

BaTiO₃의 {111} 쌍정계면과 강유전 분역의 배향성

박봉모 · 정수진

서울대학교 무기재료공학과

(1995년 11월 15일 접수)

Orientation States of Ferroelectric Domains and {111} Twins in BaTiO₃

Bong Mo Park and Su Jin Chung

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul Nat. Univ.

(Received November 15, 1995)

요 약

강유전성 BaTiO₃의 분역 구조를 이해하는 것은 폴링과정에 있어서 대단히 중요하며 대부분의 BaTiO₃ 세라믹스에서 흔히 발견되는 구조 쌍정 계면에서의 배향관계는 아직까지 보고된 바 없다. 본 연구에서는 {111} 쌍정을 이루고 있는 결정시편을 이용하여 편광현미경하에서 분역구조를 관찰하고, 열처리에 의하여 상전이되는 동안 {111} 쌍정과 강유전성 분역의 거동을 현미경하에서 직접적으로 관찰하였다. {111} 쌍정면 양측으로 대칭적 분역구조가 발달되며, 그 배열 형태는 'V'자 모양과 수직하게 관통하는 것처럼 보이는 직선 모양의 두가지 형태로 분류된다. 열처리에 의하여 새로운 분역구조가 형성될 때 {111} 쌍정면 주위에서는 대칭적 관계를 유지하면서 분역이 발달되며, 분역형성에 기인하는 표면변형도 {111} 쌍정에 대하여 항상 대칭적으로 발달된다. 이는 {111} 계면에서도 분극방향이 바뀌어지며 "머리-꼬리"의 전기적 안정성의 배향관계를 유지하는 것으로 설명할 수 있다.

ABSTRACT

It is very important to understand the domain structures of ferroelectric BaTiO₃ in the poling process. Especially, because {111} twinning is frequently observed in most BaTiO₃ ceramics, it is required to know the relations between the ferroelectric domains and the structural twin. In this study, the domain structures of a {111} twinned crystal sample were observed under a polarizing microscope, and the relation between the {111} twin and the domain structure was verified by insitu observation of the behaviors of 90° domains during the phase transitions. A symmetrical domain structure is developed in both the sides of the {111} twin boundaries, and the domain configurations could be classified into two types of 'V'-shape and linear shape penetrating perpendicular to the twin boundary. Domain formation obeys the symmetry of the {111} twinning when a new domain structure is developed by heat treatment, and surface deformation due to domain formation is also occurred symmetrically between the both sides of the {111} twin boundary. This symmetrical behavior of the domains could be interpreted with the "head-to-tail" orientation of the domains across the {111} twin boundary.

Key words: Barium titanate single crystal, Ferroelectric domains, 90° domain wall, {111} twin

1. 서 론

합성된 BaTiO₃가 상온으로 냉각되면 180° 분역과 90° 분역이 생성된다¹⁻⁴. 90° 분역의 형성은 주로 입방정-정방정 상전이시 발생하는 기계적 응력 해소에 크게 기여하며, 180° 분역의 형성은 전기적 에너지 최소화에 크게 기여한다. 이러한 이유로 지금까지 대부분의 90° 분역벽의 해석에 있어서 전기적 에너지 측면은 별로

고려되지 않았다. 따라서, 세라믹스의 밴드 분역구조 해석시 기존의 90° 분역벽이 전하면 새로운 형태의 분역벽으로 해석된다고 보고된 적이 있다^{5,6}. 그러나 90° 분역이 왜기모양 층 분역을 이루는 특성과 전기적 에너지 최소화라는 측면을 충분히 고려한다면, 새로운 형태의 분역벽 개념의 도입이 불필요하다고 보고된 바 있다⁷⁻¹⁰.

용제법으로 BaTiO₃ 단결정을 성장할 때 {111} 쌍정에 기인하는 나비쌍정의 형성이 잘 알려져 있다^{11, 13}. 또한,

BaTiO₃ 세라믹스의 미세구조를 관찰해 보면, 비교적 많은 입자들이 {111} 쌍정을 내포하고 있음을 발견할 수 있다. 이러한 {111} 쌍정은 결합성의 구조쌍정에 해당되고¹⁴ 세라믹스의 소결시 비정상 입성장의 원인이 되는 것으로 여겨져 왔다¹⁵⁻¹⁷. 최근에는 이러한 비정상 입성장을 이용하여 단결정을 얻고자 하는 시도도 이루어지고 있다¹⁸. {111} 쌍정 양쪽으로 분역이 배열되는 형태는 마치 밴드분역구조와 유사하게 보여질 수 있다. 그러나 밴드 분역구조에서 밴드형성 분역벽은 90° 분역벽과 동일한 반면⁷⁻¹⁰, {111} 쌍정면은 어떠한 경우에도 불변하는 이차원적 결합이다. 따라서 비교적 흔히 관찰되는 {111} 쌍정면 양쪽으로 강유전성 90° 분역이 어떻게 배열되는가에 따라, {111} 쌍정면에서의 전하 발생 문제는 심각해질 수 있다.

