

졸-겔법으로 제조한 BaTiO₃에서 (111)쌍정의 생성거동

유영성 · 김영정* · 김 환

서울대학교 무기재료공학과,

*선문대학교 재료공학과

The Behavior of the Formation of (111) Twins in BaTiO₃ Synthesized by Sol-Gel Route

Young-Sung Yoo, Young-Jung Kim* and Hwan Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul National Univ., Seoul, 151-742, KOREA

*Dept. of Mater. Sci. & Eng., Sunmoon Univ., Asan, 336-840, KOREA

초 록 Ti(i-OC₂H₅)₄와 Ba(OH)₂·8H₂O 그리고 공통용매로서 2-Methoxy Ethanol을 이용하여 균일 용액을 제조하고, 이로부터 미세하고 조성비가 균일한 BaTiO₃ 분말을 제조하였다. 이러한 졸-겔법으로 제조된 분말을 TG-DTA와 XRD 분석으로 결정화 및 상변화를 관찰하였다. 각 온도별로 하소된 분말에서 (111) 쌍정의 생성여부를 TEM을 이용해 관찰한 결과, 합성된 BaTiO₃ 분말에서는 하소중 (111) 쌍정의 생성이 활발히 일어나지 않는 것으로 판단되었다. 특히 (111) 쌍정판은 합성된 겔을 1200℃에서 하소한 후 이를 1400℃에서 소결한 경우에만 관찰할 수 있었다. 이러한 하소온도의 영향은 원료분말의 입자크기나 형상이 쌍정 생성에 큰 영향을 미침을 의미하는 것으로, 본 연구에서는 이를 근거하여 (111) 쌍정의 생성에 대해서 고찰하였다.

Abstract A precursor powder as starting materials for BaTiO₃ was prepared by sol-gel process using Ba(OH)₂·8H₂O and Ti(i-OC₂H₅)₄. After the precursor was calcined at 700℃ and 1200℃, it was analyzed by TEM. Image and diffraction pattern data were combined to prove the absence of (111) twins in the sol-gel-derived powders. However the (111) twin lamellae were observed to form when BaTiO₃ specimen from powder calcined at 1200℃ was sintered at 1400℃. The formation of (111) twins was found to depend on both sintering temperature and calcining temperature. A possible mechanism for the formation of (111) twins are discussed.

1. 서 론

BaTiO₃의 쌍정에는 강유전체 분역에 해당하는 {101} 쌍정(90° 분역)과 (111) 쌍정이 있다. 이중에 Curie온도에서 입방정에서 정방정상으로 상전이시 생성되는 {101} 쌍정은 BaTiO₃의 강유전 특성과 밀접한 연관을 갖고 있어 많은 연구가 진행되었다. 이에 반해 고온상인 입방정에서 생성되는 (111) 쌍정은 상온으로 냉각 후의 정방정상에서도 그 구조가 그대로 유지되는 것으로 알려져 있을 뿐¹⁾, 그 생성원인이나 시기는 명확히 밝혀져 있지 않다.

지금까지의 연구에서 BaTiO₃의 (111) 쌍정의 생성에 대해서 몇 가지 기구가 제시되었

다. 특히 Kästner 등²⁾은 소결중 수축률이 크게 변화하는 단계에서 (111) 쌍정을 갖는 결정립이 생성되기 시작한다는 점을 근거로, (111) 쌍정은 액상출현에 따른 활발한 입자 재배열을 통하여 이웃하는 고상입자들끼리 합체가 일어나면서 형성되는 것으로 제안하였다. 이 외에도 Jugle³⁾은 (111) 쌍정의 생성을 금속계에서의 annealing twins의 형성과 동일한 것으로 설명한 바 있으며, 또한 Krasevec 등⁴⁾은 BaTiO₃와 이차상인 Ba₁₀Ti₁₁O₄₀에 의해서 형성되는 두 상간의 topotatic boundary가 소결시 (111) 쌍정면(twin boundary)으로 전환될 수 있음을 제시한 바 있다. 그러나 이들의 연구에서는 공통적으로 쌍정의 형성기구에 대한 가능성만을 제시하였을 뿐, 이를 뒷받침할

만한 실험적 증거 자료를 제시하지는 못하였다.

