

BaTiO₃에서 SiO₂ 첨가에 의한 비정상 입성장과 단결정 성장

김재석 · 허태무 · 이종봉 · 이호용[†]

선문대학교 재료화학공학과

(2004년 2월 26일 접수; 2004년 3월 16일 승인)

Effect of SiO₂ on Abnormal Grain Growth and Single Crystal Growth in BaTiO₃

Jae-Suk Kim, Tae-Moo Heo, Jong-Bong Lee, and Ho-Yong Lee[†]

Division of Materials and Chemical Engineering, Sunmoon University, Chungnam 336-840, Korea

(Received February 26, 2004; Accepted March 16, 2004)

초 록

BaTiO₃ 소결체에 국부적으로 SiO₂를 첨가하고 열처리하여 비정상 입성장을 유도하였다. 열처리 중에 SiO₂가 첨가되지 않은 부분에서는 BaTiO₃ 기지상 입자의 성장이 아주 느리게 일어났으나, SiO₂가 첨가된 부분에서는 BaTiO₃ 기지상 입자가 빠르게 성장하였다. 장시간 열처리 후에는 SiO₂가 첨가된 부분에서 비정상 입자가 생성되었고, 열처리 중에 연속적으로 성장하여 2 cm 크기 이상으로 성장하였다. 성장한 비정상 입자내부에는 (111) double twin 또는 single twin 등의 결함이 관찰되지 않아, 국부적으로 첨가된 SiO₂에 의하여 생성된 액상에 의하여 비정상 입자와 단결정이 성장하였다. 이러한 결과는 BaTiO₃계에서 액상 분포의 불균일로 비정상 입성장이 유도될 수 있으며, 또한 비정상 입성장을 이용하여 쌍정면 결함을 포함하지 않는 cm 크기의 BaTiO₃ 단결정을 제조할 수 있음을 보였다.

ABSTRACT

A very small amount of SiO₂ was locally added in sintered BaTiO₃ ceramics and then heat-treated at 1350°C. In the region where SiO₂ was not added, grain growth occurred very slowly. In the region where a very small amount of SiO₂ was added, however, grain growth occurred very actively. After long time annealing at 1350°C, abnormal grains appeared only in the part where SiO₂ was added and grew up to 2 cm in size. In the grown abnormal grains or single crystals, (111) double or single twins were not observed. The growth of abnormal grains or single crystals was explained by formation of liquid phase in the region where SiO₂ was added. These results showed that centimeter-sized BaTiO₃ single crystals without (111) double or single twins could be fabricated by using abnormal grain growth.

Key words : BaTiO₃, Abnormal grain growth, Single crystal, SiO₂, Non-uniform distribution of liquid

1. 서 론

정상 입자 성장과는 달리, 분말 성형체의 소결 중에 소수의 특정 입자들만이 빠르게 성장하여 결과적으로 이중 입도 분포를 나타내는 입자 성장 거동을 비정상 입성장이라고 한다. 이전의 연구들에서 비정상 입성장은 Al₂O₃,¹⁾ BaTiO₃,²⁾ Mn-Zn ferrite,³⁾ ZnO-Bi₂O₃⁴⁾ 등에서 관찰되어, 특히 세라믹 재료의 소결 중에 흔히 발생하는 현상으로 알려져 있다. 비정상 입성장의 원인으로 초기분말의 넓은 입도 분포,^{3,5)} 불균일한 치밀화,¹⁾ 미량 액상의 분포 불균일,⁴⁾ 입계 특성의 이방성,⁶⁾ 그리고 입성장을 억제하는 이차상의 불균일한 분포⁷⁾ 등이 제시되었지만, 그 원인과 성

장 기구는 명확하게 밝혀져 있지 않았다. BaTiO₃계는 비정상 입성장이 일어나는 대표적인 세라믹 재료이고 많은 연구가 이루어졌지만, 그 원인은 아직 명확하게 밝혀지지 않았다.⁸⁻¹⁰⁾ 그러나 최근에 BaTiO₃계의 비정상 입성장 현상은 이차원 핵생성 기구에 의해서 일어난다는 것이 밝혀졌다.¹¹⁻¹⁴⁾ 이차원 핵생성 기구 이론에서는 고상 입자의 계면 구조가 각진 경우에 고상 입자 성장은 이차원 핵생성 기구로 일어나고, 이차원 핵생성의 임계 에너지로 인하여 특정 크기이상의 입자들만이 성장할 수 있어 비정상 입성장이 일어난다고 설명하였다.¹¹⁻¹⁴⁾ 이차원 핵생성 기구 이론으로 비정상 입성장은 고상 입자의 계면 구조가 각진 경우에 일어나는 자연스러운 입자 성장으로 설명되었다.