강유전 재료인 BaTiO₃를 응용하기 위해서는 폴링(poling) 공정이 필요하며, 이를 위하여 분역의 구조와 거동을 이해하는 것은 매우 중요하다. 특히, 제조되는 대부분의 BaTiO₃ 세라믹스에서 {111} 쌍정을 내포하고 있는 입자가 흔히 관찰되므로, 이러한 경우 강유전성 분역과 구조 쌍정 사이의 상관관계를 이해하는 것이 필요하다. 그러나, BaTiO₃의 {111} 쌍정이나 강유전성 분역구조 각각에 관한 연구는 비교적 많이 이루어져 왔음에도 불구하고, 이 두가지의 상관관계에 관한 연구는 거의 이루어져 있지 않다.

본 연구에서는 고온 용액으로부터 성장된 BaTiO₃ 단결정^{7,8,19-21} 가운데 {111} 쌍정을 함유하고 있는 부위를 박편으로 가공하고 편광현미경하에서 분역구조를 관찰하였다. 큐리온도 이상으로 가열한 후 냉각시킬 때 상전이되는 동안 90° 분역의 거동을 현미경하에서 직접적으로 관찰함으로써 {111} 쌍정과 강유전성 분역 형성의 관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

저속력 다이아몬드 절단기를 이용하여 {111} 쌍정을 함유하고 있는 단결정을 얇게 자른 뒤, 유리판 위에서 800 grit SiC 분말을 사용하여 100~200 μm 정도의 두께가 되도록 연마하였다. 얇게 연마된 결정판을 연마용 천 위에서 5 μm 알루미나, 3 및 1 μm 다이아몬드 분말을 사용하여 순차적으로 표면연마하였다. 결정판의 양면을 완전히 표면연마한 후, Olympus사의 투과편광현미경을 이용하여 분역구조를 관찰하였다.

상전이 현상을 직접 관찰할 수 있도록 자체 제작한 현미경용 가열판¹⁰을 사용하였다. 단열재 내부에 50×50

×5 mm³ 크기의 가열용적을 만들고, 그 위에는 두께를 만들어 덮음으로써 가열부의 열안정성을 높였다. 편광이 통과하는 부분은 유리판으로 막아 외부와 차단시킴으로써 가열부의 온도가 외부 기류 변화에 민감하지 않도록 하였다. 가열부 양 끝에 두개의 Ni-Cr 발열체를 평행하게 위치시키고, 양 발열체의 열량을 조절함으로써 가열부의 온도와 수평방향으로 부가되는 온도구배의 크기를 조절하였다. 이 때 양 발열체 사이에 네개의 K-형 열전대를 나란하게 놓고 온도구배를 측정할 수 있도록 하였다.

제작된 가열판을 Olympus사의 투과편광현미경 대물대에 고정시키고, 표면연마된 결정 박편을 가열판 중심에 놓고 서서히 가열과 냉각을 반복하면서 분역구조의 변화를 관찰하였다. 열처리한 후 반사현미경으로 상전이에 의한 결정표면의 변화를 관찰하고 이를 결정내부의 분역구조와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. {111} 쌍정과 90° 분역의 공간적 배열