한편 $BaTiO_3$ 의 경우, 소결조제로써 첨가된 미량의 첨가물이나 혹은 공정상 유입된 불순물 등으로 인하여 소결시 미량의 액상이 형성되는데, 본 실험에 앞서 수행된 연구^{4,5)}에 의하면 이들이 쌍정 생성에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 특히 SiO_2 가 첨가된 경우에 소결중 쌍정의 생성이 활발히 진행되면서 최종 $BaTiO_3$ 소결체는 (111) 쌍정판(twin lamella)을 가진 입자들만으로 이루어진 미세구조를 형성하였다^{4,5)}. 이러한 결과로부터 (111) 쌍정은 액상의 출현과 함께 입성장이 촉진되는 시점에서 형성되는 것으로 여겨진다.

일반적으로 원료분말단계에서 (111) 쌍정의 생성여부는 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 확인될 수 있으나, 고상법으로 제조된 $BaTiO_3$ 의 경우에는 분말의 입경이 1 μ m 내외로 비교적 크기 때문에 제조된 분체 모두에서 (111) 쌍정의 존재를 관찰하는 것은 어렵다. 반면에 졸-겔법은 기존의 분말제조 방법에 비해 화학조성이 균일하고 또한 불순물의 유입을 최대한 억제할 수 있으며⁶⁾, 특히 분말의 평균입경이 수십 nm 이하로써 TEM을 이용한 미세구조 관찰에 적합하여서 출발원료에서부터 쌍정의 생성거동을 단계별로 관찰할 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 실험에서는 졸-겔법을 통하여 $BaTiO_3$ 분말을 제조하고, 이러한 분말로부터 (111) 쌍정의 생성 거동을 관찰함으로써 그 생성 기구를 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

졸-겔법에 의한 분말 제조

본 실험에서는 Ti 성분으로는 Ti 알콕사이드를 사용하고, Ba 성분은 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 를 사용하여 균일 용액을 제조하고 이로부터 미세하고 조성비가 일정한 분말을 제조하였다. 이를 위한 공동용매로써 Ethylene Glycol 계통으로 높은 끓는 점(160°C)을 가지는 2-Methoxy Ethanol(Ethylene Glycol Monomethyl Ether; $CH_3OCH_2CH_2OH$)을 사용하였다. Ba의 출발물질로는 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 를 사용하였는데, 이는 다른 염을 사용하여 분말을 제조할 경우 분말에 흡착된 음이온의 제거가 어려우며, 또한 다른 열분해반응이 필요할 수 있기 때문이

다⁷⁾. 이와 함께 Ti의 출발물질로는 긴 유기군을 가지고 상대적으로 안정한 $Ti(i-OC_2H_5)_4$ 를 사용하였다.

먼저 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 를 2-Methoxy Ethanol에 용해(0.1M)시키고 용액내 존재하는 물을 제거하기 위해서 90°C에서 24시간 동안 증류 및 회석과정을 3회 반복하였다⁸⁾. 마찬가지로 Ti-isopropoxide와 excess 2mol%의 TEOS(tetra ethyl ortho silicate; $Si(OC_2H_5)_4$)를 2-Methoxy Ethanol에 용해시켜 reflux한 용액을 제조한 후, 양이온의 조성비가 맞도록 앞서의 Ba-용액과 혼합하였다⁹⁾. 혼합용액은 70°C에서 용액이 투명해질 때까지 재 교반하였고, 이후 5시간 동안 유지하였다. 이는 용액내 각 이온들간의 균일한 혼합과 반응의 정도를 심화시키기 위함이었다. 가열시간이 지남에 따라 용액의 색깔은 노란색에서 적갈색으로 변하였다. 이때 각 단계에서 반응용기의 내외부에 질소(N_2) 기체를 흘려줌으로써 반응중 용액내 $BaCO_3$ 의 생성을 최대한 억제시켰다¹⁰⁾. 얻어진 균질용액에 물과 용매인 2-Methoxy Ethanol을 1:4의 부피비로 섞은 혼합용액을 천천히 투여하면서 계속 교반해 주었다. 투여한 물의 양은 Ti 알콕사이드 몰수의 4배로 하였다. 이렇게 제조된 sol을 상온에서 24시간 aging 한 후에 밀봉하여 50°C에서 약 72시간 동안 진공 건조시켰다. 얻어진 겔을 막자사발에서 분쇄하여 500~1200°C에서 2시간 열처리한 후에 제조된 분말의 특성을 관찰하였다.

