



**UNIVERSITÄT
BAYREUTH**

Universität Bayreuth
95447 Bayreuth

Anorganische Chemie III

Ferroelektrika

Justus Friedrich
Studiengang: B.Sc. Chemie
4. Fachsemester

Matrikelnummer: 1956010
E-Mail: bt725206@myubt.de

21. Mai 2025

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Einführung	1
1.2	Ziel des Versuchs	1
1.3	Zusatzfragen	1
2	Synthese von $SrTiO_3$ und $BaTiO_3$	2
2.1	Synthese von $SrTiO_3$	2
2.2	Synthese von $BaTiO_3$	2
2.3	Reaktionsgleichungen	2
3	Auswertung	3
3.1	Phasenanalyse	3
3.1.1	Phasenanalyse von $SrTiO_3$	3
3.1.2	Phasenanalyse von $BaTiO_3$	5
3.2	Scherrer-Formel	7
3.3	Goldschmidtfaktor	7
3.4	Vergleich der Kristallstruktur von $BaTiO_3$ bei 293 K und 400 K	8
4	Zusammenfassung	11
5	Quellenverzeichnis	12

1 Einleitung

1.1 Einführung

Ferroelektrika sind besonders in den letzten 10 Jahren interessanter geworden, das liegt an den möglichen Anwendungen eines Ferroelektrika. Diese können mit einem kurzen externen elektrischen Feld polarisiert werden, und behalten diese Polarisation auch nach dem Abschalten des elektrischen Feldes bei. Somit können sie zu einem Nichtflüchtiger Speicher verwendet werden.¹

1.2 Ziel des Versuchs

In Versuch soll $SrTiO_3$ und $BaTiO_3$ hergestellt werden. Dabei wird die Probe zweimal geglüht, nach dem ersten und dem zweiten Mal glühen wird jeweils ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Daraus soll dann die Halbwertsbreite und der Goldschmidt faktor bestimmt werden. Außerdem werden die Unterschiede zwischen den Kristallsystemen von $SrTiO_3$ und $BaTiO_3$ untersucht. Zudem soll die Probe des $BaTiO_3$ mit der einer phasenreinen Probe von $BaTiO_3$ verglichen werden.²

1.3 Zusatzfragen

Festkörperreaktionen verlaufen extrem Langsam, da die einzelnen Stoffe nazu garnicht ineinander Diffundieren können. Dass führt dazu, dass die Reaktanden miteinander kaum Kontakt haben. Um eine gute Ausbeute zu erhalten, wird in der Regel die Reaktanden oft gemörsert, dann gepresst und erhitzt. Dieser Vorgang wird solange Wiederholt bis die Ausbeute Ausreichend hoch ist.

$BaCO_3$ wird als Edukt vermieden, da dieses sehr schlecht Löslich ist. Da in dieser Arbeitsvorschrift zunächst die Reaktanden mit Aceton verrieben wird, lässt sich durch eine höhere Löslichkeit eine bessere Vermischung erzielen. Daher wird $Ba(CH_3COO)_2$ eingesetzt, welches in Ofen dann zu $BaCO_3$ zerfällt.

2 Synthese von $SrTiO_3$ und $BaTiO_3$

2.1 Synthese von $SrTiO_3$

Es werden 2.95 g (20 mmol) von $SrCO_3$ mit 1.60 g (20 mmol) TiO_2 in einem Mörser gegeben. Dazu wird etwas Aceton gegeben und zu einem homogenen Brei vermengt. Dafür sind ca. 10 Min nötig. Nachdem das Aceton vollständig verdampft ist, wird mit dem Pulver eine 300 mg Tablette bei 10 Tonnen gepresst. Die Tablette wird daraufhin in einem Tiegel für 6h bei 600 °C geglüht.

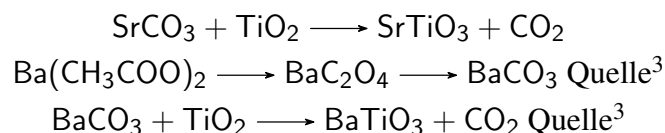
Am Nächten Tag wird die Tablette gemörsert und etwas Pulver für ein Pulverdiffraktogramm entnommen. Danach wird erneut eine Tablette gepresst und über Nacht bei 1000 °C geglüht. Dabei wird der Ofen mit $6 \frac{^\circ C}{min}$ geheizt. Nach dem Glühen wird der Wird erneut ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen.

