

응집물질물리실험 결과보고서

실험주제 : Crystal Growth & X-ray diffraction, Structure transition of BaTiO₃

HuiJae-Lee^{1,*}

¹Physics Department, Inha University

(Dated: October 23, 2022)

X-ray diffraction을 이용하여 각 시료의 격자 상수를 구하고 격자 구조를 추정하였다. 또한 온도에 따른 BaTiO₃의 캐패시턴스 C_p 와 전기변위장 D 의 크기를 관측하여 BaTiO₃의 상전이 온도를 구하였다.

I. PROCESS

A. X-ray Diffraction

1. Ba, Sr, Ca를 각자 다른 사발에 넣고 모든 사발에 TiO₃를 물 수에 맞춰 넣은 후 30분 가량 동안 갈아준다.
2. 충분히 갈아진 시료들을 캡슐에 담아 퍼니스에 넣어 800 °C 이상의 온도로 24시간 이상 가열한다.
3. 위의 과정을 3번 반복하여 최대한 많은 물질을 반응시킨다.
4. 반응시킨 시료를 인하대학교 표준분석연구원에 의뢰하여 X-ray Diffraction 데이터를 얻는다.

B. Structure Transition of BaTiO₃

1. 준비된 기기에 온도계와 RLC미터를 연결한다.
2. 준비된 기기를 핫플레이트에 올려 가열시킬 준비를 한다.
3. 온도에 따른 캐패시턴스와 전기변위장의 변화를 측정한다.

II. RESULT

A. X-ray Diffraction

X-ray diffraction은 본교 표준분석연구원에 의뢰를 맡겨 진행하였으며 사용된 X-ray의 파장은 1.54 Å이다.