제조한 분말의 결정화온도 및 상을 확인하기 위하여 DTA/TG(Rigaku; TAS-100)분석 및 XRD(Rigaku; DMAX II)분석을 행하였다. 또한 투과전자현미경(TEM, Philips; CM"-20, 200kv)을 사용하여 제조된 분말의 형상과 크기를 관찰하였고, 특히 입자에 존재하는 (111)쌍정의 생성여부를 분석하였다. 또한 비표면적 측정장치(Qantasorb)를 사용하여 제조된 분말의 비표면적을 측정하였다.

소결체 제조

제조된 분말을 직경 10mm인 원통형 금속 물드를 이용해 0.8g의 원반형 성형체를 제조한 후, 이를 물을 매체로 하여 250 MPa 정도의 압력으로 2분간 정수압 성형하였다. 소결은 공기중 1350°C, 1400°C에서 각 1시간 동안 행하였다. 소결체의 미세조직을 관찰하기

위해 각 시편을 diamond saw를 이용하여 수직하게 양분한 후, 그 절단면을 단계적으로 연마하여 최종적으로 0.05 μ m 알루미나 분말로 미세 연마하였다. 연마한 시편의 단면을 수방울의 HF가 포함된 10% HNO₃ 용액이나 혹은 HCl용액으로 화학 에칭(chemical etching)하여 광학현미경으로 관찰하였다¹¹⁾.

3. 결과 및 고찰

제조된 겔분말의 DTA-TG 분석을 Fig. 1에 나타냈다. 100 $^{\circ}$ C 이하에서는 흡착수에 의한 흡열피크가 나타났으며, 250 $^{\circ}$ C에서의 발열피크는 유기물의 분해에 의한 것으로 여겨진다. 550 $^{\circ}$ C 부근에서는 비정질의 겔이 결정질의 BaTiO₃로의 전이에 따르는 발열피크가 나타났다. 800 $^{\circ}$ C 부근에서 약한 발열피크가 관찰되는데, 이것은 잔류유기물의 분해에 의한 것으로 판단된다¹²⁾. TG 분석에서도 초기의 중량감소는 탈수에 의한 중량감소이며, 이후 300 $^{\circ}$ C 근처까지의 극심한 중량감소는 DTA에서 볼 수 있듯이 유기물의 분해로 인해 발생하는 것으로 여겨진다. 이러한 중량감소는 약 500 $^{\circ}$ C 이상에서는 나타나지 않았으며, 500 $^{\circ}$ C까지 물과 유기물 분해에 의한 18%의 중량감소가 있었다. Fig. 2는 얻어진 건조 겔을 각 온도에 따라 열처리한 후에 X선 회절 분석한 결과이다. 여기서 비정질의 건조 겔은 600 $^{\circ}$ C에서 결정화됨을 확인할 수 있는데, 이러한 결과는 DTA/TG 분석과도 일치한다. 그리고 700 $^{\circ}$ C에서 열처리한 시료는 결정화가 완결되었음을 알 수 있다.

한편 Fig. 3(a)는 700 $^{\circ}$ C에서 하소된 분말의

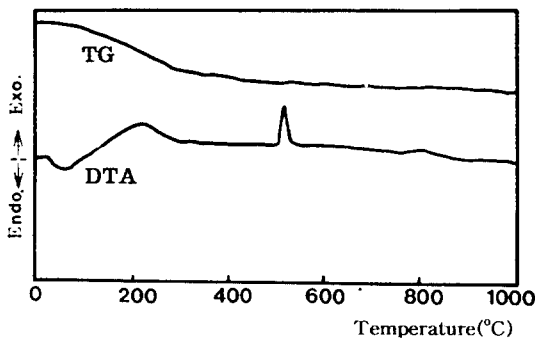


Fig. 1. TG-DTA curve of powder synthesized by sol-gel method.

TEM 사진으로서, 하소단계에서 결정화된 BaTiO₃의 1차 입자들끼리 응결이 일어나면서 전체적으로 응집체를 형성하였음을 알 수 있다. 특히 Fig. 3(a)에서와 같이 0.1 μ m~0.2 μ m 정도의 응집체 내부에는 50 μ m 이하의 미세한 1차 입자들로 이루어져 있는데, 이들 1차 입자의 내부에서는 쌍정면(twin boundary)으로 여겨지는 계면을 관찰할 수 없었다. 따라서 Fig 3(a)의 입자들은 쌍정이 존재하지 않는 입자들로 판단된다.