2.2 Synthese von $BaTiO_3$

Es werden 2.55 g (10 mmol) von $Ba(CH_3COO)_2$ mit 0.80 g (10 mmol) TiO_2 in einem Mörser gegeben. Dazu wird etwas Aceton gegeben und zu einem homogenen Brei vermengt. Dafür sind ca. 10 Min nötig. Nachdem das Aceton vollständig verdampft ist, wird mit dem Pulver eine 300 mg Tablette bei 10 Tonnen gepresst. Die Tablette wird daraufhin in einem Tiegel für 6h bei 600 °C geglüht.

Am Nächten Tag wird die Tablette gemörsert und etwas Pulver für ein Pulverdiffraktogramm entnommen. Danach wird erneut eine Tablette gepresst und über Nacht bei 1000 °C geglüht. Dabei wird der Ofen mit $6 \frac{^\circ C}{min}$ geheizt. Nach dem Glühen wird der Wird erneut ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen.

2.3 Reaktionsgleichungen



3 Auswertung

3.1 Phasenanalyse

3.1.1 Phasenanalyse von SrTiO_3

Die XRD-Probe, die nach dem ersten Mal Tempern aufgenommen wurde, besteht primär noch aus den Edukten. Die Phasenanalyse, im Programm HighScore Plus, ergab mit einem Score von 64 eine primäre Phase von TiO_2 mit dem Referenzcode 01-084-1285. Die sekundäre Phase mit einem Score von 58 ist SrCO_3 (Referenzcode 00-005-0418). Das eigentliche Produkt SrTiO_3 liegt in der Probe kaum vor, der Score ist nur 1 mit dem Referenzcode 00-001-1018. Die benutzten XRD-Reflexe sind in Abbildung 1 dargestellt, und die Probe wurde vom Platz 20 hergestellt.

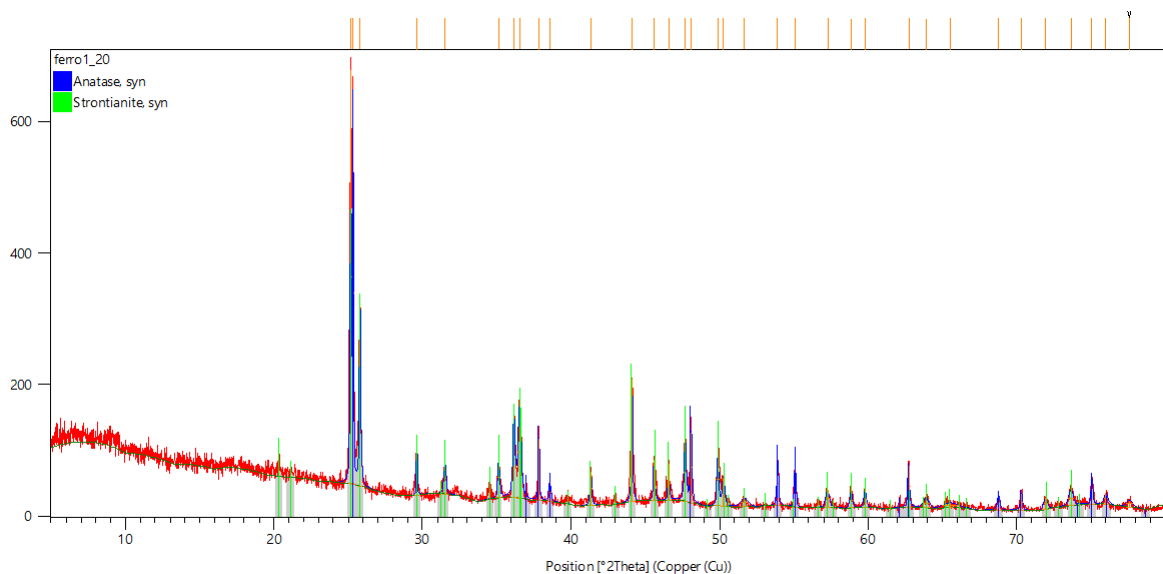


Abbildung 1: XRD-Messung von einer Mischung aus SrCO_3 und TiO_2 die für 6h bei 600°C getempert wurde. Außerdem sind Referenzreflexe von SrCO_3 (Referenzcode 00-005-0418) und TiO_2 (Referenzcode 01-084-1285) abgebildet.