구조쌍정인 {111} 쌍정이 결정내에 존재할 때, 결정결함인 {111} 쌍정은 강유전성 분역 형성을 간섭하게 된다. 이 때 {111} 쌍정면과 90° 분역의 공간적 배열관계를 이해하는 것은 비교적 간단하다. 강유전성 90° 분역벽은 {101} 쌍정면에 해당되므로¹⁻³, 한 결정내에 서로 다르게 배열될 수 있는 90° 분역벽은 여섯개이다. 따라서 하나의 {111} 쌍정면 양쪽으로 90° 분역벽이 배열되는 방법은 전부 36가지가 가능하다. 그러나 여섯개의 {101} 동가면(equivalent plane) 가운데 세개는 {111} 면에 대하여 35° 16'의 각을 이루고 나머지 세개는 수직하다. 이러한 90° 분역벽이 {111} 쌍정면 양쪽에 배열되는 형태로만 분류하면 크게 다섯가지로 나눌 수 있다. 즉, (i) {111} 쌍정면에 경사진 90° 분역벽이 서로 대칭적으로 배열, (ii) {111} 쌍정면에 경사진 90° 분역벽이 서로 비대칭적으로 배열, (iii) {111} 쌍정면에 수직한 90° 분역벽이 서로 대칭적으로 배열, (iv) {111} 쌍정면에 수직한 90° 분역벽이 서로 비대칭적으로 배열, 그리고 (v) {111} 쌍정면에 경사진 90° 분역벽과 수직한 90° 분역벽이 서로 비대칭적으로 배열되는 경우로 분류된다.

{111} 쌍정을 가지는 결정 시편에서 실제로 관찰되는 분역구조를 Fig. 1에 나타내었다. (a)의 {111} 쌍정면에서 'V'자 모양으로 꺾여 나가는 것과 (b)의 {111} 쌍정면을 관통하는 것처럼 보이는 두가지 경우 모두 관찰 가능하지만, (a)의 경우가 보다 일반적인 것으로 관찰된다. 그러나 앞에서 언급한 (ii), (iv), (v)의 비대칭형 배열은

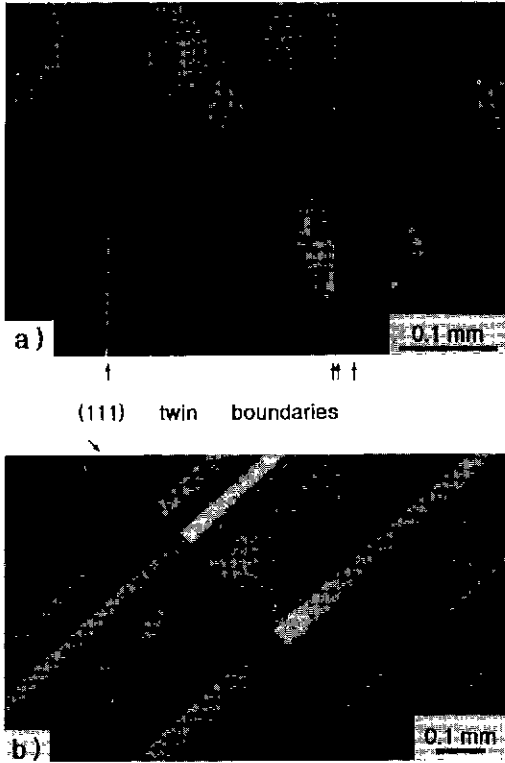


Fig. 1. Two types of ferroelectric domain boundary configurations around the (111) twin plane.

실제로는 관찰되지 않는다. Fig. 1(a)와 (b)의 모든 경우에서 $\{111\}$ 쌍정면 양쪽의 영역의 끝점이 언제나 일치하는 것으로 보아 완전히 대칭적 배열을 나타냄을 확인할 수 있다. 90° 영역의 머리-꼬리 배열을 고려할 때, 비대칭적 배열은 $\{111\}$ 쌍정면 상에 심각한 전하 누적의 문제를 야기시킬 수 있기 때문으로 생각된다. 또한, 이는 $\{111\}$ 쌍정이 “m”의 쌍정법칙을 가지므로 쌍정면 양쪽에서 항상 대칭적인 구조를 갖는다는 것과 일치한다. 그러므로 $\{111\}$ 쌍정면 양쪽으로 대칭적 분역구조가 발달될 때 그 배열 형태가 안정함을 알 수 있으며, 따라서 $\{111\}$ 쌍정면과 90° 분역벽의 배열관계는 Fig. 2에 개략적으로 나타낸 것처럼 크게 두가지 형태로 분류될 수 있다 즉, $\{111\}$ 면과 $35^\circ 16'$ 의 각을 이루면서 ‘V’자 모양으로 꺾여 나가는 I-형과 $\{111\}$ 정면에 수직하게 관통하는 것처럼 보이는 II-형으로 분류된다. I-형의 경우 시편 가공 방향에 따라 꺾임각이 $0^\circ \sim 35^\circ 16'$ 사이의 값을 가지는 것으로 관찰될 수 있으며, 여기서 꺾임각이 0° 라 함은 Fig. 2(a)의 뒷면에 나타나는 것처럼 90° 분역벽의 꺾적과 $\{111\}$ 쌍정면의 꺾적이 평행함을 의미한