최근에는 BaTiO₃계에서 비정상 입성장을 적극적으로 이용하여, 극히 소수의 비정상 입자들만을 연속적으로 자라게 하여 단결정의 제조가 가능하다는 것이 보고되었

[†]Corresponding author : Ho-Yong Lee
E-mail : hlee@sunmoon.ac.kr
Tel : +82-41-530-2366 Fax : +82-41-584-2367

다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 비정상 입성장을 이용하여 단결정을 제조하는 단결정 제조법은 일반적인 단결정 제조법과는 달리 용융 공정을 포함하지 않기 때문에 고상 단결정 성장법(Solid-state Single Crystal Growth [SSCG] method)으로 불린다.¹⁷⁾ 고상 단결정 성장법을 이용한 BaTiO₃ 단결정 제조는 일반적인 단순한 소결 공정을 이용하므로 낮은 제조 원가로 단결정 대량 생산을 가능하게 한다. BaTiO₃ 단결정의 대량 생산 기술 개발과 실용화를 위해서는 고상 단결정 성장법의 핵심 기술인 BaTiO₃계에서 비정상 입성장의 기구의 이해가 더욱 중요하게 되었다.

유 등은 BaTiO₃ 분말 성형체에 SiO₂를 국부적으로 첨가하고 열처리하여, SiO₂ 첨가 부위에서만 비정상 입성장을 유도하였고 BaTiO₃ 단결정 제조도 가능하다는 것을 보였다.^{11,15)} SiO₂가 첨가된 부분에서는 입성장이 빠르게 일어났고 성장한 입자들은 대부분 (111) double twin을 포함하는 것을 관찰하였다.^{11,15)} 그리고 그 시편을 더 열처리하였을 때 (111) double twin을 가지는 입자들이 연속적으로 성장하여 수 mm 크기의 단결정의 제조도 가능함을 보였다.¹⁵⁾ SiO₂ 첨가는 (111) double twin을 포함하는 BaTiO₃ 입자의 성장을 촉진하고, (111) double twin을 가지는 입자들이 double twin을 가지지 않는 입자들보다 상대적으로 빠르게 성장한다는 것으로 비정상 입자의 성장을 설명하였다. 액상 소결체에서 고상 입자가 각진 모양을 가지는 경우에는 입자성장이 계면반응 지배 기구(interface-reaction controlled growth or lateral growth)로 일어나서 고상 입자 표면의 결함에 영향을 받는다. 각진 입자가 (111) double twin을 포함하는 경우에는 고상 입자 표면에 요각이 만들어지고 그 요각에서는 이차원 핵생성이 유리하다. 따라서 (111) double twin을 갖는 입자들은 (111) double twin을 가지지 않는 입자들보다 상대적으로 빠르게 성장할 수 있다. 강 등은 (111) double twin을 가지는 입자들의 빠른 성장을 Twin Plane Re-entrant Edge (TPRE) 성장기구로 설명하였다.¹³⁾

BaTiO₃에 SiO₂가 첨가되면 (111) double twin의 성장을 촉진하는 효과 외에도 액상 형성 온도는 낮추고 입자 성장을 촉진하는 것으로 알려져 있다. 유 등의 실험에서와 같이 소결전의 BaTiO₃ 분말 성형체에 SiO₂를 첨가하는 경우에는 새로운 조성의 액상의 형성과 (111) double twin을 포함하는 BaTiO₃ 입자 생성 촉진의 두 가지 효과가 동시에 나타난다.^{11,15)} 그 두 효과는 모두 비정상 입성장을 촉진하므로, 유 등의 실험에서는 비정상 입성장에 미치는 그 두 효과의 영향을 구별하기가 어렵다. 본 연구에서는 유 등의 실험과 달리 SiO₂를 1차 소결이 완료된 소결체 위에 첨가하여 SiO₂ 효과를 관찰하였다. SiO₂ 첨가에 의한 (111) double twin 생성은 입자 성장이 빠르게 일어나는 입자 성장 초기에 이루어진다고 알려져 있다.^{11,15)} 따라서 입자 크기가 수 십 μm 인 소결체에 SiO₂를 첨가하