Anschließend wurde die Probe gemörsert und erneut gepresst und 1000°C für 8h getempert. Die danach durchgeführte XRD-Messung ergab dass das Produkt SrTiO_3 (Referenzcode 01-079-0174) einen Score von 97 besitzt. Somit ist das Produkt zum Großteil in der Probe. Allerdings ist auch TiO_2 (Referenzcode 01-073-1581) zu finden. Diese Phase hat einen Score von 8. Die Abbildung 2 zeigt die XRD-Reflexe. Die Probe ist wieder von Platz 20.

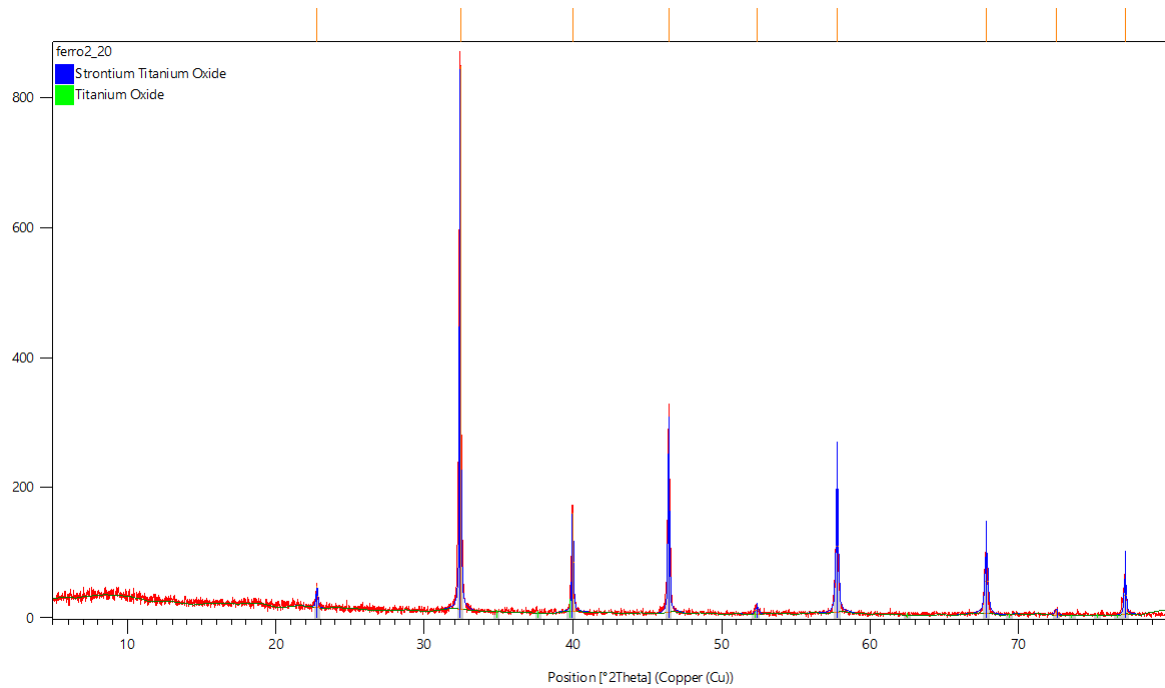


Abbildung 2: XRD-Messung von SrTiO_3 mit TiO_2 Verunreinigungen. Außerdem sind Referenzreflexe von SrTiO_3 (Referenzcode 01-079-0174) und TiO_2 (Referenzcode 01-073-1581) abgebildet.

Anschließend wird die Elementarzelle von hergestellten SrTiO_3 untersucht und mit der Referenz verglichen. Dies wird in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Zeigt die Theoretische und Festgestellte Einheitszelle von den hergestellten SrTiO_3 (Referenzcode 01-079-0174). Die Verfeinerung wurde mithilfe des Programmes HighScore Plus durchgeführt.

