

Zeitabhängige Untersuchung der bleifreien Piezokeramik $(1-x)$ Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃–xBaTiO₃ mit *in situ* Röntgenbeugung

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation
von

Kai-Yang Lee, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 07. April 2022

Hauptreferent: KIT Associate Fellow Dr.-Ing. Jan Manuel Hinterstein

Korreferenten: Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann

Prof. Dr. rer. nat. Helmut Ehrenberg

Kurzfassung

Die Mischkristallverbindung Bismut-Natrium-Titanat-Barium-Titanat $((1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3, (1-x)\text{BNT}-x\text{BT})$ ist ein vielversprechendes bleifreies Alternativmaterial für vielfältige piezoelektrische Anwendungen.

In dieser Arbeit wird BNT-BT mit einem BT-reichen Zusammensetzunganteil von $x = 0,12$ (BNT-12BT) mithilfe von *in situ* Synchrotron Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Der Relaxorzustand (R) dieser Verbindung wird durch einen nichtstöchiometrischen Bismut-Überschuss erweitert und kann unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes vollständig reversibel in eine Koexistenz einer Relaxorphase mit einer ferroelektrischen (FE) Phase umgewandelt werden. Der ergodische Relaxorzustand besteht aus einer pseudo-kubischen Phase mit leichten rhomboedrischen Verzerrungen der Elementarzelle, während der ferroelektrische Zustand aus einer tetragonalen Phase zusammengesetzt ist. Die Reversibilität der R-FE Phasenumwandlung bleibt auch nach mindestens 10^4 Feldzyklen bestehen.

Die Beugungsexperimente werden mit einer speziell angefertigten Probenumgebung sowie zwei verschiedenen Detektoren durchgeführt, wobei die Datenaufnahme mit unterschiedlichen Messmethoden u. a. der Stroboskopie durchgeführt wird. Diese experimentellen Aufbauten ermöglichen Messungen in einem großen Frequenzbereich von $10^{-4} - 10^2$ Hz. Mit Erhöhung der Frequenz wird in BNT-12BT die feldinduzierte Bildung des FE Zustandes zugunsten des R Zustandes zunehmend erschwert. Dabei spielt neben kinetischen Effekten auch der experimentelle Aufbau der freistehenden Probe eine Rolle, da höhere Frequenzen die Entstehung einer Eigenwärme bewirken, die nicht abgeführt wird und somit den Aufbau einer FE Fernordnung erschwert.

Die feldabhängige Entwicklung der Kristallstruktur wird mithilfe einer umfassenden Dehnungs- und Texturanalyse durchgeführt, die auf strukturellen Daten in atomarer Größenordnung basiert. Die Methode der Rietveldverfeinerung wird angewandt, um separat die beiden koexistierenden Phasen und deren unterschiedliche Dehnungsmechanismen zu bestimmen und zu quantifizieren. Es wird für alle Frequenzen gezeigt, dass in der tetragonalen Phase ausschließlich Domäenschalten stattfindet und die rhomboedrische Phase nur durch Gitterdehnung zur Gesamtdehnung beiträgt. Im Gegensatz zu bleihaltigen Verbindungen unterscheidet sich das feldabhängige Dehnungsverhalten beider Phasen deutlich. Zum einen besitzt die Dehnungskurve der tetragonalen Phase ein höheres Koerzitivfeld als das der rhomboedrischen Phase. Zum anderen tritt das Domäenschalten erst nach einem Schwellwert der Feldstärke auf, während die Gitterdehnung linear mit Beginn des Feldzyklus zunimmt. Außerdem verursacht das Domäenschalten im

Vergleich zur Gitterdehnung eine höhere Dehnungshysterese nach Umkehrung des Feldes.

Die berechneten Ergebnisse der strukturellen Herangehensweise erlauben eine Rekonstruktion der makroskopisch gemessenen Dehnungskurven. Somit wird verdeutlicht, dass eine gewöhnliche Dehnungskurve in Wirklichkeit aus komplexen unterschiedlichen strukturellen Mechanismen zusammengesetzt ist.

Abstract

The solid solution bismuth sodium titanate-barium titanate ($(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$) is a promising lead-free substitute ceramic material used for piezoelectric applications.

In this work, BNT-BT with a BT-rich composition of $x = 0, 12$ (BNT-12BT) is studied via *in situ* synchrotron X-ray powder diffraction. The introduction of a non-stoichiometric bismuth-excess caused an extension of the relaxor (R) state, which transforms fully reversible into a coexistence of the R state and a ferroelectric (FE) phase upon applied electric field. The ergodic R state consists of a pseudo-cubic phase with slightly rhombohedral lattice distortions, whereas the structure in the FE state is tetragonal. The reversibility of the R-FE phase transformation is maintained after at least 10^4 number of field cycles.

The diffraction experiments are carried out using a specially tailored sample environment and two different detectors with various data acquisition methods, including stroboscopy. These enable measurements with a broad range of electric field frequencies of $10^{-4} - 10^2$ Hz. By increasing the frequency, BNT-12BT gradually undergoes a suppression of the field induced FE state and remains rather in a R state. This is due to kinetic effects of the sample and the experimental setup: the freestanding sample induces a self-generated heat at higher frequencies that is not able to dissipate, hence inhibiting the formation of the FE long-range order.

The field dependent evolution of the crystal structure is calculated by using a comprehensive strain and texture analysis based on phase models on atomic scale level. A Rietveld refinement is carried out in order to quantify and separately determine the two coexisting phases and their respective strain mechanisms. It is demonstrated that the tetragonal phase contributes solely with domain switching and the rhombohedral phase only with lattice strain for all frequencies. In contrast to lead containing materials, the field dependent behaviour of the two phases differ clearly. Firstly, the coercive field of the tetragonal phase is higher than in the rhombohedral phase. Secondly, the domain strain emerges not until after a threshold field value, whereas the lattice strain increases linearly from the beginning of the field cycle. Furthermore, the domain strain curve exhibits a larger hysteresis by field reversal than the strain curve caused by lattice strain.

The calculated results of the structural approach reconstruct the macroscopically measured strain curves. Thus, it could be demonstrated that an apparently simple macroscopic strain curve is composed of rather complex underlying structural mechanisms.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand aus meiner Forschungstätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter einer Emmy Noether-Nachwuchsgruppe am Institut für Angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe und Technologien am Karlsruher Institut für Technologie (IAM-KWT, KIT). An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank richtet sich vor allem an meinen Emmy Noether-Nachwuchsgruppenleiter Dr. Jan Manuel Hinterstein, der mir die Arbeit ermöglicht und mich stets in allen Belangen unterstützt hat. Ich bedanke mich für das entgegengebrachte Vertrauen, die zahlreichen Anregungen und dass er jederzeit für meine Anliegen und Fragen mit sorgfältigem Rat zur Verfügung stand.

Herrn Prof. Dr. M. J. Hoffmann danke ich für die Möglichkeit meine Arbeit am IAM-KWT durchführen zu dürfen und für die ständige Hilfsbereitschaft und Unterstützung während dieser Zeit. Dem Korreferenten Herrn Prof. Dr. H. Ehrenberg danke ich für die Bereitschaft meine Dissertation zu begutachten.

Herrn Prof. M. Hoffman, Assoc. Prof. J. Daniels sowie Ph.D. Nitish Kumar für die Möglichkeit des Forschungsaufenthaltes und der Betreuung an der University of New South Wales Sydney.

Ich danke außerdem meinen Kollegen der Emmy Noether-Nachwuchsgruppe Daniela Seifert, Swen Subotić und Lucas Lemos da Silva für die Zusammenarbeit und die vielen gemeinsamen fruchtbaren Diskussionen.

Für die zahlreichen Messzeiten an den Röntgen- und Neutronenbeugungseinrichtungen, die dortige Unterstützung und das Equipment danke ich Dr. Martin Etter, Dr. Alexander Schökel, Andreas Berghäuser, Dr. Andrew Studer, Dr. Markus Hözel und Dr. Stefano Checchia.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Arbeitskolleginnen und -kollegen am IAM-KWT für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre, die stete Hilfsbereitschaft sowie die technische und administrative Unterstützung.

Für die Unterstützung und den Rückhalt auf dem gesamten Weg zur Promotion möchte ich mich besonders auch bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Danksagung	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Dielektrika	5
2.2 Piezoelektrizität	7
2.3 Pyroelektrika	9
2.4 Ferroelektrika	9
2.4.1 Perowskitstruktur	10
2.4.2 Curie-Temperatur und Phasenübergang	11
2.4.3 Ferroelektrische Domänen	13
2.4.4 Hysterese	14
2.4.5 Dehnungsmechanismen	16
2.4.6 Relaxoren	18
2.4.7 Bleifreie Materialien	22
2.4.8 Bismut-Natrium-Titanat-Barium-Titanat (BNT–BT)	26
2.5 Röntgenbeugung	40
2.5.1 Untersuchung von Dehnungsmechanismen mit Röntgenbeugung	42
3 Experimentelle Methoden	49
3.1 Synthese und Präparation	49
3.2 Makroskopische Messungen	49
3.2.1 Polarisation und Dehnung	49
3.2.2 Ermüdung	50
3.2.3 Permittivität	50
3.3 Strukturelle Messungen	51
3.3.1 Synchrotronstrahlung	51
3.3.2 Proben- und Messumgebung	51

3.3.3 Röntgenstrahldetektoren	54
3.3.4 Angewandte Messmethoden	60
3.3.5 Absorptionskorrektur	65
3.3.6 Temperaturabhängige Messung	70
3.3.7 Datenauswertung	71
3.3.8 Rietveldverfeinerung	72
4 Ergebnisse und Diskussion	79
4.1 Zusammensetzung und Stöchiometrie	79
4.2 Makroskopische Messungen	79
4.2.1 Ermüdung	81
4.2.2 Permittivität	81
4.3 Röntgenbeugung	83
4.3.1 Remanente und maximale Feldstärke	83
4.3.2 Frequenzabhängigkeit	86
4.3.3 Temperaturabhängigkeit	89
4.4 STRAP	91
4.4.1 Strukturmodell	91
4.4.2 Rietveldverfeinerung einer Orientierungsreihe	93
4.4.3 Verzerrung der Elementarzelle und Phasenanteil	95
4.4.4 Dehnungsmechanismen	97
4.4.5 Gesamtdehnungskurven	100
5 Zusammenfassung	103
Literaturverzeichnis	107
Abbildungsverzeichnis	129
Tabellenverzeichnis	131
Formelverzeichnis	133
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	135
A Anhang	141
A.1 CAD-Zeichnung: Probenumgebung	141
Publikationen	145

1 Einleitung

Die charakteristische Eigenschaft von piezoelektrischen Materialien, mechanische in elektrische Energie (direkter Piezoeffekt) und umgekehrt (inverser Piezoeffekt) umwandeln zu können, wird in verschiedenen technischen Anwendungen genutzt. Dabei findet der direkte Piezoeffekt u. a. als Sensor in Mikrofonen, in Airbags als Beschleunigungssensoren, in der Motorsteuerung als Druck- bzw. Klopfsensor sowie als Ultraschallwandler Anwendung. Die Funktionsweise von Aktoren basiert auf dem inversen Piezoeffekt, der in Piezomotoren, in Automobilmotoren als Einspritzventil, als Piezo-Druckköpfe in Tintenstrahldruckern, als Mikro- und Nanopositionierungssystem z. B. in der Messtechnik oder in der Bilderfassung gebraucht wird [1–8].

Mit einem Anteil von 99,0 % der eingenommenen Verkaufsgewinne werden nahezu alle piezoelektrischen Aktormaterialien in der industriellen Anwendung aus der seit den 1950er Jahren verwendete ferroelektrische Verbindung Blei-Zirkonat-Titanat ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT) in verschiedenen Variationen hergestellt [9–11]. Blei und Bleioxid besitzen jedoch den Nachteil, dass sie sich schädlich sowohl auf die menschliche Gesundheit als auch auf die Umwelt auswirken [12].

Auch im Hinblick einer stark ansteigenden Menge an elektrischem und elektronischem Abfall hat das EU-Parlament die Richtlinien *European Waste Electrical and Electronic Equipment Directive* (WEEE) sowie die *Restriction of Hazardous Substances* (RoHS) erlassen, um die Menge an schädlichen Stoffen gesetzlich zu limitieren [13, 14]. Im speziellen Fall der Piezoelektrika wird der Einsatz von bleihaltigen Materialien in technischen Anwendungen weiterhin geduldet, da bis dato noch keine Alternativmaterialien den technischen Anforderungen genügen [13]. Ein Expertenkomitee hat im Jahre 2016 die Herabsetzung der regelmäßigen Überprüfungsperiode der Ausnahmen von den RoHS-Richtlinien von fünf auf drei Jahre empfohlen, wobei gleichzeitig die nächste Überprüfung auf 2021 festgelegt wurde [15–17]. Sollte die Ausnahmeregelung nicht verlängert werden, haben Unternehmen ein bis eineinhalb Jahre Zeit, ihre Lieferketten zur Umsetzung der Richtlinien zu veranlassen [18]. Auch außerhalb der Europäischen Union (EU) wird verstärkt auf gesetzliche Maßnahmen zur Reduzierung von Blei gesetzt. So hat sich die Schweiz, Norwegen, und die Ukraine zur Einhaltung der RoHS-Richtlinien verpflichtet. Außerhalb von Europa haben Südkorea, China, Japan, Singapur, Thailand, Indien, die Vereinigte Arabische Emirate, die USA, Brasilien, Australien, Neuseeland sowie die Eurasische Wirtschaftsunion die RoHS-Richtlinien teilweise mit länderspezifisch angepassten Gesetzgebungen eingeführt [3, 19].

Der von den EU-Richtlinien ausgelöste Schub von Forschungsinitiativen an bleifreien Zusammensetzungen führte zu einer exponentiell ansteigenden Anzahl an Publikationen in den letzten zwei Jahrzehnten [11, 16, 20]. Obwohl in einigen Anwendungsgebieten bleifreie Verbindungen wie $(K,Na)NbO_3$ (KNN), $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT), $BiFeO_3$ (BFO), $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$ (BCTZ) und deren Mischkristallverbindungen vielversprechend sind oder sogar bereits vereinzelt eingesetzt werden, ist ein vollständiger Ersatz in naher Zukunft nach wie vor noch nicht in Sicht [8]. Dies liegt darin begründet, dass eine einzelne bleifreie Verbindung bisher nicht annähernd in der Lage ist, die Bedingungen eines ähnlich breiten Anwendungsspektrums der bleihaltigen Materialien erfüllen zu können.

Besondere Aufmerksamkeit als bleifreies Alternativmaterial für PZT bekommt dabei der Mischkristall Bismut-Natrium-Titanat (BNT) mit Barium-Titanat (BT) $(1-x)Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - xBaTiO_3$, $(1-x)BNT - xBT$, der 1991 von Takenaka *et al.* hinsichtlich seiner elektromechanischen Eigenschaften erstmals beschrieben wurde. Dabei wurde eine morphotrope Phasengrenze (*morphotropic phase boundary*, MPB) entdeckt, die der MPB mit maximalen elektromechanischen Eigenschaften in PZT ähnelte und somit eine Welle an weiteren Untersuchungen mit diesem Material auslöste [3, 11, 21].

Bei der MPB in BNT–BT, die das rhomboedrische BNT und das tetragonale BT bei $x = 0,06 - 0,07$ trennt, wurde ein vergleichsweise hoher elektromechanischer Kopplungsfaktor, eine hohe piezoelektrische Konstante und mit der Mischkristallverbindung BNT–BT–KNN eine feldinduzierte Dehnung gemessen, die sogar höher als die von PZT ist [22]. Diese hohen Dehnungswerte, wie sie bei BNT–BT–KNN vorgefunden wurden, sind auf das Auftreten einer feldinduzierten reversiblen Phasenumwandlung zwischen einer ergodisch relaxorischen (R) und einer ferroelektrischen (FE) Phase zurückzuführen [11, 22–24]. Die Verbindungen mit $x = 0,06 - 0,07$ weisen zwar ebenfalls eine Phasenumwandlung auf, die jedoch irreversibel und das Material somit nicht-ergodisch ist [25, 26]. Außerdem sind die gewünschten elektromechanischen Eigenschaften stark temperaturabhängig, was einen Einsatz erschwert [27].

Auch die BT-reichen Zusammensetzungen mit einem BT-Anteil von $x > 0,14$ besitzen für Anwendungen interessante Eigenschaften. Als Beispiel dient das bereits kommerziell erhältliche BNT–BT Material PIC 700, das einen hohen Kopplungsfaktor aufweist [8, 17, 28]. Da BNT-basierte Piezokeramiken zudem eine hohe Blockierkraft besitzen, erfüllen sie auch mechanisch die Bedingungen für ein technisch einsetzbares Aktormaterial [3, 11, 15, 21, 26, 27, 29]. In der BT-reichen Zusammensetzung besitzt BNT–BT bei $\sim x = 0,12$ eine zweite MPB, die vergleichsweise wenig untersucht ist. Bei dieser Zusammensetzung ist den bisher erstellten Phasendiagrammen zufolge eine tetragonale Phase zu erwarten [30, 31]. Vorangegangene Untersuchungen konnten jedoch zeigen, dass neben der Zusammensetzung auch bereits geringste Unterschiede der Stöchiometrie einen maßgeblichen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften ausüben können. So bewirkt ein Bismut-Überschuss in BNT–BT eine Stabilisierung des Relaxorzustands zugunsten der ferroelektrischen tetragonalen Phase [32–38].

Das in dieser Arbeit untersuchte Material BNT–12BT kombiniert beide Charakteristika einer

BT-reichen Zusammensetzung und einer Stöchiometrie mit Bismut-Überschuss. Diese Verbindung besitzt das Verhalten eines ergodischen Relaxors (ER) mit einer reversiblen Phasenumwandlung in eine ferroelektrische Phase bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes, was prinzipiell hohe Dehnungswerte bewirkt und somit BNT–12BT als potentielles bleifreies Alternativmaterial höchst attraktiv macht.

Trotz zahlreicher Untersuchungen ist die Korrelation zwischen makroskopischen Eigenschaften und der Kristallstruktur nicht vollständig verstanden [3]. Vor allem sind die den Dehnungsmechanismen zugrundeliegenden strukturellen Effekte im Bulkmaterial noch nicht ausreichend untersucht, die jedoch für das Verständnis der Funktionsweise hinsichtlich eines Einsatzes von BNT–BT als Anwendungsmaterial unabdingbar sind. Die zur gesamten makroskopischen Dehnung beitragenden Mechanismen wurden zwar bisher als Gitterdehnung, Domäenschalten und Phasenumwandlung identifiziert, allerdings ist eine genaue Phasenzuordnung, der feldabhängige Verlauf und vor allem eine Quantifizierung nicht gegeben [39, 40].

Ein weiterer Aspekt, der in wissenschaftlichen Untersuchungen häufig nicht genügend berücksichtigt wird, ist die Abhängigkeit der Materialperformance von der elektrischen Feldfrequenz. Diese zeitabhängige Komponente stellt jedoch für die industrielle Verwendung eine nicht unerhebliche Herausforderung dar, da sich die Materialeigenschaften bei unterschiedlichen Frequenzen signifikant verändern [41–44].

Diese Arbeit behandelt also die Kombination unterschiedlicher Aspekte hinsichtlich der Suche nach einem geeigneten bleifreien piezoelektrischen Material: Zum einen wird BNT–BT mit einer BT-reichen Zusammensetzung untersucht, die zusätzlich aufgrund der besonderen Stöchiometrie eine reversible R–FE Phasenumwandlung besitzt. Außerdem wird eine quantitative Herangehensweise gewählt, die auf Informationen der Struktur von atomarer Größenordnung basiert. Die Herangehensweise einer Quantifizierung der unterschiedlichen Dehnungsmechanismen separat für jede Phase wurde zuvor bereits erfolgreich für PZT und weitere bleifreie Materialien angewandt [26, 40, 45–50]. Es wird jedoch beobachtet, dass sich das feldabhängige Phasenverhalten und die strukturellen Dehnungsmechanismen von BNT–BT grundlegend von denen im PZT unterscheiden.

Die Forschungsergebnisse in dieser Arbeit ermöglichen eine Rekonstruktion der makroskopischen Dehnungskurve aus phasengewichteten Dehnungskurven, die ausschließlich aus strukturellen Ansätzen durch Rietveldverfeinerungen hervorgehen. Diese Ergebnisse werden außerdem mit ebenfalls durchgeführten makroskopischen Messungen verglichen und diskutiert.

Die dabei angewandte spezielle Methodik eines *in situ* Aufbaus und die Implementierung verschiedener Messmodi in Kombination mit unterschiedlichen Detektoren erlaubt die Beleuchtung des Dehnungsverhaltens für einen bemerkenswert hohen Frequenzbereich. Dieses zeitabhängige Verhalten der Kristallstruktur, die Eigenerwärmung des Materials sowie die unterschiedlichen Dehnungsmechanismen werden diskutiert und ebenfalls den Ergebnissen aus den makroskopischen Messungen gegenübergestellt.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, Aussagen über die Dehnungsmechanismen der bleifreien Verbindung BNT–BT und gleichzeitig über die oben genannten Aspekte zu treffen, die auch auf

andere Materialien mit denselben Charakteristiken übertragbar sind und somit einen wertvollen Beitrag zur Erforschung von bleifreien Alternativmaterialien leisten.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel bietet eine Einführung in die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit mit Bezug zum aktuellen Stand der Forschung. Hierbei werden zunächst dielektrische Mechanismen, Merkmale und Größen vorgestellt, um dann eine Übersicht über die Funktionen von piezoelektrischen Keramiken, insbesondere den Ferroelektrika (FE) darzubieten. Dabei wird deren Struktur, das temperaturabhängige Verhalten, die strukturellen Besonderheiten in Anwesenheit eines elektrischen Feldes und das Dehnungsverhalten behandelt.

Als besondere Untergruppe der Ferroelektrika werden die Relaxoren (R) vorgestellt, wobei die bleifreien Materialien und darunter das Materialsystem Bismut-Natrium-Titanat-Barium-Titanat (BNT–BT) das Hauptaugenmerk gewidmet wird. Anhand von BNT–BT werden die zuvor beschriebenen Eigenschaften diskutiert und darüber hinaus wird auch auf die Materialzusammensetzung, die Frequenzabhängigkeit und die Materialermüdung eingegangen. Im weiteren Verlauf wird die Methode der Röntgenbeugung und die darauf aufbauende quantitative Dehnungs- und Texturanalyse anhand von BNT–BT erläutert.

2.1 Dielektrika

Materialien mit nicht frei beweglichen Ladungsträgern werden allgemein den Dielektrika zugeordnet und können durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes \vec{E}_{ext} aufgrund von Ladungsverschiebung polarisiert werden. Die Polarisation kann dabei durch verschiedene Polarisationsmechanismen erfolgen und werden im Folgenden erläutert [51, 52].

Die Orientierungspolarisation beschreibt die Orientierung der zuvor willkürlich angeordneten Dipole in Richtung des angelegten Feldes. Die Verschiebungspolarisation kann entweder durch Ladungstrennung innerhalb der Atome entstehen, bei der sich die positiven Atomkerne von den negativen Elektronenwolken trennen oder durch Verschiebung entgegengesetzt geladener Ionen im Ionengitter. Zu der Diffusionspolarisation zählen diffundierte Ionen z. B. aufgrund von Fehlstellen im Gitter. Ein weiterer Polarisationsmechanismus ist die Raumladungspolarisation, bei der Ladungen über mehrere Gitterabstände bewegt werden. Dies ist durch Leitfähigkeitsinhomogenitäten bedingt, die etwa durch unterschiedliche Leitfähigkeiten in den Korngrenzen und den Körnern oder durch Dotierungen verursacht werden. Im Falle der Ferroelektrika ist zusätzlich die Domänenschaltpolarisation relevant, die die Bewegung von Domänengrenzen beschreibt (Kap. 2.4.3).

Diese durch das elektrische Feld ausgelösten Mechanismen bewirken nun ebenfalls ein aus dem Material resultierendes elektrisches Feld \vec{E}_{Probe} , das dem äußeren Feld entgegengesetzt ist, dieses also abschwächt. Die feldschwächenden Effekte der dielektrischen Polarisation werden mit der materialspezifischen relativen Permittivitätszahl ϵ_r ausgedrückt. Die Permittivitätszahl ist nicht nur materialabhängig, sondern hängt u. a. auch von der Frequenz des angelegten Wechselfeldes ab. Dies liegt an den jeweils unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen der beschriebenen Polarisationsmechanismen, aus der bestimmte Phasenverschiebungen zu \vec{E}_{ext} resultieren. Aus diesem Grund ist ϵ_r neben dem Realteil ϵ'_r auch aus einem Imaginärteil ϵ''_r zusammengesetzt, der die Phasenverschiebung berücksichtigt.

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r \quad (2.1)$$

Ist das äußere Feld mit den Ladungsträgern nicht in Phase, wird Wärme durch Reibung der jeweiligen Ladungsträger mit der Umgebung erzeugt. Dieser Energieverlust wird durch den Verlustfaktor $\tan\delta$ ausgedrückt.

$$\tan\delta = \frac{\epsilon'_r}{\epsilon''_r} \quad (2.2)$$

In Abb. 2.1 ist zur Veranschaulichung eines Verlaufs der Permittivitäten ϵ'_r und ϵ''_r eines Dielektrikums skizziert.

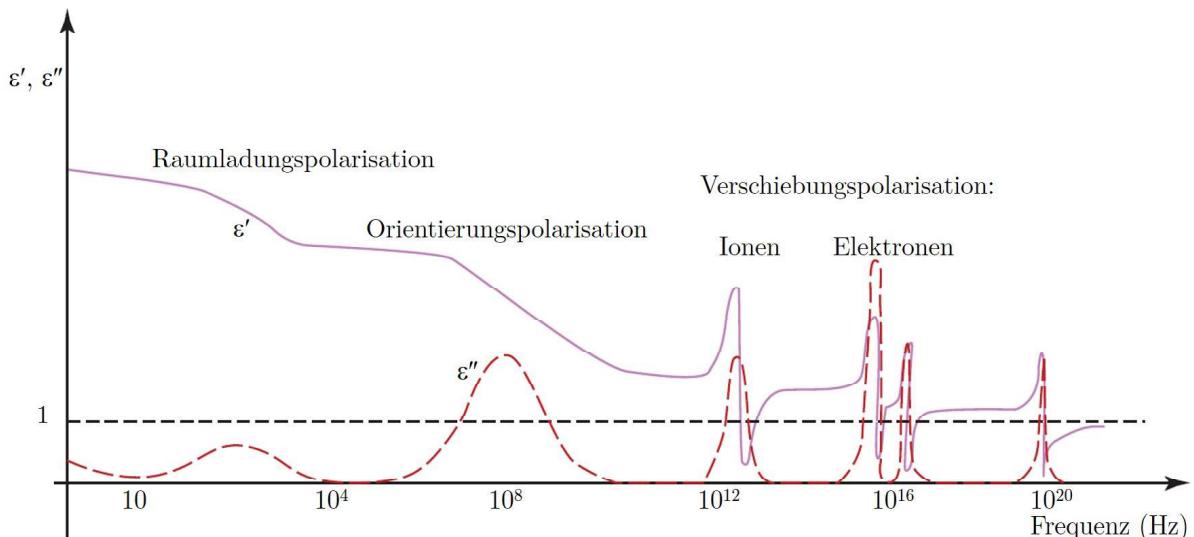


Abbildung 2.1: Skizziert Verlauf der frequenzabhängigen Permittivität, bestehend aus einem Realteil ϵ'_r und einem Imaginärteil ϵ''_r . Mod. nach [51].

Anhand Gleichung 2.2 ist zu erkennen, dass ein hoher Verlust eintritt, wenn die Feldfrequenz im Bereich der jeweiligen Polarisationsfrequenzen liegt. Die Raumladungs- und Orientierungspolarisation gehören zu den Relaxationsmechanismen, da sie unterhalb von einem Frequenzschwellwert stets aktiv sind. Die Verschiebungspolarisationen hingegen zählen zu den resonanzelektronischen Übergängen, weil die Feldfrequenz für eine erfolgreiche Anregung einen

bestimmten Wert annehmen muss. Der Zusammenhang zwischen dem dielektrischen Verhalten und der relativen Permittivitätszahl ϵ_r eines Festkörpers kann mit der Flussdichte \vec{D} ausgedrückt werden [53].

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E}_{ext} \quad (2.3)$$

Wobei ϵ_0 die Permittivität des Vakuums ist und multipliziert mit ϵ_r die gesamte Permittivität ϵ ergibt.

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (2.4)$$

Um die Polarisation \vec{P} einer Probe zu bestimmen, wird zunächst ein Gitteratom des Festkörpers betrachtet. Dieses erfährt somit im Gegensatz zu Gasen oder einzelnen Molekülen mit seinen Nachbarmolekülen eine Wechselwirkung. Das auf ein Gitteratom wirkende lokale elektrische Feld \vec{E}_{lokal} ist gegeben mit:

$$\vec{E}_{lokal} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{Probe} \quad (2.5)$$

Die Polarisation \vec{P} der Probe wird von \vec{E}_{lokal} erzeugt. Der Zusammenhang lautet [53]:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi_e \cdot \vec{E}_{lokal} \quad (2.6)$$

Wobei χ_e die dielektrische Suszeptibilität ist, die wiederum mit ϵ_r verknüpft ist [53].

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e \quad (2.7)$$

Damit kann also ϵ_r auch durch die Suszeptibilität beschrieben werden, die die Dichte der im Material gebundenen Ladungsträger im Verhältnis zur Dichte freier Ladungsträger wiedergibt.

2.2 Piezoelektrizität

Alle piezoelektrischen Materialien sind dielektrisch und bilden somit eine Untergruppe der Dielektrika. Der 1880 erstmals von Jacques und Pierre Curie gezeigte Effekt der Piezoelektrizität beschreibt die Umwandlung zwischen elektrischer und mechanischer Energie in bestimmten Materialien [54]. Dabei wird das spontane Auftreten von elektrischer Polarisation durch mechanische Deformation als der direkte piezoelektrische Effekt bezeichnet, der in der Sensortechnik z. B. als Druck- oder Beschleunigungssensor genutzt wird. Der piezoelektrische Effekt wird mit folgender Gleichung beschrieben [55, 56]:

$$D_i = d_{ikl} \cdot \sigma_{kl} \quad (2.8)$$

wobei D die dielektrische Verschiebung in Richtung der Achse i , σ die angewandte mechanische Spannung ist und d_{ikl} für den piezoelektrischen Koeffizienten steht. Der umgekehrte Vorgang einer durch elektrische Spannung verursachten Deformation (Abb. 2.2) wird als der inverse Piezoeffekt bezeichnet und findet Anwendung als Aktormaterial u. a. für Bilderfassungsgeräte, Ultraschallanwendungen oder zur Nanopositionierung [5].

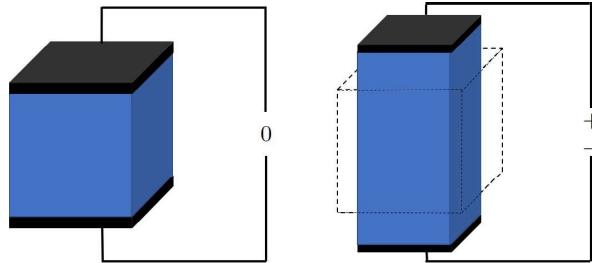


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des inversen Piezoeffekts: Das Material (blau) erfährt durch Anlegen eines elektrischen Feldes durch die Elektroden (schwarz) eine mechanische Ausdehnung in Richtung des Feldvektors.