는 것은 분말 성형체에 첨가하는 것과는 달리 (111) double twin 생성은 상당히 억제할 수 있다. 결과적으로 (111) double twin 생성을 충분히 억제한 상태에서 액상 분포 불균일에 의한 효과를 관찰할 수 있을 뿐만 아니라 (111) double twin을 포함하는 비정상 입자의 개수를 감소시키는 효과가 있게 된다. 본 연구에서는 BaTiO₃ 소결체에 SiO₂를 국부적으로 첨가하여 비정상 입성장에 미치는 액상 분포의 불균일과 (111) double twin 생성에 대한 효과를 관찰하였다. 그리고 비정상 입성장을 제어하여 BaTiO₃ 소결체에 SiO₂를 첨가하여 열처리하는 단순한 공정으로도 cm 크기의 BaTiO₃ 단결정을 제조할 수 있다는 것을 보였다.

2. 실험방법

일반적인 세라믹 공정을 이용하여 BaTiO₃ 소결체를 제조하였다. 사용한 분말에서 순도와 Ba/Ti 비는 각각 99.9%와 0.997이었다. 그리고 BaTiO₃ 분말에 포함된 SiO₂ 함량은 200 ppm 이하이었다. BaTiO₃ 분말을 Nalgene 통에 에탄올과 지르코니아 볼과 같이 넣고 12시간 볼밀링하였다. 볼밀링 후에 건조와 체가름을 하고, 1 MPa의 압력으로 일축 가압 성형하여 분말 성형체를 만들고 다시 200 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형을 하였다. 분말 성형체는 분말 성형 몰드를 이용하여, 원판형과 막대기형의 두 종류를 만들었다. 분말 성형체들은 1350°C에서 1시간 동안 공기 중에서 1차 소결하였다. 1차 소결 후에 소결 시편들은 다이아몬드 액을 이용하여 0.25 μm 까지 미세 연마하였다. 미세 연마 후에 에탄올로 연마된 시편을 세척하고 건조한 후에, 소결체의 연마면 위에 0.01 g 이하의 SiO₂ 분말을 첨가하고 다시 1350°C에서 2차 열처리하였다. 모든 열처리의 가열과 냉각 속도는 4°C/min으로 하였다. 열처리된 시편들의 표면 조직은 광학현미경과 SEM(Scanning Electron Microscopy, JSM-6400, JEOL. Std. Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 BaTiO₃ 분말 성형체를 1350°C에서 1시간 동안 1차 소결한 시편위에 SiO₂ 분말을 첨가하고, 다시 1350°C에서 1시간 동안 2차 열처리한 시편의 표면 사진이다. Fig. 1에서 소결체 표면에서 SiO₂ 분말이 첨가된 부분은 화살표로 표시하였다. SiO₂ 분말이 첨가된 부분은 주위의 SiO₂ 분말이 첨가되지 않은 부분과는 다르게 2차 열처리 후에 움푹 파여진 형태를 보였다. SiO₂ 분말이 첨가된 부분을 SEM을 이용하여 자세히 관찰하면 Fig. 2와 같았다. Fig. 2에서와 같이 SiO₂ 분말이 첨가된 부분은 2차 열처리 동안에 첨가된 SiO₂가 BaTiO₃ 고상 입자들과 반응하여 즉,

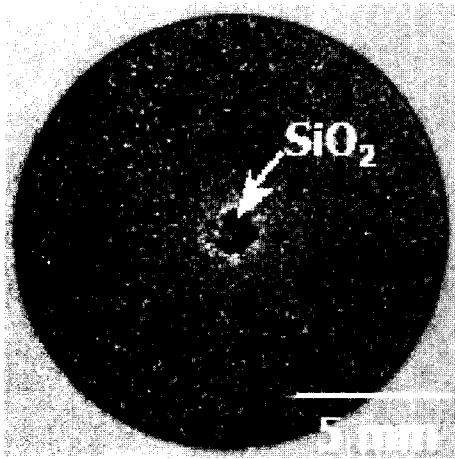


Fig. 1. Overall microstructure of a BaTiO_3 sample sintered at 1350°C for 1 h in air and then annealed at 1350°C for 1 h after addition of a small amount of SiO_2 powder on the top of the sintered sample. The region of SiO_2 addition was indicated by an arrow.