* hjlee6674@inha.edu

1. CaTiO₃

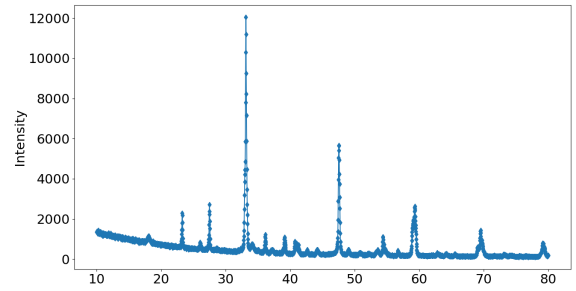


FIG. 1. CaTiO₃의 XRD 패턴

2. SrTiO₃

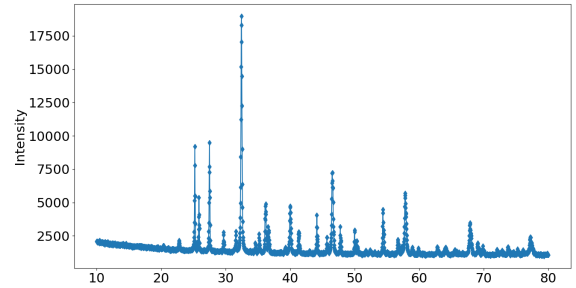


FIG. 2. SrTiO₃의 XRD 패턴

3. BaTiO₃

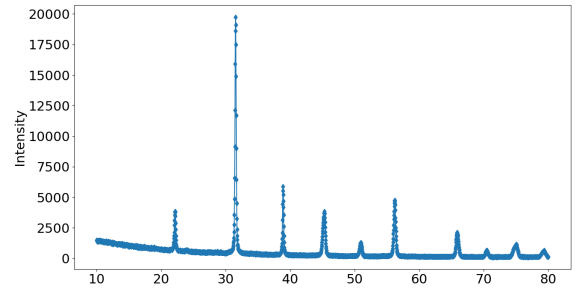


FIG. 3. BaTiO₃의 XRD 패턴

B. Structure Transition of BaTiO₃

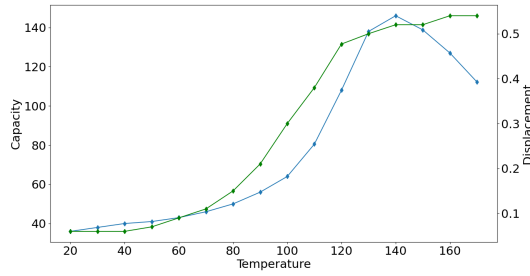


FIG. 4. BaTiO₃의 온도에 따른 상전이에 의한 C_p 와 D 의 변화

BaTiO₃의 상전이 온도를 구하기 위해 해당 시료에 양극판을 붙인 축전기에 전압을 인가하여 BaTiO₃의 캐퍼시턴스 C_p 와 전기변위장 D 의 크기를 관측한 결과, 전기변위장 D 는 온도가 증가함에 따라 계속 증가하였지만 캐퍼시턴스 C_p 는 140 °C에서 최댓값을 가지고 온도가 증가함에 따라 감소하는 결과를 얻었다.

III. ANALYSIS

A. X-ray Diffraction

X-ray diffraction의 이론적인 값으로부터 각 물질의 격자 상수를 계산할 수 있다. FIG 5, FIG 6, FIG 7의 peak 위에 기입된 세개의 숫자는 Miller index로 격자 상수를 계산하는데 쓰인다. Miller index가 h, k, l 로 주어졌다면 Bragg 법칙과 면간 거리 d 에 대한 식을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2. \quad (2)$$

a, b, c 는 격자 상수이다.

1. CaTiO₃

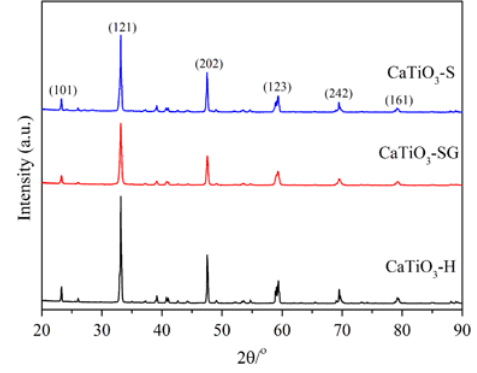


FIG. 5. CaTiO₃의 이론 상 XRD 패턴

Miller index	Angle(°)	Intensity
(101)	23.24	2285
(121)	33.11	12048
(202)	47.50	5664
(123)	59.29	2638
(242)	69.48	1445
(161)	79.13	798

TABLE I. FIG. 5에서 볼 수 있는 Miller index와 그 angle에 따른 FIG. 1에서의 intensity.

Peak가 확실하게 보이는 (121), (202), (123)을 택하여 식 (1)을 이용해 d_{hkl} 를 구하면 다음과 같다(TABLE II).

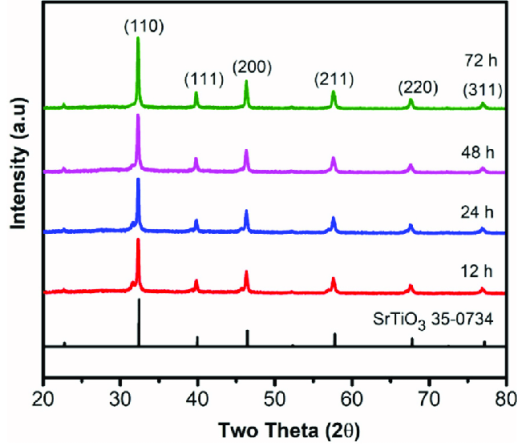
d_{hkl}	Value(Å)
d_{121}	1.410
d_{202}	1.044
d_{123}	0.8956

TABLE II. CaTiO₃의 d_{hkl} .

이 값을 식 (2)에 대입하여 격자 상수 a, b, c 를 구할 수 있다(TABLE III).

a, b, c	Value
a	5.42872
b	7.6394
c	5.3867

TABLE III. CaTiO₃의 격자 상수 a, b, c .

2. SrTiO_3 FIG. 6. SrTiO_3 의 이론 상 XRD 패턴

Miller index	Angle($^\circ$)	Intensity
(110)	32.43	18974
(111)	39.97	4729
(200)	46.50	7229
(211)	57.79	5705
(220)	67.83	3477
(311)	77.23	2379

TABLE IV. FIG. 6에서 볼 수 있는 Miller index와 그 angle에 따른 FIG. 2에서의 intensity.