Die Beschreibung erfolgt ebenfalls über den piezoelektrischen Koeffizienten.

$$S_{ij} = d_{kij} \cdot E_k + M_{ijkl} \cdot E_k E_l \quad (2.9)$$

Die durch das angelegte elektrische Feld E verursachte Dehnung S berücksichtigt auch einen zweiten quadratisch vom Feld abhängigen Anteil $M_{ijkl}E_k E_l$, der auf das Phänomen der Elektrostriktion zurückzuführen ist, die in allen Materialien auftritt. Eine Einschätzung der piezoelektrischen Eigenschaften kann auch über den elektromechanischen Kopplungsfaktor k erfolgen, der die Umsetzungsrate zwischen nutzbringender E_{nutz} und zugeführter Energie E_{zu} angibt.

$$k^2 = \frac{E_{nutz}}{E_{zu}} \quad (2.10)$$

Verantwortlich für das Auftreten eines makroskopischen elektrischen Signals durch mechanische Deformation sind permanente elektrische Dipole innerhalb des Materials, die durch Ladungsverschiebungen entstehen. Die Voraussetzung für Piezoelektrizität ist daher, dass positive und negative Ladungen im Material vorhanden sind, die außerdem nicht zentrosymmetrisch angeordnet sind, also zu den Kristallklassen ohne Inversionszentrum gehören. Von den insgesamt 32 Kristallklassen erfüllen 21 diese Bedingung, wobei die kubische Punktgruppe 432 aufgrund ihrer hohen Symmetrie keine polare Achse aufweist und somit nur 20 Kristallklassen piezoelektrisch sind [57].

Zu den bereits länger bekannten und in der Natur vorkommenden Piezoelektrika zählen Seignettesalze und Quartz-Einkristalle (SiO_2), Letztere werden als Schwingquarze in Sensoren oder für die Schichtdickenmessung verwendet. In den letzten Jahrzehnten haben Piezoelektrika aus polykristallinen ferroelektrischen Keramiken einen enormen Anstieg im Einsatz in technischen

Anwendungen erfahren, da sie als Aktoren, Sensoren oder Transduktoren zum technologischen Fortschritt einen entscheidenden Beitrag leisten [6].

2.3 Pyroelektrika

Unter den Piezoelektrika finden sich pyroelektrische Materialien mit der zusätzlichen Eigenschaft, auf zeitliche Temperaturänderungen mit Änderung der Polarisation \vec{P} zu reagieren. Sowohl bei Erwärmung als auch bei Abkühlung eines pyroelektrischen Kristalls laden sich also gegenüberliegende Flächen mit entgegengesetzter Polung auf, sodass die daraus ergebene Spannung an der Oberfläche des Kristalls mit Elektroden abgegriffen und genutzt werden kann. Dieser Effekt findet vor allem in der Sensorik z. B. als Infrarotdetektor, Bewegungsmelder oder Temperatursensor Anwendung [58].

2.4 Ferroelektrika

Unter der Materialgruppe der Pyroelektrika befinden sich wiederum Ferroelektrika, die aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften als Funktionsmaterialien besonders interessant sind. Eine Übersicht der dielektrischen Untergruppen befindet sich in Abb. 2.3.

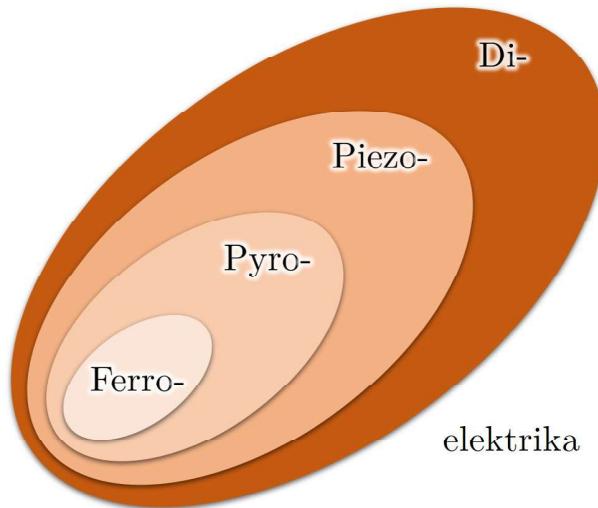


Abbildung 2.3: Übersichtliche Einordnung der Eigenschaftsbeziehungen zwischen Di-, Piezo-, Pyro- und Ferroelektrizität. Mod. nach [59].

Die Ferroelektrizität wird durch eine spontane elektrische Polarisation unter Einfluss eines von außen angelegten elektrischen Feldes charakterisiert. Im Gegensatz zu pyroelektrischen Kristallen, bei denen durch Anlegen einer elektrischen Spannung die Dipole nur eine Richtung einnehmen, lässt sich die Richtung der Polarisation bei ferroelektrischen Materialien beeinflussen.

Hinzu kommt die Eigenschaft, dass die Polarisierung der Ferroelektrika auch nach Abschalten des elektrischen Feldes zu einem gewissen Grade bestehen bleibt. Die ferroelektrische Probe erfährt auch bei der Umkehrung des Feldes eine Polarisierung mit einem entsprechend entgegengesetztem Vorzeichen.

Seitdem die Ferroelektrizität im Einkristall 1921 an Seignettesalz und 1946 in polykristallinen Keramiken entdeckt wurde [60, 61], fand eine andauernde Entwicklung neuer Materialien und Erforschung vorhandener Technologien statt. Diese finden u. a. Anwendung in Kondensatoren, Ultraschallmotoren und -wandlern sowie in *Positive Temperature Coefficient* (PTC)-Materialien [51].

2.4.1 Perowskitstruktur

Zwar sind einkristalline Ferroelektrika hinsichtlich ihrer Eigenschaften den polykristallinen oftmals überlegen, allerdings ist die kommerzielle Anwendung aufgrund des Produktionsaufwandes kaum realisierbar [3]. Polykristalline Keramiken hingegen sind günstig herstellbar und bieten extrem vielfältige physikalische Eigenschaften, die durch unterschiedliche Parameter wie u. a. die Zusammensetzung, Dotierung und Einflussgrößen im Herstellungsprozess hervorgerufen oder verändert werden können [62].

Die am häufigsten technisch verwendeten ferroelektrischen Materialien sind Keramiken, die in der Perowskitstruktur kristallisieren. Die Perowskite wurden nach dem Mineral Kalziumtitantat (CaTiO_3) benannt und besitzen idealerweise eine kubische Symmetrie der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ mit den Gitterparametern $a = b = c$, den Winkeln $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ und der allgemeinen Stöchiometrie ABO_3 (Abb. 2.4).

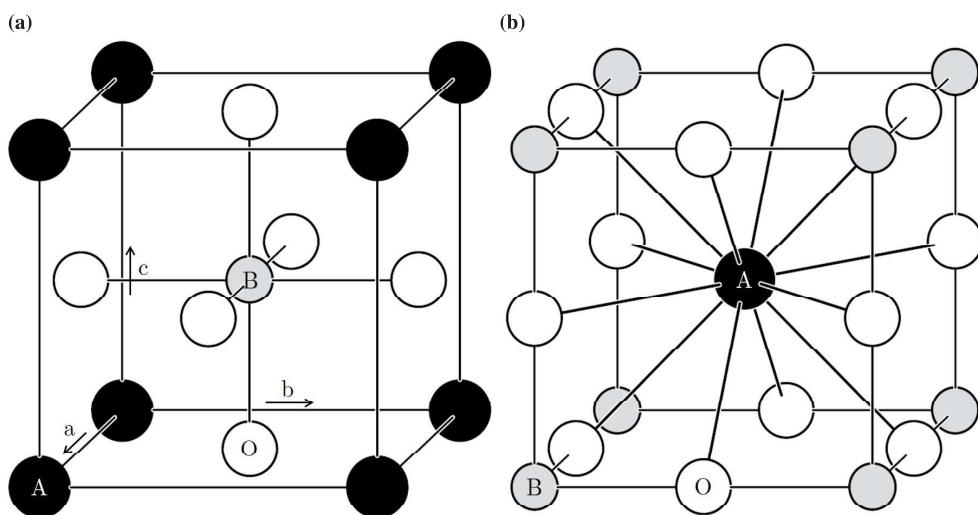


Abbildung 2.4: Schema einer Perowskitstruktur ABO_3 mit A-Kationen (a) und B-Kationen (b) an den Eckpositionen der Einheitszelle. Mod. nach [63].

A und B stehen stellvertretend für zwei unterschiedlich geladene Kationen, während O Sauerstoff darstellt. Dabei sind die A- und B-Kationen jeweils kubisch angeordnet, mit einer relativen Gitterverschiebung von jeweils $\frac{1}{2}$ in x-, y- und z-Richtung. Betrachtet man eine Einheitszelle, so besetzen A-Kationen die Ecken und die kleineren B-Kationen das Zentrum in einer Oktaederlücke der Oxidanionen (O), die sich auf den jeweiligen Flächenmitten der Zelle befinden (Abb. 2.4(a)). Dies ergibt für das A-Kation die Lage in der Dodekaederlücke der Oxidanionen, die alle zwölf Kantenmitten des B-Kationengitters besetzen, wie in Abb. 2.4(b) dargestellt. Da sich die Ionenradii der A-Kationen und der Oxidanionen in der gleichen Größenordnung befinden, können sie die kubisch dichteste Kugelpackung bilden. Im Falle gleicher Radii der A- und B-Kationen würde die Ilmenitstruktur vorgezogen werden, da hier beide Kationen die hexagonal dichteste Kugelpackung ergeben [63]. Die Radii r_A und r_B beider Kationen bzw. r_O der Oxidanionen bestimmen daher die Stabilität der Perowskitstruktur, die mithilfe des Toleranzfaktors t nach Goldschmidt abgeschätzt werden kann [64].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.11)$$

Die Perowskitstruktur ist demnach bei $t \approx 1$ stabil. Ist r_B zu klein, gilt $t > 1$ und das B-Kation kann sich nicht ohne polare Verschiebung des gesamten Gitters in der Oktaederlücke der Oxidanionen aufhalten. Ist r_A zu klein, resultiert $t < 1$ und eine Bindung mit allen Oxidanionen in der Dodekaederlücke ist in der Perowskitstruktur nicht möglich [62]. Materialien mit der idealen kubischen Perowskitstruktur sind zunächst nicht piezoelektrisch, da sie mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ zentrosymmetrisch sind und kein Dipolmoment und somit keine Polarisation \vec{P} hervorgerufen werden kann.

2.4.2 Curie-Temperatur und Phasenübergang

Analog zu ferromagnetischen Materialien erfahren auch ferroelektrische Materialien bei einer kritischen materialspezifischen Temperatur eine Kristallstrukturveränderung, sodass Ferro- und somit auch Piezoelektrizität auftritt. Unterhalb dieser Curie-Temperatur (T_C) findet eine spontane Verzerrung der kubischen Einheitszelle statt, in der sich das B-Kation und auch in geringerem Ausmaß die Oxidanionen aus dem Zentrum der Zelle verschieben. Dadurch sind ebenfalls die jeweiligen Ladungsschwerpunkte des Anionen- und Kationengitters gegeneinander verschoben und heben sich nicht mehr auf. Ein permanenter elektrischer Dipol entsteht zugunsten der zentrosymmetrischen Anordnung und führt zur makroskopischen Polarisation des Materials. Dieser spontane Übergang bei T_C des zuvor paraelektrischen Materials in eine oder mehrere ferroelektrische Phasen wird von einem Maximum der Permittivitätszahl ϵ_r begleitet. Dieses Maximum tritt allgemein bei Phasenübergängen auch unterhalb von T_C auf, weil in der Umgebung der Phasenübergangstemperatur die Kristallstruktur aufgelockert wird und die somit

weiter auslenkbaren Ionen zu einem größeren Dipolmoment führen [65, 66]. Oberhalb von T_C ist das temperaturabhängige Verhalten von ϵ_r durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben [67].

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.12)$$

Die materialspezifische Curie-Konstante C ist dabei definiert als [53]:

$$C = N_V \cdot \frac{\vec{p}^2}{3 \cdot \epsilon_0 \cdot k_B} \quad (2.13)$$

Mit der Teilchenanzahldichte N_V , dem Dipolmoment \vec{p} , der Permittivität des Vakuums (Kap. 2.1) und der Boltzmann-Konstante k_B . Unterhalb von T_C können je nach Verschiebungsrichtung des B-Kations strukturell unterschiedliche Symmetrien der Perowskitstruktur resultieren.

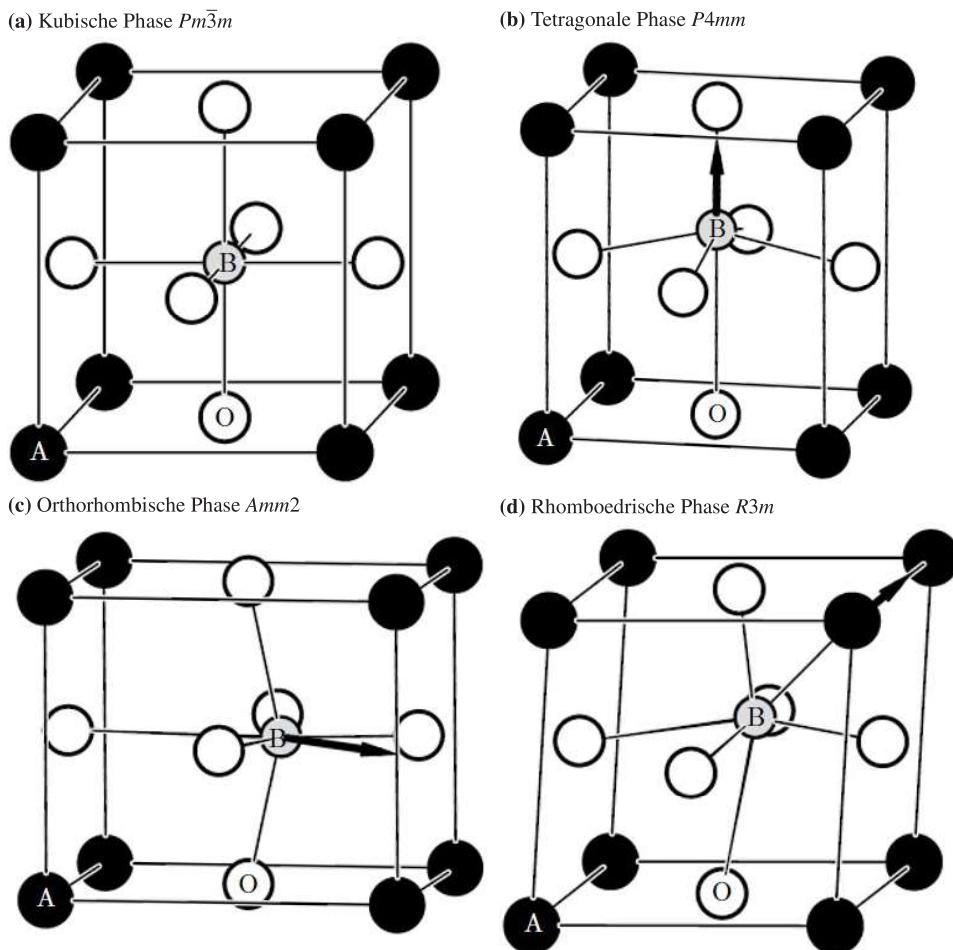


Abbildung 2.5: Gittermodell der Perowskitstruktur ABO_3 mit unterschiedlichen Möglichkeiten der Verzerrung der Elementarzelle unterhalb der Curie-Temperatur T_C , aus der verschiedene Phasen resultieren. Mod. nach [63].

In Abb. 2.5 (a) ist die kubische Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ des paraelektrischen Zustands mit dem B-Kation im Zentrum der Elementarzelle skizziert. Abb. 2.5 (b) zeigt die tetragonale Elementarzelle der Raumgruppe $P4mm$ mit $a = b \neq c$, bei dem das Zentralkation in Richtung der kristallographischen c -Achse, also entlang $[001]_C$ verschoben ist. Die Indexierung mit C in $[hkl]_C$ beschreibt den Bezug auf ein kubisches Achsensystem. In diesem Fall ist die Verschiebung nicht in eine Richtung der c -Achse beschränkt, sondern beide Verschiebungsrichtungen entlang der $[001]_C$ -Achse sind energetisch stabile Lagen des Kations in der Oktaederlücke.

In Abb. 2.5 (c) ist die orthorhombische Zelle der Raumgruppe $Amm2$ mit $a \neq b \neq c$ und der Auslenkung des B-Kations entlang der $[110]_C$ -Achse zu sehen. Das Zentralion besitzt hier zwölf energetisch gleichwertige Polarisationsrichtungen entlang der allgemeinen Richtung $\langle 110 \rangle_C$.

Abb. 2.5 (d) zeigt die rhomboedrische Symmetrie $R3m$ mit der Ausrichtung entlang $[111]_C$ mit acht verschiedenen gleichwertigen Polarisationsrichtungen. Hier gilt $a = b = c$ und im Gegensatz zu Abb. 2.5 (a)–(c) sind die Orthogonalitäten aufgehoben, sodass $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ gilt. Liegen die Verschiebungsachsen zwischen den beschriebenen Richtungen, wird die Kristallsymmetrie weiter verringert und es liegt die monokline Phase vor. Für alle Symmetrien ist zu beachten, dass nicht nur das Zentralkation in entsprechender Richtung verschoben wird, sondern dass sich auch die Oxidanionen aus der ursprünglichen Lage im Zentrum der Einheitszellenflächen entfernen.

2.4.3 Ferroelektrische Domänen

Im Unterschied zu anderen dielektrischen Materialien besitzen Ferroelektrika sogenannte „Domänen“, die die Ursache für deren charakteristisches Verhalten sind. Diese Bezeichnung entstammt der Beschreibung für zusammenhängende Bereiche mit derselben Orientierung magnetischer Momente, die in ferromagnetischen Materialien auftreten und dort auch Weiss-Bezirke genannt werden.

Analog dazu sind Domänen in Ferroelektrika Regionen mit denselben Polarisationsrichtungen innerhalb einer Probe. Zwei benachbarte Domänen mit konsequenterweise jeweils unterschiedlichen Orientierungen werden durch Domänenwände getrennt, die üblicherweise eine Breite von 1 – 10 nm besitzen [68]. Unter Domänenwandbewegung versteht man die Umorientierung einzelner Domänen oder Teile von Domänen, die somit zu einer neuen Domänenkonfiguration führen. Die Erzeugung der Domänenstruktur ist auf eine Verringerung der elektrostatischen Energie des depolarisierenden Feldes zurückzuführen, da durch das Entstehen von Domänen unterschiedlicher Orientierungen das effektive Volumen verkleinert wird. Die Energie zur Erzeugung unterschiedlicher Domänen wird also soweit aufgebracht, bis sie im Gleichgewicht mit der Energie zur Minimierung des makroskopischen Dipolmoments steht [1].

Trennen die Domänenwände Domänen mit einer Orientierung, die im 180° -Winkel zueinander angeordnet sind, so werden diese folglich als 180° -Domänenwände bezeichnet (Abb. 2.6 (a)). Sind die Polarisationsrichtungen senkrecht zueinander angeordnet, handelt es sich folglich um

90°-Domänen (Abb. 2.6 (b)). Im Falle einer Polarisation entlang der $[111]_C$ -Richtung sind neben 180°- auch 109°- (auf $\{110\}_C$ -Ebenen) und 71°-Domänenwände (auf $\{001\}_C$ -Ebenen) möglich [69].

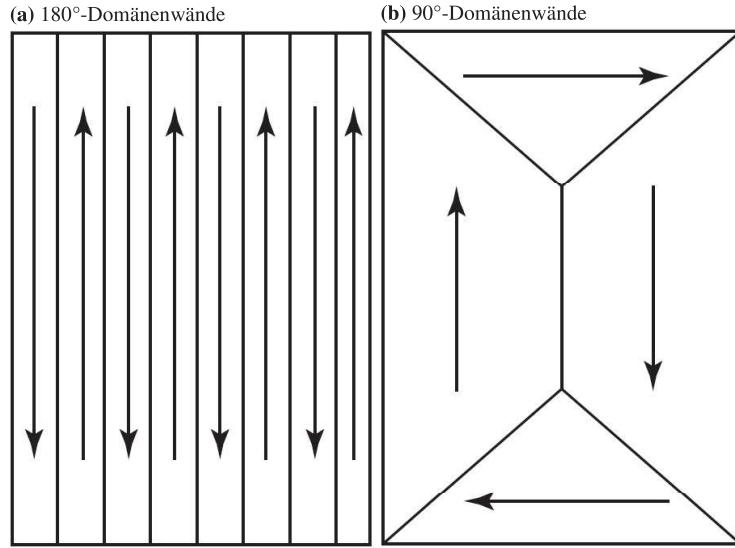


Abbildung 2.6: Skizze ferroelektrischer Domänen und ihren Polarisationsrichtungen (Pfeile) in der 180°- (a) und in der 90°-Anordnung (b). Mod. nach [51].

2.4.4 Hysteresis

Ferroelektrische Domänen sind für das Hystereseverhalten der Ferroelektrika verantwortlich. Dieses unter dem Einfluss von \vec{E}_{ext} charakteristische Verhalten ist analog zu den ferromagnetischen Materialien unter dem Einfluss eines Magnetfelds. Das Hystereseverhalten wird anhand eines Feldzyklus für die Polarisierung (Abb. 2.7 (a)) und anschließend für die Dehnung (Abb. 2.7 (b)) erläutert.

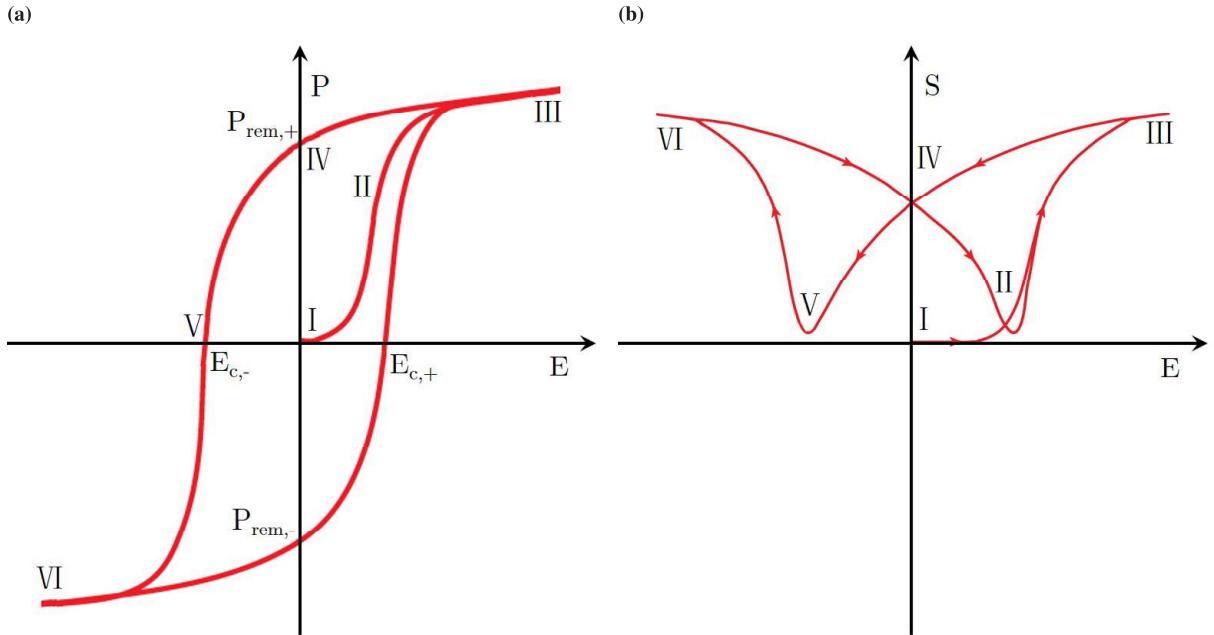


Abbildung 2.7: Die charakteristische Polarisations- (a) und Dehnungskurve (b) von Ferroelektrika wird durch ein feldabhängiges Hystereseverhalten des Materials aufgrund von ferroelektrischen Domänen verursacht: (I) Ungepolter Zustand, (II) Ausrichtung der Domänen, (III) Sättigungsbereich, (IV) remanente Polarisation bzw. Dehnung bei $E = 0$, (V) Koerzitivfeld E_c bei Feldumkehrung, (VI) erneute Sättigung. Mod. nach [68].

In Abwesenheit von \vec{E}_{ext} (I) sind die Domänen zunächst willkürlich zueinander angeordnet, so dass die Summe aller Dipolmomente und somit die Polarisation verschwindet. Der Verlauf der ersten Polung einer un gepolten Probe wird als Neukurve bezeichnet.

Wird \vec{E}_{ext} erhöht (II), erfahren die Domänen der energetisch bevorzugten Polarisation in Feldrichtung ein Wachstum zugunsten der Domänen anderer Polarisationsrichtungen. Dieser Vorgang erfolgt durch die Bewegung der Domänengrenzen und wird als Domänenschalten bezeichnet. Anhand Abb. 2.8 ist zu erkennen, dass nach Einschalten des elektrischen Feldes mit $E > 0$ (rechts) die Domänen durch 90°-Domänenschalten dann erweitert werden, wenn dessen Polarisationsrichtungen entlang des Feldvektors ausgerichtet sind (hellblau).

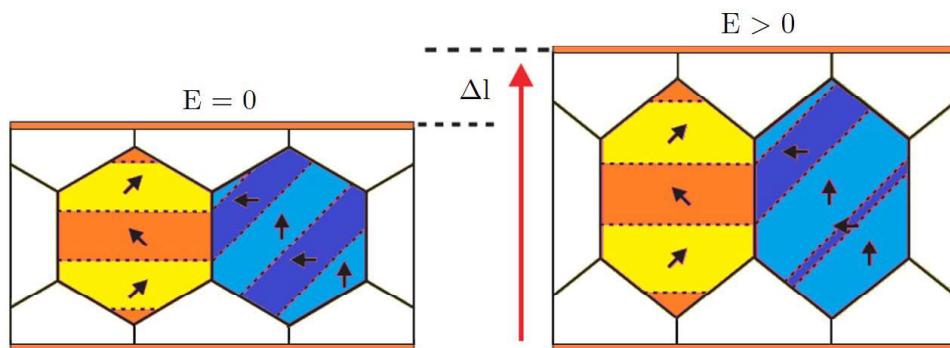


Abbildung 2.8: Skizze eines feldinduzierten 90°-Domänenschaltens: Das Volumen der zuvor näher in Feldrichtung orientierten Domänen erhöht sich zugunsten des Volumens von Domänen, dessen Polarisationsrichtungen mehr vom Feldvektor abweichen. Mod. nach [70].

Der Prozess des Domänenschaltens bewirkt unmittelbar eine stetige Zunahme der Gesamtpolarisation der Probe, bis die gesamte Probe im Idealfall aus einer Domäne mit der Polarisation in Feldrichtung besteht (III). Bei weiterer Felderhöhung ist die weitere Polarisationszunahme durch dielektrische Polarisation bedingt.

Wird das Feld nun bis zum Wert Null geschwächt (IV), ist aufgrund der in der vorherigen Konfiguration verbliebenen Domänen eine Restpolarisation vorhanden, welche als remanente Polarisation (P_{rem}) bezeichnet wird.

Bei anschließender Feldumkehrung (V) ist das sogenannte Koerzitivfeld (E_c) erreicht, wenn keine Polarisation mehr vorhanden ist. Auch hier gilt, dass je mehr die vorherige Konfiguration der Domänen beibehalten wird, ein höheres Koerzitivfeld notwendig ist, um die Polarisation vollständig zu entfernen.

Das maximale negative Feld (VI) bewirkt wie zuvor bei positiver maximaler Feldstärke (III) im Idealfall eine Anordnung in Richtung des Feldes von nur einer einzigen Domäne. Folgen weitere Feldzyklen, wird der oben beschriebene Vorgang mit Ausnahme der Neukurve wiederholt. Da in realen Materialien die Bedingungen nach jedem Zyklus verändert sind, nimmt die Polarisation häufig in spezifischer Relation mit der Zyklusanzahl ab, da eine Materialermüdung stattfindet.

Das Dehnungsverhalten (Abb. 2.7(b)) während eines Feldzyklus verläuft in den Schritten I–III analog zur Polarisationshysterese, da auch hier die feldinduzierte Domänenkonfiguration bei Feldabschwächung teilweise erhalten bleibt. Dies ist auch in Schritt V zu erkennen, da dort bei einer gewissen entgegengesetzten Feldstärke zwar ein Minimum erreicht wird, jedoch weiterhin eine remanente Dehnung vorhanden ist. Sowohl in der Polarisations- als auch in der Dehnungshysterese ist bei Schritt III und VI ein Sättigungsverhalten zu sehen. Wird das elektrische Feld weiterhin erhöht, ist weiterhin ein leichter kontinuierlicher linearer Anstieg zu beobachten. Dieses Phänomen ist unter dem Begriff „Kriechen“ bekannt und tritt außer in Metallen auch bei allen Keramiken auf. Ursache dafür können Versetzungen, Gleiten an den Korngrenzen oder von Leerstellen verursachter Diffusionsstrom sein [71].

2.4.5 Dehnungsmechanismen

Die makroskopische Dehnung in piezoelektrischen Materialien kann auf unterschiedlichen strukturellen Effekten beruhen. Der erste Mechanismus ist die Gitterdehnung, die auch als inverser piezoelektrischer Effekt bezeichnet wird: Die Einheitszellen dehnen sich in Richtung des angelegten elektrischen Feldvektors aus, sodass es insgesamt zu einer makroskopischen Ausdehnung des Materials kommt. Dieser Effekt wird als intrinsischer Beitrag der Dehnung betrachtet.

Als extrinsischen Effekt und zweiten Dehnungsmechanismus werden Dehnungen durch Domänenwandbewegungen und Domänenschalten (Kap. 2.4.3) verstanden, wobei auch andere Wechselwirkungsprozesse zwischen Defekten und elektromechanischen Eigenschaften dazu

gezählt werden können [72, 73]. Der Effekt erfolgt hier durch die Reorientierung der polaren Achsen der Domänen in Feldvektorrichtung. Diese ist die längste aller äquivalenten Achsen und führt somit zur makroskopischen Ausdehnung. Diese beiden Dehnungsmechanismen ergeben zusammen die Gesamtdehnung des Materials. Hinterstein *et al.* haben außerdem den Aspekt einer reversiblen Phasenumwandlung als dritten Mechanismus genannt, da eine Phasenkoexistenz bzw. -umwandlung wie bei der MPB in PZT die Möglichkeit erhöht, die polare Orientierung in Feldvektorrichtung zu orientieren [74, 75].

Um die intrinsischen und extrinsischen Dehnungsbeiträge zu unterscheiden, gibt es bereits unterschiedliche Ansätze. So kann durch das Ausüben einer zyklischen mechanischen Belastung mit unterschiedlichen Lastfrequenzen und anschließenden d_{33} -Messungen die Frequenzabhängigkeit von Domänenwandbewegungen ausgenutzt werden [73]. Des Weiteren wird angenommen, dass bei Temperaturen nahe bei 0 K Domänenwandprozesse nicht mehr stattfinden und somit von intrinsischen Effekten separiert werden können. Auf Basis dieser Annahme wurden Frequenzdispersionsmessungen mit Tieftemperaturexperimenten kombiniert [76–78]. Allerdings sind die daraus gewonnenen Erkenntnisse nicht auf die Raumtemperatur oder auf noch höhere Temperaturen übertragbar [73]. Temperaturunabhängige Verfahren u. a. von Zhang *et al.* und Müller *et al.* beruhen auf Messungen der dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften im Kleinsignalbereich [79, 80].