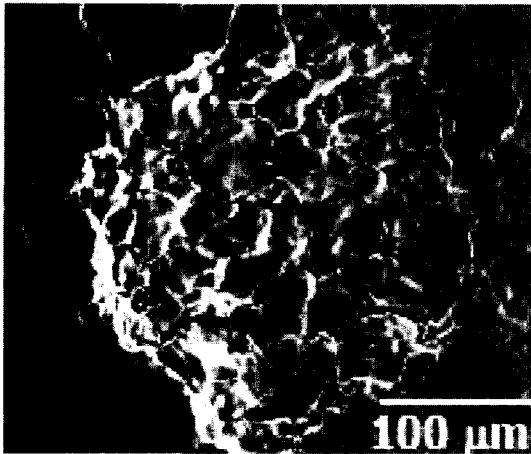
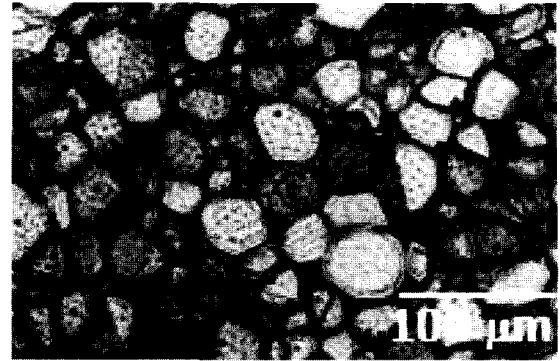


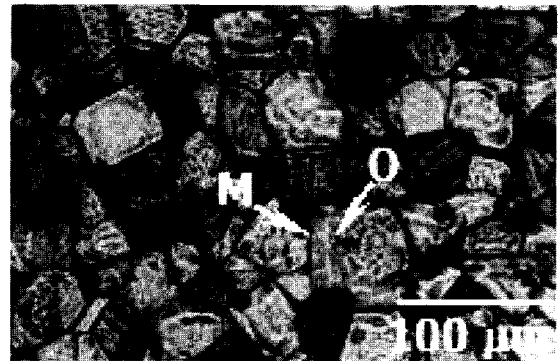
Fig. 2. Microstructure of the region of SiO_2 addition in the BaTiO_3 sample of Fig. 1.

BaTiO_3 고상 입자들을 녹였기 때문에 움푹 파여진 형태를 보였다. 그리고 첨가된 SiO_2 와 BaTiO_3 고상 입자들의 반응으로 생성된 액상은 모세관력에 의하여 주위의 BaTiO_3 고상 입자들 사이로 침투해 들어간 것으로 생각된다.

SiO_2 첨가가 BaTiO_3 고상 입자들의 입성장에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, Fig. 1의 시편에서 SiO_2 가 첨가되지 않은 시편의 외곽 부분(Fig. 3(a))과 SiO_2 가 첨가된 부분 주위(Fig. 3(b))의 표면 미세 조직을 관찰하였다. SiO_2 가 첨가되지 않은 시편의 외곽 부분(Fig. 3(a))에서는 BaTiO_3 고상 입자들의 크기 분포는 균일하였고 평균 크기는 약 $40\ \mu\text{m}$ 정도이었다. 그리고 BaTiO_3 고상 입자들의 모양은 둥글거나 다각형이었다. BaTiO_3 계 세라믹스를 액상 형성 온도 이상에서 소결하는 경우에는 일반적으로 비정상 입성장이 일어나고, 비정상 입성장이 일어나면 입자의 크기



(a)



(b)

Fig. 3. Microstructures of the regions (a) near and (b) far away from the spot of SiO_2 addition in the BaTiO_3 sample of Fig. 1.

