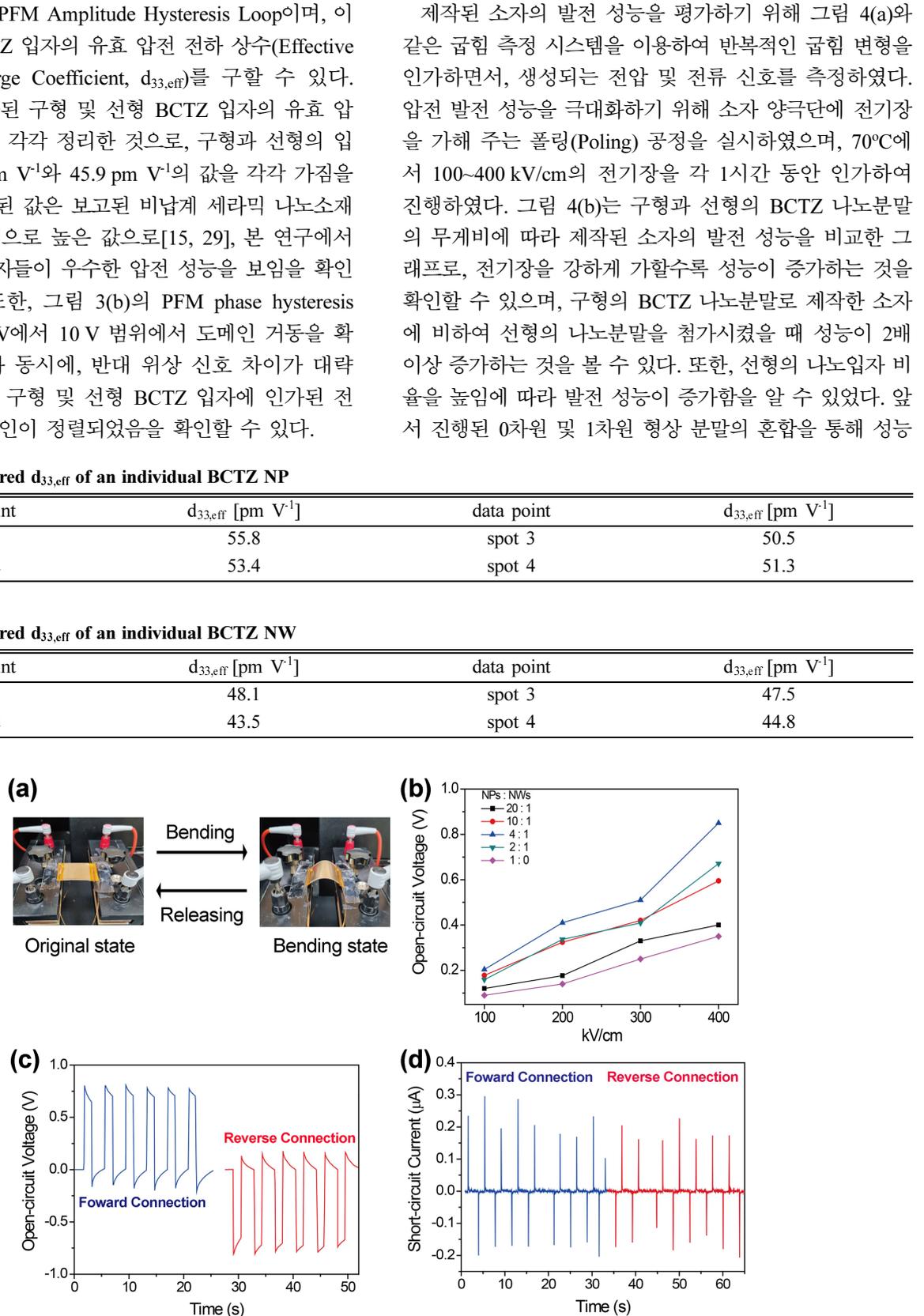


Fig. 4. (a) The captured images of BCTZ NPs and NWs-based f-PEH under periodically bending and releasing motions. (b) The open-circuit voltage generated from device with various weight ratios of spherical and acicular BCTZ nanopowders. (c, d) The measured open-circuit voltage (c) and short-circuit current (d) from the f-PEH based on BCTZ NPs and NWs during repeat bending/unbending conditions with forward and reverse connection to a measurement unit.