Neben den strukturell differenzierbaren Dehnungsmechanismen spielt auch der experimentelle Aufbau für das Dehnungsverhalten von Materialien eine Rolle. Der makroskopische Einfluss der Probenumgebung ist vor allem für Aktoranwendungen wichtig, da hier die feldinduzierte Ausdehnung einer mechanischen Belastung entgegenwirken muss. Dabei verhält sich der mechanische Widerstand wie eine Feder mit einer Federkonstanten k , wobei $k = 0$ für den spannungsfreien Zustand einer freistehenden Probe ohne mechanische Belastung gilt. Auf der anderen Seite gilt für die sogenannte Blockierkraft $k = \infty$ und ist definiert als die maximal aufzuwendende Kraft, um die Ausdehnung einer Probe vollständig zu verhindern [6, 11, 15, 81].

Die Ursachen und Einflussgrößen der Blockierkraft in bleihaltigen und bleifreien Materialien sind derzeit noch nicht verstanden, da die Mehrheit der bisherigen Untersuchungen von den geometrischen Versuchsbedingungen und von speziellen Anwendungen abhängt. Es konnte dennoch gezeigt werden, dass die Blockierkraft in bleifreien Verbindungen (BNT-6BT, BNT-6BT-2KNN, BZT- x BCT) die von bleihaltigen Materialien übersteigen kann, wobei intrinsische Eigenschaften wie Ferroelastizität, Domänenschalten und Phasenumwandlungen eine wichtige Rolle spielen [6, 81–83].

Esteves *et al.* haben *in situ* Röntgenbeugungsexperimente mit PZT-basierten Multilayer-Piezoaktoren unter mechanischer Belastung und mit Einfluss des elektrischen Feldes untersucht [84]. Mithilfe der Rietveldverfeinerung mithilfe der Beugungsdaten haben die Autoren die Dehnungsmechanismen des Materials in Abhängigkeit des mechanischen Belastungsgrades untersucht. Ohne mechanische Belastung ist das nicht-180°-Domänenschalten der tetragonalen Phase vorhanden, wohingegen die Phasenumwandlung in die rhomboedrische Phase und die daraus ermöglichte rhomboedrische Gitterdehnung dominiert. Durch eine nun hinzugefügte

Belastung orientieren sich die längeren polaren Achsen $[001]_T$ und $[111]_R$ senkrecht zur Belastungsrichtung. Wird anschließend ein elektrisches Feld angelegt, wird somit eine erhöhte Reorientierung der tetragonalen Domänen in Feldrichtung ermöglicht, die für ein Dehnungsmaximum verantwortlich ist. Wird die Belastung jedoch erhöht, ist ab 70 MPa ein gegenläufiger Effekt zu beobachten, da die Aktivierungsenergie für eine Domänenreorientierung in Feldrichtung zu hoch wird. Die rhomboedrische Phase hingegen nimmt mit zunehmender Belastung der Probe auch bei einer Belastung über 70 MPa ab, sodass das Domänenschalten überwiegt [84].

2.4.6 Relaxoren

Im Jahr 1954 untersuchten Smolensky *et al.* das ebenfalls in der Perowskitstruktur ABO_3 kristallisierende Ferroelektrikum $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ und stellten eine mit steigendem BaSnO_3 -Anteil diffuser werdende ferroelektrische Phasenumwandlung fest [85]. Dieses besondere Merkmal wurde anschließend auch bei anderen Materialsystemen wie $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) und $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) entdeckt, weshalb diese in der Literatur mit „Ferroelektrika mit diffusem Phasenübergang“ genannt wurden [86–88]. Später wurde diese Untergruppe der Ferroelektrika als Relaxor-Ferroelektrika („Relaxoren“) bezeichnet, ein Begriff, der von L. E. Cross ab 1987 geprägt wurde [89].

Aufgrund der hohen Permittivität in einem breiteren Temperaturbereich, einer hohen Elektrostriktion, einem hohen piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} und einer nahezu hystereselosen Dehnung sind Relaxoren attraktiv für viele Anwendungen, etwa als Kondensatoren, Aktoren und für die Mikropositionierung [68, 90, 91]. Zu den Relaxoren zählen neben PMN oder PZN auch Mischkristallverbindungen wie $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN–PT) und Lanthan-dotiertes $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PLZT). Zu den bleifreien Relaxoren zählen $(1-x)\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3-x\text{SrTiO}_3$ (KNN–ST) und $(1-x)\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3-x(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$ (KNN–BST). Im Folgenden werden die charakteristischen Merkmale, durch die sich Relaxoren von den gewöhnlichen Ferroelektrika abgrenzen lassen, beschrieben [89, 91, 92].

Die temperaturabhängige Permittivität ϵ_r der Relaxoren zeigt beim Übergang zwischen der ferro- und paraelektrischen Phase im Gegensatz zu Ferroelektrika kein scharfes Maximum bei T_C , sondern besitzt vielmehr ein verbreitetes Maximum, welches in diesen Fällen bei der Temperatur T_m zu finden ist. Sowohl T_m als auch $\epsilon_r(T_m)$ besitzen eine Frequenzdispersion, da bei abnehmender Frequenz des anliegenden elektrischen Feldes $\epsilon_r(T_m)$ erhöht und zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben wird.

Strukturell zeigen Ferroelektrika bei T_C einen Übergang von der paraelektrischen Phase in eine ferroelektrische Fernordnung mit homogener Polarisation innerhalb makroskopischer Domänen [88]. Relaxoren hingegen weisen keinen temperaturabhängigen Symmetriebruch bei T_m auf, da nur lokal beschränkte Polarisationen existieren. Das Curie-Weiss-Gesetz (2.12) gilt außerdem nicht für alle Temperaturen mit $T > T_m$, sondern nur oberhalb der sogenannten Burns-Temperatur T_B , die weit über T_m liegt [93].

Während des Abkühlvorgangs entstehen die Relaxoreigenschaften ab T_B , was vermutlich auf die Bildung von sogenannten polaren Nanoregionen (PNR) zurückzuführen ist [89, 94]. Das Modell der PNR bestand anfangs nur aus einer Vermutung, wurde aber anschließend bereits 1983 auch experimentell anhand von Messungen des temperaturabhängigen Brechungsindex nachgewiesen [7, 95].

Die PNR sind Regionen mit korrelierenden Dipolen, in der Größenordnung von 10 nm und werden durch lokale zufällige Felder erzeugt. Letztere sind wiederum auf lokale Ladungsungleichheiten zurückzuführen, die durch strukturelle Inhomogenitäten des A- und bzw. oder B-Gitters entstehen [52, 91]. Die einzelnen PNR bestehen aus Polarisationen, die in einer annähernd kubischen Matrix eingebettet sind. In der kubischen Struktur der Matrix sind geringe Verzerrungen vorhanden, weshalb sie auch als pseudo-kubisch bezeichnet wird. Dies bedeutet, dass das Material makroskopisch eine paraelektrische kubische Phase besitzt, lokal aber ferroelektrische Verzerrungen besitzt. Die ferroelektrischen PNR sind statistisch orientiert und richten sich nach Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes in die entsprechende Feldrichtung aus [91].

Das Material kann außerdem je nach Temperatur und Verhalten bei Anlegen des Feldes in ergodische Relaxoren (ER) oder nicht-ergodische Relaxoren (NR) eingeteilt werden [52, 68, 91, 96]. Das feld- und temperaturabhängige Verhalten verschiedener Materialien wird üblicherweise in Feld-Temperatur (E - T)-Phasendiagrammen dargestellt und wird im Folgenden anhand der in Abb. 2.9 dargestellten Skizze repräsentativ für Relaxoren im Allgemeinen erläutert.

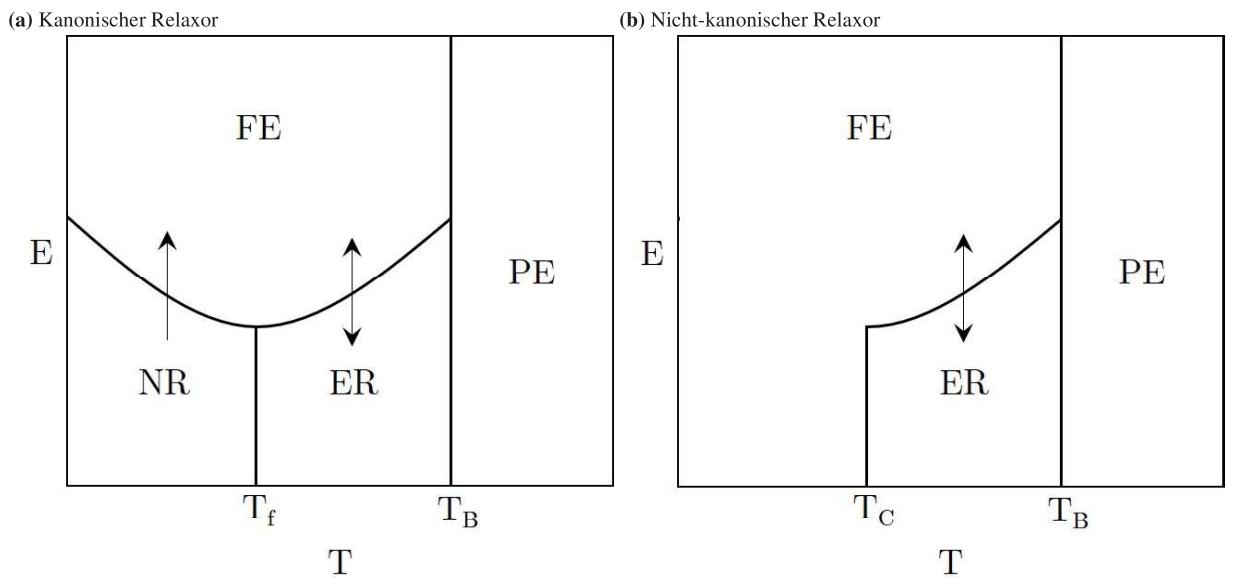


Abbildung 2.9: E - T -Phasendiagramm eines Relaxors. Das paraelektrische (PE) Material wird beim Abkühlvorgang ab der Burns-Temperatur T_B zum ergodischen Relaxor (ER), der durch das elektrische Feld reversibel ferroelektrisch (FE) wird. Handelt es sich um einen kanonischen Relaxor (a), liegt ab T_f ein nichtergodischer Relaxor (NR) vor, der irreversibel in einen ferroelektrischen Zustand überführt werden kann. Beim nicht-kanonischen Relaxor (b) ist ab der Curie-Temperatur T_C direkt der ferroelektrische Zustand vorhanden.

Mit abnehmender Temperatur, bei der die paraelektrische in die Relaxorphase übergeht, verhält sich zunächst jeder Relaxor ergodisch. Die Ergodizität in diesem Fall bedeutet, dass sich die PNR zufällig in alle Richtungen orientieren können, sich bei Anlegen des elektrischen Feldes ferroelektrisch ausrichtend verhalten und nach Abschalten des Feldes wieder reversibel (Doppelpfeil) in diesen statistischen Zustand zurückkehren. Bei weiter sinkender Temperatur werden ER ab der „Einfrier“-Temperatur T_f zu einem NR, da bei dieser Temperatur durch Anlegen eines Feldes die Phase irreversibel (einseitiger Pfeil) ferroelektrisch wird (Abb. 2.9 (a)). Systeme mit diesem Charakteristikum werden auch als kanonische Relaxoren bezeichnet. Nicht-kanonische Relaxoren hingegen sind Materialsysteme, die auch ohne Anlegen eines Feldes direkt irreversibel ferroelektrisch werden und somit der Zustand des NR nicht vorkommt (Abb. 2.9 (b)). Für den Übergang in die ferroelektrische Phase wird in diesem Fall T_C verwendet, da oberhalb dieser Temperatur ähnlich wie bei T_C der Ferroelektrika auf makroskopischer Ebene keine Polarisation vorhanden ist. Bei einem Erwärmungsvorgang findet bei dieser Temperatur auch die Depolarisation statt, weshalb sie in diesem Fall auch als Depolarisationstemperatur T_d bezeichnet werden kann [97, 98].

Der häufig vorzufindende *U*-förmige Verlauf in Abb. 2.9 ist dadurch bedingt, dass im NR-Zustand mit steigender Temperatur weniger Aktivierungsenergie für die Reorientierung der PNR benötigt wird und dadurch kleinere Feldstärken ausreichen, den FE-Zustand zu erreichen. Nach Erreichen eines Minimums sind mit ansteigender Temperatur jedoch höhere Feldstärken nötig, um von dem ER-Zustand ausgehend eine FE Fernordnung aufzubauen [96, 99]. Dies liegt an der thermisch bedingten erhöhten Aktivität von nicht- 180° -Domänenwänden, die nun für die Reorientierung mehr Energie benötigen [100].

Die beschriebenen Einteilungen lassen sich durch die Beeinflussung der PNR durch Temperaturänderung erklären: Mit sinkender Temperatur nimmt sowohl die Anzahl als auch die Volumina der PNR zu, während sich ihre Beweglichkeit kontinuierlich vermindert und sie schließlich bei T_f „einfrieren“. Ab dann ist eine erhöhte Wechselwirkung zwischen ihnen vorhanden und ihre Anzahl wird aufgrund von Nukleationen weiter vermindert. Bei kanonischen Relaxoren ist nun eine irreversible Umwandlung in eine ferroelektrische Phase möglich, während bei nicht-kanonischen Relaxoren die PNR bei dem Nukleations- und Einfriervorgang direkt in den ferroelektrischen Zustand überführt werden.

Obwohl die Existenz von PNR durch elastische diffuse Neutronen, Raman- und Brillouin-Streuung gezeigt wurde [101–104], steht eine Erklärung für die ausschließliche Begründung des Relaxorverhaltens durch die PNR noch aus [105, 106]. Trotz dieser Unklarheit und weiteren offenen Fragen, etwa weshalb PNR in Ferroelektrika auftreten [105], gelten die PNR in zahlreichen Modellen als Begründung für das Relaxorverhalten [52, 68, 88, 92]: Im diffusen-Phasenübergangs-Modell [107], im superparaelektrischen Modell [89, 108], im dipolaren-Glas-Modell [109], im „breathing“-Modell [110], im *random-bond-random-field*-Modell [111] und im sphärischen *random-bond-random-field*-Modell [112]. Nur im *random-field*-Modell von Westphal, Kleemann und Glinchuk [113, 114] werden Relaxoren durchgehend aus ferroelektrischen Nanodomänen bestehend beschrieben. In Abb. 2.10 wird die Polarisations- (a) und

die Dehnungshysterese (b) eines ergodischen Relaxors mit denen eines Ferroelektrikums (helle Linie) vergleichend skizziert.

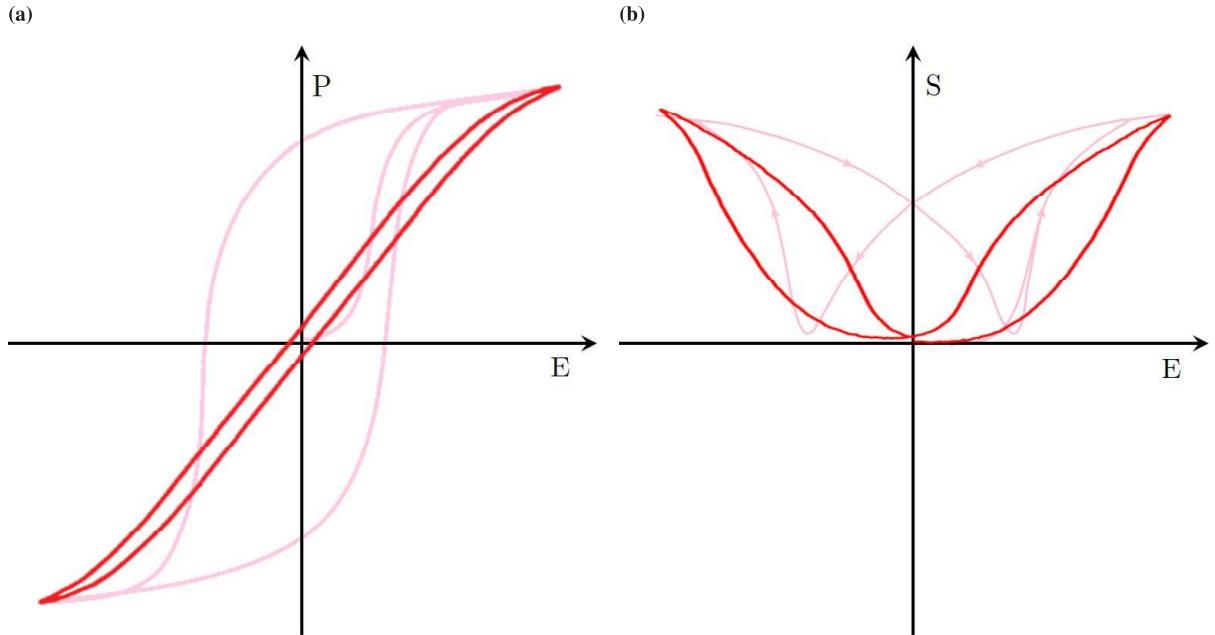


Abbildung 2.10: Skizze einer feldabhängigen Polarisations- (a) und Dehnungskurve (b) von Relaxoren (dunkle Linien) im Vergleich zu denen der Ferroelektrika (helle Linien). Mod. nach [68].

Die Polarisationskurve besitzt eine niedrigere Hysteresis, d. h. eine geringere remanente Polarisierung und ein geringeres Koerzitivfeld aufgrund des Auftretens der frei beweglichen PNR und des reversiblen Phasenübergangs unter Einfluss des elektrischen Feldes [24]. Außerdem weisen Relaxoren eine geringere remanente Dehnung und kein 90° - und 180° -Domänenschalten auf, wodurch sich anstelle der „Butterfly“ nun die sogenannte „Sprout“-Kurve bildet [11, 115]. Jo *et al.* haben die feldabhängigen Dehnungskurven zweier Materialsysteme untersucht, wobei ein Material (BNT-6BT, Abb. 2.11 (a)) ein NR mit irreversiblem Übergang in die FE Phase ist und das andere Material (BNT-6BT-2KNN, Abb. 2.11 (b)) einen reversiblen R-FE Phasenübergang besitzt und somit als ER gilt [11].

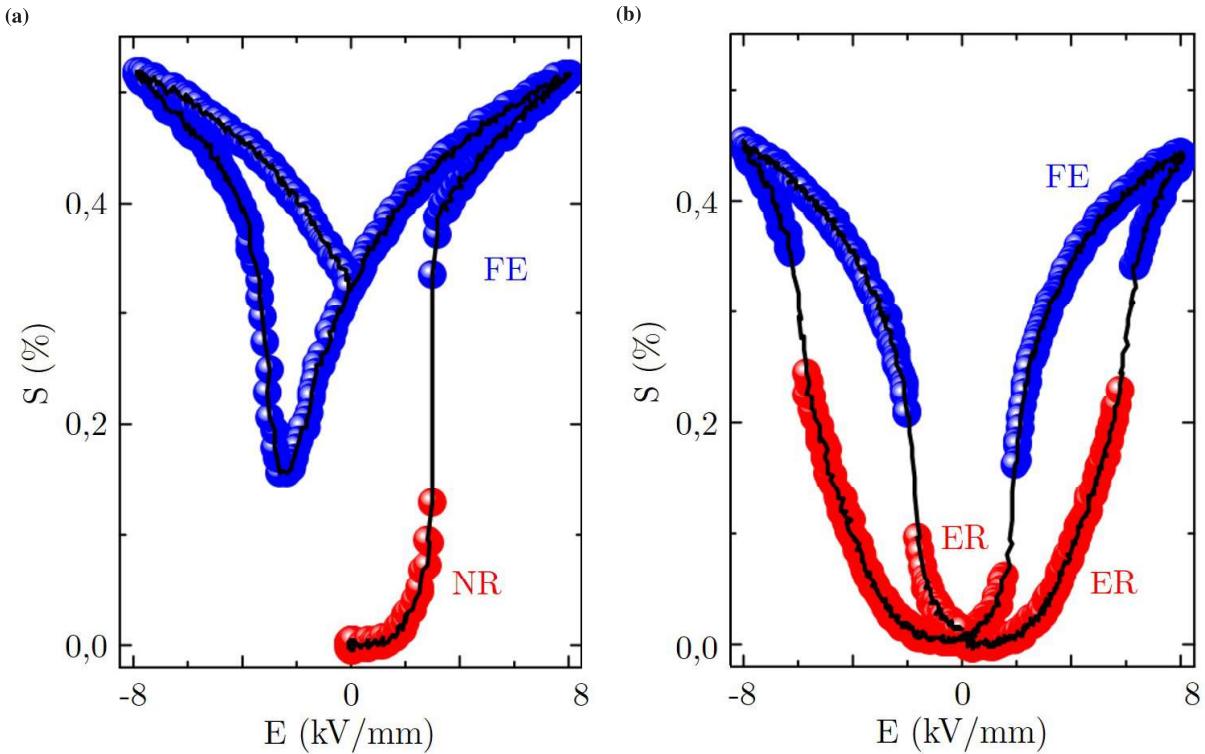


Abbildung 2.11: Gemessene Dehnungswerte von Jo *et al.* eines nichtergodischen Relaxors (a) und eines ergodischen Relaxors (b) mit reversiblem Phasenübergang und vergleichsweise hohen Dehnungswerten. Mod. nach [11].

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Dehnung von BNT–6BT ohne Berücksichtigung der Neu-
kurve eine geringere Ausdehnung erfährt als BNT–6BT–2KNN. Die Reversibilität des Phasen-
übergangs ermöglicht also größere Dehnungen, da bei der Feldumkehrung bald ein ER Zustand
erreicht wird, bei dem durch Fehlen einer remanenten ferroelektrischen Fernordnung eine wie-
derholte Dehnung („recoverable strain“) wie vom ungepolten Ausgangszustand aus ermöglicht
wird. Dieselbe Beobachtung konnten auch Sapper *et al.* anhand von Polarisationsmessungen
von Mangan-dotiertem BNT–BT feststellen. Dabei wiesen die Polarisationskurven bei einem
reversiblen Phasenübergang immer ein „pinching“ auf, sodass sie die Form von Doppelhystere-
sekurven hatten [116]. Die hohen makroskopischen Dehnungen von Materialien mit reversiblen
Phasenübergängen ist besonders attraktiv für Aktoranwendungen [11].

2.4.7 Bleifreie Materialien

Das für piezoelektrische Anwendungen am häufigsten eingesetzte Material ist PZT, das mehr als 60 % Massenanteil Blei (Pb) enthält [27]. Um das sowohl für den menschlichen Körper als auch für die Umwelt schädliche Metall und dessen Oxid (PbO) einzudämmen, wird intensiv an alter-
nativen Funktionsmaterialien geforscht [16]. Zwar ist derzeit noch kein Materialsystem fähig
die Vielfältigkeit der Einsatzbereiche von PZT zu ersetzen, jedoch sind in einzelnen Bereichen

mit Alternativmaterialien Erfolge erzielt worden, die sogar PZT übertreffen [6]. So wird z. B. $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--}(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ bereits in Ultraschallreinigungsgeräten industriell verwendet [117]. Diese sind wie andere bleifreie Materialien häufig Mischkristalle, bestehend aus zwei oder drei Verbindungen.

KNN-basierte Materialien werden für Multilayer-Anwendungen verwendet und besitzen im Bereich als Dünnenschichten außerordentliche Eigenschaften [3]. Das von Meggitt A/S (Dänemark) entwickelte Produkt Ferroperm Piezoelectric Pz61 hat eine geringe Dichte und ist somit für die Leistungsanpassung bei bildgebenden Verfahren in der Medizin geeignet [118]. BNT-basierte Verbindungen wie BNT–BT werden bevorzugt in der Hochleistungselektronik angewandt und besitzen zudem eine hohe mechanische Zuverlässigkeit [16]. So hat PI Ceramic GmbH (Lederhose, Deutschland) als eine der ersten das auf BNT–BT basierende bleifreie Material PIC 700 auf den Markt gebracht. Dieses hat einen hohen Kopplungsfaktor der Dickenschwingung von $k_D = 0,40$, ebenfalls eine geringe Dichte und eine Arbeitstemperatur bis zu 200°C und ist daher geeignet für u. a. Ultraschallwandler im MHz-Bereich [8, 28, 118]. Im Folgenden werden die Materialsysteme BT, BNT und der Mischkristall BNT–BT vorgestellt.

Barium-Titanat (BT)

Nachdem ferro- und piezoelektrische Eigenschaften in den 1940er Jahren in Barium-Titanat (BaTiO_3 , BT) und somit erstmals in einem Material mit Perowskitstruktur entdeckt wurde, begann ein neuer Auftrieb von Forschungen an Ferroelektrika. BT zählt zu den bedeutendsten keramischen Dielektrika und zu den meist untersuchten Verbindungen der Festkörperphysik, nicht zuletzt aufgrund der simplen Struktur, der strukturellen Stabilität und der vergleichsweise einfachen Herstellung [52, 61, 119, 120].

Auch wenn der piezoelektrische Koeffizient mit $d_{33} = 191 \text{ pC/N}$ vergleichsweise gering ist, wird BT aufgrund der hohen Permittivität und des niedrigen dielektrischen Verlusts als Kondensatormaterial, dabei hauptsächlich als Keramikvielschicht-Kondensator (*multi layer ceramic capacitor*, MLCC) verwendet. Außerdem findet BT Anwendungen als Kaltleiter, piezoelektrischer Wandler und in weiteren elektrooptischen Geräten [27, 51, 121].

Über der Curie-Temperatur bei $T_C = 120^\circ\text{C}$ liegt BT in einer paraelektrischen kubischen Phase vor und geht unterhalb von T_C in die tetragonale Phase über. Die geringe Curie-Temperatur von $T_C = 120^\circ\text{C}$ beschränkt jedoch die Einsatzgebiete und daher wird BT oft als Mischkristall mit anderen bleifreien Verbindungen verwendet, die auch die piezo- und dielektrischen Eigenschaften verbessern.

Unterhalb von 5°C besitzt BT eine orthorhombische und unter -90°C eine rhomboedrische Kristallstruktur [51, 122]. Verantwortlich hierfür ist die in Kap. 2.4.2 erwähnte Verschiebung der Ti^{4+} -Ionen in $[100]_C$ - (tetragonal), $[110]_C$ - (orthorhombisch) bzw. $[111]_C$ -Richtung (rhomboedrisch). Mit Ausnahme der kubischen Phase besitzen alle Phasen keine zentrosymmetrische Struktur und sind somit ferroelektrisch.

In Abb. 2.12 sind die temperaturabhängigen Phasenübergänge zu sehen, die jeweils aufgrund

der morphotropen Phasengrenzen (*morphotropic phase boundary*, MPB) lokale Maxima der Permittivität aufweisen. Die Permittivität ist jedoch nicht ausschließlich temperaturabhängig, sondern hängt auch von der Herstellungsroute, also u. a. von der Reinheit, Dichte und der Korngröße ab. Zudem spielen auch die elektrische Feldfrequenz und Dotierungen durch Fremdma-terial eine Rolle [51, 123].

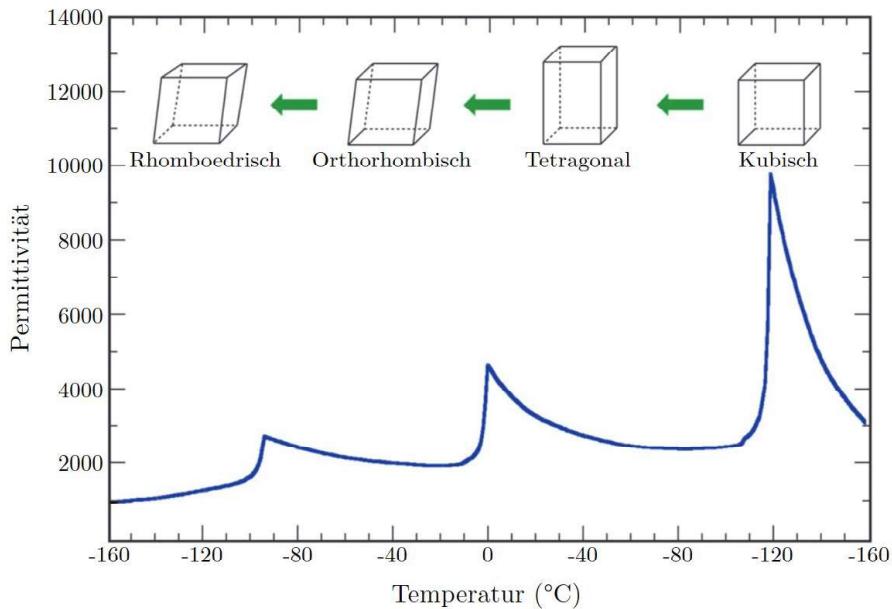


Abbildung 2.12: Der temperaturabhängige Permittivitätsverlauf und die entsprechenden Phasen von Barium-Titanat. Mod. nach [124].

Die Mikrostruktur von BT dient aufgrund ihres gut identifizierbaren Aufbaus als Modell- und Bezugssystem für verschiedene Domänenmodelle. Sie besteht aus großen 90°- und 180°-Domänen in lamellaren Formen, die am Elektronen-, Licht- oder am Polarisationsmikroskop sichtbar sind [125–128]. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes konnte nach Erreichen der kritischen Feldstärke eine Bewegung der 90°-Domänenwände beobachtet werden, wobei häufiger neue sich in Feldrichtung vergrößernde Domänen gebildet werden, was auch im Fall einer Umpolung eintrat [129–131]. Sowohl die 90°- als auch die 180°-Domänen haben sich je nach Amplitude und Frequenz entweder zurückgebildet oder sind erhalten geblieben. Die im Vergleich zur Domänenwandbewegung vermehrt stattfindende Bildung bzw. Vergrößerung vorhandener Domänen lässt sich durch die energetisch ungünstigere Mobilität der Domänenwände erklären [132].

Bismut-Natrium-Titanat (BNT)

Bismut-Natrium-Titanat ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, BNT) wurde 1961 erstmals von Smolensky *et al.* synthetisiert und erhielt im Zuge der Suche nach bleifreien Ferroelektrika in den letzten zwei Jahrzehnten eine erhöhte Aufmerksamkeit, die BNT zu einer der am häufigsten untersuchten bleifreien Materialien macht [6, 27, 38, 86].

BNT kristallisiert in der Perowskitstruktur mit den Kationen Bi^{3+} und Na^+ im Verhältnis 1:1 auf dem A-Platz des ABO_3 -Gitters. Es hat einen piezoelektrischen Koeffizienten von $d_{33} = 73 \text{ pC/N}$ und besitzt mit $P_{rem} = 38 \mu\text{C/cm}^2$ für Einzelkristalle eine relativ hohe remanente Polarisation, weshalb BNT attraktiv für Anwendungen als ferroelektrische Funktionskeramik ist [27, 133–135]. Auf der anderen Seite wirken sich die niedrige Permittivität, der enge Sintertemperaturbereich und eine hohe Leitfähigkeit bei Raumtemperatur nachteilig für industrielle Anwendungen aus [134]. Dies gilt vor allem für die Leitfähigkeit, die durch Sauerstoffleerstellen aufgrund der Verdampfung von hauptsächlich Bi-Ionen bei hohen Temperaturen während des Sintervorgangs entstehen [133, 136]. Hinzu kommt eine niedrige Depolarisationstemperatur, die Anwendungen bei höheren Temperaturen erschwert sowie ein hohes Koerzitivfeld, das eine Polung des Materials beeinträchtigt [27, 133]. Daher werden üblicherweise Dotierungen vorgenommen oder Mischkristalle verwendet, um das Koerzitivfeld zu verringern oder die piezoelektrische Konstante zu erhöhen [134].