분포가 이중 분포(bimodal distribution of grain size)를 보인다. 그리고 비정상 입성장이 진행되면서 비정상 입자들의 성장에 의해 작은 기지상 입자들이 완전히 소멸하게 되면 입자 크기의 이중 분포는 없어지고 다시 균일한 분포를 보이게 된다.¹²⁾ 본 실험에서 사용된 BaTiO_3 분말 성형체를 1350°C 에서 10분 정도 소결하였을 때에 약 $30\ \mu\text{m}$ 크기 이상의 큰 비정상 입자와 약 $2\ \mu\text{m}$ 의 작은 기지상 입자들이 동시에 관찰되어 비정상 입성장이 이미 진행되고 있음을 알 수 있었다. 본 실험에서 1350°C 에서 1시간 동안 1차 소결하였을 때는 기지상 입자들이 완전히 소멸되어 비정상 입성장이 완료된 것을 확인하였다. 따라서 Fig. 1에서 1350°C 에서 1시간 동안 1차 소결된 시편은 비정상 입성장이 완료되어 약 $40\ \mu\text{m}$ 크기의 비정상 입자들 로만 구성이 된 것을 알 수 있었다.

Fig. 3(b)는 비정상 입성장이 완료된 BaTiO_3 시편에 SiO_2 를 첨가하고 1350°C 에서 1시간 동안 더 열처리한 시편의 표면 미세 조직이다. Fig. 3(b)에서 SiO_2 첨가 전에 1350°C 에서 1시간 동안 1차 소결하였을 때 만들어진 고상 입자들 간의 계면의 위치("O"로 표시)와 SiO_2 첨가 후에 1350°C 에서 1시간 동안 2차 열처리후의 고상 입자들 간의 계면의 위치("M"으로 표시)가 동시에 관찰되었다.

이러한 두 종류의 계면의 위치들이 관찰되는 것은 2차 열처리 중에 고상 입자들 간의 계면이 이동하였고 즉, 고상 입자들이 성장하였다는 것을 보여준다. 즉, SiO₂가 첨가된 부위에서 생성된 액상들이 주위의 고상 입자들 사이로 침투해 들어가서, 계면의 이동도를 증가 시켜서 입자 성장을 촉진한 것으로 생각한다. 본 실험에서와 같이 Ba/Ti의 비가 1 보다 작은 조성 즉, BaTiO₃에 과량 Ti가 포함된 조성의 분말을 소결하는 경우(Fig. 3(a))에는 BaTiO₃-Ba₆Ti₁₇O₄₀ 상태도의 공용 액상 형성 온도(1332°C)¹⁸⁾ 이상에서 Ti 주성분의 액상이 형성된다. 그러나 일반적으로 BaTiO₃ 분말에는 불순물들이 있고 그 불순물들의 종류나 양에 따라서 액상 형성 온도는 변하게 된다. 본 실험에서와 같이 BaTiO₃ 분말에 SiO₂를 첨가하는 경우(Fig. 3(b))에는 BaTiO₃-SiO₂ 상태도에서 공용 액상 형성 온도는 1260°C로 알려져 있어,¹⁹⁾ 1260°C 이하에서 SiO₂ 주성분의 액상이 형성될 것이다. 이러한 SiO₂ 주성분의 액상이 1350°C의 이차 열처리 중에 고상 입자들 간의 고상/액상 계면의 이동도를 증가시켜 고상 입자의 성장이 촉진된 것으로 생각한다.