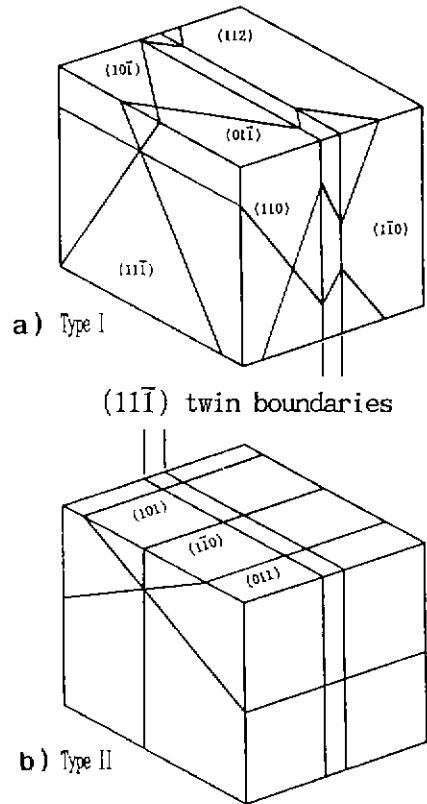


Fig. 2. (111) twin boundaries and ferroelectric domain boundaries, a) type I and b) type II.

다. I-형과는 달리 II-형의 경우, 시편 가공 방향에 상관없이 항상 수직하게 관통하는 것처럼 보인다.

3.2. 상전이시 $\{111\}$ 쌍정과 90° 분역의 거동

결정을 큐리온도 이상으로 가열하면 강유전성 분역은 소멸되고, 이를 다시 상온으로 냉각하면 강유전성 분역이 다시 생성된다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 열처리에 의하여 분역구조가 쉽게 변화됨을 관찰할 수 있다. $\{100\}$ 결정판을 가공하면 표면면마 공정에 의하여 90° a-a 분역벽이 안정화되므로, 반복된 열처리시 분역 형성 과정에서 90° a-a 분역벽이 똑 같은 위치에서 재생되는 기억효과를 나타낸다고 알려져 있다^{7,22,23}. 그러나 Fig. 3의 결정시편은 (110) 면에 평행하게 가공되었으며, 이러한 경우 90° 분역벽이 a-a 성분보다 a-c 성분을 오히려 더 많이 내포하고 있으므로 분역 재생성시 기억효과가 크지 않으며, 실제로 반복된 열처리를 통하면 그 처리 조건에 따라 분역구조가 쉽게 변화됨을 확인할 수 있다.

Fig. 3(b)에 나타낸 것처럼, 결정을 큐리온도보다 높은

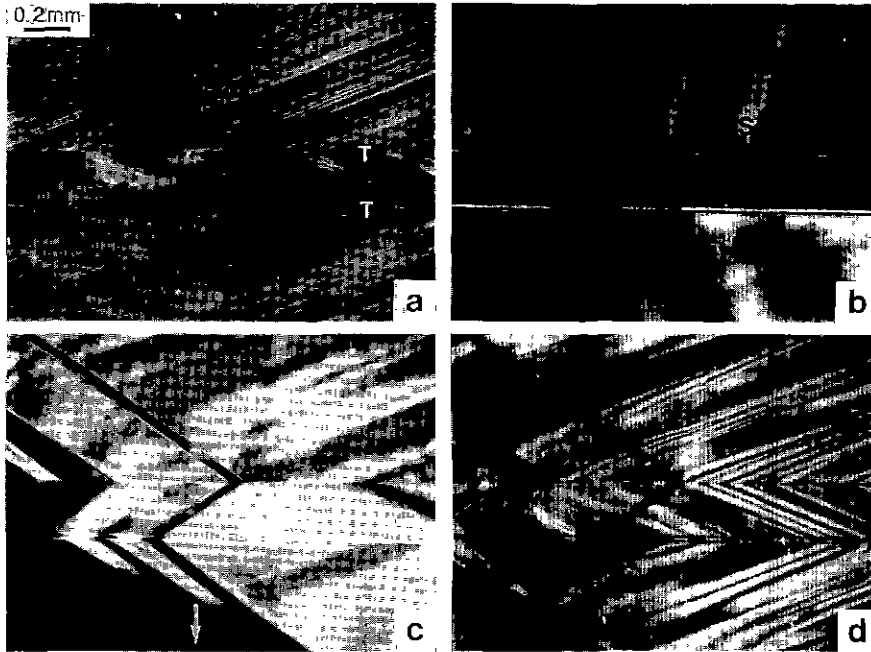


Fig. 3. In situ observation of domain formations around the {111} twin planes. (a) at room temperature, (b) at 135°C, (c) during cooling to room temperature, and (d) after cooling.