Hinsichtlich der Struktur deutete die anfängliche Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie von Smolensky *et al.* auf eine kubische Perowskitstruktur hin, die ein Jahr später von Buhrer *et al.* bestätigt wurde [137]. Allerdings schlossen spätere Arbeiten anhand von Röntgen- und Neutronenbeugung auf zwei Phasenübergänge: mit zunehmender Temperatur von der rhomboedrischen in die tetragonale und von dort in die kubische Phase [138–142]. Während Letztere bei $520 – 540^\circ\text{C}$ liegt und gut verstanden ist [142–144], sind die Details des Phasenübergangs in die rhomboedrische Phase noch unklar [91, 145, 146]. Hier wird eine Koexistenz der tetragonalen und der rhomboedrischen Phase im Temperaturbereich $255 – 400^\circ\text{C}$ angenommen [139–141].

Vakhrushev *et al.* haben auf Basis von Untersuchungen mit Röntgen- und Neutronenbeugung für die Phasenkoexistenz eine *low temperature non-polar phase* (LTNP-Phase) angenommen, in der rhomboedrische PNR in einer tetragonalen Matrix eingebettet sind. Dadurch können beobachtete relaxorähnliche Eigenschaften begründet werden, wie die Frequenzdispersion der Permittivität und ein verbreitertes Maximum bei $T_m = 320^\circ\text{C}$, welches nicht mit einem Phasenübergang zusammenfällt [133, 138, 139, 147]. Die Existenz einer rhomboedrischen Phase wird dennoch in Frage gestellt, so deuteten Experimente mit BNT-Einkristallen durch Röntgendiffraktometrie auf eine Symmetrie hin, die niedriger als die rhomboedrische ist und als monokline Phase (*Cc*) interpretiert wird [148, 149].

Die Dotierung von BNT kann gewünschte Eigenschaften verbessern; so konnten beispielsweise Xiao *et al.* durch Hinzugabe von Li^+ und K^+ auf den Na^+ -Plätzen den piezoelektrischen Koeffizienten erhöhen und das Koerzitivfeld verringern [150]. Der Mischkristall BNT–BT gehört zu den am häufigsten untersuchten Materialien und wird im Folgenden ausführlich beschrieben.

2.4.8 Bismut-Natrium-Titanat-Barium-Titanat (BNT–BT)

Bismut-Natrium-Titanat-Barium-Titanat ($(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$, BNT–BT) wurde erstmals 1991 von Takenaka *et al.* erwähnt [21]. Es ist ein Mischkristall mit einem BT-Anteil von x , wobei sowohl die Bi^{3+} -, Na^+ - als auch die Ba^{2+} -Ionen die A-Positionen des ABO_3 -Gitters einnehmen.

Struktur und Phasendiagramme

Die auf dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaftsmessungen basierenden Arbeit von Takenaka *et al.* präsentiert ein Temperatur (T)-Zusammensetzungs-Phasendiagramm (Abb. 2.13) mit einer MPB, die zwischen einer BNT-reichen rhomboedrischen und einer BT-reichen tetragonalen Phase bei 6 – 7 % liegt [21].

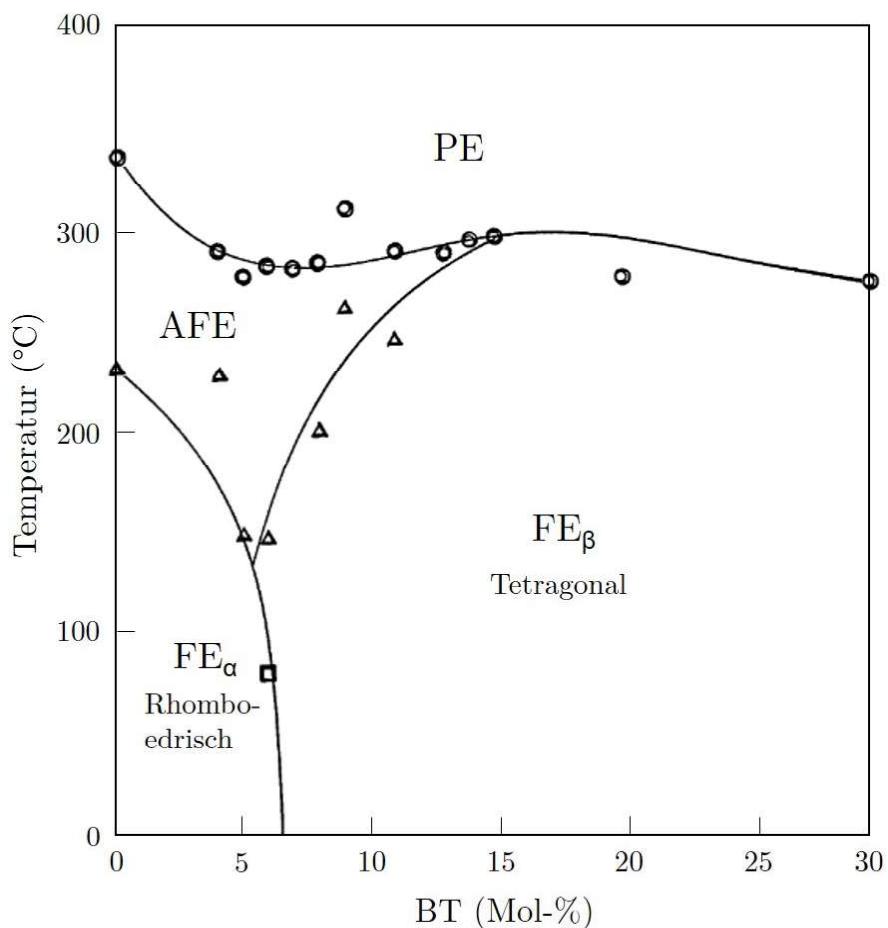


Abbildung 2.13: Das von Takenaka *et al.* 1991 erstellte T -Zusammensetzungs-Phasendiagramm von BNT–BT. Hierin ist zwischen der paraelektrischen (PE) und der ferroelektrischen (FE) bei höheren Temperaturen noch eine anti-ferroelektrische (AFE) Phase vorhanden. Mod. nach [21].

Ähnlich wie bei der MPB in PZT haben die Autoren hier verbesserte Eigenschaften im Vergleich zu BNT vorgefunden: eine piezoelektrische Konstante von $d_{33} = 125 \text{ pC/N}$, ein Koppungsfaktor von $k = 19,2\%$, signifikant erhöhte piezoelektrische Eigenschaften sowie eine relative Permittivität von $\epsilon = 580$ [21]. Zudem ist nahe der MPB die Biegefesteitkigkeit zwei- bis dreimal höher als bei PZT-basierten Materialien [21]. Diese vorteilhaften Eigenschaften bei den Zusammensetzungen mit 6 – 7 % BT erinnerten an die MPB von PZT und verhalfen BNT–BT zu einem der attraktivsten bleifreien Materialien [151].

Nachteilig bezüglich technischer Anwendungen wirkt sich jedoch die Temperaturabhängigkeit dieser genannten Eigenschaften aus, da die MPB im T -Zusammensetzung-Phasendiagramm von Takenaka *et al.* nicht wie bei PZT eine annähernd vertikale Linie darstellt, sondern ab ca. 120 °C ein Übergang in eine Phase stattfindet, die in einem weiten Zusammensetzungsbereich stabil ist [27, 132]. Weiterhin wird hier neben der paraelektrischen Phase (PE) und den beiden ferroelektrischen Phasen (FE) auch eine antiferroelektrische (AFE) Hochtemperaturphase angenommen, die aufgrund des Auftretens einer für AFE Phasen typische Doppelpolarisationshysterese oberhalb von T_B angenommen wurde.

Hiruma *et al.* stellten auf Basis von elektrischen Messungen der dielektrischen Konstante von verschiedenen BNT–BT Zusammensetzungen ein ähnliches Phasendiagramm auf, jedoch ohne eine AFE Phase und mit den relaxortypischen Temperaturen T_B , T_{R-FE} und T_m [152]. In der Arbeit von Wylie *et al.* wurde die AFE Phase abermals ausgeschlossen, da polare Aktivitäten im Hochtemperaturbereich mit Ramanmessungen gefunden wurden [7, 153]. Seitdem wurde das Auftreten einer AFE Phase im Hochtemperaturbereich immer wieder angezweifelt, da außer der Hysterese nichts auf die AFE Phase hinweist [91, 134, 151, 154–158].

Untersuchungen auf Basis von Rietveldanalysen an Röntgenpulver- und Neutronendiffraktometriedaten bestätigen eine rhomboedrische Struktur für den Bereich $x \leq 6\%$ und eine tetragonale Phase im Bereich $x \geq 11\%$. Die detaillierte Phasenbeschaffenheit des Bereiches dazwischen bzw. an der MPB ist aber weiterhin nicht vollständig verstanden [151, 159, 160]. Vakhrushev *et al.* nahmen durch Untersuchungen an reinem BNT für die rhomboedrische Phase die Existenz von rhomboedrischen Clustern an, die von einer schwach-polaren Matrix umgeben sind [139]. Später wurde von Kreisel *et al.* ein detaillierteres Modell mit planaren Polardefekten in einer ansonsten rhomboedrischen Matrix vorgestellt [161]. Ein unterschiedliches Verhalten von koexistierenden Phasen konnte ebenfalls durch *in situ* Experimente mit BNT-basierten Zusammensetzungen von Hinterstein *et al.* bestätigt werden [26, 29]. Das von Ma *et al.* mithilfe von *in situ* Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erstellte Phasendiagramm (Abb. 2.14) bestätigt die oben genannten Untersuchungen auch für BNT–BT [30].

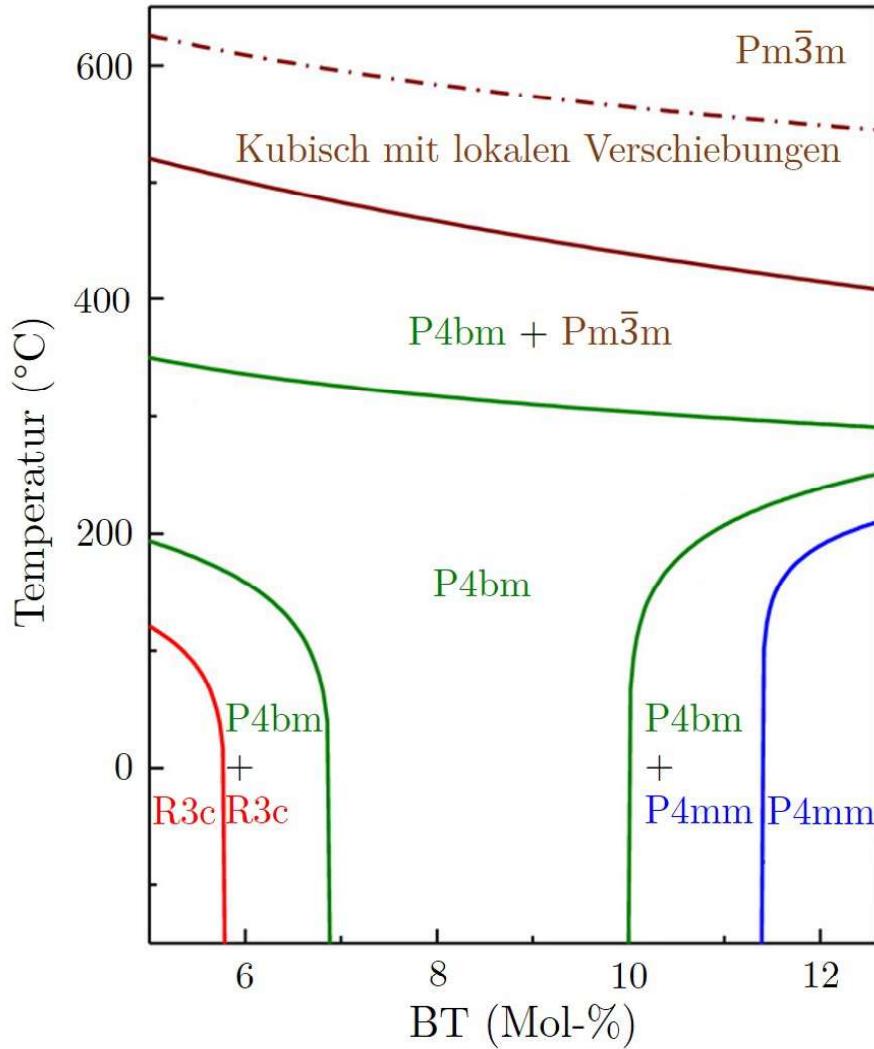


Abbildung 2.14: Das auf TEM-Messungen basierende T -Zusammensetzung-Phasendiagramm von BNT-BT nach Ma *et al.* Mod. nach [30].

Hier konnte ebenfalls die aus tetragonalen Nanodomänen bestehende $P4bm$ Phase im mittleren Bereich (grün) beobachtet werden, für die auch Relaxorverhalten nachgewiesen werden konnte [2, 29, 30].

Jo *et al.* konnten weiterhin zeigen, dass die verbesserten elektrischen Eigenschaften nicht aufgrund von der Phasenkoexistenz alleine, sondern aus der Domänenstruktur resultiert [5]. Diese und weitere Untersuchungen anhand von Beugungsmethoden deuten zudem darauf hin, dass der Relaxorzustand nahe der MPB aus einer Phase mit leicht nicht-kubischen Verzerrungen, also aus einer pseudo-kubischen Phase besteht. Diese wurde für 6BT und 7BT als eine Mischung von rhomboedrischen und tetragonalen Verzerrungen identifiziert [25, 26, 157, 160, 162, 163]. Da jedoch die Abweichungen von der idealen kubischen Perowskitstruktur nur minimal sind, entstehen durch verschiedene Untersuchungsansätze oder Modelle auch oftmals unterschiedliche Interpretationen [142, 164]. Zhou *et al.* schlugen daher das Phasendiagramm in Abb. 2.15 vor, das anhand von Röntgendiffraktions- und temperaturabhängigen Ramanspektrenanalysen erstellt wurde und verschiedene Konzepte für den Relaxorbereich mit „Relaxor A“ zusammenfasst [31].

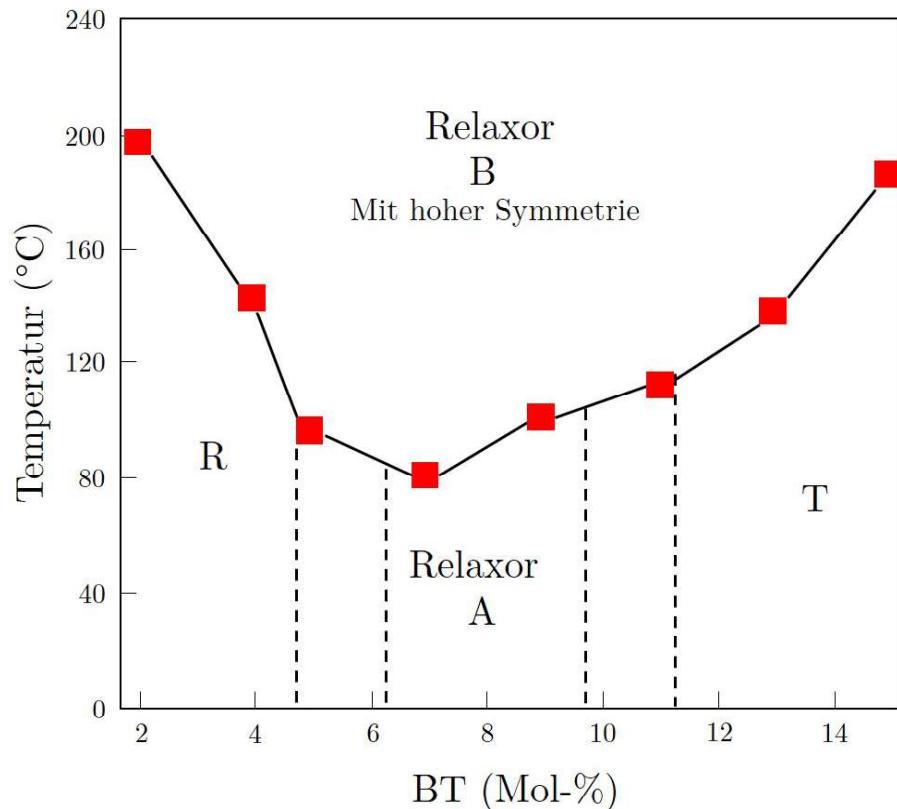


Abbildung 2.15: Das von Zhou *et al.* erstelle T -Zusammensetzungs-Phasendiagramm von BNT–BT. Zwischen der rhomboedrischen (R) und der tetragonalen (T) Phase besitzt das Material demnach Relaxoreigenschaften. Mod. nach [31].

Der mit „Relaxor B“ gekennzeichnete Bereich bei erhöhten Temperaturen bezeichnet eine Phase, die entweder niedersymmetrisch und ferroelektrisch oder relaxorisch mit höher Symmetrie ist. In den gestrichelten Gebieten wird von Koexistenzen mit den jeweils benachbarten ferroelektrischen Phasen ausgegangen [31].

Bei der BT-reichen MPB ist hier ab einem BT-Anteil von ca. 9,5 % neben der Relaxorphase eine tetragonale Phase vorhanden, die die pseudo-kubische Relaxorphase ab etwa 11 % BT vollständig verdrängt. In Abb. 2.16 sind die Phasengrenzen der oben dargestellten Phasendiagramme (Abb. 2.13, 2.14 und 2.15) bei der Temperatur 0 °C für eine übersichtlichere Gegenüberstellung abgebildet.

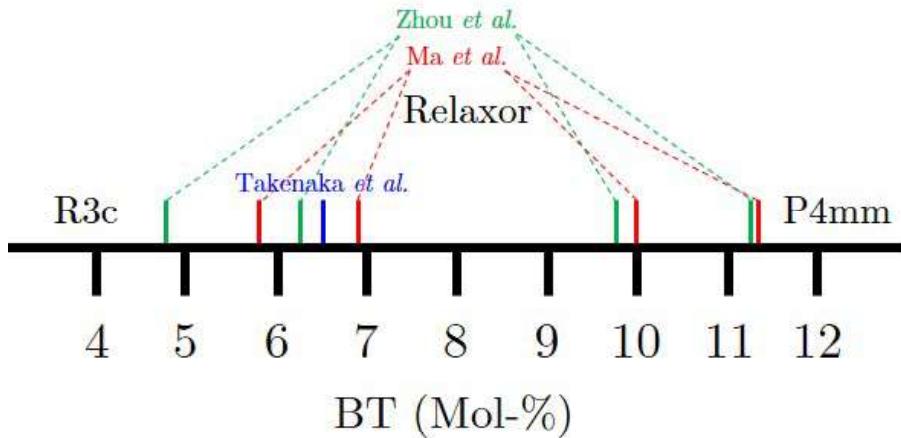


Abbildung 2.16: Zusammentragung eines Phasendiagrammbereichs von Takenaka *et al.* [21] (blau), Ma *et al.* [30] (rot) und Zhou *et al.* [31] (grün) bei der Temperatur 0 °C.

Takenaka *et al.* stellten unterhalb des Hochtemperaturbereichs nur eine Phasengrenze fest, die die rhomboedrische ($R3c$) und tetragonale ($P4mm$) ferroelektrische Phasen trennt [21]. Sowohl Ma *et al.* als auch Zhou *et al.* konnten im mittleren Zusammensetzungsbereich eine Relaxorphase identifizieren, die außerdem an beiden Phasengrenzen über einen Übergangsbereich mit Koexistenzen der jeweiligen ferroelektrischen Phase verfügt [30, 31]. Hierbei ist festzustellen, dass der Übergangsbereich zur tetragonalen Phase bei beiden Autoren weitaus mehr übereinstimmt als der Bereich zur rhomboedrischen Phase. Anhand dieser Phasendiagramme und weiterer Untersuchungen kann bei einer Zusammensetzung von 12 % BT demnach von einer reinen tetragonalen Phase ausgegangen werden [5, 21, 30, 31, 36, 164–166]. Der hohe BT-Bereich nahe der MPB ($\sim 12\%$) ist vergleichsweise wenig untersucht, im Gegensatz zu der MPB und dem BT-reichen ($> 14\%$) Anteil, bei denen erwünschte Eigenschaften für zahlreiche Anwendungen gefunden wurden [28]. Dazu zählt auch das bereits kommerziell erhältliche bleifreie BNT-basierte PIC 700 (Kap. 2.4.7), das wie das gewöhnliche bleihaltige kommerzielle piezoelektrische PIC 151 (PI Ceramics GmbH, Lederhose, Deutschland) eine tetragonale Struktur besitzt [167]. Es wurde festgestellt, dass sowohl Zusammensetzung, Stöchiometrie, elektrisches Feld und Temperatur eine große Auswirkung auf ferroelektrische und dielektrische Eigenschaften haben, die im Folgenden näher beleuchtet werden [30, 166, 168].

Einfluss des elektrischen Feldes und der Temperatur

Das Verhalten von BNT–6BT an der MPB von 6 % wurde bei Anlegen eines elektrischen Feldes mit einer Polarisations- und Dehnungshysterese wie ein klassisches Ferroelektrikum beschrieben [22, 169–171]. Daniels *et al.* zeigten anhand von Röntgenbeugung von BNT–7BT, dass hohe Dehnungswerte bei BNT–BT nicht nach dem Konzept des zuvor bekannten PZT mit einer Phasenkohäsion an der MPB erreicht werden, sondern mit dem Ansatz eines irreversiblen feldabhängigen R–FE Phasenübergangs [7, 25].

Der feldinduzierte NR–FE–Übergang wurde mittels *in situ* Röntgendiffraktions- und TEM–Untersuchungen analysiert und es konnte ein Übergang von einer pseudo-kubischen Struktur in eine niedersymmetrische Phase mit metastabilen ferroelektrischen Domänen tetragonaler Phase gefunden werden [25, 168, 172, 173]. Während in der Untersuchung von Daniels *et al.* der feldinduzierte ferroelektrische Zustand des BNT–7BT tetragonal war, haben Simons *et al.* mittels Neutronenbeugung für BNT–6BT einen irreversiblen Übergang von der leicht tetragonal und rhomboedrisch verzerrten pseudo-kubischen in eine rein rhomboedrische Phase beschrieben [162]. Beide Erkenntnisse wurden von Hinterstein *et al.* gestützt, da sich BNT–6BT und BNT–7BT nach Anlegen des elektrischen Feldes von 4 kV/mm in ihren Zuständen unterscheiden, während der ungepolte Zustand beider Zusammensetzungen annähernd identisch ist. So koexistieren sowohl in 6BT als auch in 7BT im gepolten ferroelektrischen Zustand die tetragonale und die rhomboedrische Phase, wobei Letztere in 6BT und die tetragonale in 7BT überwog [26]. Eine derartige Koexistenz einer tetragonalen und rhomboedrischen Phase im gepolten ferroelektrischen Zustand wurde von Acosta *et al.* bei dem Relaxor BNT–25ST ebenfalls festgestellt [174]. Ma *et al.* haben auf Basis von *in situ* TEM- und piezoelektrischen Messungen ein *E*-Zusammensetzungs-Phasendiagramm (Abb. 2.17) erstellt.

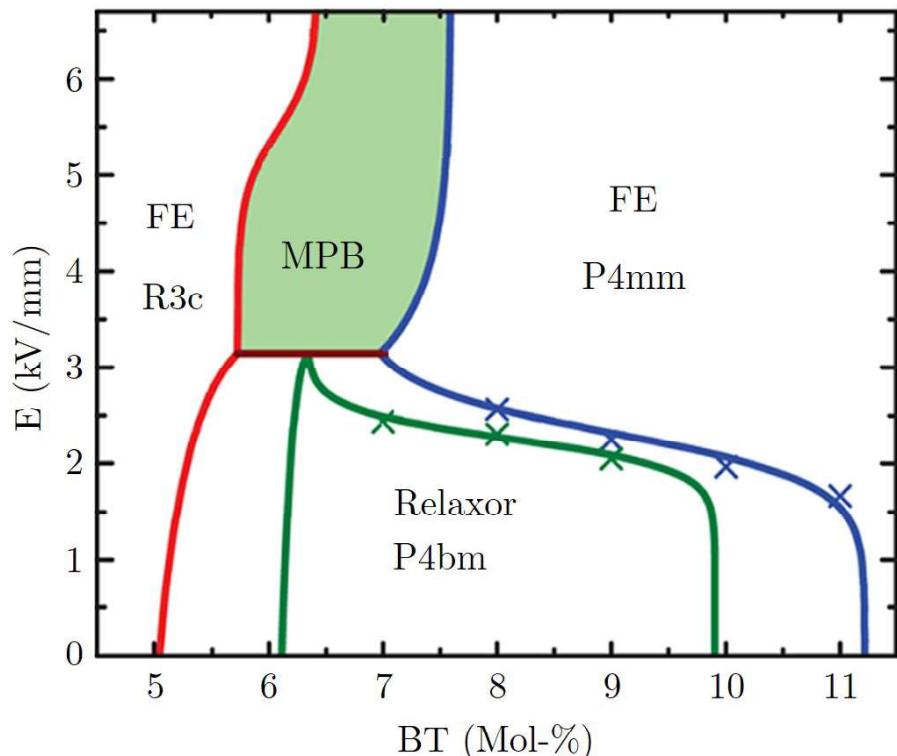


Abbildung 2.17: Von Ma *et al.* erstelltes *E*-Zusammensetzungs-Phasendiagramm von BNT–BT. Mod. nach [168].

Im ungepolten Zustand findet man für den BT-Anteil $x \leq 5,5\%$ die rhomboedrische, für $x \geq 6\%$ eine Relaxorphase aus *P4bm* Nanodomänen und dazwischen eine Koexistenz beider Phasen.

Um den Bereich bei 10,5 % ist wiederum eine Koexistenz der Relaxor- mit einer lamellar tetragonalen ($P4mm$) Phase zu sehen.

Durch Anlegen des Feldes werden Zusammensetzungen mit geringem BT-Anteil in die rein rhomboedrische Phase und Zusammensetzungen mit höherem BT-Anteil (ca. $x \geq 7,5\%$) in eine rein tetragonale Phase überführt. Der grüne MPB-Bereich setzt sich aus einer Koexistenz von den benachbarten Phasen $R3c$ und $P4mm$ zusammen. Auch hier wird gezeigt, dass BNT–6BT mit Zunahme des Feldes in eine rhomboedrische Phase gelangt, während bei BNT–7BT auch bei höheren Feldstärken die tetragonale Phase vorzufinden ist [168].

Bei Erwärmung des Materials findet jedoch ab der Temperatur T_f ein Übergang vom NR zum ER Zustand statt. Hier ist nun in Abhängigkeit des elektrischen Feldes ein reversibler Übergang in die ferroelektrische Phase möglich, sodass nach jedem Zyklus die Dehnung idealerweise wieder bei Null beginnt und somit insgesamt höhere Dehnungen erreicht werden können (Kap. 2.4.6) [11, 22, 175]. Die Temperatur T_f , bei der der mögliche reversible ER–FE Übergang den irreversiblen NR–FE Übergang in BNT–6BT ersetzt, wurde von Simons *et al.* ab einer Temperatur von 75 °C und von Schader *et al.* etwa bei 62 °C bei beobachtet [175].

Um ein Materialsystem besonders auch hinsichtlich seiner Anwendungen zu verstehen, sind daher vollständige E - T -Phasendiagramme von kritischer Bedeutung. Für die bleifreien BNT-basierten Materialien wurden bisher nur wenige E - T -Phasendiagramme untersucht, wie $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT–BKT), Mangan-dotiertes BNT–BKT, BNT–ST und Mangan-dotierte BNT–BT Verbindungen [116, 166, 176, 177]. Shi *et al.* und Weyland *et al.* haben jeweils E - T -Phasendiagramme für BNT–6BT auf Basis von Röntgendiffraktions- bzw. Permittivitäts- und Polarisationsmessungen präsentiert [96, 166]. Das von Shi *et al.* erstellte E - T -Phasendiagramm ist in Abb. 2.18 zu sehen.

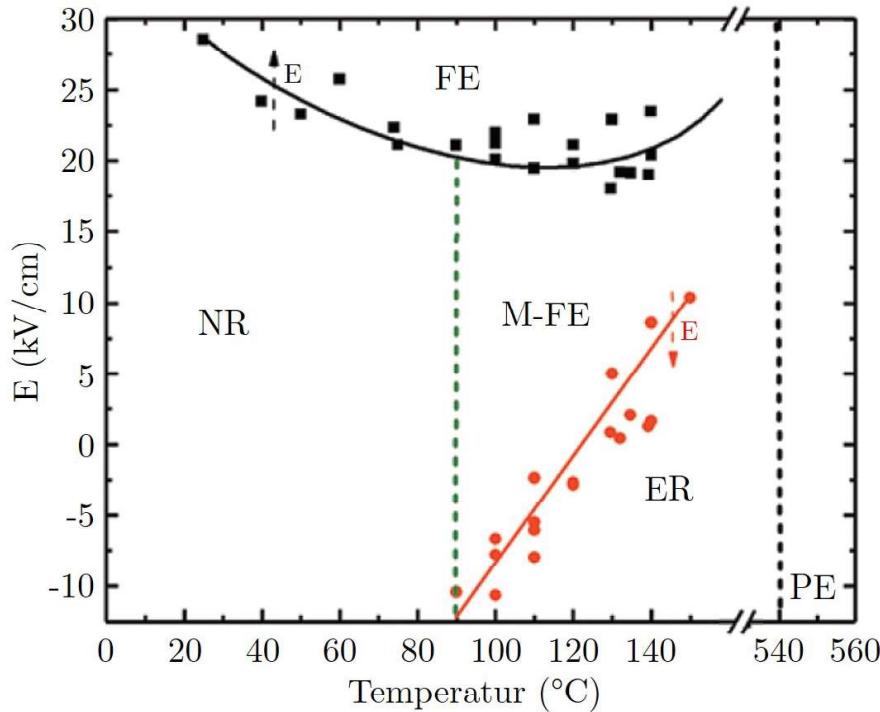


Abbildung 2.18: E - T -Phasendiagramm von Shi *et al.* für die Zusammensetzung BNT-6BT. Bei Erwärmung geht der nichtergodische (NR) in den ergodischen Relaxor (ER) über, wobei durch Feldinduktion ein ferroelektrischer Zustand (FE) erreicht wird, der nach Abschalten noch in einer metastabilen Form (M-FE) bestehen bleibt. Ab 540 °C ist das Material paraelektrisch (PE). Mod. nach [166].