	Theoretische Elementarzelle	Festgestellte Elementarzelle (Standardabweichung)
a[Å]	3.9050	3.9048(4)
b[Å]	3.9050	3.9048(4)
c[Å]	3.9050	3.9048(4)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen[Å ³]	59.55	59.54

Die Festgestellten Werte der Einheitszelle weichen nur geringfügig von der Theoretischen Einheitszelle ab, somit war die Synthese des SrTiO_3 ein Erfolg.

3.1.2 Phasenanalyse von BaTiO₃

Die XRD-Probe zeigt, dass das gesamte Ba(CH₃COO)₂, nach dem ersten Mal Tempern, in BaCO₃ umgewandelt wurde. Dieses besitzt zum Referenzreflex (00-005-0378) einen Score von 61. Zudem zeigt sich, dass die Festkörperreaktion schon gestartet ist, da mit einem Score von 12 und 4% schon BaTiO₃ (Referenzcode 01-075-0460) vorliegt. Außerdem lässt sich die Phase von TiO₂ (Referenzcode 01-084-1285) feststellen. Die XRD-Messung und die Referenzreflexe sind in der Abbildung 3 abgebildet. Die Probe stammt von Platz 25.

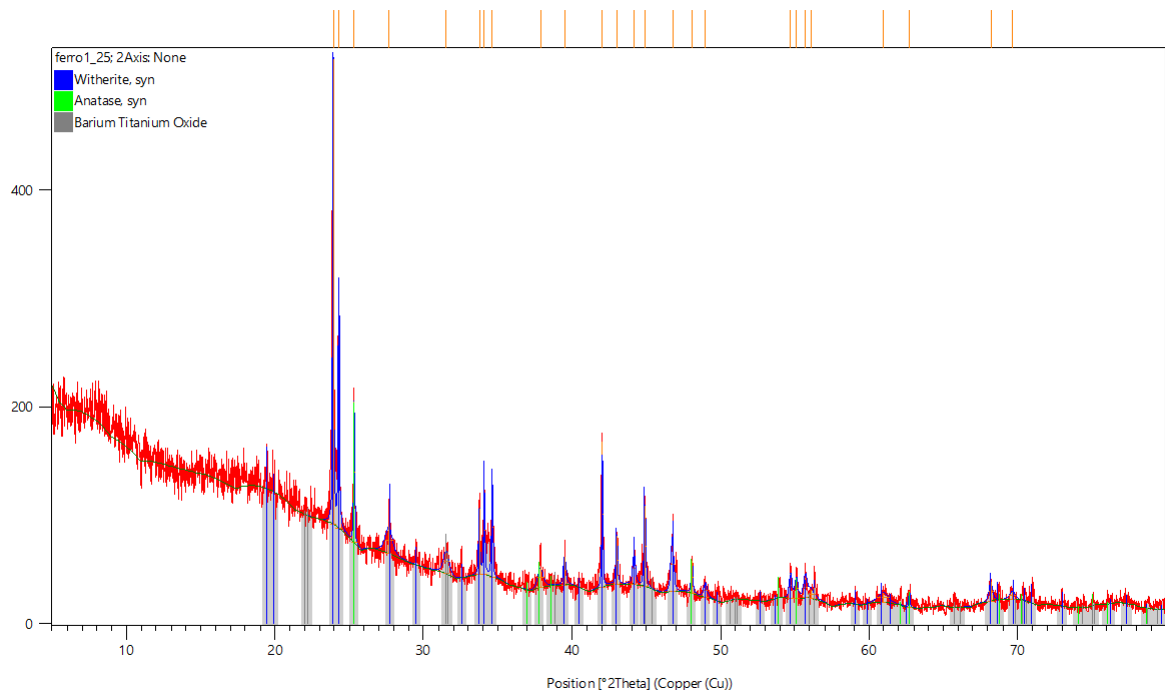


Abbildung 3: XRD-Messung von BaCO₃ mit TiO₂ und BaTiO₃. Außerdem sind Referenzreflexe von BaCO₃ (Referenzcode 00-005-0378), TiO₂ (Referenzcode 01-084-1285) und BaTiO₃ (Referenzcode 01-075-0460) abgebildet.