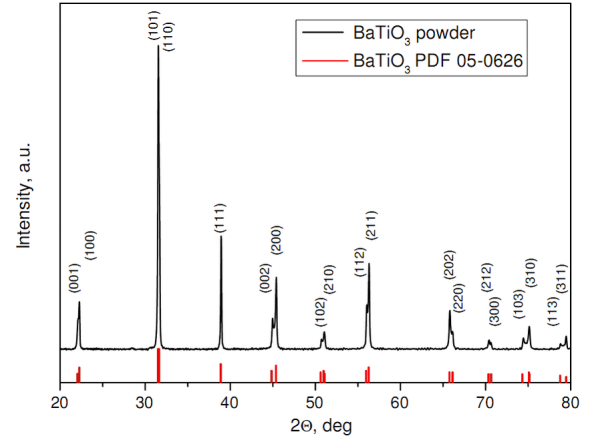
Peak가 확실하게 보이는 (110), (111), (200)을 택하여 식 (1)을 이용해 d_{hkl} 를 구하면 다음과 같다(TABLE V).

d_{hkl}	Value(\AA)
d_{110}	1.410
d_{111}	1.044
d_{200}	0.8956

TABLE V. SrTiO_3 의 d_{hkl} .

이 값을 식 (2)에 대입하여 격자 상수 a, b, c 를 구할 수 있다(TABLE VI).

a, b, c	Value
a	3.90126
b	3.89801
c	3.90741

TABLE VI. SrTiO_3 의 격자 상수 a, b, c .3. BaTiO_3 FIG. 7. BaTiO_3 의 이론 상 XRD 패턴

Miller index	Angle($^\circ$)	Intensity
(100)	22.13	3865
(101)	31.51	19735
(111)	38.86	5886
(200)	45.22	3701
(210)	50.89	1303
(211)	56.19	4752
(202)	65.88	2130
(212)	70.40	665
(310)	75.05	1164
(311)	79.38	661

TABLE VII. FIG. 7에서 볼 수 있는 Miller index와 그 angle에 따른 FIG. 3에서의 intensity.

Peak가 확실하게 보이는 (100), (101), (111)을 택하여 식 (1)을 이용해 d_{hkl} 를 구하면 다음과 같다(TABLE VIII).

d_{hkl}	Value(\AA)
d_{100}	1.410
d_{101}	1.044
d_{111}	0.8956

TABLE VIII. BaTiO_3 의 d_{hkl} .

이 값을 식 (2)에 대입하여 격자 상수 a, b, c 를 구할 수 있다(TABLE IX).

a, b, c	Value
a	4.01204
b	4.00663
c	4.00893

TABLE IX. BaTiO₃의 격자 상수 a, b, c .

X-ray diffraction으로 알아낸 각 시료의 격자 상수와 각 시료의 이론적 격자 상수를 비교하여 각 시료의 구조를 알아낼 수 있다. 격자 상수의 오차는 다음과 같다(TABLE X).

$a, b, c(\text{CaTiO}_3)$	이론값	상대오차(%)
a	5.51	1.48
b	7.69	0.658
c	5.41	0.431

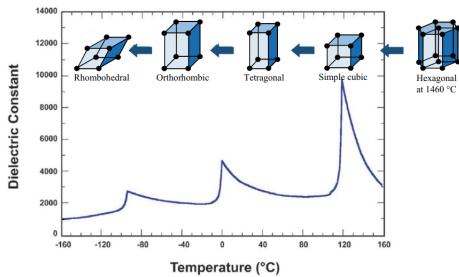
$a, b, c(\text{SrTiO}_3)$	이론값	상대오차(%)
a	3.95	1.23
b	3.95	1.32
c	3.95	1.08

$a, b, c(\text{BaTiO}_3)$	이론값	상대오차(%)
a	4.20	4.48
b	4.00	-0.166
c	4.00	-0.223

TABLE X. CaTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃의 격자 상수 a, b, c 의 이론값과 상대오차.