Es kann auch in BNT-BT der typische U -förmige Verlauf (Kap. 2.4.6) für den R-FE Phasenübergang beobachtet werden (schwarze Linie) [166, 176]. Dies bedeutet, dass bei höheren Temperaturen der für die R-FE Phasenumwandlung nötige Schwellwert des elektrischen Feldes zunimmt [43]. Für den umgekehrten Fall des FE-R-Übergangs bei Feldverringerung ist ein annähernd linearer Verlauf (rote Linie) zu sehen. Da also je nachdem, ob das Feld vergrößert oder verringert wird, der Übergang unterschiedlich ist, wurde die Phase dazwischen als metastabile FE (M-FE) Phase bezeichnet.

Die Phasenübergangstemperatur T_{FE-R} ohne Einfluss eines elektrischen Feldes wurde hier bei etwa 120 °C gemessen. Im Phasendiagramm von Weyland *et al.* liegt der Wert von T_{FE-R} bei 376 K [96]. Einen unterdrückten feldinduzierten R-FE Phasenübergang durch erhöhte Temperatur haben auch Acosta *et al.* für BNT-25ST festgestellt: Die zunehmende Temperatur erhöht die Energiebarriere zu einer ferroelektrischen Ordnung, weshalb höhere Feldstärken für eine R-FE Phasenumwandlung notwendig sind [44].

Stöchiometrie und Defekte

Obwohl BNT-basierte Materialien zu den am intensivsten untersuchten bleifreien Piezokeramiken gehören, stellt der Einfluss von nichtstöchiometrischen Zusammensetzungen ein erhebliches Potential als Stellschraube für gewünschte Eigenschaften dar. Schon kleine Änderungen

der Stöchiometrie können einen signifikanten Einfluss auf das dielektrische und piezoelektrische Verhalten ausüben [32–38].

Neben dem stöchiometrischen BNT wurden nichtstöchiometrische Zusammensetzungen in vorangegangenen Arbeiten von Li *et al.* bezüglich ihrer Mikrostruktur und den elektrischen Eigenschaften untersucht [35, 178]. Bi³⁺ und Na⁺ nehmen den A-Platz und Ti⁴⁺ den B-Platz in der Perowskitstruktur ABO_3 des BNT ein. Die Autoren fanden signifikante Unterschiede zur stöchiometrischen Zusammensetzung in der Leitfähigkeit, des piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} und der Depolarisationstemperatur T_d durch Variation der beiden Verhältnisse A- zu B-Platz sowie Bi³⁺ zu Na⁺ innerhalb des A-Platzes. Geringe Stöchiometrieabweichungen auf dem A-Platz von BNT führten mit Na-Überschuss oder Bi-Mangel zu leitfähigen Eigenschaften, niedrigerem d_{33} und erhöhter T_d , während Bi-Überschuss oder Na-Mangel isolierende Materialeigenschaften hervorbrachten sowie d_{33} erhöhten und T_d verringerten. Diese Beobachtungen konnten ungeachtet eines A-Platz Überschusses oder Mangels festgestellt werden [35].

Aufgrund der hohen Volatilität von Bi_2O_3 während des Sintervorgangs sind Bismutleerstellen ($\text{V}_{\text{Bi}}^{''''}$) zu erwarten, die wiederum zur höheren Konzentration von Sauerstoffleerstellen ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) führen [37]. Verunreinigungen sind meist Akzeptordotierungen und bewirken einen ähnlichen Effekt. Li *et al.* haben bei weniger Bismutleerstellen und höherer Menge an $\text{Bi}_{\text{Na}}^{\bullet\bullet}$ -Defekten eine niedrigere Sauerstoffleerstellenkonzentration festgestellt [178]. An folgender Reaktionsgleichung in der Kröger-Vink-Notation wird gezeigt, dass Bismutüberschuss das Gleichgewicht auf die linke Seite verschiebt und die Konzentration von Bismut- und Sauerstoffleerstellen reduziert [35, 178–180]:



Shi *et al.* haben unterschiedliche Stöchiometrien von BNT–BT untersucht und festgestellt, dass eingeführte Punktdefekte auch hier einen signifikanten Einfluss besitzen und somit das E - T -Phasendiagramm verändern (Kap. 2.4.8) [166]. Wie bei reinem BNT ein Überschuss an Bismut T_d verringert, so konnten die Autoren bei der Zusammensetzung BNT–6BT ebenso eine Verringerung von T_{FE-R} auf 88 °C beobachten, während Bi-Mangel T_{FE-R} auf 134 °C erhöhte [166]. Bei der Zusammensetzung BNT–12BT wird nach bisherigen Phasendiagrammen eine ferroelektrische Struktur tetragonaler Phase erwartet (Kap. 2.4.8) [5, 30, 36, 165, 166]. Kumar *et al.* konnten durch Untersuchungen mithilfe von Röntgendiffraktionsdaten und Ramanspektren den Einfluss unterschiedlicher Stöchiometrien zeigen und folgendes E - T -Phasendiagramm skizzieren (Abb. 2.19):

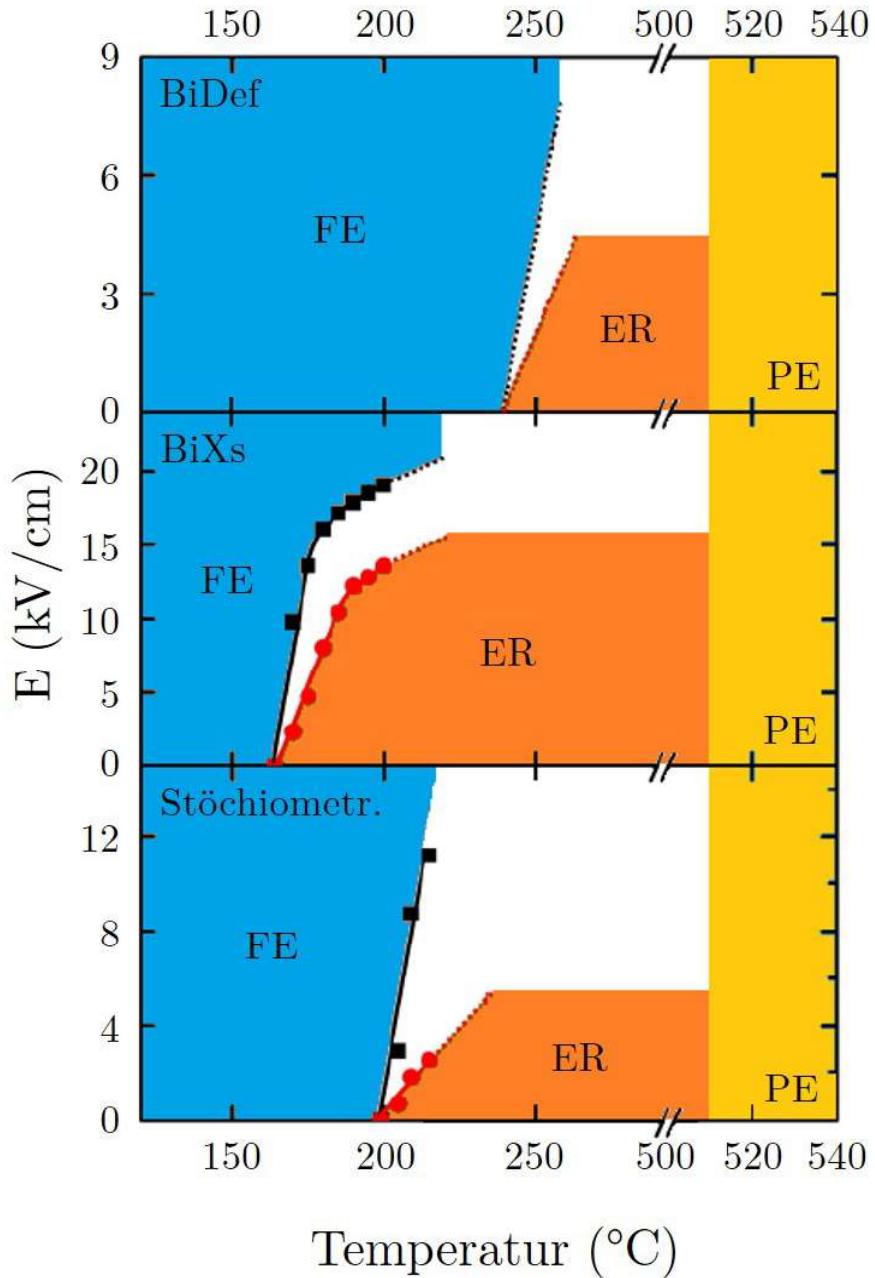


Abbildung 2.19: Die von Kumar *et al.* erstellten E - T -Phasendiagramme von BNT-12BT mit Bi-Mangel (oben), Bi-Überschuss (Mitte) und der stöchiometrischen Zusammensetzung (unten). Mod. nach [106].

Hier wurde ebenfalls eine Erhöhung von T_{FE-R} auf 225 °C bei Bi-Mangel (oben) sowie eine Verringerung mit $T_{FE-R} = 150$ °C bei Bi-Überschuss (Mitte) im Vergleich zur stöchiometrischen Zusammensetzung mit $T_{FE-R} = 200$ °C (unten) beobachtet. Dies bedeutet, dass nicht nur höhere Temperaturen den Relaxorzustand stabilisieren, sondern auch eine nichtstöchiometrische Zusammensetzung mit Bi-Überschuss den Relaxorbereich zugunsten der ferroelektrischen Phase auf einen größeren Temperaturbereich erweitern kann. Somit kann in BT-reichen Zusammensetzungen, die weit von der MPB mit zwei koexistierenden Phasen entfernt sind, trotzdem eine Relaxorphase vorgefunden werden.

Einfluss der Frequenz

Abgesehen von der Amplitude des elektrischen Feldes hat auch die Feldfrequenz erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften von bleihaltigen und bleifreien piezoelektrischen Materialien. Dieser Aspekt gilt insbesondere für das Dehnungsverhalten von Aktoranwendungen, denn hier müssen hohe Anforderungen für eine stabile Funktionalität erfüllt werden, da ein breiter Frequenzbereich und ein größtmöglicher Arbeitstemperaturbereich wünschenswert ist [44]. Die angewandte Frequenz wird allerdings nicht nur durch operative Bedingungen wie der elektrischen Antriebsleistung eingeschränkt, sondern auch durch die Resonanzfrequenz des mechanischen Systems sowie die Eigenerwärmung des Aktors [4].

Der zeitabhängigen Komponente auf die Dehnungs- und Polarisationshysterese wird oft unzureichend Beachtung geschenkt. In Forschungsarbeiten werden häufig Frequenzen von 1 Hz oder niedriger angewandt, wohingegen Aktoren unter realen Bedingungen Frequenzen in der Größenordnung von 10 – 100 Hz standhalten müssen [41–43, 100, 181]. Wie in Kap. 2.1 erläutert, kann anhand des frequenzabhängigen Verhaltens der Permittivität erkannt werden, dass verschiedenste Effekte über einen breiten Frequenzbereich hinweg in Dielektrika auftreten können. Zunächst wird bei hohen Frequenzen die Verschiebungspolarisation der Elektronen und dann die der Ionen aktiviert. Mit abnehmender Frequenz findet die Orientierungspolarisation statt und das Domäenschalten wird ermöglicht. Bei weiterer Verringerung der Frequenz tritt schließlich die Raumladungspolarisation auf.

Frühere Untersuchungen konnten sowohl bei bleihaltigen als auch bei bleifreien Zusammensetzungen eine durch hohe Feldfrequenzen verursachte Eigenerwärmung der Proben feststellen [43, 44, 100, 182]. Eigenerwärmung wirkt sich nicht nur negativ auf die Dehnungsleistung aus, sondern führt im Allgemeinen zu Degradation und beeinträchtigt die Lebensdauer, die Beständigkeit und die Positionierungsgenauigkeit des Aktors [44, 100, 181]. So liegt im Fall von bleihaltigen PZT-Stapelaktoren in Einspritzdüsen die Herausforderung darin, die üblicherweise bei hohen Feldamplituden und Frequenzen auftretende Eigenwärme zu begrenzen, um die gewünschten piezoelektrischen Eigenschaften beizubehalten [100]. Die Hauptursache für frequenzabhängige feldinduzierte Eigenerwärmung ist der dielektrische Verlust $\tan\delta$ (Kap. 2.1) im Aktor während der Anwendung [44, 100, 182–184]. Dieser ist als eingeschlossene Fläche in der Polarisationshysteresekurve quantifiziert und drückt den Anteil der Energie aus, der bei jedem Zyklus im Material in Wärme umgewandelt wird. Der dielektrische Verlust steht außerdem in direkter Beziehung zu dem piezoelektrischen Verlust, der an der Dehnungshysterese zu erkennen ist. Der dielektrische und piezoelektrische Verlust treten aufgrund von Domänenwandbewegungen, Gitterdehnungen und mikrostrukturellen Veränderungen innerhalb der Probe auf [100].

Aus vorangegangenen Arbeiten an bleihaltigen und bleifreien Materialien ließ sich feststellen, dass das Koerzitivfeld mit höheren Frequenzen exponentiell abnimmt [43, 48, 185, 186]. Dittmer *et al.* haben festgestellt, dass für den Relaxor BNT–BKT–BZT bei höheren Feldfrequenzen auch ein höheres elektrisches Feld notwendig ist, um den R–FE Übergang zu ermöglichen. Als

Ursache sehen die Autoren zeitabhängige kinetische Effekte des Materials, da für das Zusammenwachsen der PNR in eine ferroelektrische Fernordnung eine gewisse Zeit benötigt wird. Mit zunehmenden Frequenzen kann dann kein vollständiger Phasenübergang mehr stattfinden [43].

Groh *et al.* haben ebenfalls die Frequenzabhängigkeit von BNT–BT-basierten Relaxoren untersucht und kamen auch zu dem Schluss, dass Relaxoren im Allgemeinen eine vergleichsweise langsame Kinetik besitzen, sodass die angewandten Frequenzen einen großen Einfluss auf das Dehnungs- und Polarisationsverhalten haben. Dies trifft insbesondere für die Dehnung zu, die aus dem R–FE Phasenübergang resultiert, während die Dehnung durch viel kleinere oder viel größere Feldstärken weitestgehend frequenzunabhängig ist und nur von der Elektrostriktion herrührt.

Um also ein Material hinsichtlich seiner Anwendungen in Betracht zu ziehen, ist eine Einschätzung von aufeinander abgestimmten Feldstärken und Frequenzen essentiell [115]. So können bei den Verbindungen BNT–BT und BNT–BKT die aus den R–FE Phasenübergängen resultierenden hohe Dehnungswerte nur mit hohen Feldstärken erreicht werden, die jedoch für kommerzielle Anwendungen zu hoch sind [22, 23, 187–193]. Deshalb werden sie mit SrTiO₃ (ST) gemischt, da auf diese Weise die Feldstärken für Phasenübergänge reduziert werden und somit weiterhin hohe Dehnungswerte erreicht werden können [44, 193, 194].

Hinsichtlich der Domänenschaltprozesse stellten Daniels *et al.* durch strukturelle Untersuchungen mit Röntgenstrahlung bei PZT fest, dass die Polarisationsumkehrung durch eine Domänenorientierung stattfindet. Auf diesen Zwischenschritt der Domänenorientierung folgt eine weitere Reorientierung der Domänen in zwei weiteren Schritten [195]. Die Methode der Stroboskopie (Kap. 3.3.4) ist allgemein ein wichtiges Werkzeug für strukturelle Untersuchungen des zeitabhängigen Verhaltens von Piezomaterialien, da hiermit die Möglichkeit besteht, hohe Frequenzen und gleichzeitig hochauflösende Detektoren anzuwenden. So haben Gorfman *et al.* auf diese Weise das Domänenschalten für viele verschiedene Materialien untersucht und konnten das elektromechanische Verhalten bei verschiedenen Feldfrequenzen charakterisieren [196, 197]. Die hohe Winkelauflösung in Kombination mit der stroboskopischen Messmethode haben Schökel *et al.* ermöglicht, komplexe Wechselwirkungen von verschiedenen koexistierenden Phasen in bleifreien Materialsystemen zu erkennen. Diese konnten während der Verwendung einer unipolaren Rechteckspannung im kHz-Bereich beobachtet werden [198].

Kinetische Effekte treten auch bei sehr niedrigen Frequenzen in Form von Krieffekten auf. Zhou und Kamlah haben die Polarisation und Dehnung des kommerziellen PZT (PIC 151) bei statischen elektrischen Feldern untersucht [199, 200]. Nach vergleichsweise langen Haltezeiten der Felder von bis zu 600 s konnte eine durch Kriechen verursachte Dehnung von 0,05 % quantifiziert werden [48, 200]. Die Krieffekte wurden auf weiterhin anhaltendes Domänen-schalten zurückgeführt und waren am ausgeprägtesten bei Feldstärken nahe dem Koerzitivfeld. Die Krieffekte konnten auch in makroskopischen Experimenten mit den effektiven Frequenzen 16 und 50,5 µHz reproduziert werden [48, 49].

Folglich wird die R–FE Phasenumwandlung von BNT–BT bzw. deren Reversibilität nicht nur

durch Zusammensetzung, elektrische Feldstärke, Temperatur und Stöchiometrie, sondern auch durch die elektrische Feldfrequenz beeinflusst. Um die gewünschten Dehnungseigenschaften für technische Anwendungen zu verstehen und zu erzielen, müssen diese Aspekte und Einflussgrößen exakt und umfassend berücksichtigt werden.

Übersicht der Einflussgrößen

In Abb. 2.20 sind die Einflussgrößen auf die Stabilität der Relaxorphase zusammengefasst.

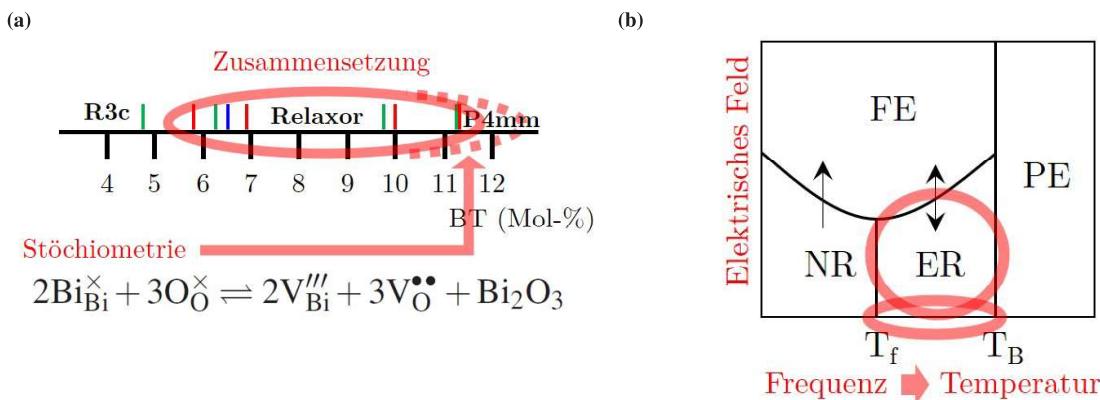


Abbildung 2.20: Einflussgrößen des Relaxorzustands bei BNT-BT. Die zuvor behandelten Abbildungen sind hier zusammengestellt: Neben der Zusammensetzung kann auch eine Veränderung der Stöchiometrie das Auftreten des Relaxorzustands beeinflussen (a). Die Phasenumwandlung R-FE ist feld- und temperaturabhängig, wobei auch die Feldfrequenz die Temperatur beeinflusst (b).

In Abb. 2.20 (a) sind die Einflussgrößen Zusammensetzung und Stöchiometrie zu sehen, auf die während der Materialherstellung geachtet werden muss, um das Auftreten eines Relaxorzustands überhaupt erst zu ermöglichen. Hierfür ist eine Zusammensetzung mit einem BT-Anteil von 6 – 7 % bis 10 – 11 % notwendig. Wird die Stöchiometrie durch Bismut-Überschuss verändert, erweitert sich der Relaxorbereich zusätzlich (gestrichelt). Anhand Abb. 2.20 (b) ist zu erkennen, dass der ergodische Relaxorzustand nur bei einen bestimmten Temperaturbereich zwischen der „Einfrier“-Temperatur T_f und der Burns-Temperatur T_B stabil ist. Dieser kann unter Einfluss eines elektrischen Feldes zugunsten der Bildung einer ferroelektrischen Phase verschwinden, wobei dafür höhere Feldstärken mit zunehmender Temperatur notwendig sind. Eine weitere Einflussgröße ist die Feldfrequenz, da sie nicht nur durch kinetische Effekte die Phasenumwandlung beeinflusst, sondern auch Eigenwärme erzeugen und somit die Temperatur des Materials erhöhen kann.

Ermüdung

Bezüglich der Anwendung eines Materials spielt die Langzeitfunktionalität und Stabilität eine große Rolle. Um diese Eigenschaften zu gewährleisten, sind Erkenntnisse zur Ermüdung des entsprechenden Materials unerlässlich.

Unter der elektrischen Ermüdung eines Materials versteht man die graduelle Änderung von Eigenschaften wie Polarisation oder Dehnung durch Anlegen eines elektrischen Feldes mit aufeinanderfolgenden vollständigen uni- oder bipolaren Zyklen. Es wird im Allgemeinen zwischen Ermüdung und Alterung unterschieden, wobei Ersteres durch zyklisches Durchlaufen und Letzteres durch zeitliche Veränderungseffekte verursacht wird [201]. Die Veränderung in Ermüdungsexperimenten kann z. B. eine aufgrund von Verlust an schaltbarer Polarisation erfolgte Verschiebung der Hysteresekurve zu niedrigeren Dehnungsamplituden auf beiden Seiten der Hysteresekurve sein [202]. Außerdem kann sich die Hysteresekurve deformieren und die Koerzitivfeldstärke verändern. Dies ist zum Großteil auf eine Feldabschirmung zurückzuführen, bei der das elektrische Feld durch eine dünne Randschicht der Probe abfällt. In Folge dessen erfährt das restliche Probenvolumen geringe Feldstärken und die Fähigkeit zu Schaltprozessen wird signifikant verringert. Die Feldabschirmung kann auch durch Schädigung der Grenzfläche zwischen dem Material und der Elektrode verursacht werden und durch Entfernen dieser Schicht können die vorherigen Eigenschaften nahezu regeneriert werden [202–204].

Für bleihaltige Materialien gibt es bereits viele Untersuchungen, auch wenn noch keine vollständigen Erklärungen der für die Anwendbarkeit relevanten Mechanismen existieren [205–207]. Auch bleifreie Systeme wie BT, BFO, BNT, KNN und BNT–BT waren Gegenstand unterschiedlicher Forschungsarbeiten [206–209]. Bei dem Material BNT–6BT wurde wie in anderen NR Materialien in Ermüdungsexperimenten eine Materialdegradation aufgrund von Fragmentierung der FE Domänenanordnung festgestellt, die auch eine Texturierung verstärkt [210–212]. Nach Simons *et al.* entsteht diese Fragmentierung durch sogenanntes „*pinning*“ der Domänenwände, bei dem freie ionische Ladungsträger wie z. B. Sauerstoffleerstellen mit Domänenwänden interagieren, sodass Letztere unbeweglich werden und veränderbare Polarisationen reduziert werden [212]. Dies führt wiederum zu einer Spannung zwischen beweglichen und unbeweglichen Regionen, die durch das Zusammenführen dieser Regionen abgebaut wird. Auf diese Weise entsteht eine sehr feine fragmentierte Domänenstruktur mit verzerrten Domänenwänden [213]. Dieser Effekt führt während dem uni- und bipolarem Zyklieren insbesondere in den ersten 10^6 Zyklen zu starker Degradation und Mikrorissen [211].

Um ein verbessertes Ermüdungsverhalten zu erzielen, haben Ehmke *et al.* BNT–BT mit Kupfer dotiert, da ein Donator die zum *pinning* führende Sauerstoffleerstellen bindet [208, 210]. Die Eigenschaften von ER hingegen zeigten im Allgemeinen dagegen deutlich geringere Auswirkungen während der Ermüdungszyklen, da aufgrund des wiederholenden Phasenübergangs mit dem Auf- und Abbau von FE-Domänenstrukturen nur ein ineffektives *pinning* stattfinden kann [207, 208, 214–216].

Kumar *et al.* konnten außerdem zeigen, dass eine schnellere Ermüdung bei höheren Temperaturen auftritt, die durch höhere Frequenzen und mit dadurch erzeugter Eigenwärme verursacht wird. Bei niedrigen Frequenzen ist die Ermüdung deutlich geringer ausgefallen, wodurch die Autoren eine exponentielle Abhängigkeit der Zyklenanzahl bis zum Materialversagen von $1/T$ nach Arrhenius herleiten konnten [207].

2.5 Röntgenbeugung

Die Röntgendiffraktometrie (engl. *X-ray diffraction*, XRD) gehört heutzutage zu den gängigsten Methoden der qualitativen und quantitativen Strukturanalyse von kristallinen Materialien. Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge von ca. $10^{-8} - 10^{-13}$ m und besitzen somit ähnliche Dimensionen wie die Atomabstände in einem Kristallgitter, was eine Wechselwirkung ermöglicht.

Die Röntgenstrahlung mit der Wellenlänge λ trifft im Winkel θ auf die Probe, wobei genau dann eine konstruktive Interferenz aller reflektierten Strahlen gegeben ist, wenn der Gangunterschied der gebeugten Strahlen verschiedener Streuzentren mit den Netzebenenabständen d ein ganzzahliges Vielfaches n (Beugungsordnung) der Wellenlänge entspricht. Diese Bedingung wird mit der Bragg-Gleichung zusammengefasst:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.15)$$

Ist der Gangunterschied kein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, wird die Intensität der gebeugten Strahlen abgeschwächt. Je geringer die Abweichung des Gangunterschieds zu einem ganzzahligen Vielfachen n , desto geringer ist die daraus folgende Intensitätsabschwächung bei gleicher Anzahl an Streuzentren. Deshalb wird eine größere Menge an Streuzentren benötigt, um auch bei geringerer Abweichung von n eine vollständige destruktive Interferenz zu erreichen. Kleine Kristallitgrößen führen also zu breiteren Reflexen, da in diesen Fällen die nicht vollständige Auslöschung eine Streuung der Intensität um den Bragg-Winkel bewirkt [217].

Die aus der Röntgenbeugung erhaltenen Diffraktogramme stellen einen Bragg-winkelabhängigen Verlauf (2θ) einer dimensionslosen Strahlenintensität dar. Unter realen Messbedingungen findet sich im Diffraktogramm neben den Reflexen ein Untergrund, der u. a. aufgrund von inelastischen Streuprozessen, durch Streuprozesse an der Luft oder durch natürliche Strahlung entsteht [217]. Des weiteren können instrumentelle Begebenheiten, geometrische Beschränkungen, probeneigene sowie strahlspezifische Eigenschaften zum Untergrund beitragen.

Die 2θ -Positionen der Reflexe ergeben sich aus der verwendeten Wellenlänge und der Kristallstruktur, die durch die Gitterparameter beschrieben ist. Die Intensitäten der Reflexe hängen u. a. von Position und Sorte der Atome ab. Befinden sich in der Probe unterschiedliche Phasen, d. h. verschiedene Kristallstrukturen, tragen sie mit ihrem jeweiligen Skalenfaktor dem Phasenanteil entsprechend zum gesamten Skalenfaktor der Gesamtintensität bei. Anhand Abb. 2.21 werden die geometrischen Gründe für die Reflexe durch die Beugungen an den Netzebenen mit den Abständen in den $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtungen erläutert.

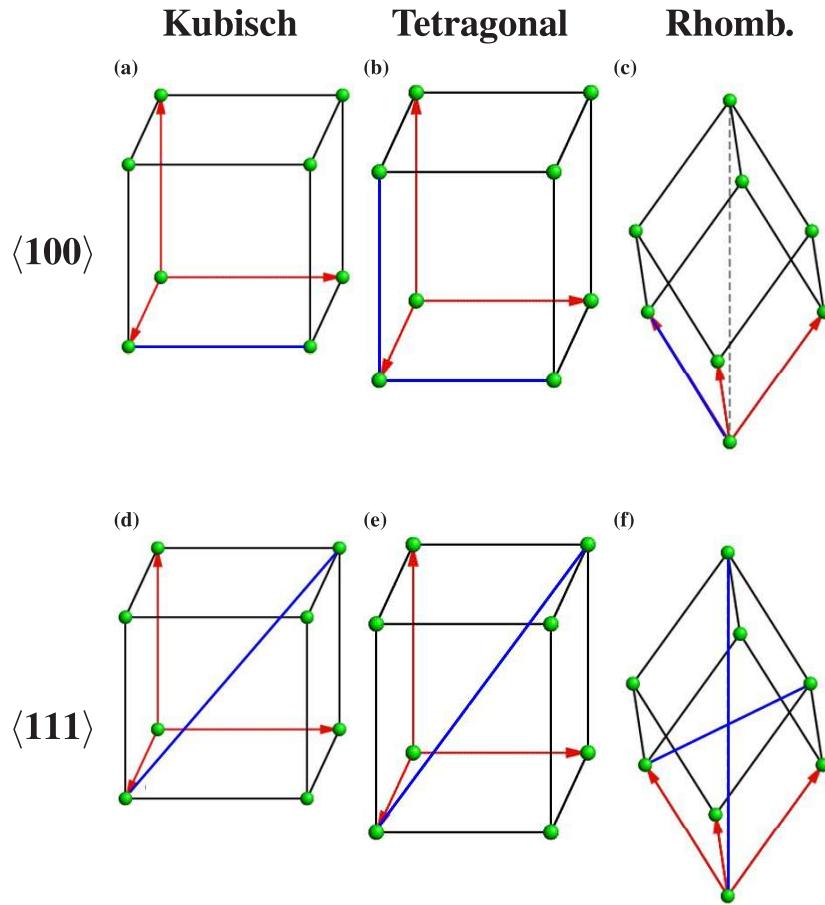


Abbildung 2.21: Übersicht der $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtungen einer kubischen, tetragonalen und rhomboedrischen Einheitszelle. Die blauen Linien stellen die entsprechenden geometrisch möglichen unterschiedlichen Längen dar.

Die $\langle 100 \rangle$ -Richtung beinhaltet die sechs äquivalenten spezifischen Richtungen $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$ und $[00\bar{1}]$. Da für die kubische Struktur (Abb. 2.21 (a)) $a = b = c$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ gilt, ist die Seitenlänge aller sechs Richtungen der Einheitszelle identisch. Somit sind die Netzebenenabstände d dieser Richtungen ebenfalls identisch, sodass sich daraus nur ein einzelner Reflex im Diffraktogramm ergeben kann. Für die tetragonale Struktur (Abb. 2.21 (b)) gilt $a = b \neq c$ sowie ebenfalls $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, woraus sich nun zwei unterschiedliche Längen der Netzebenenabstände (blaue Linie), also auch Reflexe mit zwei verschiedenen 2θ -Werten ergeben. Dies wird auch als „Aufspaltung“ der Reflexe bezeichnet. Weil $a = b$ gilt, beträgt für $[001]$ und $[00\bar{1}]$ das Häufigkeitsverhältnis zu den anderen spezifischen Richtungen 1:2, was sich in der Regel auch im Intensitätsverhältnis des Diffraktogramms äußert.