Fig. 1의 시편을 1350°C에서 장시간 열처리하여 미세조직 변화를 관찰하였다. 1350°C에서 50시간 동안 열처리하였을 때, SiO₂가 첨가된 부분에서부터 큰 입자들이 생겨나 연속적으로 성장하였다. Fig. 4(a)와 4(b)에서와 같이, 50시간 동안 열처리한 후에는 큰 입자들이 7 mm까지 성장하였고, SiO₂가 첨가되지 않은 부분에서는 큰 입자들이 생성되지 않았다. SiO₂ 첨가에 의한 큰 비정상 입자의 생성과 성장은 이전의 유 등의 연구 결과와 유사하였다. 그러나 유 등의 결과에서는 크게 성장한 비정상 입자의 내부에는 반드시 (111) double twin이 관찰되었고, 큰 비정상 입자의 성장은 (111) double twin에 의한 TPRE 성장 기구로 설명하였다. 비정상 입성장이 이차원 핵 생성 기구로 일어나는 경우에는 TPRE에서 요각(reentrant edge)을 제공하고 그 요각에서는 이차원 핵 생성의 임계 에너지가 작아 요각을 포함하는 입자들이 요각을 포함하지 않는 입자들보다 상대적으로 빠르게 성장한다는 것이다.²⁰⁾ (111) double twin이 고상 입자 표면에 노출되면 요각을 형성하므로, (111) double twin을 포함하는 고상 입자는 결합을 포함하지 않는 다른 입자들에 비하여 TPRE 성장 기구로 상대적으로 빠르게 성장하게 된다. 유 등의 실험에서 (111) double twin을 이용하여 비정상 입자들을 수 mm 크기까지 크게 성장시키는데 성공하였지만, 결과적으로 성장한 단결정은 항상 (111) double twin을 포함하고 있어 단결정내의 (111) double twin은 단결정의 응용을 제한하였다.^{11,15)} 그러나 Fig. 4에서 크게 성장한 비정상 입자들을 자세히 살펴보면, (111) double twin을 포함하고 있지 않는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 (111) double twin 없이도 큰 비정상 입자의 생성과 성장이 가능하다는 것

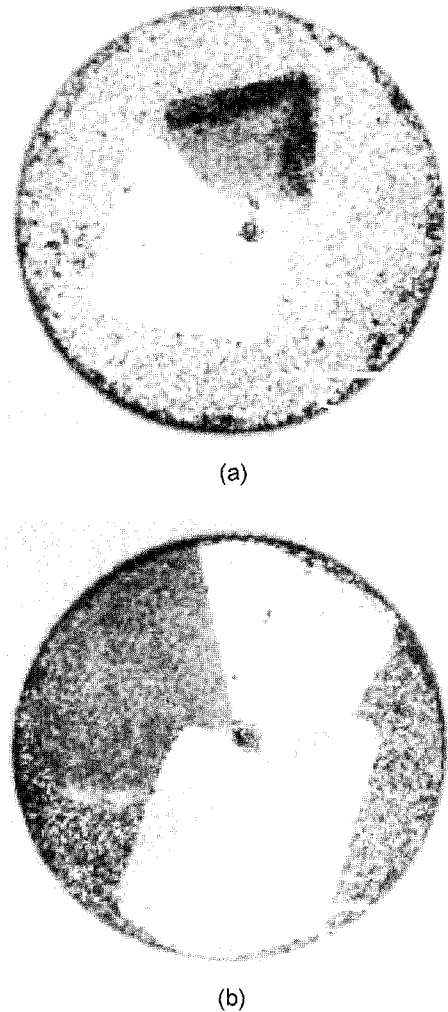


Fig. 4. Overall microstructures of BaTiO₃ samples sintered at 1350°C for 1 h in air and then annealed at 1350°C for 50 h after addition of a small amount of SiO₂ powder on the top of the sintered samples as shown in Fig. 1.

을 보여주었다. 그리고 그것은 SiO₂ 첨가에 의하여 생성된 액상이 시편 전체로 균일하게 분포하지 않고 SiO₂가 첨가된 부위와 성장하는 비정상 입자의 주위에만 국부적으로 존재하였기 때문이라고 생각한다.

Fig. 4에서 BaTiO₃ 소결체에 국부적으로 SiO₂를 첨가하여 열처리하면, (111) double twin을 포함하지 않는 큰 비정상 입자가 생성되는 것을 관찰하였다. 이러한 결과는 비정상 입자들을 더 크게 성장시킬 수 있으면 (111) double twin을 포함하지 않는 BaTiO₃ 단결정 제조가 가능하다는 것을 보여준다. 그러나 Fig. 4와 같이 시편의 중앙에 SiO₂를 첨가하면 한 개의 소결체에서 여러 개의 비정상 입자가 동시에 생성이 되고 생성된 비정상 입자들이 서로 성장을 방해하여 큰 단결정을 제조하기가 힘들다. 그래서 본 연구에서는 막대기 모양의 BaTiO₃ 소결체를 준비하였다. 막대기 모양의 BaTiO₃ 소결체에서 한 쪽 끝에만 SiO₂