중합체에서 제조된 분말일지라도 제조공정 변수에 따라 새로이 (111) 쌍정이 형성될 수 있을 것으로 여겨져 앞서의 겔을 통상의 고상법으로 제조시¹³⁾ 하소온도인 1200 $^{\circ}$ C에서 열처리하였다. Fig. 3(b)는 1200 $^{\circ}$ C에서 2시간 하소된 BaTiO₃ 입자들로서 (a)에서 관찰되었던 응집체의 크기(약 0.5 μ m)까지 입성장이 진행되었음을 보여준다. 앞서 700 $^{\circ}$ C에서 하소된 BaTiO₃ 분말(Fig. 3(a))에서는 거의 대부분 입자들에서 쌍정이 존재하지 않음을 TEM(가속전압; 200kv) image로 확인이 가능하였으며, 마찬가지로 Fig. 3(b)와 같이 1200 $^{\circ}$ C에서 하소된 분말에서도 투과된 전자빔의 명암으로 쌍정의 존재여부를 확인할 수 있는 입자크기인 약 0.5 μ m이하에서는 동일한 양상을 나타냈

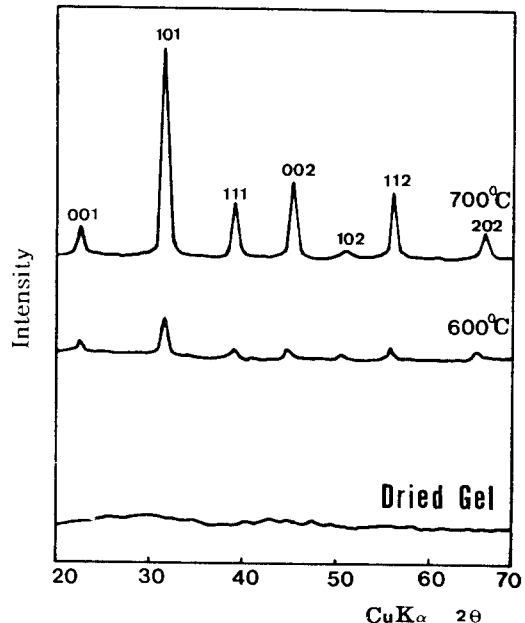
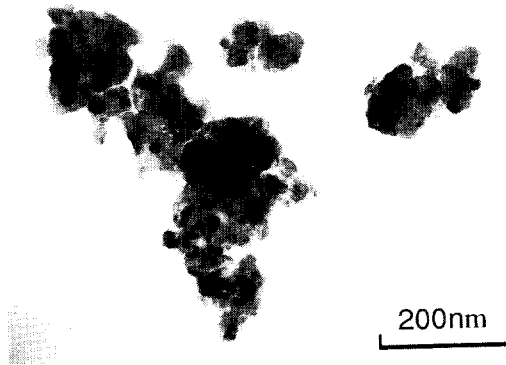


Fig. 2. XRD patterns dried and heat-treated BaTiO₃ powder at various temperatures.

다. 이러한 사실로부터(Fig. 3(a)와 (b)) 중합체에서 BaTiO_3 합성시 (111) 쌍정은 하소과정중에 생성되지 않는 것으로 여겨진다. 다음은 제조된 분말로부터 소결체 제조시 쌍정의 생성거동을 살펴보았다.

Fig. 4의 (a)와 (b)는 각각 700°C 와 1200°C 에서 하소된 BaTiO_3 분말을 1350°C 에서 1시간 소결한 시편의 미세구조이다. 일반적으로 고상법으로 제조된 BaTiO_3 의 미세구조는 소결온도, 시간, 승온속도, 조성(Ba/Ti), 첨가물의 종류 및 양에 의존하며¹⁴⁾, 특히 순수한 BaTiO_3 에 SiO_2 가 첨가되면 소결중 형성되는 공융(1260°C)액상¹⁵⁾으로 치밀화 및 입성장이 촉진되면서, 최종 BaTiO_3 소결체의 평균 입경은 약 수십 μm 에 이르는 것으로 알려져 있다^{16~18)}.