이로 부터 각 시료의 구조를 알 수 있는데 CaTiO₃는 orthorhombic, SrTiO₃는 cubic, BaTiO₃는 tetragonal이다.

B. Structure Transition of BaTiO₃

FIG. 8. BaTiO₃의 온도에 따른 상전이에 의한 유전 상수의 변화

BaTiO₃의 캐퍼시턴스 C_p 는 평행판 축전기 사이에 위

치해 있으므로 다음과 같은 관계에 있다.

$$C_p = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}. \quad (3)$$

A 와 d 는 각각 평행판의 넓이와 평행판 사이 거리이고 ϵ_0 와 ϵ_r 는 진공 유전율과 BaTiO₃의 유전율이다. 또한 전기 변위장 D 는

$$D = \epsilon_r E = \epsilon_r V d \quad (4)$$

의 관계에 있다. V 는 축전기의 양 극판에 걸리는 전압이다. 이 실험에서 평행판의 넓이 A 와 전압 V 는 상수이고 상전리로 인해 변할 수 있는 값은 BaTiO₃의 유전율 ϵ_r 과 평행판 사이 거리 d 이다. BaTiO₃의 상전리로 인한 d 의 변화가 무시할 수 있을 만큼 작다고 가정하면, BaTiO₃의 유전율 ϵ_r 의 변화는 C_p 와 같고 이는 120 °C 근처에서 상전이하는 BaTiO₃의 특성보다 약 20 °C의 차이를 보인다.

IV. CONCLUSION

A. X-ray Diffraction

1. X-ray diffraction을 이용하여 구한 격자 상수의 상대 오차가 모두 5% 이내인 점으로부터, CaTiO₃는 orthorhombic, SrTiO₃는 cubic, BaTiO₃는 tetragonal의 구조를 이루고 있다는 결론은 타당하다고 판단할 수 있다.

2. 직접 측정한 SrTiO₃의 XRD 패턴이 이론적인 패턴보다 더 많은 peak를 가지는데 실험을 진행하는 과정에서 불순물이 첨가된 것으로 보인다. 시료를 막자 사발에 가는 과정에서 막자 사발의 일부가 깨진 적이 있는데 SrTiO₃의 이론적인 XRD 패턴과 불일치 하는 peak 중 SiO₂의 peak 부분인 23°에서 높은 intensity가 관측된 것을 보아 막자 사발의 일부가 시료에 들어가 같이 관측된 것이라 추측한다.

B. Structure Transition of BaTiO₃

1. BaTiO₃의 상전이 온도를 측정하는 실험에서 실험으로 추정된 140 °C와 이론값인 약 120 °C가 약

20 °C의 차이를 보였는데 실제로 온도를 측정한 실리콘 액체와 BaTiO₃ 사이의 온도차로 인한 오차라고 생각한다.

2. 온도를 140 °C 보다 높이는 도중에 축전기에 silver epoxy로 연결된 도선이 분리되어 실험을 중단할 수 밖에 없었는데 더 높은 온도에서 C_p 와 D 의 변화를 측정하지 못한 점이 아쉬움으로 남는다.

-
- [1] C. Han, J. Liu, Y. Wangjin, Q. Wu, H. Yang, and X. Xue, Photocatalytic activity of catio3 synthesized by solid state, sol-gel and hydrothermal methods, Journal of Sol-Gel Science and Technology **81** (2017).
- [2] M.-V. Le, Q.-C. Le, V. Tran, T.-Q.-P. Phan, C. W. Huang, and V.-H. Nguyen, Manipulating the structure

- and characterization of srlxlaxtio3 nanocubes toward the photodegradation of 2-naphthol under artificial solar light, Catalysts **11**, 564 (2021).
- [3] M. Biglar, M. Gromada, F. STACHOWICZ, and T. Trzepieciński, Synthesis of barium titanate piezoelectric ceramics for multilayer actuators (mlas), Acta Mechanica et Automatica **11**, 275 (2017).