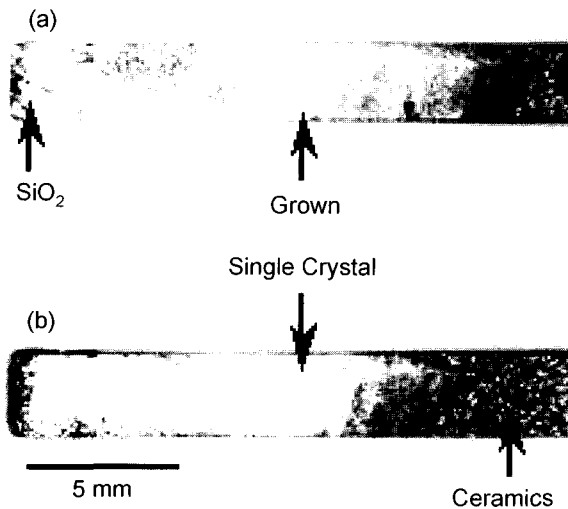


Fig. 5. Overall microstructures of BaTiO₃ bar samples sintered at 1350°C for 1 h in air and then annealed at 1350°C for 200 h after addition of a small amount of SiO₂ powder at the end of the sintered bar samples. The region of SiO₂ addition was indicated in Fig. 5(a) by an arrow.

를 첨가하면, 여러 개의 비정상 입자들이 생성되더라도 막대기 시편의 길이 방향으로 성장하는 비정상 입자만이 연속적으로 성장할 수 있게 된다.

Fig. 5는 1350°C에서 1시간 동안 소결된 막대기 모양의 BaTiO₃ 소결체의 한 쪽 끝(화살표로 표시)에 SiO₂를 첨가하고, 다시 1350°C에서 200시간 동안 열처리한 시편의 사진들이다. Fig. 5(a)에서 SiO₂가 첨가된 부분에서 여러 개의 비정상 입자들이 생성되었고 남아 있는 것이 관찰된다. 그러나 SiO₂가 첨가된 부분에서 한 개의 비정상 입자가 막대기 시편의 길이 방향으로 연속적으로 성장하여 20 mm까지 성장하였다. Fig. 5(b)에서도 막대기 시편의 길이 방향으로 비정상 입자가 연속적으로 성장한 것을 보여준다. Fig. 5는 BaTiO₃ 소결체에 SiO₂를 첨가하고 열처리하는 단순한 공정으로 수 cm 크기의 BaTiO₃ 단결정을 제조할 수 있다는 것을 보였다.

4. 결 론

1차 소결 과정에서 비정상 입성장이 완료된 BaTiO₃ 소결체에 국부적으로 SiO₂를 첨가하고 2차 열처리하여 미세조직 변화를 관찰하였다. 2차 열처리 중에 SiO₂가 첨가되지 않은 부분에서 BaTiO₃ 고상 입자는 열처리 시간이 증가함에 따라 입자 크기가 거의 증가하지 않았다. 그러나 SiO₂가 첨가된 부분에서는 BaTiO₃ 고상 입자가 빠르게 성장하였으며, 고상 입자의 형상도 보다 각진 형상으로 변화되었다. 2차 열처리 시간을 증가시켰을 때, 비정상 입성장이 완료되었던 시편의 SiO₂가 첨가된 부분에서

새로운 비정상 입자들이 나타났고 20 mm 크기까지 증가하였다. 특히, 막대기 모양의 소결체를 사용한 경우에는 막대기 모양 소결체의 길이 방향으로 한 개의 비정상 입자만을 연속적으로 자라게 할 수 있었다.

SiO₂ 첨가에 의한 BaTiO₃ 입성장 촉진의 효과는 액상 형성과 고상 입자들내부에 (111) double twin 생성으로 설명된다. BaTiO₃ 시편에 SiO₂를 국부적으로 첨가하여 입자 성장을 이용하여 단결정을 제조하는 공정 즉, 고상 단결정 성장법에서는 비정상 입자의 생성을 제어하는 것이 필수적이다. 그리고 (111) double twin은 단결정 성장 속도를 증가시키지만, 성장 후에는 결국 성장된 단결정 내부에 결함으로 남게 되어 단결정을 응용을 제한하게 된다. 따라서 (111) double twin을 이용하지 않는 단결정 제조가 필요하였다. 본 연구에서는 일차적으로 비정상 입성장이 완료된 BaTiO₃ 소결체에 SiO₂를 국부적으로 첨가하는 방법을 이용하여, (111) double twin을 포함하지 않는 BaTiO₃ 단결정 제조에 성공하였다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 선문대학교 교내 학술 연구비 지원을 받았다.