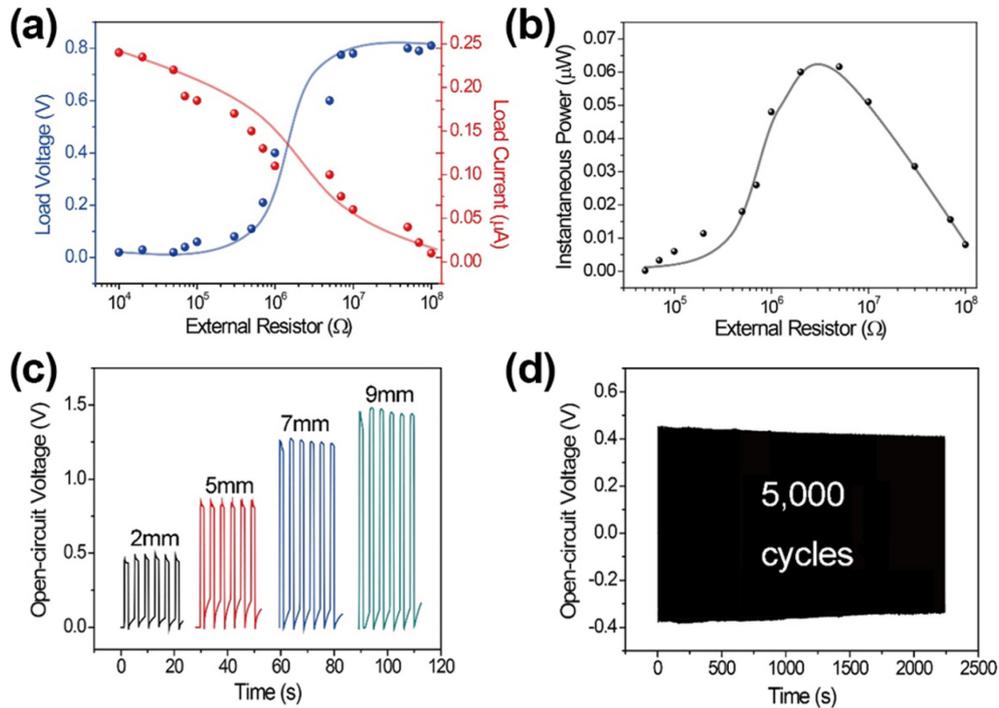


Fig. 5. (a) The measured load voltage and current of the f-PEH under various external resistances from 10k Ω to 100M Ω . (b) The relationship between the effective output power and external loads. (c) Dependence of the output voltage results according to different bending displacements subjected to the f-PEH. (d) The mechanical durability test result of output voltage converted from the device during repeatedly 5,000 bending cycles.

을 개선한 연구들을 참고하면, 구형의 BCTZ 나노분말이 PI 기상 내에서 존재할 경우, 응집 및 침전되어 아래면에 존재하는 것과는 달리, 1차원 형태의 선형 BCTZ 나노분말을 도입함에 따라 기상 내에 압전 나노소재의 분산성을 향상시킴에 따른 결과로 사료된다[20, 21, 30]. 하지만, 구형 및 선형 나노분말의 비율을 2:1로 혼합하여 제작된 소자의 경우 선형의 입자가 비율이 낮은 4:1 비율로 제작된 소자에 비해 낮은 발전 성능이 측정되었다. 이는 비교적 낮은 압전 전하 상수를 가지는 선형 입자의 비율이 높아져서 소자의 발전 성능이 낮아진 것으로 판단된다. 결과적으로 구형 및 선형의 나노분말의 비율을 4:1로 혼합하여 제작할 경우, 최대 발전 성능을 보임을 확인하였다. 그림 4(c)와 4(d)는 나노분말의 비율을 최적화하여 제작된 소자의 생성 전압과 전류를 측정된 결과를 보여주고 있다. 소자와 측정장비 간의 극성 연결을 바꿔가면 전기 신호를 측정하는 Switching Polarity Test를 통해, 전기 신호가 역전되는 것을 확인하여 측정된 전기 신호가 압전효과에 의해서 소자에서 생성된 신호임을 확인할 수 있었다.