In der rhomboedrischen Kristallstruktur (Abb. 2.21 (c)) gilt $a = b = c$ und $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$, woraus sich wie in der kubischen Struktur aufgrund derselben Seitenlängen nur ein Reflex ergibt. Die $\langle 111 \rangle$ -Richtung umfasst die acht äquivalenten spezifischen Richtungen $[111]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ und $[11\bar{1}]$. Aus diesen geometrischen Bedingungen ergeben sich für die $\langle 111 \rangle$ -Richtung der kubischen und tetragonalen Struktur Netzebenenabstände derselben Länge, also nur ein Reflex (Abb. 2.21 (d) und (e), blaue Linien). Die Einheitszellendiagonalen

(Abb. 2.21 (f)) in der rhomboedrischen Struktur lassen sich in zwei verschiedene Längen ein teilen, sodass in diesem Fall wie für die $\langle 100 \rangle$ -Richtung der tetragonalen Phase zwei Reflexe mit verschiedenen θ -Werten vorhanden sind. Das Häufigkeitsverhältnis der spezifischen Richtungen $[111]$ und $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ gegenüber den verbleibenden sechs Richtungen beträgt in diesem Fall 1:3. Wie bei der tetragonalen Struktur wird sich auch hier aus geometrischen Gründen dieses Häufigkeitsverhältnis der Netzebenenabstände in den entsprechenden Reflexen äußern.

2.5.1 Untersuchung von Dehnungsmechanismen mit Röntgenbeugung

Wie in Kap. 4.4.4 beschrieben, weisen Piezokeramiken unterschiedliche Dehnungsmechanismen auf, die nicht nur durch Messungen der di- und piezoelektrischen Eigenschaften im Klein-signalbereich untersucht werden können.

Die Methode der *in situ* Röntgen- und Neutronenbeugung erlaubt auch im Großsignalbereich intrinsische und extrinsische Effekte im untersuchten Material zu bestimmen und wird heutzutage hauptsächlich zur Bearbeitung dieser Fragestellung angewandt [25, 39, 48, 70, 204, 218, 219]. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass u. a. auf Basis der Informationen von unterschiedlichen Phasen und deren Gitterparametern direkt auf feldinduzierte Veränderungen der Elementarzellen geschlussfolgert werden kann.

Aufgrund der Bragg-Gleichung (Gleichung 2.15) ist ersichtlich, dass eine Dehnung der Elementarzelle den Netzebenenabstand d und somit auch den 2θ -Wert der Reflexe im Diffraktogramm verschiebt, was auf den intrinsischen Dehnungsmechanismus hindeutet.

Der extrinsische Effekt wird durch die relative Änderung der Reflexintensitäten identifiziert. So sind beispielsweise in einer tetragonalen Phase mit der $[100]$ - bzw. $[010]$ - auf der einen und der $[001]$ -Orientierung der polaren c -Achse auf der anderen Seite zwei Reflexe zu finden (Kap. 2.5). Deren integrierte Intensität hängt von dem Volumen und der Häufigkeit der Domänenorientierung dieser entsprechenden Richtung ab, womit durch die relativen Reflexintensitäten auf die Textur der Domänen geschlossen werden kann. Durch Messungen mit unterschiedlichen Azimutwinkeln können somit verschiedene Domänenorientierungen hinsichtlich ihrer relativen Häufigkeit detektiert werden. Da jedoch in diesem Verfahren alle Orientierungen lediglich aufgrund der unterschiedlichen Netzebenenabstände d unterschieden werden, können nur nicht- 180° -Domänenschaltprozesse beobachtet werden.

Hall *et al.* untersuchten mit Röntgenstrahlung die Gitterdehnung und Textur in Lanthan- und Strontium-dotiertem PZT (PLZT) nahe der MPB [39]. Dabei wurde die Gitterdehnung in beiden Phasen durch Beobachtung der Abstände der $\{111\}$ - und $\{200\}$ -Gitterebenen berechnet, während das Domänenschalten anhand des Intensitätsverhältnisses 200 bzw. 020 zu 002 und 111 zu $1\bar{1}/\bar{1}1/\bar{1}11$ der Reflexe bemessen wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.22 für fünf Azimutwinkel, wobei 0° der Feldvektorrichtung entspricht, zu sehen.

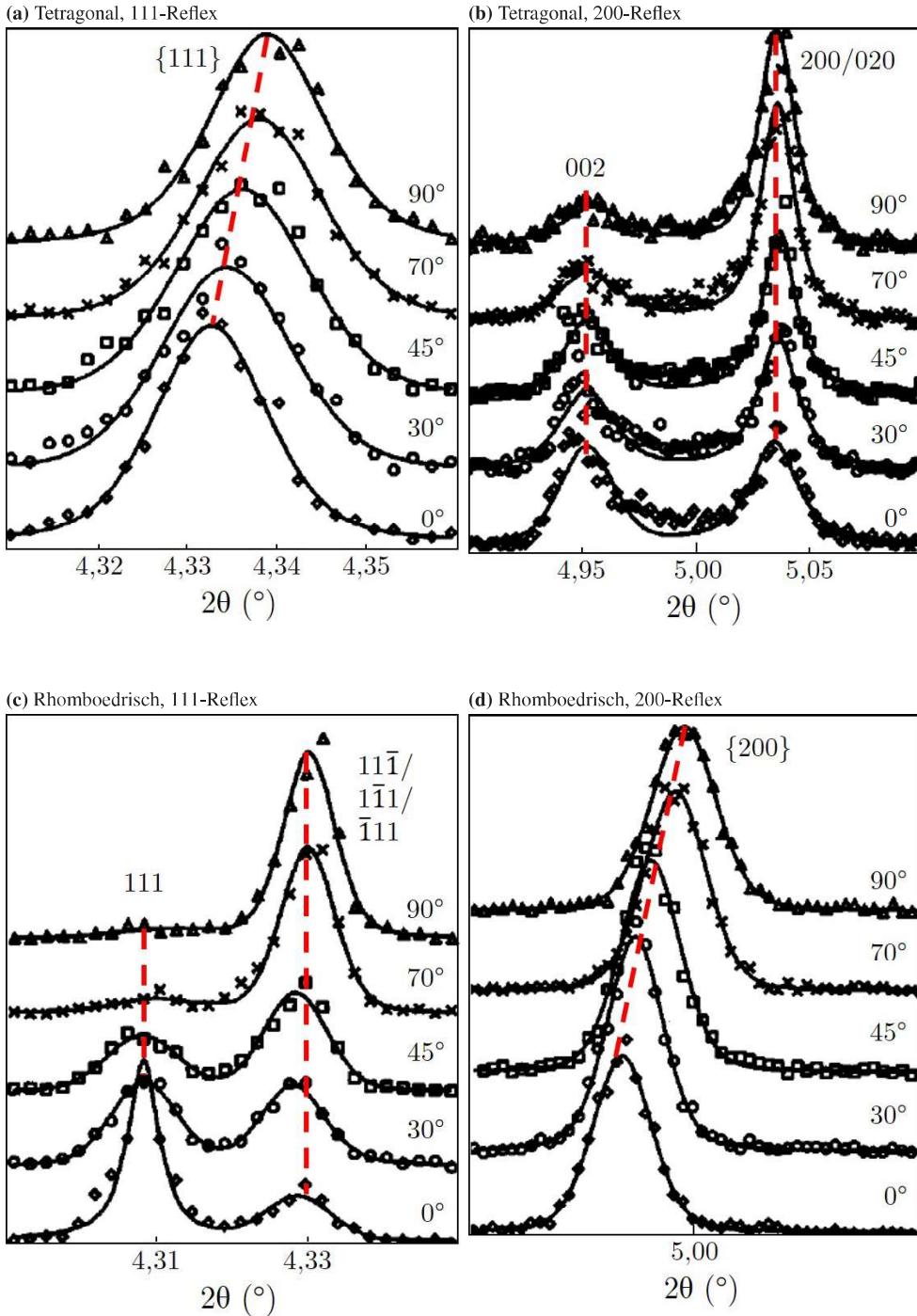


Abbildung 2.22: Die von Hall *et al.* mit unterschiedlichen Orientierungen untersuchten 111- und 200- Röntgenbeugungsreflexe von PLZT. Der Winkel 0° entspricht dabei einer Orientierung in Feldvektorrichtung. Mod. nach [39].

In der tetragonalen Phase ist eine Verschiebung des 111-Reflexes (Abb. 2.22 (a)) zu niedrigeren 2θ -Werten zu erkennen, je weiter sich der Azimutwinkel der Feldvektorrichtung annähert. Daraus ist zu schließen, dass eine feldinduzierte Gitterdehnung der tetragonalen Phase in der $\langle 111 \rangle$ -Richtung stattfindet. In Abb. 2.22 (b) ist eine Reflexaufspaltung (Kap. 2.5) des 200-Reflexes zu sehen. Hier ist keine 2θ -Verschiebung zu sehen, sondern eine Veränderung des Intensitätsverhältnisses der $\langle 200 \rangle$ -Richtungen, also ein Textureffekt. Der 002-Reflex entspricht der polaren

c-Achse, die umso häufiger im durchstrahlten Volumen auftritt, je näher die Feldvektorrichtung untersucht wird. Daraus lässt sich schließen, dass in der tetragonalen Phase die Gitterdehnung ausschließlich in der [111]-Richtung stattfindet und die Achse in [200]- oder [020]-Richtung nicht durch Gitterdehnung, sondern nur durch Domänenschalten zur Dehnung beiträgt.

In der rhomboedrischen Phase ist der 111-Reflex (Abb. 2.22(c)) aufgespalten (Kap. 2.5) und deutet aufgrund der Intensitätsänderungen auf Domänenschalten hin. Der 200-Reflex (Abb. 2.22(c)) zeigt hingegen wieder eine 2θ -Verschiebung und somit eine Gitterdehnung. Hall *et al.* haben damit gezeigt, dass zwei verschiedene Dehnungsmechanismen in einer Phase auftreten, wobei der dominante Dehnungsmechanismus von der kristallographischen Richtung und deren Orientierung zum elektrischen Feld abhängt. Die Gesamtdehnung setzt sich additiv aus den einzelnen Dehnungsbeiträgen aller koexistierender Phasen zusammen.

Quantitative Dehnungs- und Texturanalyse von BNT–BT

Daniels *et al.* haben BNT–BT bei der MPB mit 7 % BT mithilfe von Röntgenstrahlung am Synchrotron untersucht, indem in einem *in situ* Experiment ein elektrisches Feld der Feldstärke 3 kV/mm angelegt wurde und Diffraktogramme in verschiedenen Orientierungen aufgenommen wurden [25].

Der Fokus dieser Arbeit lag ebenfalls auf den 111- und 200-Reflexen. Hierbei wurde beobachtet, dass im ungepolten Zustand jeweils ein einzelner 111- und ein 200-Reflex vorhanden ist. Dies ist auf die pseudo-kubische Phase des Relaxorzustands zurückzuführen, in der das Material eine kubische Struktur mit leicht tetragonalen oder bzw. und rhomboedrischen Verzerrungen besitzt. Bei Anlegen des elektrischen Feldes spaltet sich der 200-Reflex im Gegensatz zum 111-Reflex in zwei Reflexe auf, was auf eine Umwandlung in die ferroelektrische tetragonale Phase hindeutet. Auch hier ist das Intensitätsverhältnis des 200-Reflexes orientierungsabhängig, sodass die Autoren auf eine aufgrund von Domänenschaltprozesse stark feldinduzierte Domänenstruktur parallel zum elektrischen Feld folgern.

Hinterstein *et al.* haben in weiteren Untersuchungen sowohl mit bleihaltigen als auch mit bleifreien Materialien feldabhängige Beugungsexperimente durchgeführt, bei denen ebenfalls durch die Reflexverschiebung und die Änderung der Intensitätsverhältnisse der Reflexe auch quantitative Aufschlüsse über Phasen und deren Dehnungsverhalten erlangen werden konnte [26, 40, 48, 74]. Hierfür wurde die STRAP-Methode (*Strain, Texture and Rietveld Analysis for Piezoceramics*) entwickelt und angewandt [40, 46, 48, 220]. Diese stellt in vielerlei Hinsicht ein neues Werkzeug zur Erforschung von Dehnungsmechanismen in Piezokeramiken dar: In den anderen bisher durchgeföhrten Untersuchungen wurden keine quantitativen Analysen der unterschiedlichen strukturellen Dehnungsbeiträge hinsichtlich der makroskopischen Gesamtdehnung verwendet. Hinzu kommt, dass bisherige quantitative Arbeiten auf Basis von Einzelreflexanpassungen mit der Annahme einer einphasigen Struktur vorgenommen wurden [25, 70, 221–224]. Bei der STRAP-Methode hingegen wird durch die Rietveldverfeinerung anhand vollständiger Diffraktogramme einer Orientierungsreihe die gesamte zur Verfügung stehende Information

genutzt. Die Dehnungs- und Texturanalyse wird zudem anhand eines Strukturmodells vorgenommen, das aus mehreren Phasen bestehen kann. Auf diese Weise werden die strukturellen Dehnungsmechanismen jeder einzelnen Phase quantitativ bestimmt, sodass feldabhängige Dehnungskurven unterschiedlicher Dehnungsmechanismen für alle Phasen rekonstruiert werden können [46, 48].

Die Berechnung der gesamten Dehnung S eines Materials erfolgt demnach durch Addition des tetragonalen Dehnungsbeitrags (S_T) und des rhomboedrischen Dehnungsbeitrags (S_R) jeweils multipliziert mit den entsprechenden Phasenanteilen F_T und F_R [40]:

$$S = F_T \cdot S_T + F_R \cdot S_R \quad (2.16)$$

Da die beiden Dehnungsbeiträge der Gitterdehnung S_L und der Dehnung durch Domänenschalten S_D angenommen werden, gilt für die resultierende Dehnung der tetragonalen Phase:

$$S_T = S_{L,T} + S_{D,T} \quad (2.17)$$

und analog dazu für die rhomboedrische Phase:

$$S_R = S_{L,R} + S_{D,R} \quad (2.18)$$

Die Gitterdehnung S_L des Gesamtmaterials mit beiden Phasen ergibt sich durch:

$$S_L = F_T \cdot S_{L,T} + F_R \cdot S_{L,R} \quad (2.19)$$

Auf dieselbe Weise lässt sich die Gesamtdehnung durch Domänenschalten mit der Addition der Phasenbeiträge berechnen:

$$S_D = F_T \cdot S_{D,T} + F_R \cdot S_{D,R} \quad (2.20)$$

Die Gitterdehnung $S_{L,T}$ bzw. $S_{L,R}$ wird dabei anhand der gewichteten Dehnungsorientierungsfunktion (*Weighted Strain Orientation Distribution Function*, WSODF) errechnet [225]. Dieses Modell berechnet mittels den Kristallitorientierungen eine Makrodehnung aller Tensoren, wobei 33 der z -Richtung entspricht und für piezoelektrische Untersuchungen interessant ist. Da hier die verschiedenen Orientierungen berücksichtigt werden müssen, werden Texturinformationen, im Speziellen die Orientierungsdichteverteilungsfunktion (*Orientation Distribution Function*, ODF) benötigt. Die sich aus der ODF berechneten Werte MRD_{hkl} (*Multiples of a Random Distribution*) beschreiben den Unterschied der Polfigurdichte der texturierten Phase und dem untexturierten Material für die Reflexe hkl . Ist $MRD_{hkl} < 1$ ist die Orientierung von hkl unterrepräsentiert, bei $MRD_{hkl} > 1$ ist sie häufiger und bei $MRD_{hkl} = 1$ liegt eine zufällige, also untexturierte Anordnung vor. Die ODF wird mit dem Modell der exponentiellen harmonischen Kugelfunktionen (*Exponential Harmonics*, EH) berechnet und gibt Aufschluss über die

relativen Häufigkeiten aller Reflexe für jede Orientierung [40, 226, 227].

Die einzelnen durch Domänenschalten verursachten Dehnungswerte S_D werden über die Gleichung von Jones *et al.* berechnet [40, 221]. Dabei werden die *MRD*-Werte derjenigen hkl -Reflexe benötigt, die für das Domänenschalten in der jeweiligen Phase relevant sind:

$$S_{D,T/R} = \eta_{T/R} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{x=0}^{\pi/2} [\Delta MRD_{hkl}(\alpha) \cdot \cos^2 \alpha] (\sin \alpha) d\alpha \quad (2.21)$$

wobei $\Delta MRD_{hkl} = MRD_{hkl} - 1$ und die Größe α die Orientierung beschreibt, also den Winkel zwischen den jeweiligen polaren Achsen und dem elektrischen Feldvektor. Die Verzerrung der Elementarzelle η gibt die Längenänderung an, die sich für die Einheitszelle geometrisch aus dem nicht-180°-Domänenschalten ergibt [40, 228]. Für die tetragonale Phase wird sie mit

$$\eta_T = \frac{c_T}{a_T} - 1 \quad (2.22)$$

berechnet. Für die rhomboedrische Phase gilt:

$$\eta_R = \frac{\sqrt{2}c_H}{\sqrt{3}a_H} - 1 \quad (2.23)$$

Die Indizes T und H deuten auf die tetragonale bzw. auf die hexagonale Aufstellung der jeweiligen Einheitszelle hin. Im Fall der tetragonalen Phase ist η_T in die [001]-Richtung für das Domänenschalten relevant, was auch für die rhomboedrische Phase in der hexagonalen Aufstellung gilt. Wird nun die WSODF-Dehnungsfunktion für die Gitterdehnung zusammen mit dem EH-Modell für das Domänenschalten angewandt, kann jede der beiden Phasen einzeln bezüglich beider Dehnungsmechanismen berechnet werden.

Hinterstein *et al.* konnten bei PZT mithilfe dieses strukturellen Ansatzes aus Verfeinerungen anhand von Neutronenbeugungsdaten eine hohe Überstimmung mit den Ergebnissen aus einer makroskopischen Dehnungsmessung erzielen [40]. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die tetragonale Phase hauptsächlich durch Domänenschalten und die rhomboedrische Phase durch Gitterdehnung zur Gesamtdehnung beiträgt. Die tetragonale Phase hat zwar überwogen, dennoch hatte die rhomboedrische Gitterdehnung einen größeren Anteil an der Gesamtdehnung. So konnte durch Anwendung der STRAP-Methode das Dehnungsverhalten des kommerziellen Materials PIC 151 beleuchtet werden, das wegen der relativ gut erforschten Eigenschaften von PZT als Modellsystem betrachtet wird und somit als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen von bleifreien Materialien dient [48].

Eine strukturelle Herangehensweise zur Nachbildung und Analyse der Gesamtdehnung haben auch Ehmke *et al.* anhand des bleifreien Materials BCT–BZT angewandt [224]. Wie PZT besitzt BCT–BZT eine MPB mit der Koexistenz einer tetragonalen und rhomboedrischen Phase. Die feldabhängigen *in situ* Experimente mit Röntgenbeugung ergaben, dass der Großteil der Dehnung durch Domänenschalten verursacht wird.

Khansur *et al.* untersuchten BNT–BT mit unipolarer Polung und *in situ* Röntgenbeugung bei der morphotropen Zusammensetzung mit 7 % BT [46]. Auch hier konnten die Autoren feststellen, dass in der tetragonalen Phase, die bei maximalem Feld einen Phasenanteil von etwa 60 % besitzt, Domänenschalten und in der rhomboedrischen Phase Gitterdehnung überwiegt. Der Phasenübergang bestand in diesem Fall aus einer pseudo-kubischen Phase, die durch Anlegen des elektrischen Feldes irreversibel in eine aus tetragonaler und rhomboedrischer Phase bestehender Struktur übergeht. Die Dehnungen wurden auch mithilfe des WSODF- und des EH-Modells und den Gleichungen 2.16–2.22 errechnet. Die strukturellen Ergebnisse aus diesen Berechnungen erzielten ebenfalls eine hohe Übereinstimmung mit den makroskopischen Dehnungswerten.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Synthese und Präparation

Die Herstellung von $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}12\text{BaTiO}_3$ erfolgte durch Shi *et al.* über die bereits etablierte Misch-Oxid-Route [106, 166]. Es wurden die Prekursorspulver (Alfa Aesar, Karlsruhe) Na_2CO_3 (99,5 %), Bi_2O_3 (99,95 %), BaCO_3 (99,8 %) und TiO_2 (99,9 %) verwendet. Die Pulver wurden mit 2 % Bismut-Überschuss eingewogen. Zusätzliches Na_2CO_3 wurde zum Ausgleich der Feuchtigkeit hinzugefügt, anstatt Na_2CO_3 zu trocknen und einzuwiegen. Zunächst wurden die Pulver in einer Kugelmühle in reinem Ethanol mit Yttriumstabilisiertem Zirconium(IV)-oxid (Tosoh, Tokio, Japan) für 24 Stunden gemischt. Der Schlicker wurde über Nacht bei 80 °C im Ofen getrocknet. Das Pulver wurde bei 900 °C für vier Stunden in geschlossenen Schmelztiegel aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) kalziniert, für 96 Stunden gemahlen und anschließend nochmals getrocknet. Grünkörper der Probe mit einem Durchmesser von ca. 8 mm und einer Dicke von ca. 2 mm wurden durch uniaxiales Pressen und anschließendes kaltisostatisches Pressen (ISA-CIP-60-100-400-AL, Ilshin Autoclave, Daejeon, Südkorea) bei einem Druck von 415 MPa präpariert, um die Pellets zu verdichten. Die Pellets wurden bei einer Temperatur von 1150 °C für drei Stunden in zugedeckten Aluminiumoxidtegeln gesintert [106, 166].

Aus den gesinterten Pellets wurden rechteckige balkenförmige Proben der Dimension $\sim 1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$ herausgetrennt und poliert. Die verwendete Probe besitzt die Dimension $0,97 \times 1,12 \times 5,11 \text{ mm}^3$. Alle Seiten wurden poliert, um eine durch Verunreinigungen hervorgerufene erhöhte Leitfähigkeit zu vermeiden sowie Rissbildung zu verhindern. Auf den zwei gegenüberliegenden langen Seiten der Probe wurde als Elektrodenmaterial Silberleitlack manuell aufgetragen.

3.2 Makroskopische Messungen

3.2.1 Polarisation und Dehnung

Zur Messung der feldinduzierten makroskopischen Polarisation und Ausdehnung von BNT-12BT wurde der TF Analyzer 2000 (aixACCT Systems GmbH, Aachen, Deutschland) verwendet. Dieser besteht aus einer Messbuchse mit zwei Kontakten für die Probe, Laser-Interferometer

(SIOS, Ilmenau, Deutschland), einem eingebauten Funktionsgenerator, Trek 610E Hochspannungsverstärker (TREK, Inc., Lockport, USA) und einem Computer für die Steuerung und Auswertung.

Zunächst wurde die balkenförmige Probe auf den dafür vorgesehenen unteren Metallkontakt gelegt und mit Silikonöl bedeckt, um Durchschläge zu erschweren. Von oben wurde der zweite Metallkontakt an die Probe kontaktiert, indem dieser vorsichtig heruntergeschraubt wurde. Anschließend wurde nacheinander ein dreiecksförmiger bipolarer Zyklus der elektrischen Feldstärke 5 kV/mm mit den Frequenzen 10^{-2} , 10^{-1} , 10^0 und 10^1 Hz an die Probe angelegt.

3.2.2 Ermüdung

Die Ermüdungsmessungen wurden am TF Analyzer 2000 mit dem Hochspannungsverstärker Trek 20/20C (TREK, Inc., Lockport, NY, USA) durchgeführt. Hierzu wurden bipolare dreiecksförmige elektrische Feldzyklen der Amplitude 5 kV/mm mit einer Frequenz von 1 Hz an eine ungepolte zylinderförmige BNT-12BT Probe mit einem Durchmesser von 6,21 mm und einer Dicke von 0,65 mm angelegt, um die Polarisation und Dehnung gemessen. Die Zyklanzahl betrug 10^0 – 10^5 , wobei mit einem Abstand von 10^1 und mit zwei Zwischenschritten gemessen wurde, sodass daraus 16 Messpunkte resultierten.

3.2.3 Permittivität

Die relative Permittivität ϵ'_r und der Verlustfaktor $\tan \delta$ einer ungepolten zylinderförmigen BNT-12BT Probe wurden in dem Temperaturbereich 25 – 550 °C mit 1, 10 und 100 kHz mit einer Wechselspannungsbrücke (LCR-Messgerät, Microtest 6376, Taipeh, Taiwan) ermittelt. Dabei wurde mit dem Impedanzanalysator die Kapazität C sowie der Verlustfaktor $\tan \delta$ gemessen. Für die Umrechnung der Kapazitäts- in die Permittivitätswerte wurde folgende Formel verwendet:

$$\epsilon'_r = \frac{C \cdot t}{A \cdot \epsilon_0} \quad (3.1)$$

wobei t die Dicke, A die Fläche der Probe und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums ist.

3.3 Strukturelle Messungen

3.3.1 Synchrotronstrahlung

Alle feldabhängigen Messungen der BNT–12BT Probe wurden an der Pulverdiffraktion-Beamline P02.1 am Speicherring PETRA III des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY, Hamburg, Deutschland) durchgeführt [229, 230]. Die Beamline ermöglicht Röntgenstrahlung mit der Photonenergie 60 keV ($\lambda \approx 0,207 \text{ \AA}$). Da viele Probenumgebungen bzw. -anordnungen und gleichzeitig eine schnelle Datenerfassung möglich ist, kann somit das *in situ* Bulkverhalten einer Probe durch Transmission der hochenergetischen Röntgenstrahlen gemessen werden.

Für eine BNT–12BT Probe mit einer Länge in Strahlrichtung von 1 mm lässt sich eine theoretische Transmission von etwa 14 % berechnen [231]. Die hohe Intensität von 10^{12} Photonen pro Sekunde erlaubt außerdem eine aussagekräftige Messstatistik bei einer Belichtungsdauer von unterhalb einer Sekunde. Damit bieten Messungen mit der Synchrotronstrahlung erhebliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Labor-Röntgengeräten und ermöglichen überhaupt feldabhängige *in situ* Dehnungsmessungen des Probenmaterials.

3.3.2 Proben- und Messumgebung

Für die feldabhängigen *in situ* Messungen der Probe in Transmissionsgeometrie wurde die Probenumgebung speziell den Anforderungen entsprechend maßgeschneidert hergestellt. Hierbei wurde ebenfalls die Anwendung hoher Spannungen und die Möglichkeit von Messungen mit unterschiedlichen Probenorientierungen relativ zum Röntgenstrahl berücksichtigt. In Abb. 3.1 ist die am Synchrotron verwendete Probenumgebung abgebildet.



Abbildung 3.1: Fotografie der am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) verwendeten Probenumgebung.
Die balkenförmige Probe steht senkrecht auf einem Teflonhalter und ist an ihren Elektroden mit Drähten verbunden (kleines Bild).

Die balkenförmige Probe der Dimension $0,97 \times 1,12 \times 5,11 \text{ mm}^3$ (Kap. 3.1) wurde vertikal mit einer kleinen Fläche nach unten mittig auf den Probenhalter aus Teflon gestellt (Abb. 3.1, kleines Bild). Für einen stabileren Stand wurde zuvor Silikonpaste auf den Probenhalter aufgetragen. Anschließend wurde jeweils ein Kupferdrahtende zur elektrischen Kontaktierung an einer mit Silberleitlack als Elektrode bestrichenen Seite verbunden. Um ein Verrutschen zu verhindern und den elektrischen Kontakt zu gewährleisten, wurde an der Stelle, an dem der Draht mit der Probe verbunden ist, ein Silberleitlacktropfen aufgetragen und an der Luft getrocknet. Beide Drähte führen von der Probe ins Innere des Probenhalters, wobei ein Draht mit einem Trek 10/40A-HS Hochspannungsverstärker (TREK, Inc., Lockport, USA) kontaktiert ist (rote Ummantelung) und der andere Draht mit der metallischen Probenumgebung geerdet ist. Somit kann mithilfe des Hochspannungsverstärkers ein elektrisches Feld zwischen den Elektroden der Probe generiert werden.

Ein eingefahrener Stift ebenfalls aus Teflon im Innern des Probenhalters verhindert die Berührung der zwei Drähte. Eine detaillierte Beschreibung des Probenhalters liefert eine CAD-Zeichnung im Anhang (A.1). Um ein Durchschlag an der Luftumgebung zu verhindern, wird ein ca. 1 cm langer Polyimid-Schlauchabschnitt über die Probe und die herausragende Spitze des Probenhalters gestülpt, mit Silikonöl abgefüllt und mit Knetmasse abgedeckt. Aus Sicherheitsgründen wird eine Acrylglaschaube auf den inneren Ring der Probenumgebung geschraubt,

um die Probe und die Probenumgebung abzuschirmen. Die gesamte Probenumgebung wird an dem Probenumgebungskreis ω des Goniometers befestigt (Abb. 3.2).

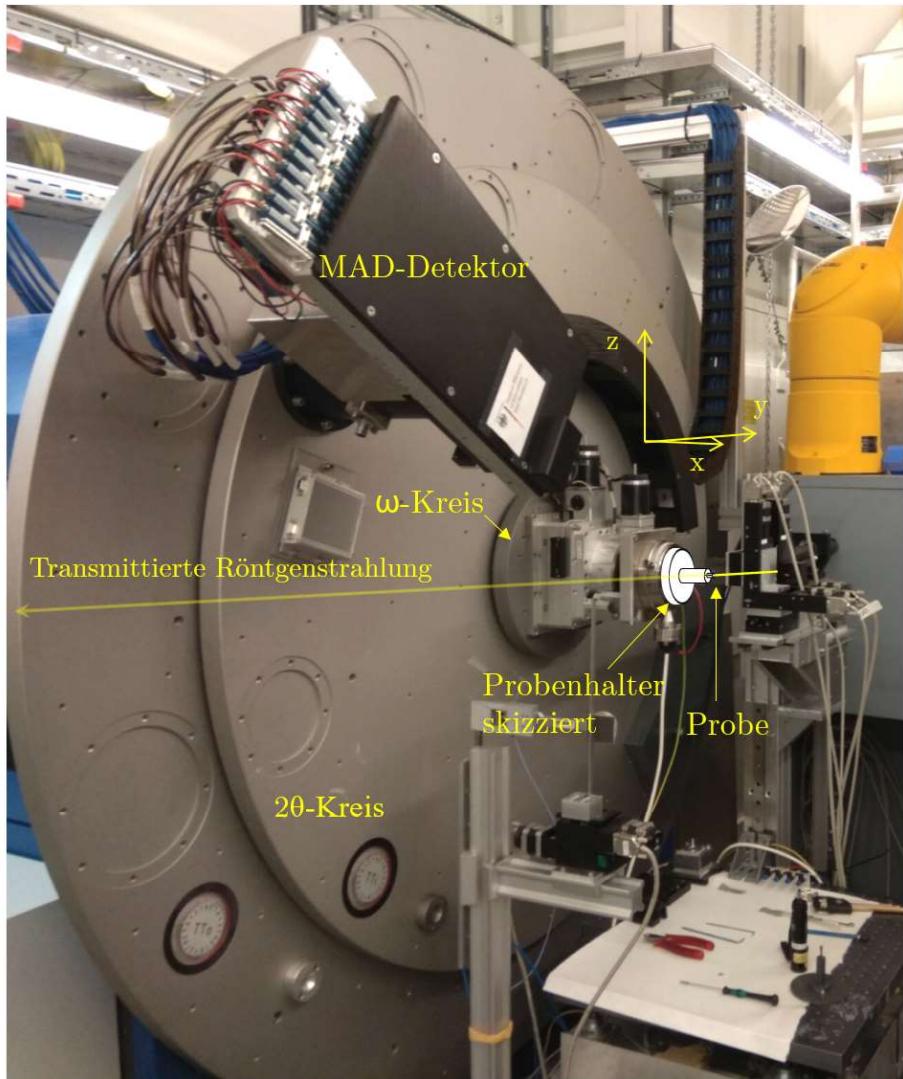


Abbildung 3.2: Der Versuchsaufbau für die Röntgenbeugungsexperimente in Transmissionsgeometrie am DESY. Der skizzierte Probenhalter samt Probe befindet sich in der Mitte des drehbaren ω -Kreises, der für die Messdurchführung unterschiedlicher Orientierungen Verwendung findet. Der Detektor wird dabei für die Aufnahme der 2θ -Werte eines Diffraktogramms durch das Drehen des 2θ -Kreises bewegt.