135°C로 가열하면 강유전성 분역벽은 모두 사라지게 된다. 그러나 {111} 쌍정면은 여전히 남아 있으며 “S”로 표기한 성장줄무늬^{7,8,10}와 아울러 선명하게 관찰됨을 확인할 수 있다. 이를 Fig. 3(c)와 같이 화살표 방향으로 온도구배를 부가하면서 냉각하면, 강유전상 영역이 {111} 쌍정면을 가로질러 구조적 대칭성을 그대로 유지하면서 성장해 나감을 관찰할 수 있다. 상온으로 완전히 냉각되어 충분한 시간이 지나면 Fig. 3(d)와 같이 Fig. 3(a)와는 다른 새로운 분역구조를 이루게 되는데, 여기에서도 {111} 쌍정면 주위에서는 대칭적 관계가 유지됨을 확인할 수 있다.

3.3. 반복된 열처리시 결정표면의 거동

상전이는 격자변형을 동반하므로, 결정 시편의 표면에서도 변형에 의한 요철현상이 유발된다. {111} 결정판의 경우, 앞에서 언급하였듯이 큐리온도 이상으로의 열처리후 90° a-a 분역벽이 분역 재생성시 기억효과를 나타내는 반면, 90° a-c 분역벽은 표면변형을 야기하면서 쉽게 소멸되는 것으로 알려져 있다.^{7,22,23} (110) 결정판에 나타나는 90° 분역벽은 a-a 성분보다 a-c 성분을 더 많이 내포하고 있으므로 반복된 열처리 동안 기억효과와는 무관한 거동을 나타내며, 상전이에 의하여 표면변형을

일으키게 된다. 이러한 표면변형의 형태는 마텐사이트에서 격자변형시 내부의 반복적 쌍정형성에 의하여 계면에서 응력변형의 누적을 최소화하고 거시적으로 왜곡되지 않게 하는 경우와 같이 이해될 수 있다²⁰.

Fig. 4는 Fig. 3에 나타낸 결정 시편에서 왼쪽 일부의 표면을 확대한 사진으로 표면상태의 변화를 잘 보여주고 있다. 이미 앞에서 {111} 쌍정의 대칭성을 설명한 바와 같이, {111} 쌍정면 양쪽으로 배열된 강유전성 분역의 대칭성과 아울러 분역형성에 기인하는 표면변형도 항상 대칭적으로 발달됨을 알 수 있다. 이는 {111} 쌍정면을 중심으로 양쪽에서의 격자변형이 대칭적인 것을 의미한다. 이러한 사실은 한편으로 분극 방향이 대칭인 것으로 이해될 수 있으나, 분극방향이 완전히 대칭적으로 발달되면 {111} 쌍정면에 누적되는 전하가 커지므로 적합하지 못하다. 그러나 {111} 쌍정면에 대하여 분극 배열이 90° 분역벽처럼 버리-꼬리 배열을 이룬다면 쌍정면에서의 발다른 전하누적없이 위에서 관찰되는 격자변형의 대칭성을 효과적으로 설명할 수 있다. 실제로 Fig. 4(a)와 (b)에서 나타난 표면요철은 {111} 쌍정 계면 양측에서 서로 반대로 되어 있고, 이는 Fig. 5에서 도식적으로 설명한 것과 같이 “머리-꼬리”의 배향을 갖는 것으로 해석할 수 있다.

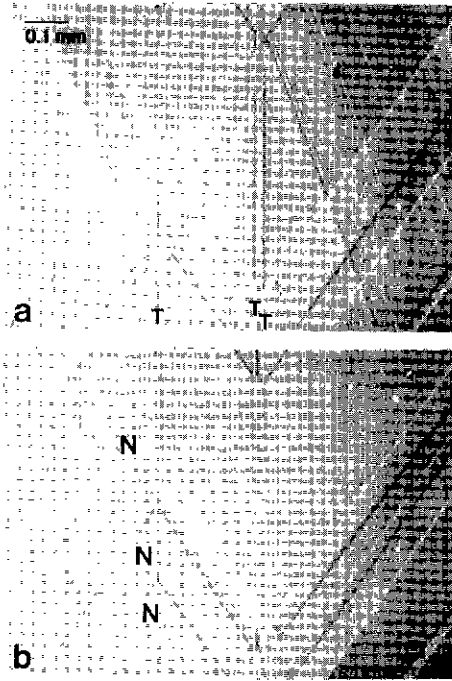


Fig. 4. Surface modifications after repeated heat treatments of {111} twinned (110) crystal plate, (a) after the first heat treatment of the polished sample above Curie temperature and (b) after the second heat treatment. (T: {111} twin boundaries, N: regions without surface modifications)