그림 5(a)는 최적화된 4:1의 무게비로 제작된 소자의 순간 전력을 측정하기 위해 10 k Ω 에서 100 M Ω 까지의 외부 저항을 연결하여 부하 전압과 전류를 측정된 결과이다. 외부 저항이 증가함에 따라 부하 전압은 점차 증가하다가 100 M Ω 에서 약 0.8 V의 최대 전압이 측정되었고 반대로

부하 전류는 감소하였다. 측정된 전압과 전류의 곱으로 계산된 순간 출력 전력(그림 5(b))은 약 0.06 μ W의 최댓값을 가졌다. 그림 5(c)는 소자에 가해진 변위(Displacement)에 따른 출력 성능을 보여주고 있으며, 2 mm에서 9 mm로 변위가 커짐에 따라 전압 신호가 0.4~1.5 V까지 향상됨을 확인하였다. 그림 5(d)는 개발된 소자의 기계적 안정성을 평가하기 위해, 5,000회 동안의 반복적인 굽힘 변위에 따른 전압 신호의 측정 결과를 나타낸 것으로, 약간의 성능 저하는 관찰되었지만 비교적 안정적인 전압 신호가 생성된 것을 확인하였다.

4. Conclusion

본 연구에서는 구형의 BCTZ 입자 기반의 압전복합체의 압전 및 발전 성능을 향상시키기 위해, 1차원 다공성 BCTZ 나노섬유를 도입하여 기상 내에서의 압전 나노분말의 분산성을 높이고자 하였다. 구형과 선형 형태의 비납계 BCTZ 나노입자는 고상 합성법과 졸-겔 공정 기반의 전기방사를 통하여 각각 제조하였고 이를 적절한 비율로 혼합하여 PI 기상에 분산시켜 나노 복합체를 제작하고 플렉서블 형태의 에너지 생성소자를 개발하였다. 구형 및 선형 나노입자의 비율을 4:1로 혼합하여 복합체를 제조하고 소자화 했을 때, 가장 높은 발전 성능을 생성함을 알 수 있