Der um 360° drehbare ω -Kreis ist konzentrisch zu dem 2θ -Kreis angeordnet, an dem ein Detektor befestigt ist, der eine eindimensionale Aufnahme ermöglicht. Dadurch können also Messungen von unterschiedlichen Orientierungen der Probe zu dem einfallenden Strahl und somit auch unterschiedliche Netzebenenorientierungen zum elektrischen Feldvektor realisiert werden, da die Drähte fest am Probenhalter verbunden sind und sich der Drehung des ω -Kreis entsprechend mitbewegen. Der zweidimensionale (2D)-Flächendetektor befindet sich außerhalb der Abbildung in Höhe des Röntgenstrahls.

3.3.3 Röntgenstrahldetektoren

Um die am DESY durchgeführten Messmethoden zu erläutern, werden zunächst im Folgenden die Funktionsweisen für beide verwendete Detektoren behandelt. Daran anschließend wird die Realisierung der Orientierungsmessungen anhand beider Detektoren beschrieben.

2D-Detektor

Der Detektor XRD 1621 N ES Series (PerkinElmer Inc., Waltham, USA) an der Beamline P02.1 am DESY besitzt eine Fläche von $409,6 \times 409,6$ mm und umfasst 2048×2048 Pixel mit einer Pixelgröße von $200 \mu\text{m}^2$ [229]. Der 2D-Detektor ermöglicht eine orientierungsabhängige Datenaufnahme der feldinduzierten Textureffekte, die durch die Reaktion der Probe auf das an die Elektroden angelegte elektrische Feld verursacht wird. Der Vorteil der zweidimensionalen Erfassung besteht darin, dass dies mit einer einzigen Aufnahme erreicht wird. Dadurch können Textureffekte mit Messungen je nach gewünschtem Signal-Rausch-Verhältnis in Sekunden- oder sogar Sekundenbruchteilen detektiert werden.

Hinsichtlich der Datenauswertung gibt es zwei Entscheidungskriterien für den experimentellen Aufbau für die Aufnahme von Diffraktionsbildern mit dem 2D-Detektor. Um einen höheren Informationsgehalt der Kristallstruktur zu erhalten, muss zunächst die Anzahl der registrierten Reflexe, also der Bereich des Streuvektors Q möglichst groß sein. Gleichzeitig besteht jedoch die Anforderung einer möglichst hohen Winkelauflösung, die durch größere Abstände der Reflexe erreicht wird. Es ist daher vor jedem Experiment essentiell, die Lage des Detektors relativ zur Probe im Hinblick auf die erwarteten Ergebnisse genau abzustimmen. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abb. 3.3 verschiedene Anordnungsmöglichkeiten schematisch dargestellt.

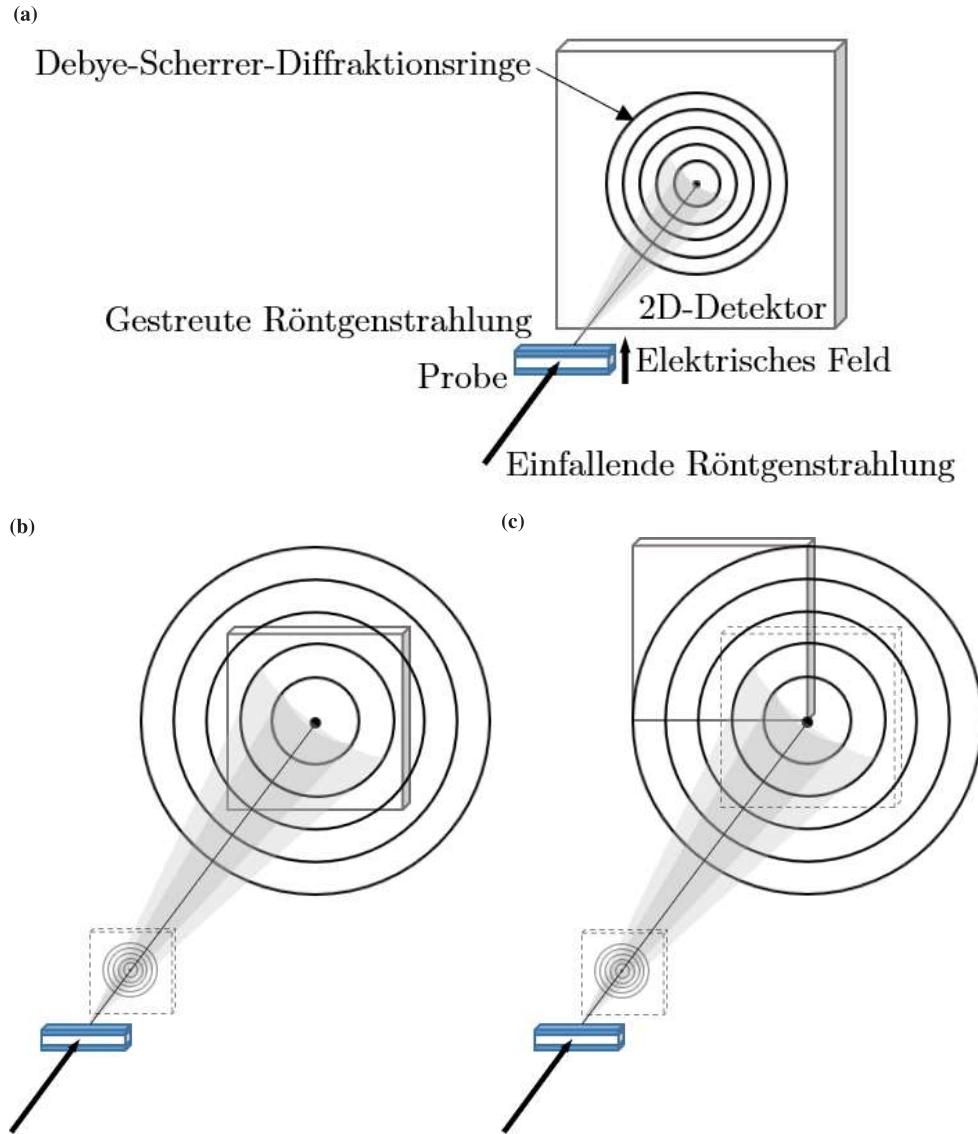


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung unterschiedlicher Positionierungen des 2D-Detektors relativ zur Probe und die daraus resultierenden Darstellungsunterschiede der Diffraktionsringe. Eine kürzere Entfernung (a) erzeugt eine geringe Winkelauflösung, die durch eine erhöhte Distanz verbessert wird (b). Durch die Verschiebung der Detektorecke zum transmittierenden Strahl kann zusätzlich ein hoher Q -Bereich dargestellt werden.

In Abb. 3.3 (a) ist der Detektor in geringer Distanz zur Probe aufgestellt, sodass ein möglichst hoher Q -Bereich und eine hohe Anzahl an Reflexen erfasst wird. Auf der anderen Seite liegen die an der Detektorfläche gestreuten Ringe der Debye-Scherrer-Kegel eng beieinander, sodass die Winkelauflösung gering ist. Die Erhöhung des Proben-Detektor-Abstands (b) führt zu einer verbesserten Winkelauflösung, bewirkt jedoch einen geringeren Q -Bereich. In diesem Fall werden in der Skizze nur zwei statt fünf vollständige Ringe erfasst. Wird der Detektor so verschoben, dass nur ein Quadrant der Diffraktionsringe aufgenommen wird (c), kann nun mit Beibehaltung derselben hohen Winkelauflösung zusätzlich der Q -Bereich erhöht werden. Da das elektrische Feld unidirekional angeordnet ist, ist keine Differenzierung der Netzebenen mit den Streuvektoren senkrecht zum Feldvektor nötig. Diese unidirektionale Texturanordnung

wird als Fasertextur bezeichnet. Aufgrund dessen enthält ein Quadrant eines Diffraktionsrings bereits alle Informationen für eine vollständige Texturanalyse, sodass der vom Detektor aufgenommene Azimutwinkelbereich $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$ ausreicht und die restlichen drei Quadranten redundant sind. Um also gleichzeitig eine hohe Winkelauflösung und einem hohen Q -Bereich zu erzielen, wird der Aufbau wie in Abb. 3.3 (c) dargestellt, ausgewählt. Die Entfernung der gemessenen BNT–12BT-Probe zum 2D-Detektor betrug 2,51 m und somit ergab sich eine instrumentelle Auflösung von ca. $0,01^\circ$. Zur Kalibrierung des Strahlzentrums auf dem Detektor, der Detektorneigung und der Profilfunktion wurde Lanthanhexaborid (LaB₆-Standard SRM NIST 660a) gemessen.

Hochauflösender MAD-Detektor

Der *Multi-Analyser Detector* (MAD, Abb. 3.2) an der Beamline P02.1 am DESY ist ein Szintillationszähler, der aus zehn Detektorkanälen zusammengesetzt ist. Diese Kanäle sind am 2θ -Kreis (Abb. 3.2) befestigt und in 1° -Abständen zueinander konzentrisch aneinander gereiht. Jeder dieser zehn Kanäle detektiert separat die Strahlenintensität für jeweils verschiedene 2θ -Werte, woraus sich zehn einzelne nulldimensionale Intensitätswerte ergeben. Aus den zehn einzelnen Pixeln ergibt sich durch die konzentrische Aneinanderreihung insgesamt eine eindimensionale Intensitätsinformation, die nur einen bestimmten φ -Winkel, nämlich parallel zur z -Achse, erfasst. Um nicht nur zehn einzelne Intensitätswerte, sondern einen 2θ -Winkelbereich zu erhalten, wird ein Motor zur Drehung des 2θ -Kreises angesteuert, woraufhin sich alle zehn Kanäle mit Kristall-Analysatoren simultan bewegen und zehn verschiedene 2θ -Bereiche detektieren können. Auf diese Weise ermöglicht der MAD-Detektor eine Aufnahme von Diffraktogrammen mit einer signifikant höheren Winkelauflösung, die mit $0,00045^\circ$ nahe am physikalischen Limit der vorliegenden Bedingungen liegt [198, 229].

Da der MAD-Detektor sukzessive die Intensitäten verschiedener 2θ -Werte mit einer bestimmten Schrittweite misst, ist es essentiell, im Vorfeld eines Experiments die relevanten Reflexlagen zu kennen, um diese mit den Messbereichen der Detektorkanäle abzustimmen. Dies bedeutet, dass wenn weder der Detektor noch die Probe gedreht wird, im Gegensatz zum 2D-Detektor theoretisch weder ein eindimensionaler 2θ -, noch ein φ -Bereich detektiert werden kann. Aufgrund der Anordnung von den zehn Kanälen mit einem Abstand von 1° , gilt für eine Aufnahme eines vollständigen Diffraktogramms folgende Gesamtmesszeit:

$$\text{Messzeit} = \frac{1^\circ}{\Delta 2\theta} \cdot t_{\Delta 2\theta} \quad (3.2)$$

Die Schrittweite $\Delta 2\theta$ gibt an, um welchen Winkel sich der MAD-Detektor pro Schritt bewegt und $t_{\Delta 2\theta}$ bezeichnet die Verweilzeit pro Schritt. Um diese Messzeit zu verringern, kann entweder $\Delta 2\theta$ erhöht, $t_{\Delta 2\theta}$ verringert oder auf ein lückenloses Diffraktogramm verzichtet werden. In diesen Fällen geschieht dies aber auf Kosten der Winkelauflösung, der Statistik und dem

Q -Bereich. Aufgrund der langen Messzeit sind feldabhängige Messungen nur mit extrem niedrigen Frequenzen möglich, weshalb der MAD-Detektor ohne zusätzliche Methoden hauptsächlich nur für statische Messungen, anstatt für zeitabhängige Experimente verwendet wird. Dies wird dadurch veranschaulicht, dass die Messzeit zusätzlich für 18 verschiedene Orientierungen im Vergleich zur Messung mit dem 2D-Detektor um vier Größenordnungen zunimmt. Werden mit dem 2D-Detektor für z. B. 100 unterschiedliche Feldstärken mit der Messzeit 1 s pro Feldstärke nur $1 \cdot 100s = 100s$ benötigt, sind es mit dem MAD-Detektor mit $\Delta\theta = 0,001^\circ$ und $t_{\Delta\theta} = 1s$ schon $1 \cdot 100 \cdot 1000 \cdot 18s$, also 500 Stunden oder ca. 21 Tage.

Orientierungsmessungen

Um unterschiedliche Netzebenenorientierungen relativ zum elektrischen Feldvektor in der Probe zu messen, stehen an dem Messplatz P02.1 grundsätzlich zwei verschiedene Möglichkeiten der experimentellen Umsetzung zur Auswahl. Die Entscheidung hängt dabei maßgeblich von der Wahl des verwendeten Detektors ab. Abb. 3.4 veranschaulicht die Unterschiede beider Detektoren hinsichtlich der Messung unterschiedlicher Orientierungen.

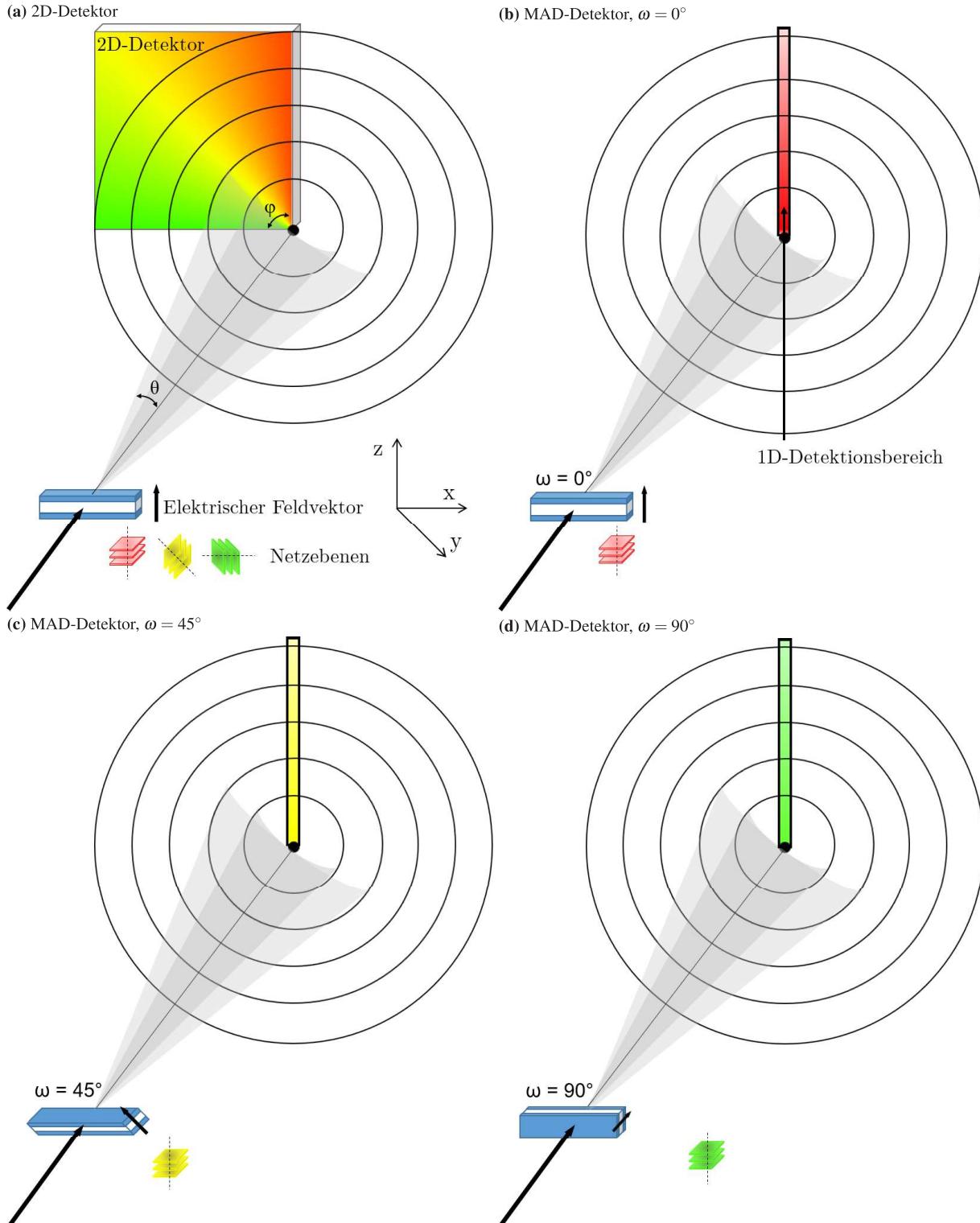


Abbildung 3.4: Beim 2D-Detektor (a) werden die zum elektrischen Feldvektor unterschiedlich orientierte Netzebenen durch die zweidimensionale Erfassung eines Azimutwinkelbereichs φ detektiert. Beim MAD-Detektor erfolgt dies durch Änderung von ω ((b)–(d)). Zur Veranschaulichung sind die verschiedenen Orientierungen der Netzebenen zum Feldvektor in der Probe und den Entsprechungen am Detektor durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet.

Bei Verwendung des 2D-Detektors (Abb. 3.4 (a)) können die Informationen aller Winkel φ , also die vollständigen Umfänge der transmittierten Debye-Scherrer-Kegel detektiert werden. In diesem Fall ist keine Rotation des ω -Kreises notwendig, um unterschiedliche Orientierungen der Netzebenen zu berücksichtigen. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Variation des Winkels zwischen dem Feldvektor und dem Streuvektor der beugenden Netzebenen durch die Detektion von sämtlichen Azimutwinkeln φ gewährleistet ist. Es werden somit gleichzeitig sämtliche Beugungen an Netzebenen im Polykristall gemessen, deren Streuvektoren in der x - z -Ebene liegen.

In Abb. 3.4(a) sind exemplarisch drei Netzebenenorientierungen abgebildet (rot, gelb und grün). Dabei ist der Streuvektor, also die Normale der rotgefärbten Netzebenen parallel zum Feldvektor gerichtet. Die gebeugte Röntgenstrahlung durch die Netzebenen dieser Orientierung befindet sich auf dem vertikalen Bereich des Detektors (rot). Die Beugung der 45° zum Feldvektor orientierte Netzebenennormale (gelb) befindet sich im gelbgefärbten Bereich des Detektors. Analog dazu korrespondieren die Netzebenen senkrecht zum Feldvektor (grün) mit dem grünen Bereich des Detektors. Anstatt also die Probe zu rotieren, um nacheinander unterschiedliche Orientierungen zu verwirklichen, wird hier die Möglichkeit des 2D-Detektors ausgenutzt, unterschiedliche φ -Winkel detektieren zu können.

Wird der MAD-Detektor verwendet (Abb. 3.4 (b)–(d)), kann nur ein Azimutwinkel φ , also eine bestimmte Orientierung parallel zur z -Achse (Abb. 3.2) des transmittierten Debye-Scherrer-Kegels detektiert werden, da der MAD-Detektor am 2θ -Kreis ausschließlich um die x -Achse rotiert. Im Gegensatz zu der Messung mit dem 2D-Detektor werden also nicht alle Orientierungen simultan erfasst, sondern nur die Vertikale der Diffraktionsringe. Die verschiedenen Orientierungen können also nur durch Rotation der gesamten Probe um die x -Achse erfasst werden, indem die gebeugten Bereiche nacheinander auf den vertikalen Bereich des MAD-Detektors gedreht werden. Dies wird durch Rotation des ω -Kreises durch einen von außen ansteuerbaren Motor ermöglicht. Ist $\omega = 0^\circ$ (Abb. 3.4 (b)), ist der vom MAD-Detektor registrierte vertikale Bereich (rot) auf die Netzebenen mit dem Streuvektor parallel zum Feldvektor zurückzuführen. Die 45° zum Feldvektor orientierten Netzebenen (Abb. 3.4 (c), gelb) werden durch eine Rotation mit $\omega = 45^\circ$ erfasst. Weiterhin können die Netzebenen mit dem Streuvektor senkrecht zum Feldvektor durch die Rotation $\omega = 90^\circ$ detektiert werden. Aufgrund der Fasertextur wird bei orientierungsabhängigen Betrachtungen nicht zwischen Beugungsintensitäten der Netzebenen mit den Streuvektoren in der y - z -Ebene und der x - z -Ebene unterschieden.

Somit erlauben beide Methoden die Aufnahme von Diffraktogrammen mit unterschiedlichen Orientierungen der Netzebenen relativ zum elektrischen Feld. Welche der beiden Methoden angewandt wird, obliegt also lediglich der Entscheidung, mit welchem Detektor die Diffraktogramme aufgenommen werden.

3.3.4 Angewandte Messmethoden

2D-Detektor

Da mit der Verwendung des 2D-Detektors vollständige orientierungsabhängige Diffraktionsbilder innerhalb kurzer Messzeiten gemessen werden können, besteht die Möglichkeit der Durchführung von *in situ* Experimenten mit bestimmten elektrischen Feldfrequenzen. Um das Probenverhalten während des Durchlaufs eines vollständigen bipolaren Feldzyklus zu erhalten, wird mit einer Messung bei 0 kV/mm begonnen und anschließend um einen Betrag ΔE verändert. Dies wird so oft wiederholt, bis der Durchlauf eines Zyklus vollständig ist. Die Verweilzeit während einer bestimmten angelegten Spannung entspricht dabei der Belichtungsdauer des Detektors, welche für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis der Diffraktogramme ausreichen muss. Die Parameter für die Ansteuerung des Hochspannungsverstärkers können über ein Skript mitgeteilt werden. Die Messung von BNT-12BT mit einer maximalen Feldstärke von 5 kV/mm und einer ausgewählten Belichtungsdauer von 30 s und 160 Schritten entspricht einer Frequenz von $f = \frac{1}{4800\text{s}} \approx 208,33 \mu\text{Hz}$. Da die Datenerfassung und die Ansteuerung bei jedem Schritt etwa 3,2 s benötigt, beträgt die Feldfrequenz $f \approx 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ Hz}$. Die Messschritte für einen gesamten Zyklus dieser Frequenz (Abb. 3.5 (a)) und ein vergrößerter Ausschnitt (Abb. 3.5 (b)) sind im Folgenden veranschaulicht dargestellt.

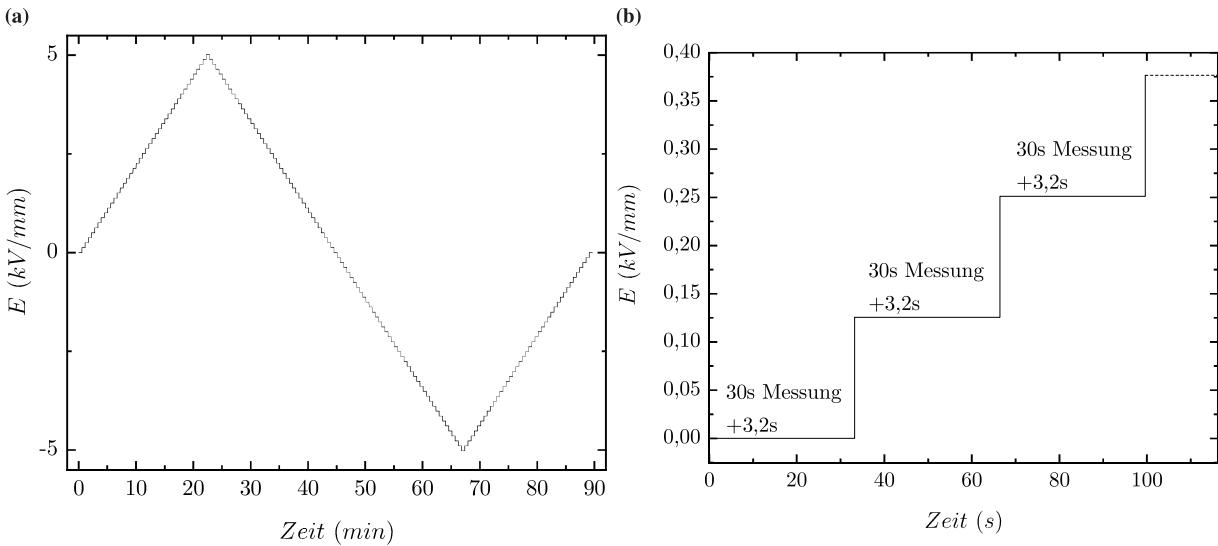


Abbildung 3.5: Beispiel einer Messung mit einem bipolaren Feldzyklus der Amplitude 5 kV/mm und der Frequenz $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ Hz}$ (a). Die Spannungswerte werden schrittweise erhöht und die Strahldauer pro Schritt ist für jeden Schritt konstant, sodass sich daraus ein stufenförmiger Spannungsverlauf ergibt. Die Reaktions- und Einstellzeit der Elektronik führt zu einer zusätzlichen Zeit von etwa 3,2 s pro Schritt.

Um Messungen mit weit höheren Frequenzen durchzuführen, kann das oben erläuterte Verfahren nicht angewandt werden, da die elektronische Verarbeitung und Reaktion bei jedem

Schritt bereits etwa 3 s Zeit nach jeder Messung benötigt. Hinzu kommt, dass für die Elektronik der schrittweisen Aufnahme in diesem Messverfahren eine untere Grenze von 1 s pro Bild vorgesehen ist. Deshalb wird in diesen Fällen mithilfe eines angeschlossenen Tektronix Funktionsgenerators AFG3022B (Tektronix, Beaverton, USA) eine unmittelbar kontinuierliche bipolare Dreiecksspannung generiert und an die Probe geleitet.

Auf diese Weise wurde zunächst eine Frequenz von $1,0 \cdot 10^{-3}$ Hz mit einer für 100 Aufnahmen entsprechenden Belichtungsdauer von 10 s eingestellt und anschließend die Frequenz $5,0 \cdot 10^{-2}$ Hz generiert, die für 100 Aufnahmen 0,2 s Belichtungsdauer pro Beugungsbild benötigt. Aufgrund eines kontinuierlichen Signals des Frequenzgenerators anstelle der Skript-Ansteuerung, wird die Sequenz von 100 Aufnahmen manuell gestartet. Dadurch ist nicht gewährleistet, dass die erste Aufnahme bei 0 kV/mm erfolgt. Um trotz der geringen Belichtungsdauer ausreichende Signal-Rausch-Verhältnisse zu erhalten, arbeitet der 2D-Detektor in der *high gain* Einstellung. Dies bewirkt die Erhöhung des Ausleseverstärkers, sodass alle Intensitäten einschließlich die des Rauschens verstärkt werden. Sind niedrigere Intensitäten wie bei 0,2 s Belichtungsdauer gegeben, ist diese Einstellung sinnvoll. Im Falle bereits hoher Signal-Rausch-Verhältnisse würde dies lediglich den Effekt eines verstärkten Ausleserauschens bewirken. In Abb. 3.6 sind exemplarisch ausgewählte aus der Messung erhaltene Diffraktionsbilder mit unterschiedlichen Belichtungszeiten zu sehen.

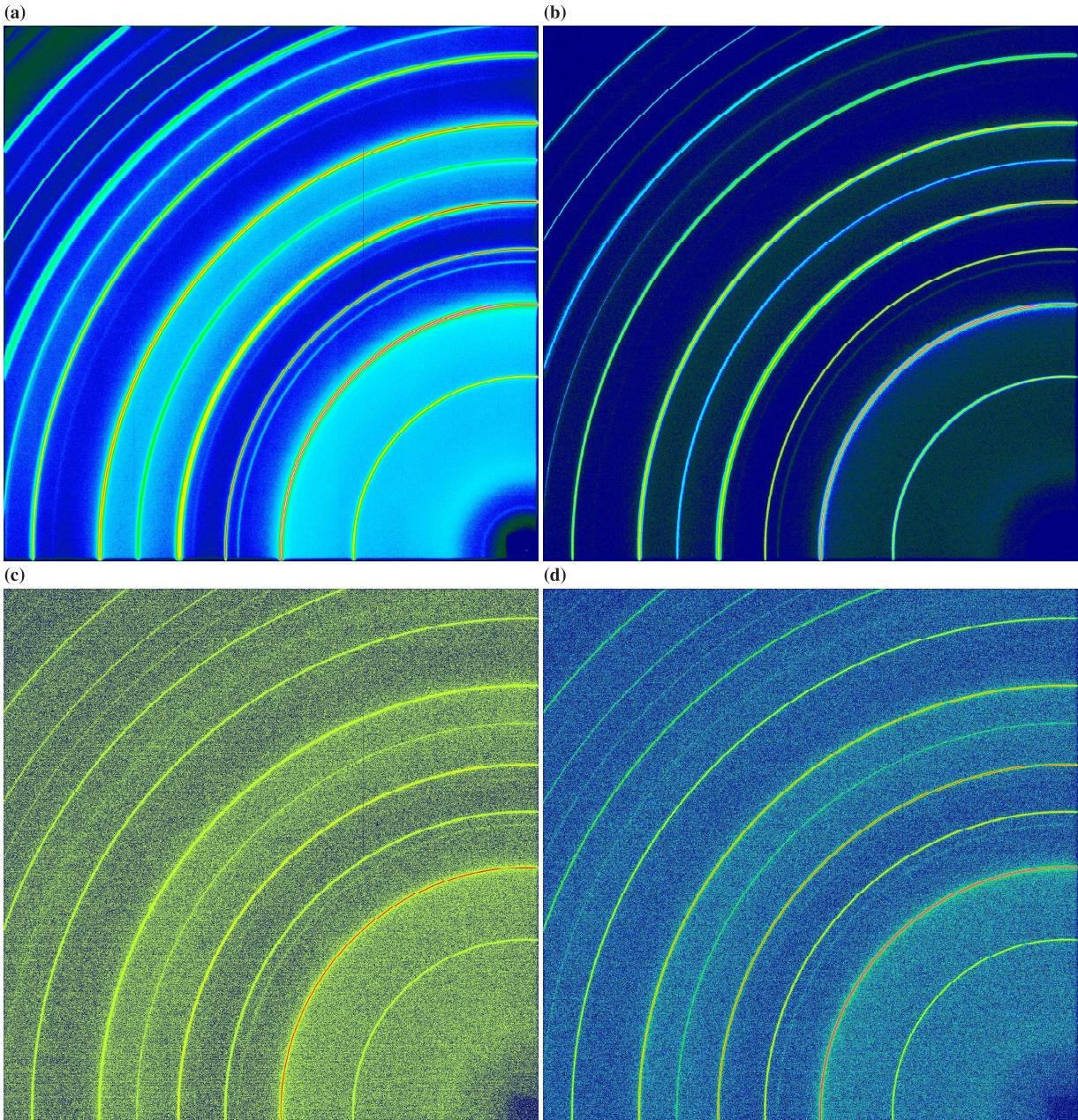


Abbildung 3.6: Diffraktionsbilder mit unterschiedlichen Belichtungszeiten: 30 s (a), 10 s (b), 0,2 s *low gain* (c) und 0,2 s *high gain* (d).