Nach dem zweiten mal Tempern, lässt sich nur noch BaTiO₃ (Referenzcode 01-083-1876) feststellen. Allerdings lässt sich zwei verschiedene Strukturen von den BaTiO₃ feststellen. Einmal in der orthorhombische Anordnung mit 27% (Referenzcode 01-075-1608; Score 62) und in der Tetragonale Anordnung mit 73% (Referenzcode 01-083-1876; Score 87). Weitere Phasen wurden nicht festgestellt. Die XRD-Messung und die Referenzreflexe sind in der Abbildung 4 abgebildet. Die Probe stammt von Platz 25.

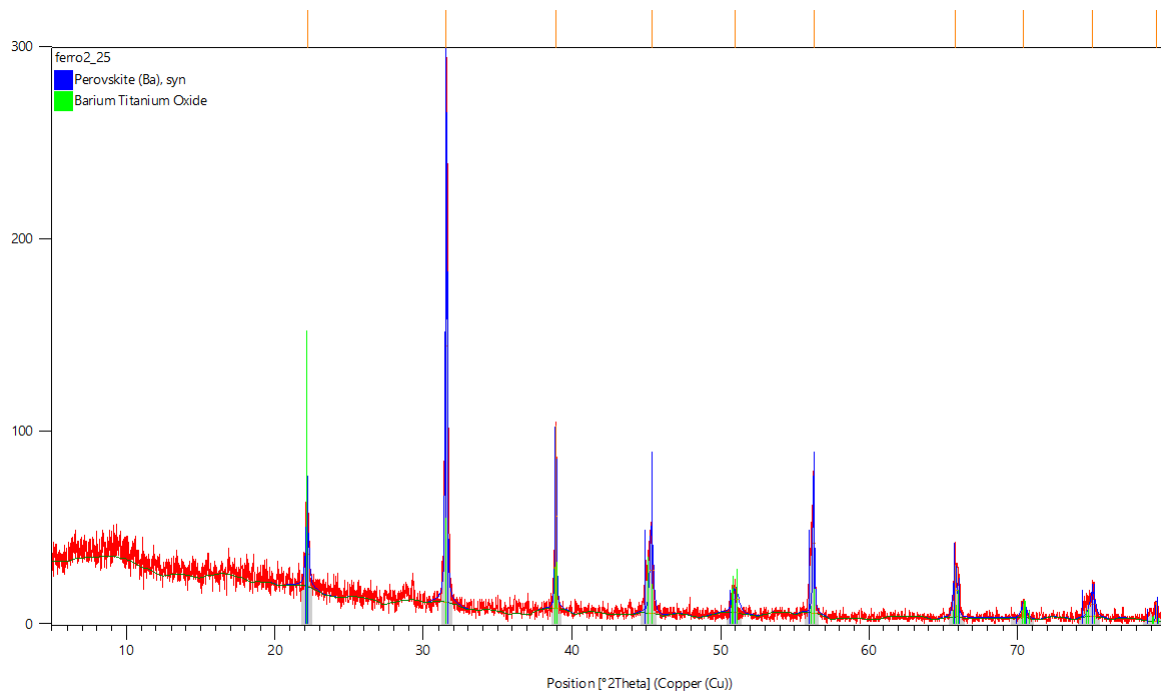


Abbildung 4: XRD-Messung von orthorhombischen BaTiO_3 und tetragonalen BaTiO_3 . Außerdem sind Referenzreflexe von orthorhombischen BaTiO_3 (Referenzcode 01-075-1608) und tetragonalen BaTiO_3 (Referenzcode 01-083-1876) abgebildet.

Anschließend wird die Elementarzelle von tetragonalen BaTiO_3 bestimmt, da dies die Hauptphase ist. Und mit der Referenz verglichen, dies wird in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Zeigt die Theoretische und Festgestellte Einheitszelle von den hergestellten BaTiO_3 (Referenzcode 01-083-1876). Die Verfeinerung wurde mithilfe des Programmes HighScore Plus durchgeführt.

	Theoretische Elementarzelle	Festgestellte Elementarzelle (Standardabweichung)
a[Å]	3.99450	3.998 (1)
b[Å]	3.99450	3.998 (1)
c[Å]	4.03350	4.021 (3)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen[Å ³]	64.36	64.28

Die Festgestellten Werte der Einheitszelle weichen nur minimal von der Referenz ab. Somit war auch die Synthes des BaTiO_3 ein Erfolg.