었다. 나노분말이 분산된 형태의 압전 복합체를 이용한 플렉서블 소자 기술에서는 소재 자체의 압전성능 향상뿐만 아니라 분산성 향상을 위한 1차원 형태의 압전 나노소재를 도입하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 2023년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. 2022R1A2C1003853)을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] X. Fan, B. Liu, J. Ding, Y. Deng, X. Han, W. Hu and C. Zhong: *Batter. Supercaps.*, **3** (2020) 1262.
- [2] R. Bagherzadeh, S. Abrishami, A. Shirali and A. R. Rajabzadeh: *Materials Today Sustainability.*, **20** (2022) 100233.
- [3] A. E. Ostfeld, A. M. Gaikwad, Y. Khan and A. C. Arias: *Sci. Rep.*, **6** (2016) 26122.
- [4] D. Y. Hyeon and K.-I. Park: *Energy Technol.*, **7** (2019) 1900638.
- [5] C. K. Jeong, J. H. Lee, D. Y. Hyeon, Y.-G. Kim, S. H. Kim, C. Y. Baek, G.-J. Lee, M.-K. Lee, J.-J. Park and K.-I. Park: *Appl. Surf. Sci.*, **512** (2020) 144784.
- [6] H. B. Park, D. Y. Hyeon, M. W. Jung, K.-I. Park and J. S. Park: *Compos. Part B*, **203** (2020) 108476.
- [7] S. Bairagi, I. Shahid ul, M. Shahadat, D. M. Mulvihill and W. Ali: *Nano Energy*, **111** (2023) 108414.
- [8] Y. Yan, Z. Li, L. Jin, H. Du, M. Zhang, D. Zhang and Y. Hao: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (2021) 38517.
- [9] S. Leng, F. Ye, S. Wan, W. Shi and G. Ma: *Ceram. Int.*, **49** (2023) 39479.
- [10] J. E. Leal-Perez, J. Flores-Valenzuela, J. L. Almaral-Sánchez, S. F. Olive-Méndez, M. P. Cruz, O. Auciello and A. Hurtado-Macias: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **43** (2023) 7431.
- [11] R. Yue, S. G. Ramaraj, H. Liu, D. Elamaram, V. Elamaram, V. Gupta, S. Arya, S. Verma, S. Satapathi, Y. hayawaka and X. Liu: *J. Alloys Compd.*, **918** (2022) 165653.
- [12] J. Wu, Z. Fan, D. Xiao, J. Zhu and J. Wang: *Prog. Mater. Sci.*, **84** (2016) 335.
- [13] J. Ma, X. Liu, C. Zhou, C. Yuan, W. Li and M. Jiang: *Ceram. Int.*, **40** (2014) 2979.
- [14] S. B. Li, L. M. Zhang, C. B. Wang, X. Ji and Q. Shen: *Ceram. Int.*, **42** (2016) 18585.
- [15] S. C. Park, C. Nam, C. Baek, M.-K. Lee, G.-J. Lee and K.-I. Park: *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10** (2022) 14370.
- [16] H. H. Fan, C. C. Jin, Y. Wang, H. L. Hwang and Y. F. Zhang: *Ceram. Int.*, **43** (2017) 5875.
- [17] K. I. Park, M. Lee, Y. Liu, S. Moon, G. T. Hwang, G. Zhu, J. E. Kim, S. O. Kim, D. K. Kim, Z. L. Wang and K. J. Lee: *Adv. Mater.*, **24** (2012) 2999.
- [18] C. K. Jeong, D. Y. Hyeon, G.-T. Hwang, G.-J. Lee, M.-K. Lee, J.-J. Park and K.-I. Park: *J. Mater. Chem. A*, **7** (2019) 25481.
- [19] Y.-G. Kim, K. T. Kim, S. C. Park, D. H. Heo, D. Y. Hyeon, S. P. R. Mallem and K.-I. Park: *Nano Energy*, **98** (2022) 107238.
- [20] C. Baek, J. H. Yun, H. S. Wang, J. E. Wang, H. Park, K.-I. Park and D. K. Kim: *Appl. Surf. Sci.*, **429** (2018) 164.
- [21] C. Baek, J. H. Yun, J. E. Wang, C. K. Jeong, K. J. Lee, K. I. Park and D. K. Kim: *Nanoscale*, **8** (2016) 17632.
- [22] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer and R. Waser: *J. Raman Spectrosc.*, **38** (2007) 1288.
- [23] E. Venkata Ramana, A. Mahajan, M. P. F. Graca, S. K. Mendiratta, J. M. Monteiro and M. A. Valente: *Mater. Res. Bull.*, **48** (2013) 4395.
- [24] A. Hamza, F. Benabdallah, I. Kallel, L. Seveyrat, L. Lebrun and H. Khemakhem: *J. Alloys Compd.*, **735** (2018) 2523.
- [25] N. P. M. J. Raj, N. R. Alluri, G. Khandelwal and S.-J. Kim: *J. Alloys Compd.*, **871** (2021) 159503.
- [26] Y. Wang, C. Chen, S. Qian and X. Zhang: *Mater. Lett.*, **338** (2023) 133953.
- [27] F. Li, L. H. Wang, L. Jin, D. B. Lin, J. L. Li, Z. R. Li, Z. Xu and S. J. Zhang: *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **62** (2015) 18.
- [28] C. C. Jin, X. C. Liu, C. H. Liu, Y. Wang, H. L. Hwang and Q. Wang: *Mater. Des.*, **144** (2018) 55.
- [29] S. K. Ye, J. Y. H. Fuh and L. Lu: *Appl. Phys. Lett.*, **100** (2012) 252906.
- [30] C. K. Jeong, K. I. Park, J. Ryu, G. T. Hwang and K. J. Lee: *Adv. Funct. Mater.*, **24** (2014) 2620.