(a)



(b)

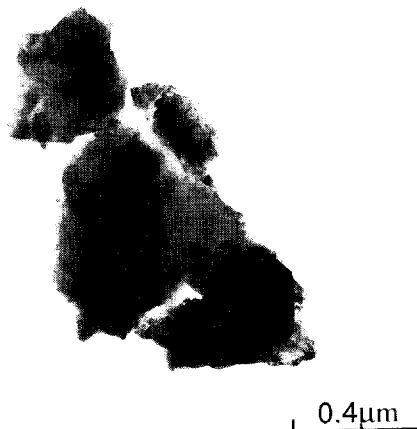
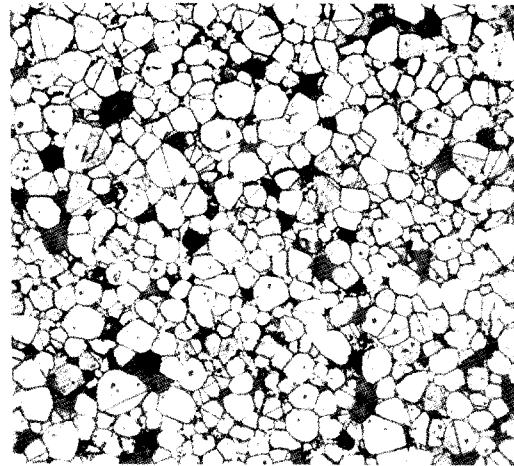


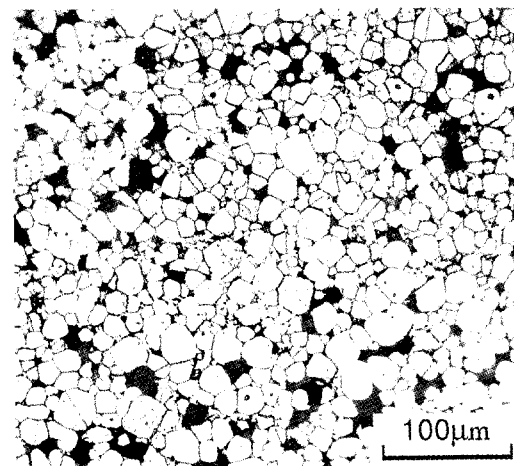
Fig. 3. TEM photographs of $\text{BaTiO}_3(+2\text{mol}\%\text{SiO}_2)$ powders calcined for 2 h at (a) 700°C and (b) 1200°C .

반면 Fig. 4의 소결체에서는 평균입경이 이보다 다소 작은 약 $10\mu\text{m}$ 을 나타냈는데, 이는 아마도 졸-겔법으로 제조된 BaTiO_3 분말에서의 미세한 입자크기와 좁은 입도분포의 영향으로 생각된다. 특히 Fig. 4의 미세구조에서는 간혹 한개만의 (111) 쌍정을 가진 입자가 관찰될 뿐, 그 이상을 갖는 입자를 관찰할 수 없었다.

한편 Fig. 5의 (a)와 (b)는 각각 700°C 및 1200°C 에서 하소된 분말로 제조된 시편을 같은 조건에서 단지 온도만을 1400°C 로 변화시켜 소결한 시편의 미세구조이다. Fig. 4의 미



(a)



(b)

Fig. 4. Microstructures of $\text{BaTiO}_3(+2\text{mol}\%\text{SiO}_2)$ ceramics sintered at 1350°C for 1 h with powders calcined at (a) 700°C and (b) 1200°C .

세구조와 비교해보면 이중 Fig. 5(a)에서는 평균입경이 증가한 경향을 보이지만, 각 입자들에서 생성된 쌍정의 빈도에는 다른 점이 없다. 이와는 대조적으로 1200°C에서 하소하여 제조된 시편인 Fig. 5(b)에서는 대부분의 입자에서 (111) 쌍정이 2개의 층을 이룬, 소위 (111) 쌍정판(twin lamella)을 관찰할 수 있다. 이는 이들 쌍정판이 소결중에 형성된 것이며, 특히 1350°C에서 소결시에는 생성되지 않았으나 1400°C에서는 활발히 생성된 것임을 의미한다. 지금까지의 연구결과에 의하면 perovskite 구조의 화합물중에서 유일하게 B-

aTiO₃에서만 (111) 쌍정이 나타나는 것으로 보고되었으¹⁰⁾, 이러한 이유로서 입방정상 BaTiO₃에서 형성되는 (111) 쌍정계면(twin boundary)의 결정구조가 BaTiO₃에서만 존재하는 육방정상과 유사한 구조를 이루기 때문으로 알려져있다¹⁰⁾. 따라서 Fig. 4(b)와 Fig. 5(b)에서와 같이 동일한 조성(2mol%의 SiO₂가 첨가된)에서도 소결온도가 높아질수록 이러한 육방정상과 유사한 생성에너지를 가지는 (111) 쌍정의 생성은 촉진되는 것으로 믿어진다. 특히 첨가된 SiO₂는 (111) 쌍정계면의 structural building elements에 해당하는 TiO₆ group의 생성에너지를 더욱 낮추는 역할을 함으로써 소결중 쌍정의 생성을 촉진시키는 것으로 알려져있다¹⁰⁾.