Fig. 4(a)는 표면연마된 결정시편을 처음 한번 큐리온도 이상으로 열처리한 후 다시 냉각하였을 때의 표면을 나타내고 있다. 여기서 표면변형은 그것이 이루어지는 시기에 따라 가열에 의한 표면변형과 냉각에 의한 표면변형의 두가지로 구분될 수 있으며, 이들은 각각 정방정에서 입방정으로 전이될 때의 격자변형에 의한 표면변형과 입방정에서 정방정으로의 격자변형에 의한 표면변형에 해당된다. 입방정이 큐리온도를 지나 상온으로 냉각되면, 입방정의 세 축방향중 한 방향으로 분극이 발달되면서 팽창하게 되고 나머지 두 방향으로는 수축하게 된다. 성장된 단결정은 상온에서 이미 이러한 분극이 형성되어 있으며, 결정가공시 표면연마에 의하여 최초로 형성된 표면요철이 제거되었음을 알 수 있다. 이러한 결정 시편을 다시 큐리온도 이상으로 가열하면, 앞에서 언급한 분극형성의 역과정이 일어나므로 정방정이 입방정으로 전이되면서 표면연마후의 분극구조에 해당하는 표면요철이 발생하게 된다. 이를 다시 상온으로

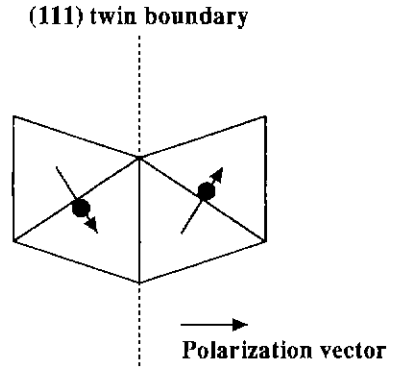


Fig. 5. Schematic diagram showing the polarization directions at the {111} twin boundary by using the TiO_6 octahedron (● reveals the position of Ti).

냉각하면 새로운 분극구조가 형성되면서 이와 일치하는 표면변형을 유발하게 된다. 따라서 가열과 냉각의 열처리 과정을 겪은 결정시편의 표면은 이들 두가지 표면변형 형태를 동시에 나타내게 된다. Fig. 4(b)는 (a)의 시편을 다시 한번 열처리한 경우이다. 열처리에 의하여 분극배열이 쉽게 새롭게 변형됨을 알 수 있으며 이에 따라 표면변형도 변화됨을 확인할 수 있다.

이상에서 설명한 바와 같이, 반복된 상전이에 의한 분극구조 변화와 그것에 기인하는 표면변형의 전체적 변화 과정을 Fig. 6과 같이 도식적으로 나타낼 수 있다. (a), (c), (e), (g)는 결정 시편내의 분극구조를 나타내며, (b), (d), (f), (h)는 각 단계에서의 표면요철 상태를 나타낸 것이다. (a)의 분극구조를 가지는 시편을 표면연마 하였으므로 (b)와 같이 아무런 표면변형도 관찰되지 않으며, 이를 큐리온도 이상으로 가열하면 입방정으로 전이되면서 (c)처럼 분극이 소멸되고 (d)와 같이 (a)의 분극 구조와 일치하는 표면변형이 유발된다. 이를 다시 상온으로 냉각하여 (e)의 분극구조를 갖게 되면 (f)처럼 (a)와 (e)의 분극 배열과 일치하는 표면요철이 겹쳐져 나타나게 된다. 이를 큐리온도 이상으로 다시 한번 더 가열하면, (a)를 가열하였을 때와 동일한 상태가 되므로 (f)의 표면요철 중에서 (e)의 분극구조에 해당되는 표면 요철은 사라지게 된다. 이것이 상온으로 냉각되어 (g)와 같은 분극구조를 갖게 되면, 이때의 표면 변형은 (a)의 가열에 기인하는 표면요철과 (g)의 새로운 분극 배열 형성에 기인하는 표면요철이 겹쳐진 (h)의 표면변형이 이루어 짐을 이해할 수 있다. (a)와 (g)의 비교에서, 열처리후 열처리 전과 동일한 분극배열을 갖는 영역내에서는 큐리온도 이상으