REFERENCES

1. G. R. Chol, "Influence of Milled Powder Particle Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** [1] 1241-44 (1971).
2. S. J. Bennison and M. P. Harmer, "Microstructural Studies of Abnormal Grain Growth Development in Al₂O₃," pp. 929-38 in *Materials Science Monographs*, Vol. 16, Ceramic Powders. Edited by P. Vincenzini. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Netherlands, 1983.
3. D. F. K. Hennings, R. Janssen, and P. J. S. Reynen, "Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [1] 23-7 (1987).
4. J. Wong, "Sintering and Varistor Characteristics of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **51** [8] 4453-59 (1989).
5. U. Seeker and H. E. Exner, "Exaggerated Grain Growth in Cemented Carbides due to Inhomogeneous Milling," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [2] C31-C32 (1987).
6. C. A. Bateman, S. J. Bennison, and M. P. Harmer, "Mechanism for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small amount of a Liquid Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [7] 1241-44 (1989).
7. M. Hillert, "On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth," *Acta. Metall.*, **13** [3] 227-38 (1965).
8. D. Hennings, "Recrystallization of Barium Titanate Ceramics," *Sci. Ceram.*, **12** 405-09 (1984).
9. C. J. Ting, C. J. Peng, H. Y. Lu, and S. T. Wu, "Lanthanum-

- Magnesium and Lanthanum-Manganese Donor-Acceptor-Codoped Semiconducting Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [2] 329-34 (1990).
10. D. Kolar, "Discontinuous Grain Growth in Multiphase Ceramics," pp. 529-45 in *Ceramic Transaction*, Vol. 7, *Sintering of Advanced Ceramics*. Edited by C. A. Handwerker, J. E. Blendell and W. A. Kaysser. *American Ceramic Society, Westerville, OH*, 1990.
 11. Y. S. Yoo, H. Kim, and D. Y. Kim, "Effect of SiO₂ and TiO₂ Addition on the Exaggerated Grain Growth of BaTiO₃," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** 805-11 (1997).
 12. H.-Y. Lee, J.-S. Kim, N.-M. Hwang, and D.-Y. Kim, "Effect of Sintering Temperature on the Secondary Abnormal Grain Growth of BaTiO₃," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** [6] 731-37 (2000).
 13. M.-K. Kang, Y.-S. Yoo, and D.-Y. Kim, "Growth of BaTiO₃ Seed Grains by the Twin-Plane Reentrant Edge Mechanism," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [2] 385-90 (2000).
 14. H.-Y. Lee, J.-S. Kim, and D.-Y. Kim, "Effect of Twin-Plane Reentrant Edge on the Coarsening Behavior of BaTiO₃ Grains," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [4] 977-80 (2002).
 15. Y.-S. Yoo, M.-K. Kang, J.-H. Han, H. Kim, and D.-Y. Kim, "Fabrication of BaTiO₃ Single Crystals by Using the Exaggerated Grain Growth Method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** 1725-27 (1997).
 16. H.-Y. Lee, J.-S. Kim, and D.-Y. Kim, "Fabrication of BaTiO₃ Single Crystals Using Secondary Abnormal Grain Growth," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** [10] 1595-97 (2000).
 17. H.-Y. Lee, "Solid-State Single Crystal Growth (SSCG) Method: A Cost-Effective Way of Growing Piezoelectric Single Crystals," in *Piezoelectric Single Crystals and their Application*, Edited by S. Trolier-McKinstry, Y. Yamashita, and L. E. Cross (*in Press*).
 18. K. W. Kirby and B. A. Wechsler, "Phase Relations in the Barium Titanate-Titanium Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [8] 1841-47 (1991).
 19. D. E. Rase and R. Roy, "Phase-Equilibrium in the System BaTiO₃-SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** [11] 389-95 (1955).
 20. J.-S. Kim, J.-B. Lee, T.-M. Heo, H.-Y. Lee, and D.-Y. Kim, "Secondary Abnormal Grain Growth and (111) Twin Boundaries in BaTiO₃," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [12] 1310-15 (1999).