3.2 Scherrer-Formel

Um die Korngröße der Kristallinen Struktur zu bestimmen, kann die Scherrer-Formel hergenommen werden.

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta H(2\theta)\cos(\theta)} \quad (1)$$

Dabei ist L die Kristallitgröße, K eine Konstante, die von Kristallsystem abhängig ist, $\Delta H(2\theta)$ ist die Halbwertsbreite der Beugungslinien des 111 Reflex in Bogenmaß und λ ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Die Werte der Berechnung sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Die Tabelle zeigt die Lage und Halbwertsbreiten des 111 Reflex von BaTiO_3 und SrTiO_3 , die daraus berechnete Kristallitgröße. Zudem wird zwischen den ersten und Zweiten Tempern verglichen.

	SrTiO ₃ 1. Tempern	SrTiO ₃ 2. Tempern	BaTiO ₃ 1. Tempern	BaTiO ₃ 2. Tempern
Lage [2θ]	39.903	39.952°	37.868	38.909°
Halbwertsbreite in Bogenmaß	$1.005 \cdot 10^{-2}$	$2.652 \cdot 10^{-3}$	$7.539 \cdot 10^{-3}$	$2.199 \cdot 10^{-3}$
Kristallitgröße [Å]	188	713	237	847

Aus der Tabelle 3 lässt sich ablesen, dass beim Zweiten Tempern die Kristallitgröße nochmal Stark anwächst. Das liegt an den generell höheren Umsatz der Reaktanden. Außerdem lässt sich ablesen, dass BaTiO_3 generell größere Kristalle bildet als SrTiO_3 .

3.3 Goldschmidtfaktor

Der Goldschmidtfaktor gibt an wie gut eine Elementarzelle sich gegenüber einer perfekt kubischen Anordnung verhält. Er wird durch Gleichung 2 berechnet.

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \cdot d_{B-O}} = \frac{\sqrt{(\frac{1}{2}a)^2 + (\frac{1}{2}b)^2}}{\sqrt{2} \cdot \frac{1}{2}c} \quad (2)$$

Die Werte für die berechnung und der Goldschmidtfaktor wird in der Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Tabelle zeigt die Werte für d_{A-O} , d_{B-O} , sowie den Goldschmitfaktor t für SrTiO_3 und BaTiO_3

	SrTiO ₃	BaTiO ₃
d_{A-O}	2.757	2.827
d_{B-O}	1.9495	2.0105
t	1	0.994

Aufgrund des Goldschmidtfaktors lässt sich darauf schließen, dass SrTiO_3 eine perfekte kubische

Perowskit-Struktur aufweist. BaTiO_3 weist allerdings ein Faktor von 0.994 auf, dies weist auf einen leichten Defekt in der Kristallstruktur hin. Welche dadurch kommt, dass die Barium-Atome zu groß sind, um in die Kristallstruktur zu passen. Dennoch sind beide Strukturen stabil.²

3.4 Vergleich der Kristallstruktur von BaTiO_3 bei 293 K und 400 K

Es werden von einer reinen BaTiO_3 -Probe zwei XRD-Messungen aufgenommen. Dabei wird die Temperatur variiert. Die eine Messung wird bei 293 K durchgeführt, und die andere bei 400 K.