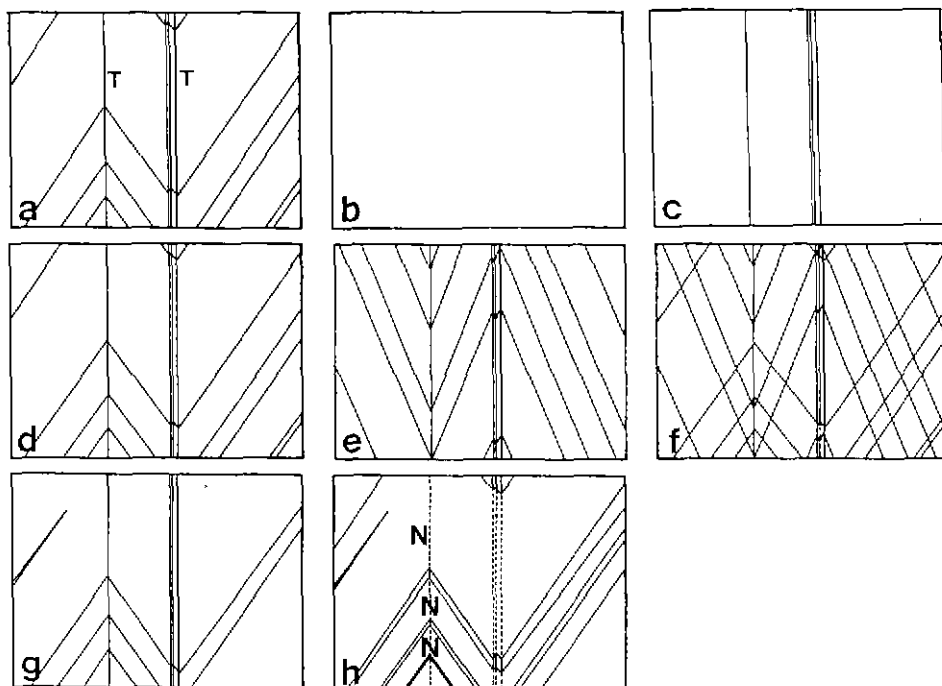


Fig. 6. Schematic diagram of the relation between the domain structures and the surface modifications after repeated heat treatments of {111} twinned ($\bar{1}\bar{1}0$) crystal plate. (a) domain structure of a polished sample, (b) surface of (a), (c) domain structure of the same sample at above curie temperature, (d) surface of (c), (e) domain structure of the same sample after cooling, (f) surface of (e), (g) domain structure of the same sample after further heat treatment, and (h) surface of (g). (T: {111} twin boundaries, N: regions without surface modifications)

로 가열할 때 생성된 표면변형이 냉각할 때 생성되는 표면변형과 상쇄되므로 결과적으로는 아무런 표면변형을 나타내지 않으며, 이를 Fig. 4와 Fig. 6에서 "N"으로 표시한 영역의 변화과정을 비교함으로써 쉽게 확인할 수 있다. 따라서 처음 시편을 가공한 후 새로운 표면연마 공정을 거치지 않는다면, 열처리 공정이 아무리 반복되더라도 표면변형은 최초의 분역구조에 의한 것과 최후의 분역구조에 의한 것의 두가지가 복합된 형태로 나타남을 알 수 있다.

4. 결 론

구조쌍정인 {111} 쌍정이 결정내에 존재할 때, 결정결함인 {111} 쌍정은 강유전성 분역 형성을 간섭하며 그 특징은 다음과 같이 정의된다.

{111} 쌍정면 양쪽으로 대칭적 분역구조가 발달되며, 그 배열 형태는 {111} 면과 35° 16'의 각을 이루면서 'V'

자 모양으로 꺾여 나가는 경우와 {111} 쌍정면에 수직하게 관통하는 것처럼 보이는 경우의 두가지 형태로 분류된다.

결정을 큐리온도보다 높은 135°C로 열처리하여 강유전성 분역이 소멸되고 재생성되는 경우에도 {111} 쌍정면 주위에서는 대칭적 관계가 유지된다.