한편 동일한 소결온도인 Fig. 5(a)와 (b)에서는 700°C에서 하소된((a)) 분말로 제조된 소결체에서는 (111) 쌍정의 생성이 별 영향을 받지 않았으나, 1200°C에서 하소된((b))에서는 쌍정의 생성이 촉진되면서 대부분의 입자에서 (111) 쌍정판(lamella)의 형성을 관찰할 수 있다. 이러한 차이점으로부터 소결온도뿐만 아니라 분말 합성시 하소온도가 (111) 쌍정 생성에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 이러한 하소온도의 차이는 Fig. 3의 TEM 관찰에서 알 수 있듯이, 건조된 겔로부터 합성된 원료분말의 평균 입자 크기와 분포의 변화를 유발하는 것으로 여겨진다. 소결전 700°C와 1200°C에서 하소된 분말의 BET 비표면적 값은 각각 19 m²/g과 0.9m²/g을 나타냈다. 각 입자의 형상을 구형으로 가정하였을 때, 비표면적 값으로부터 계산된 평균 입자 크기는 700°C에서 하소된 분말에서는 50nm이고 1200°C에서 하소된 분말에서는 1.1μm로 계산되었다. 따라서 (111) 쌍정판의 생성에는 하소된 원료분말의 평균입자 크기와 그 분포에 의존하게 됨을 예상할 수 있다.

예로써 Fig. 4(b)와 같은 시편을 동일한 온도에서 20시간 소결하면, 그 평균입경은 약 30μm까지 증가하게 되나 더 이상의 쌍정은 생성되지 않았다. 따라서 그 미세구조에서는 쌍정판의 형성을 관찰할 수 없고, 한 입자에서 형성되는 쌍정의 수는 많아야 한 개이었다. 이는 쌍정이 입성장이나 그밖의 입자 합체 기구에 의해서 형성되는 것이 아님을 의미

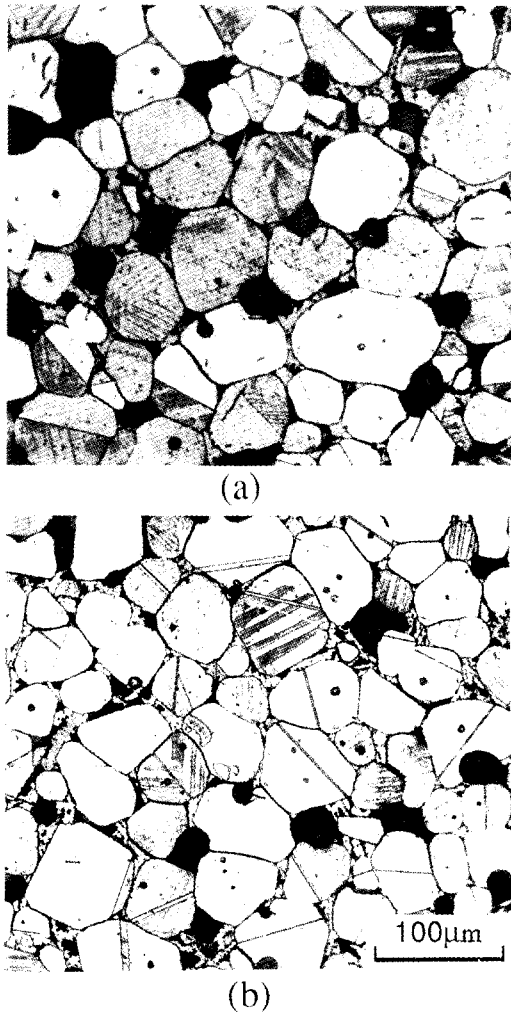


Fig. 5. Microstructures of BaTiO₃(+ 2mol% SiO₂) ceramics sintered at 1400°C for 1 h with powders calcined at (a) 700°C and (b) 1200°C.