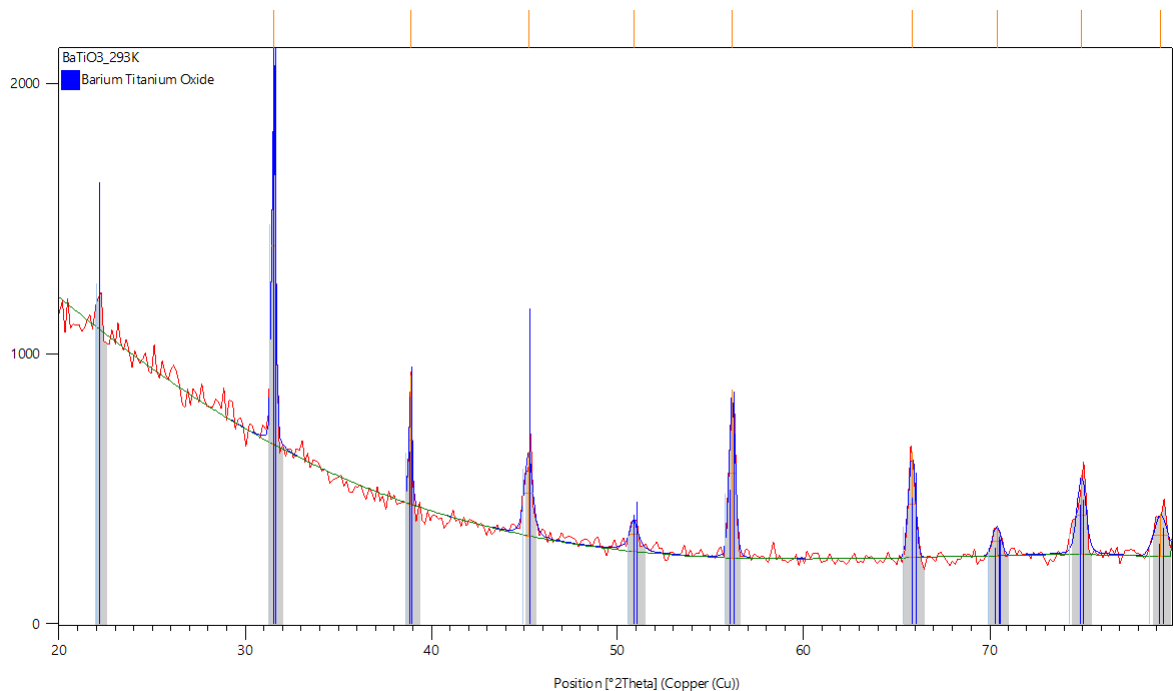


Abbildung 5: Zeigt die XRD-Reflexe von reinen BaTiO_3 bei 293 K, mit Referenzreflexen von rhomboedrischen BaTiO_3 (Referenzcode 01-085-1790).

Aus der Abbildung 5 lässt sich schließen, dass reines BaTiO_3 bei 20 °C (293.15 K) nahezu nur in einer rhomboedrischen Struktur vorliegt (Referenzcode 01-085-1790; Score 86; 95%). Ca 5% des BaTiO_3 (Referenzcode 01-075-0213) liegt in einer kubischen Struktur vor. Die Struktur der festgestellten Verfeinerten Elementarzelle und der Referenz wird in der Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Zeigt die Theoretische und Festgestellte Einheitszelle von den hergestellten BaTiO_3 (Referenzcode 01-083-1876). Die Verfeinerung wurde mithilfe des Programmes HighScore Plus durchgeführt.

	Theoretische Elementarzelle	Festgestellte Elementarzelle (Standardabweichung)
a[Å]	5.653990	5.670(2)
b[Å]	5.653990	5.670(2)
c[Å]	6.953900	6.936(4)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	120	120
Volumen[Å ³]	192.52	193.09

Anschließend wird die Struktur von BaTiO_3 bei 400K betrachtet. Die gemessenen XRD-Reflexe sind in der Abbildung 6 dargestellt. Das reine BaTiO_3 verändert durch die Steigende Temperatur seine