상전이는 격자변형을 동반하므로 결정 시편의 표면에 서도 변형에 의한 요철현상이 유발되는데, 이러한 표면 변형도 항상 {111} 쌍정면 양쪽으로 대칭적으로 발달된다. 처음 시편을 가공한 후 새로운 표면연마 공정을 거치지 않는다면, 열처리 공정이 아무리 반복되더라도 이러한 표면변형은 최초의 분역구조에 의한 것과 최후의 분역구조에 의한 것의 두가지가 복합된 형태로 나타난다.

{111} 쌍정면에 대하여 분극 배열이 90° 분역벽처럼 머리-꼬리 배열을 이루며, 이로부터 쌍정면에서의 전하 누적없이 관찰되는 격자변형의 대칭성을 효과적으로 설명할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. P.W. Forsbergh, "Domain Structure and Phase Transitions in Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **76**(8), 1187 (1949).
2. W.J. Merz, "Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals," *Phys. Rev.*, **95**(3), 690 (1954).
3. W.J. Merz, "Domain Properties in Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **88**, 421 (1952).
4. J.A. Hooton and W.J. Merz, "Etch Patterns and Ferroelectric Domains in BaTiO₃ Single Crystals," *Phys. Rev.*, **98**, 409 (1955).
5. G. Arlt and P. Sasko, "Domain Configuration and Equilibrium Size of Domains in BaTiO₃ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **51**(9), 4956 (1980).
6. G. Arlt, "Twinning in Ferroelectric and Ferroelastic Ceramics: Stress Relief," *J. Mat. Sci.*, **25**, 2655 (1990).
7. 박봉모, "강유전성 티탄산 바륨 단결정 육성 및 분역 구조 해석," 서울대학교, 공학박사학위논문 (1994).
8. B.M. Park and S.J. Chung, "Optical, Electron Microscopic and X-Ray Topographic Studies of Ferroic Domains in Barium Titanate Crystals Grown from High Temperature Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12), 3193 (1994).
9. B.M. Park and S.J. Chung, "Domain Configurations in BaTiO₃ Single Crystals Grown from High Temperature Solution," *Ferroelectrics*, **157**, 27 (1994).
10. 박봉모, 정수진, "BaTiO₃의 강유전성 분역," 한국요업학회지, **33**(1), 56 (1996).
11. R.C. DeVries, "Observations on Growth of BaTiO₃ Crystals from KF Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(11), 547 (1959).
12. J.W. Nielsen, R.C. Linares, and S.E. Hoonece, "Genesis of the Barium Titanate Butterfly Twin," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(1), 12 (1965).
13. E.A.D. White, "Twinning in Barium Titanate Crystals," *Acta Cryst.*, **8**, 845 (1955).
14. O. Eibl, P. Pongratz, and P. Skalicky, "Crystallography of (111) Twins in BaTiO₃," *Phil. Mag. B*, **57**(4), 521 (1988).
15. H. Oppolzer and H. Schmelz, "Investigation of Twin Lamellae in BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 444 (1983).
16. H. Schmelz and H. Thomann, "Twinning in BaTiO₃ Ceramics," *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **61**(4/5), 199 (1984).
17. H. Schmelz and E. Scheuchepflug, "Investigations on the Correlation between Anomalous Grain Growth and Twinning in BaTiO₃ Ceramics," *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **61**(4/5), 205 (1984).
18. 유영성, "BaTiO₃의 {111} 쌍정생성 및 비정상입성장에 관한 연구," 서울대학교, 공학박사학위논문 (1995).
19. S.H. Lee, B.M. Park, H.M. Park and S.J. Chung, "Growth of RIG (R=Y, Sm, Ho, Nd) and BaTiO₃ Single Crystals from High Temperature Solutions," *Acta Cryst.*, **A46**, C-439 (1990).
20. 이태근, 박봉모, 정수진, "산화물 단결정 성장," 신소재 박막가공 및 결정성장 연구센터 학술발표회 논문집, 131 (1992).
21. 박봉모, 정수진, "TSSG 법에 의한 BaTiO₃ 단결정 육성," 한국결정학회지, **3**(2), 120 (1992).
22. B.M. Park and S.J. Chung, "The Effects of Polishing on the Formation of 90° Domain Walls in a Barium Titanate Single Crystal," *Ferroelectrics*, to be published.
23. B.M. Park, H.S. Kim and S.J. Chung, "Synchrotron X-ray Topographic Investigation of Defects in Barium Titanate Single Crystal," Proceedings of the 4th International Conference on Synchrotron Radiation Sources-2nd Asian Forum on Synchrotron Radiation (IC-SRS-AFSR'95), to be published.
24. C.M. Wayman, Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations, MacMillan, New York, (1965).