한다. 특히 (111) 쌍정은 외형상 FCC 금속계에서 관찰되는 어닐링 쌍정(annealing twin)과 유사하지만³⁾ 그 생성원인은 다른 것이다. 즉, 어닐링 쌍정은 입성장시 이웃하는 입자끼리 만날때 계면에너지를 감소시키기 위해 발생하는 것으로 그 구동력은 총 계면에너지의 감소이기 때문에 소결중 입성장(소결시간)이 진행될수록 그 수는 증가하게 된다²¹⁾. 반면 BaTiO₃에서의 (111) 쌍정은 총 계면에너지의 감소와 무관하고 단지 액상의 출현 등에 의해서 성장속도가 급격히 변화되는 소결초기에 이루어지는 결합이기 때문에 입성장이 진행되어도 그 수에는 변함이 없는 것으로 믿어진다.

Remeika method에²²⁾ 의한 단결정 성장시 나비쌍정(butterfly twins)의 발생은 바로 (111) 쌍정의 생성과 밀접하다. KF 등과 같은 용제(flux)에 10~20 mol% BaTiO₃를 혼합하고 이를 도가니를 이용하여 1000°C 이상의 온도에서 장시간 유지 후에 서냉하면, 정육면체의 작은 결정과 함께 나비쌍정이 얻어지는데, 이에 대해서 De Vries는²⁰⁾ 용제중에 미용해된 BaTiO₃입자에서 서냉중 과포화 용액으로부터 형성되는 2차원적인 결합을 이루는 쌍정핵이 용액속에서 우선적으로 성장하면서 최종적으로 나비모양의 형상을 갖게 되는 것으로 제안한 바있다. 특히 Nielsen 등은²³⁾ 생성된 나비쌍정의 수가 출발원료인 BaTiO₃분말의 평균 입자 크기에 크게 의존함을 관찰하였으며, 원료분말의 평균 입자 크기가 1 μ m 이상과 이하에서는 급격히 감소함을 보였다. 이러한 결과는 액상 소결체에서의 (111) 쌍정의 생성과 나비쌍정의 생성은 같은 이유에 의해서 일어나는 현상임을 의미하며, 다른점은 나비쌍정은 윤생쌍정(cyclic twins)의 형상을 띠고 소결체에서의 쌍정은 다중합성쌍정(polysynthetic twins)의 외형을 보인다는 것이다. 이러한 외형의 차이는 단결정 성장시의 용제와 소결체에서 형성되는 액상의 특성이 크게 다르기 때문인 것으로 여겨지지만, 그 생성원인은 동일한 것으로 믿어진다.

마찬가지로 (111) 쌍정판의 생성은 Fig. 5(b)에서 관찰하였듯이 소결전 원료분말의 평균입자크기가 1 μ m 내외인 경우에만 활발하였음을 알 수 있다. 특히 Fig. 3(b)에서와 같이

소결전 1200°C에서 하소된 입자들은 700°C에서 하소된 입자들(Fig. 3(a))과 달리 각진(facet)면들로 발달된 형상을 나타냈는데, 이로 인해 Fig. 5(b)에서와 같이 고온(1200°C)에서 하소된 분말일수록 (111)면이 외형적으로 발달되면서 소결중 쌍정(판)의 생성 수가 급증한 것으로 여겨진다. 따라서 BaTiO₃에서의 (111) 쌍정은 계면에너지의 감소와 무관하고 단지 소결시 첨가된 SiO₂ 등에 의해 형성되는 액상(약 1260°C)에¹³⁾ 의해서 입성장속도가 급격히 변화되는 시점에 이루어지는 결합이며, 이에따라 생성 시점에서의 입자크기나 그 형상이 쌍정의 형성에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

4. 결 론

미세하고 조성이 균일한 BaTiO₃ 분말을 졸-겔법으로 제조하고 이러한 분말에서 (111) 쌍정의 생성거동을 관찰하였다. 졸-겔법으로 제조한 BaTiO₃+2mol%SiO₂에서의 쌍정 생성은 소결온도에뿐만 아니라 원료분말의 하소온도에도 의존하였다. 이는 원료분말의 평균입자크기와 분포가 쌍정 생성에 영향을 미치는 것을 의미하며, 특히 고온에서 하소된 분말일수록 (111) 면 혹은 이의 벽개면의 형성으로, 쌍정이 형성될 수 있는 자리에 해당하는 (111) 면이 이미 다수의 입자들에서 발달되었기 때문으로 여겨진다. 이런 결과로부터 BaTiO₃에서의 (111) 쌍정은 성장쌍정(growth twins)으로서, 소결중 액상의 생성되면서 성장속도가 급격히 변화되는 입성장 초기에 형성되는 결합이며, 따라서 원료분말의 입자크기나 형상이 (111) 쌍정의 형성에 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하 재료계면공학 연구센터(CISEM)의 일부지원으로 이루어진 것으로 이에 관계제위 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. V. Krásevec, M. Drofenik, and D. Kolar, "Genesis of the (111) Twin in Barium Titanate". J. Am. Ceram. Soc., 73[4], 856-60 (1990).