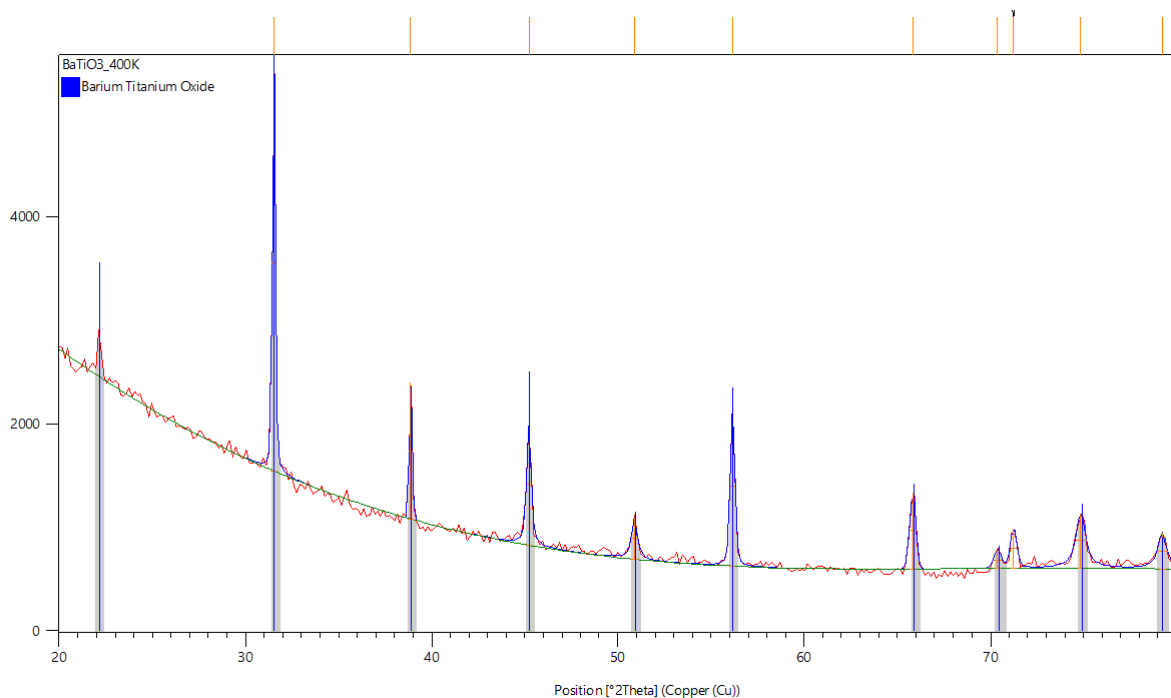


Abbildung 6: Zeigt die XRD-Reflexe von reinen BaTiO_3 bei 400 K, mit Referenzreflexen von kubischen BaTiO_3 (Referenzcode 01-079-2263).

Kristalline Struktur von rhomboedrisch zu kubisch. Dadurch verändern sich auch die Elementarzelle, die veränderten Werte sind in der Tabelle 6 aufgelistet.

Daraus folgt dass BaTiO_3 am seine Kristalline Strucktur abhängig von der Temperatur ändert. Dieser Effekt ist Besonders interessant, da durch diese Struckturänderung erst die Ferroelektrischen

Tabelle 6: Zeigt die Theoretische und Festgestellte Einheitszelle von den hergestellten BaTiO_3 (Referenzcode 01-079-2263). Die Verfeinerung wurde mithilfe des Programmes HighScore Plus durchgeführt.

	Theoretische Elementarzelle	Festgestellte Elementarzelle (Standardabweichung)
a[Å]	4.0060	4.0083(3)
b[Å]	4.0060	4.0083(3)
c[Å]	4.00600	4.0083(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen[Å ³]	64.29	64.40

Eigenschaften geändert werden können.

4 Zusammenfassung

Es wurden BaTiO_3 und SrTiO_3 Synthetisiert, welche sehr erfolgreich war und mithilfe von XRD-Messung analysiert. Dabei ist aufgefallen, dass BaTiO_3 größere Kristalle bildet als SrTiO_3 .

Anschließend wurde der Goldschmidtfaktor von beiden Stoffen bestimmt. Dabei ist aufgefallen, dass SrTiO_3 eine nazu perfekte Perowskit-Struktur bildet, also den Goldschmidtfaktor 1, während BaTiO_3 eine defekte Perowskit-Struktur bildet. Der defekt ist allerdings so gering, dass beide Strukturen stabil sind.² Zum Schluß wurde die Struktur von BaTiO_3 in Abhängigkeit der Temperatur betrachtet, dabei wurde eine rhomboedrischen Struktur bei Raumtemperatur beobachtet. Bei 400 K wurde eine kubische Struktur beobachtet.

5 Quellenverzeichnis

Literatur

- (1) Damjanovic, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics* **1998**, *61*, 1267–1324.
- (2) Breu, J.; Senker, J., *Praktikum Präparative Anorganische Chemie*, 2025, S. 64–68.
- (3) Othman, K. I.; El-Houte, S.; El Sayed Ali, M. Synthesis of Barium Titanate from Aqueous Solution of Barium Acetate and Titanium Dioxide Precursors. *The International Journal of Engineering and Scienc* **2018**, *7*, 1–7.