2. G. Kästner, R. Wagner, and G. Lacayo, "Twins and Grain Growth during Liquid-Phase Sintering of BaTiO₃ Ceramics", *J. Mater. Sci. Lett.*, 8, 802-04 (1989).
3. D. B. Jugle, "The Control of Cubic (111) Twins in Polycrystalline BaTiO₃ and Their Effect on the Electrical Properties"; Ph.D. Thesis. Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 1966.
4. Y. -S. Yoo, H. Kim, and D. -Y. Kim, "Effect of SiO₂ and TiO₂ Addition on the Exaggerated Grain Growth of BaTiO₃", submitted for the publication in *Acta. Metall.*, (1995).
5. 유영성, "BaTiO₃의 (111) 쌍정 생성 및 비정상 입성장에 관한 연구," 서울대학교, 공학박사 학위논문 (1995).
6. P. P. Phule and S. H. Risbud, "Sol-Gel Synthesis of Barium Titanate Powders Using Barium Acetate and Titanium(IV) Isopropoxide," *Advanced Ceram. Mater.*, 3 [2], 183-185 (1988).
7. J. L. Rehspringer, P. Poix, and J. C. Bernier, "Synthesis of Glass Precursors BaO·TiO₂·nH₂O by Gel Processing", *J. Non-Cryst. Solids.*, 82[1-3], 286-292 (1986).
8. R. G. Dosch, "Preparation of Barium Titanate Films Using Sol-Gel Technique," in *Better Ceramics Through Chemistry I*; pp 157-161, MRS 32, Elsevier, New York, 1984.
9. V. K. Seth and W. A. Schulze, "Fabrication and Characterization of Ferroelectric PLZT 7/65/35 Ceramic Thin Films and Fibers", *Ferroelectrics*, 112, 283-307 (1990).
10. K. S. Mazdiyasi, R. T. Dolloff, and J.S. Smith II, "Preparation of High-Purity Submicron Barium Titanate Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, 52[10], 523-526 (1969).
11. F. Kulcsar, "A Microstructure Study of Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 39[1], 13-17 (1956).
12. O. Saburi, "Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanates," *J. Am. Ceram. Soc.*, 44[2], 54-63 (1961).
13. D. Kolar, M. Trontelj, and Z. Stadler, "Influence of Interdiffusion on Solid Solution Formation and Sintering in the System BaTiO₃-SrTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 [10], 470-474 (1982).
14. Y.-S. Yoo, J.-J. Kim, and D.-Y. Kim, "Effect of Heating Rate on the Microstructural Evolution During Sintering of BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[11], c322-c324 (1987).
15. D. E. Rase and R. Roy, "Phase Equilibria in the System BaTiO₃-SiO₂" *J. Am. Ceram. Soc.*, 38[11], 389-395 (1955).
16. Y. Matsuo, M. Fujimura, H. Sasaki, K. Nagase, and S. Hayakawa, "Semiconducting BaTiO₃ With Addition of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂" *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 47[3], 292-297 (1968).
17. A. S. Janitzki, B. Hoffmann, and P. Gerthsen, "Sintering Behavior of Doped-Undoped Ceramic BaTiO₃ Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 62[7/8], 422-424 (1979).
18. K. S. Mazdiyasi and L. M. Brown, "Microstructure and Electrical Properties of Sc₂O₃-Doped, Rare-Earth-Oxide-Doped, and Undoped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 [11], 539-543 (1971).
19. D. Elwell and H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solution*; pp. 222, Academic Press, London and New York, 1975.
20. R.C. De Vries, "Observation on Growth of BaTiO₃ Crystals from KF Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, 42[11], 547-58 (1959).
21. R. L. Fullman and J. C. Fisher, "Formation of Annealing Twins During Grain Growth," *J. Appl. Phys.*, 22[11], 1350-55 (1951).
22. J. P. Remeika, "A Method for Growing Barium Titanate Single Crystals," *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 940 (1954).
23. J. W. Nielsen, R.C. Linares, and S. E. Koonce, "Genesis of Barium Titanate Butterfly Twin," *J. Am. Ceram. Soc.*, 45[1], 12-17 (1962).