In dem Diffraktionsbild mit einer Belichtungsdauer von 30 s (Abb. 3.6 (a)) sind alle Reflexe deutlich zu erkennen, einschließlich derer bei hohen 2θ -Werten. Im Vergleich dazu ist die Intensitätsauflösung bei 10 s Belichtungsdauer (Abb. 3.6 (b)) niedriger, da hier die Intensitäten einiger Reflexe nicht mehr klar erkennbar sind. Abb. 3.6 (c) und (d) zeigen Diffraktionsbilder mit 0,2 s Belichtungsdauer, wobei Abb. 3.6 (c) im *low gain* und Abb. 3.6 (d) im *high gain* Modus gemessen wurde. Im Letzteren ist aufgrund der geräteeigenen Signalverstärkung ein deutlich geringeres Rauschen vorhanden, weshalb für die Messung bei $5,0 \cdot 10^{-2}$ Hz diese Einstellung gewählt wurde.

MAD-Detektor: Stroboskopie

Wie in Kap. 3.3.3 beschrieben, kann mithilfe des MAD-Detektors eine hohe Winkelauflösung erreicht werden, wobei lange Messzeiten die Möglichkeit zur Verwendung des Detektors für zeitabhängige Experimente stark einschränken. Um feldabhängige *in situ* Messungen mit dem MAD-Detektor zu ermöglichen, wird dieser in Kombination mit der stroboskopischen Messmethode verwendet [196, 232, 233]. Hier besteht die Idee darin, nicht für jede elektrische Feldstärke nacheinander die vollständigen Diffraktogramme zu messen, sondern für jeden 2θ -Winkel nacheinander Intensitäten für verschiedene Feldstärken zu sammeln. Dabei werden die Intensitäten während den Feldzyklen zeitlich aufgespalten und anschließend nach den verschiedenen Feldstärken sortiert, sodass sich daraus aufsummierte Intensitäten für einen einzigen Feldzyklus ergeben. Diese Methode kann angewandt werden, da sich die Intensitäten in Abhängigkeit der Feldstärke reversibel verhalten und somit durch die Aufsummierung der aufeinanderfolgenden Zyklen gemittelt werden können.

Zunächst wird eine Spannungsfunktion mit gewünschter Form, Amplitude und Frequenz an dem Frequenzgenerator eingestellt und an die Probe angeschlossen. Dieses Spannungssignal wird mithilfe eines *field-programmable gate array* (FPGA) in Zeitkanäle eingeteilt [233], wobei theoretisch eine Einteilung in 10.000 Zeitkanäle mit einer Auflösung von jeweils 10 ns möglich ist. Die zeitliche Einteilung des Spannungssignals erfolgt durch die Orientierung an der verstrichenen Zeit nach dem Triggersignal, welches für jeden Anstieg der Spannung nach einem Spannungszyklus vom Frequenzgenerator ausgesendet wird. Folglich wird dadurch eine Sortierung von allen Zyklen nach verstrichener Zeit seit dem Triggersignal ermöglicht. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 3.7 (a) zwei Zyklen einer stufenförmigen Dreiecksfunktion mit der Einteilung in Zeitkanäle (Abb. 3.7 (b)) abgebildet.

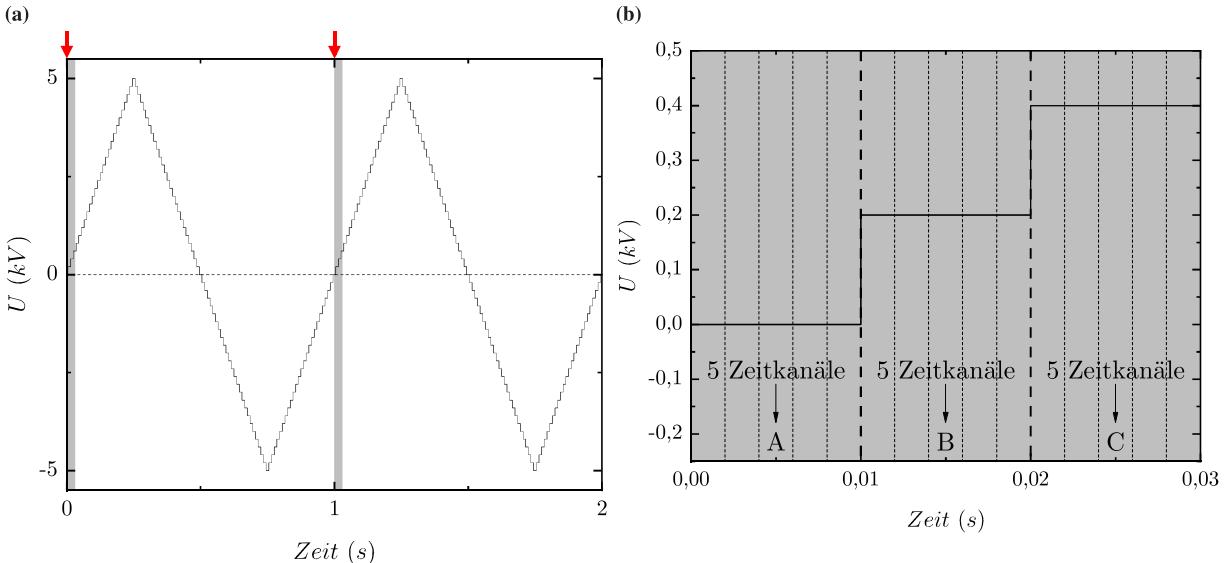


Abbildung 3.7: Die stroboskopische Messmethode ermöglicht das Aufspalten von stufenförmigen bipolaren Feldzyklen (a) in verschiedene Zeitkanäle die bei denselben Spannungswerten zusammengefasst werden können (b). Der grau unterlegte Bereich (rote Pfeile) zeigt beispielhaft drei Spannungsstufen à 5 Zeitkanäle. Die unterschiedlichen Spannungswerte innerhalb eines Zyklus werden mit den jeweiligen Spannungswerten der weiteren Zyklen addiert.

Der rote Pfeil zu dem Zeitpunkt 0 s in Abb. 3.7 (a) symbolisiert das Aussenden des Triggersignals zu Beginn des Zyklus. Der darauffolgende grau unterlegte Bereich stellt die Zeitspanne von 0,03 s nach Eingang des Triggersignals dar, die in 15 Zeitkanäle der Dauer 0,002 s unterteilt ist (Abb. 3.7 (b)). Dies bedeutet, dass ein gesamter Zyklus in 500 Zeitkanäle unterteilt ist. Da der Spannungsverlauf stufenförmig eingestellt ist, ist eine Zusammenlegung („*binning*“) der Zeitkanäle mit denselben Spannungswerten in Zeitabschnitte (hier: A, B und C) sinnvoll. Auf diese Weise werden alle fünf hintereinander liegende Zeitkanäle zu einem Zeitabschnitt von 0,01 s zusammengefasst, sodass sich nun für die insgesamt 500 Zeitkanäle 100 verschiedene Zeitabschnitte ergeben. Für die Messung bedeutet es, dass die einzelnen detektierten Intensitäten aller fünf aufeinanderfolgenden Zeitkanäle zu einem zusammengefassten Zeitabschnitt summiert werden. In Abb. 3.7 (b) werden also die fünf Intensitäten bei 0 kV zu einer Gesamtintensität für den Zeitabschnitt A addiert. Auf dieselbe Weise werden die fünf Zeitkanäle bei 0,2 kV zu dem Zeitabschnitt B und die fünf Zeitkanäle bei 0,4 kV zu dem Zeitabschnitt C addiert.

Der zweite rote Pfeil zu dem Zeitpunkt 1 s in Abb. 3.7 (a) symbolisiert das Triggersignal zu Beginn des zweiten Zyklus und der gesamte Vorgang wiederholt sich. Es bietet sich daher an, die jeweiligen Intensitäten der Zeitabschnitte des zweiten Zyklus zu den entsprechenden Zeitabschnitten des ersten Zyklus zu addieren. Dies gilt auch für den dritten und für alle nachfolgenden Zyklen. Auf diese Weise werden die Intensitäten des Zeitabschnitts A mit den Intensitäten des Zeitabschnitts A von allen anderen Zyklen aufsummiert. Somit trägt jeder neue Zyklus dazu bei, dass die Intensität für jeden Zeitabschnitt, der für einen bestimmten Spannungswert steht,

erhöht wird. Das Ergebnis ist ein einziger Feldzyklus, der aus den aufsummierten Intensitäten aller Zeitabschnitte besteht, wobei für jede 2θ -Position des MAD-Detektors ein solcher Gesamtzyklus erstellt wird. Die Stroboskopie in Kombination mit dem MAD-Detektor ist also eine geeignete Methode, um sowohl eine hohe Winkel- als auch eine hohe Zeitauflösung mit zugleich hoher Statistik zu erzielen. Auf diese Weise können *in situ* Messungen mit hohen Feldfrequenzen realisiert werden, die mit herkömmlichen Vorgehensweisen nicht möglich sind. Für eine Messung mit 18 Orientierungen und der Schrittweite $\Delta 2\theta = 0,001^\circ$ verlängert sich die Messzeit mit der herkömmlichen Methode des MAD-Detektors ohne Stroboskopie im Vergleich zur 2D-Methode um vier Größenordnungen (Kap. 3.3.3). Unter Zuhilfenahme der Stroboskopie wurde in dieser Arbeit hingegen eine Frequenz erreicht, die um vier Größenordnungen höher als bei der schnellsten Messung mit dem 2D-Detektor ist. Auch wenn 18 unterschiedliche Orientierungen gemessen würden, läge der Unterschied der erreichten Frequenz immer noch bei drei Größenordnungen. Auf der anderen Seite stellen die experimentellen Anforderungen und die sorgfältige Planung eine Herausforderung dar. So müssen für aussagekräftige Ergebnisse das Probenmaterial, der Versuchsaufbau, der Detektor, das Zyklieren des elektrischen Feldes sowie die Datenerfassung miteinander abgestimmt sein.

Für die Messung von BNT-12BT hat der MAD-Detektor während der angelegten Dreiecksspannung für jeden $0,001^\circ$ -Schritt 10 s lang Intensitäten registriert. Die 10.000 Zeitkanäle wurden in insgesamt 100 Zeitabschnitte zusammengefasst, woraus sich 10^{-2} s ($1,0 \cdot 10^0$ Hz), 10^{-3} s ($1,0 \cdot 10^1$ Hz) und 10^{-4} s ($1,0 \cdot 10^2$ Hz) pro Zeitabschnitt ergeben. Im Fall der Frequenz $1,0 \cdot 10^0$ Hz werden also während der 10 s Messzeit für jeden $0,001^\circ$ -Schritt Intensitäten von 10 Zyklen gemessen, wobei jeder dieser Zyklen in 100 Zeitabschnitte à 10^{-2} s geteilt ist. Die Frequenzen $1,0 \cdot 10^0$, $1,0 \cdot 10^1$ und $1,0 \cdot 10^2$ Hz wurden mit der Probenorientierung $\omega = 0^\circ$ gemessen, wohingegen bei $1,0 \cdot 10^1$ Hz zusätzlich für die Orientierungen $\omega = 45^\circ$ und 90° Diffraktogramme aufgenommen wurden.

3.3.5 Absorptionskorrektur

Die von den Detektoren registrierten Beugungsintensitäten sowie deren 2θ -Abhängigkeit hängt auch von dem Absorptionsverhalten der Probe ab. Neben der Wellenlänge spielen hierbei die chemische Zusammensetzung und die Dichte des Materials eine Rolle, aber auch geometrische Aspekte wie die Form, Dicke und Anordnung der Probe zum Strahl beeinflussen die Absorption. Für eine exakte Analyse der Diffraktogramme wird eine Absorptionskorrektur der erhaltenen Beugungsdaten vorgenommen, da Absorptionseffekte auf diese Weise von anderen Effekten getrennt werden können.

Bei der experimentellen Ausführung von Pulver-Röntgendiffraktometrie in Transmissionsgeometrie werden gewöhnlicherweise Proben in Kapillaren zylindrischer Form verwendet. Für diese Probenanordnung können Methoden zur Berechnung der Absorptionskorrektur in der Literatur gefunden werden [234, 235]. Allerdings gilt dies nicht für andere Geometrien wie rechteckige Formen der Probe, bei der eine Fläche nicht parallel oder senkrecht zum einfallenden Strahl angeordnet ist. Wird also für eine Messung mit dem MAD-Detektor der ω -Winkel variiert, kommt diese geometrische Bedingung zusätzlich zur materialspezifischen Absorption hinzu. Bei der Berechnung der Absorptionskorrektur stellt der lineare Absorptionskoeffizient μ die materialspezifische Absorptionseigenschaft dar und alle möglichen Wege der Strahlung durch die Probe müssen berücksichtigt werden [236]. Abb. 3.8 veranschaulicht dies anhand einer Skizze mit den wichtigsten Parametern.

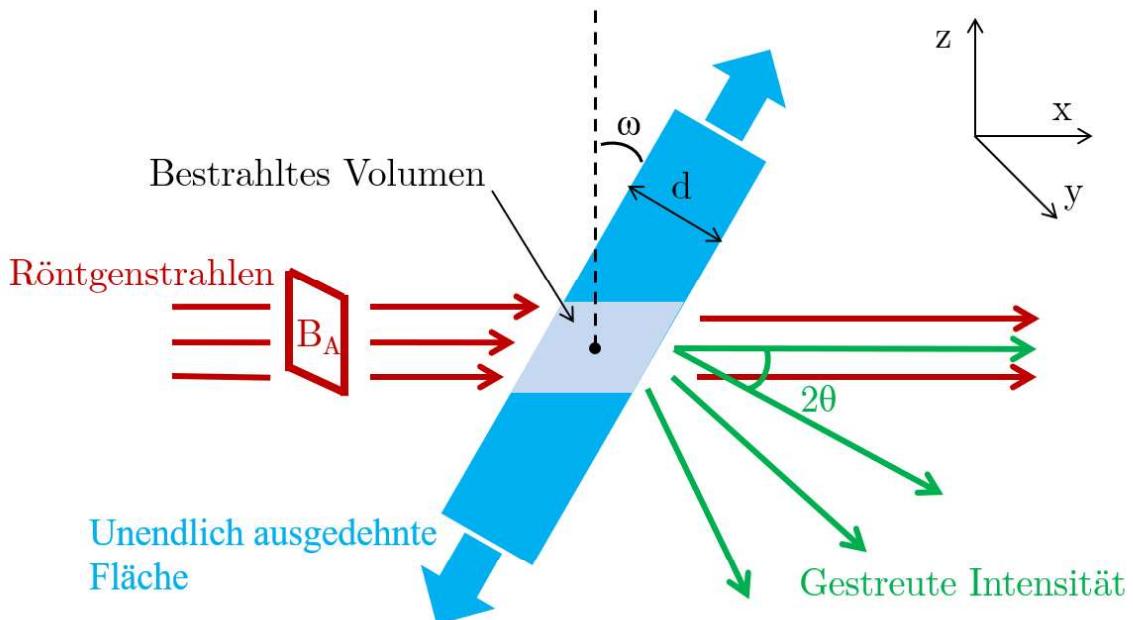


Abbildung 3.8: Ein unendlich ausgedehntes flächenähnliches Objekt mit der endlichen Dicke d und dem Neigungswinkel ω wird mit einem Röntgenstrahl der Strahlfläche B_A durchstrahlt. Die gestreute Intensität bildet dabei einen Winkel 2θ zu den transmittierenden Strahlen.

Die Probe mit dem Neigungswinkel ω wird als eine Platte mit unendlich ausgedehnter Fläche und endlicher Dicke d angenommen. Die Röntgenstrahlen mit der Strahlfläche B_A transmittieren die Probe und werden im Diffraktionswinkel 2θ gestreut. Um die Absorptionskorrektur für die Probe zu berechnen, werden ferner folgende Bedingungen angenommen:

- Die Absorption geschieht ausschließlich in der Ebene der Diffraction. Dies bedeutet, dass die Absorptionskorrektur nicht für 2D-, sondern nur für MAD-Detektoren gültig sind, die sich in der Diffractionsebene bewegen.
- Das Objekt besitzt eine plattenähnliche Form, mit erheblich größerem seitlichen Volumen als das bestrahlte Volumen. Außerdem ist die Dicke des Objekts kleiner als die

seitliche Ausdehnung. Diese Bedingungen stellen sicher, dass das Objekt bei orthogonaler Rotation in Strahlrichtung keine Ränder in den Strahl bewegen werden können, mit Ausnahme eines Objekts mit einer Rotation von $\omega = 90^\circ$. Es gilt also die Beschränkung $0^\circ \leq \omega < 90^\circ$.

- Der einfallende Strahl besteht aus parallelen Strahlen. Somit sind alle möglichen Durchgänge der gestreuten Strahlen geometrisch für alle Photonen ähnlich.
- Das Strahlprofil senkrecht zum einfallenden Strahl ist rechteckig. Da Absorption überall im durchstrahlten Bereich stattfinden kann, führt dies zur Vereinfachung der erforderlichen Volumenintegration [236].
- Jedes Photon wird an einem einzelnen Punkt in der Probe gestreut, sodass niemals mehrere Streuprozesse berücksichtigt werden. Die Streuung findet ausschließlich im definierten Winkelbereich $0^\circ \leq 2\theta < 90^\circ$ statt.

Da Streuung an jedem Punkt innerhalb der Probe stattfinden kann, können alle zurückgelegten Strecken als die Summe der Länge des einfallenden Strahls x_1 und der Länge eines gestreuten Strahls x_2 ausgedrückt werden. In Abb. 3.9 ist ein allgemeiner Streuvorgang skizziert.

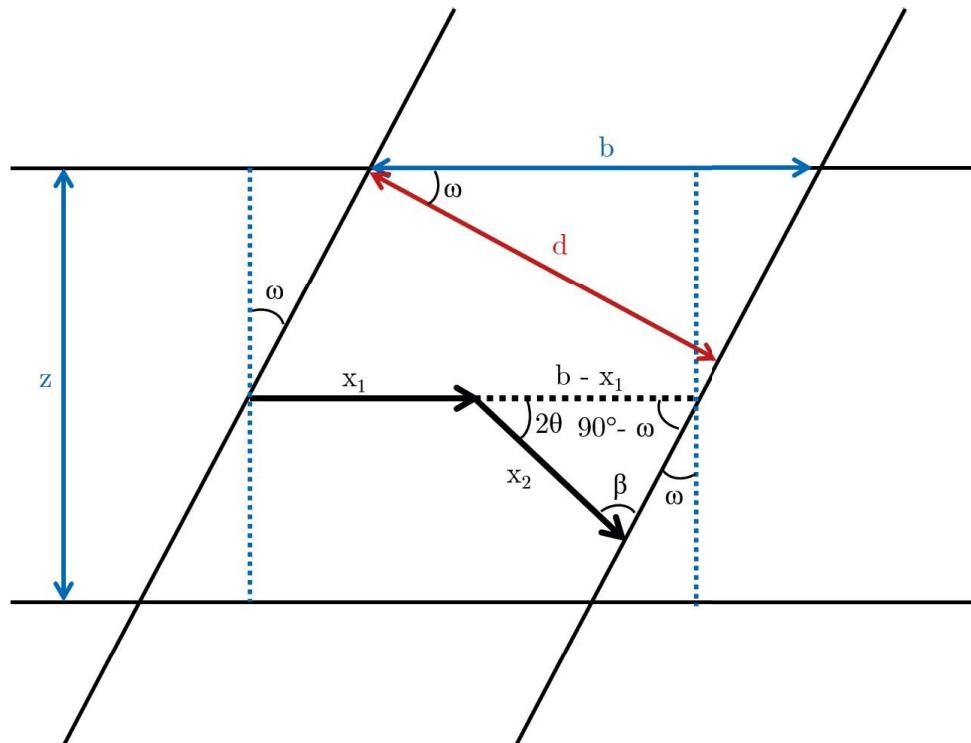


Abbildung 3.9: Das unendlich ausgedehnte flächenähnliche Objekt mit der endlichen Dicke d wird vom Röntgenstrahl mit der Fläche B_A durchstrahlt.

Unter der Annahme, dass der einfallende Strahl x_1 eine bestimmte Länge besitzt, wird die Länge des gestreuten Strahls x_2 durch die Länge des einfallenden Strahls, die Dicke d des Objekts, den

Rotationswinkel ω und den Beugungswinkel 2θ bestimmt. Die Länge des gestreuten Strahls x_2 kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\frac{(b - x_1)}{\sin \beta} = \frac{x_2}{\sin(90^\circ - \omega)} \quad (3.3)$$

Der Winkel β wird mit der Winkelsumme eines Dreiecks berechnet:

$$\beta = 180^\circ - 2\theta - (90^\circ - \omega) = 90^\circ - 2\theta + \omega \quad (3.4)$$

mit der Länge b :

$$b = \frac{d}{\cos \omega} \quad (3.5)$$

Das Einsetzen der Gleichungen 3.4 und 3.5 in Gleichung 3.3 ergibt:

$$\frac{\left(\frac{d}{\cos \omega} - x_1\right)}{\sin(90^\circ - 2\theta + \omega)} = \frac{x_2}{\sin(90^\circ - \omega)} \quad (3.6)$$

Die Sinusausdrücke können durch die Beziehung $\sin(x + 90^\circ) = \cos(x)$ vereinfacht werden. Weiterhin wird mit Berücksichtigung von $\cos(-x) = \cos(x)$ und die Umformung von Gleichung 3.6 folgende Gleichung für x_2 erhalten:

$$x_2 = \frac{\left(\frac{d}{\cos \omega} - x_1\right) \cdot \cos \omega}{\cos \omega - 2\theta} \quad (3.7)$$

Mit der Summe des einfallenden Strahls x_1 und des gestreuten Strahls x_2 kann lediglich ein einzelner willkürlicher Strahl beschrieben werden. Um alle möglichen Strahldurchgänge zu berücksichtigen, in denen Absorption in der Probe auftreten kann, wird das folgende Volumenintegral berechnet:

$$A = \frac{I_t}{I_0} = \int_0^{z_{max}} \int_0^{y_{max}} \int_0^{x_{max}} e^{-\mu(x_1 + x_2)} dx dy dz \quad (3.8)$$

wobei I_t die transmittierte Intensität und I_0 die Intensität des einfallenden Strahls ist. Der Faktor A gibt demnach die reduzierte gestreute Intensität an und wird direkt als Korrekturfaktor verwendet, um die Daten zu normieren [236]. Die dreifache Integration kann durch Berücksichtigung der Grenzen von verschiedenen Koordinaten und durch Hinzunahme der Anfangsbedingungen vereinfacht werden. Die unteren Grenzen aller drei Integrale sind mit Null angegeben, da die kleinstmögliche Strahlintensität in y - und z -Richtung Null beträgt. Die untere Grenze der x -Koordinate ist ebenfalls Null, da das minimale Durchgangsvolumen des Strahls durch die Probe Null beträgt, falls keine Probe im Strahl ist. Weil die Terme x_1 und x_2 unabhängig

von y und z sind, resultiert die Integration dieser Koordinaten mit den gegebenen Grenzen in eine Multiplikation. Das Produkt $y_{max} \cdot z_{max}$ kann als die Strahlfläche B_A definiert werden, die gegeben ist durch:

$$A = B_A \int_0^{x_{max}} e^{-\mu(x_1+x_2)} dx = B_A \int_0^{x_{max}} e^{-\mu \left(x_1 + \frac{\left(\frac{d}{\cos \omega} - x_1 \right) \cdot \cos \omega}{\cos \omega - 2\theta} \right)} dx \quad (3.9)$$

Die obere Grenze x_{max} ist nur von x_1 abhängig, da x_2 in Abhängigkeit von x_1 ausgedrückt werden kann. Der Maximalwert von x_1 ist b , das äquivalent zu $\frac{d}{\cos \omega}$ ist. Eine Integration ergibt:

$$A = B_A \cdot \left[-\frac{\mu(x \cdot \cos(\omega - 2\theta) - x \cdot \cos \omega + d)}{\cos(\omega - 2\theta)} \right]_0^{\frac{d}{\cos \omega}} \quad (3.10)$$

$$A = B_A \cdot \left(-\frac{\cos(\omega - 2\theta) \cdot \left(e^{-\frac{\mu \cdot d}{\cos(\omega - 2\theta)}} - e^{-\frac{\mu \cdot d}{\cos \omega}} \right)}{\mu(\cos(\omega - 2\theta) - \cos \omega)} \right) \quad (3.11)$$

In Abb. 3.10 wird anhand eines Beispiels verdeutlicht, wie die Intensität des Strahls für verschiedene Rotationswinkel ω transmittiert bzw. absorbiert wird.

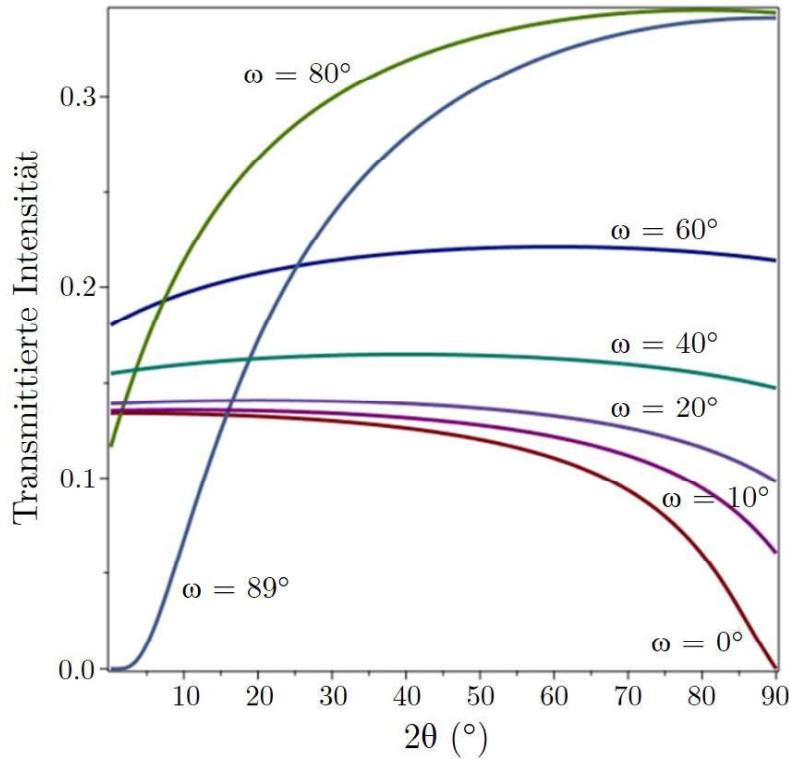


Abbildung 3.10: Verlauf der transmittierenden Intensität gegen den Beugungswinkel 2θ für verschiedene Neigungswinkel ω .

Für geringe oder nicht vorhandene Rotationswinkel ω ist die Absorption bei niedrigen 2θ -Werten wesentlich geringer als im höheren 2θ -Bereich. Dies liegt an den erheblich größeren Entfernungen der Röntgenstrahlen durch die Probe bei hohen Beugungswinkeln. Ist die Probe jedoch näher an $\omega = 90^\circ$ orientiert, ist die Strecke durch die Probe für Röntgenstrahlen bei niedrigeren Beugungswinkeln länger als für höhere Beugungswinkel.

3.3.6 Temperaturabhängige Messung

Die temperaturabhängigen Messungen an BNT-12BT wurden an der Beamline ID15A des *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble, Frankreich durchgeführt [237]. Ein monochromatischer Strahl mit einer Photonenenergie von 86 keV und einem Querschnitt ($H \times V$) von $150 \times 100 \mu\text{m}^2$ wurde auf die Probe gerichtet und die transmittierende Beugung gemessen. Die Datenerfassung erfolgte durch einen zweidimensionalen Pilatus 3X CdTe Flächendetektor mit 1679×1475 Pixeln und einer Pixelgröße von $172 \times 172 \mu\text{m}^2$. Der Abstand zwischen der Probe und dem Detektor betrug 1,153 m. Hier wurde ebenfalls (Kap. 3.3.4) von dem Detektor ein Azimutwinkelbereich von $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$ der Debye-Scherrer-Kegel registriert. Für die Messung wurde eine ungepolte BNT-12BT Probe verwendet, bei der auch während der Messung keine Spannung angelegt wurde. Zunächst wurde bei Raumtemperatur ein Diffraktogramm aufgenommen und anschließend wurde die Probe mithilfe eines Thermoelements

erhitzt. Während des Heizvorgangs von 54 °C bis 125 °C mit der Heizrate 1 °C/min wurde jede Minute ein Diffraktionsbild aufgenommen.

3.3.7 Datenauswertung

2D-Daten

Die aus dem 2D-Detektor am DESY gewonnenen Daten sind Bilddateien im TIF-Format. Jedes dieser Bilder besteht aus einem 90°-Ausschnitt der detektierten zweidimensionalen Diffraktionsringe. In dem Fall einer feldabhängigen Messung werden für die Texturanalyse Daten mit unterschiedlichen Orientierungen aus einem Diffraktionsbild benötigt. Hierzu wird das Bild in gleichgroße Azimutwinkelabschnitte („*cakes*“) aufgeteilt. Innerhalb dieser Winkelabschnitte werden die Intensitäten integriert, um nicht nur eine bessere Statistik, sondern auch eine Mitteilung über Kornorientierungen zu erlangen. Gleichzeitig ist der Winkelbereich zwecks einer hohen Orientierungsauflösung gering zu halten. In dieser Arbeit erfolgt die Integration mit der Software Fit2D [238] mit 18 *cakes* à 5°. In Abb. 3.11 ist die Einteilung in 18 *cakes* exemplarisch dargestellt.

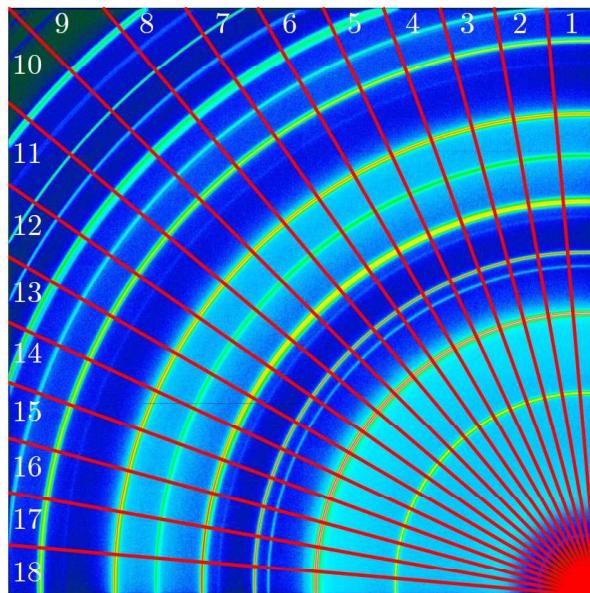


Abbildung 3.11: Die exemplarische Darstellung einer Aufteilung des Diffraktionsbildes in 18 Winkelabschnitte („*cakes*“) von 5°, die mithilfe der Software Fit2D einzeln integriert werden.

Anhand dessen wird für *cake* 1 erwartet, der Orientierung in *z*-Richtung (Abb. 3.2) zu entsprechen. Allerdings ist in der Output-Datei aufgrund der Bildverarbeitung (vertikale Spiegelung mit anschließender 90°-Rotation) *cake* 18 der in *z*-Richtung verlaufenden Orientierung zuzuordnen. Die über einen Winkelbereich von 5° integrierten Intensitäten der 18 *cakes* resultieren

in 18 verschiedenen Diffraktogrammen, die in Abb. 3.12 zur Veranschaulichung abgebildet sind.

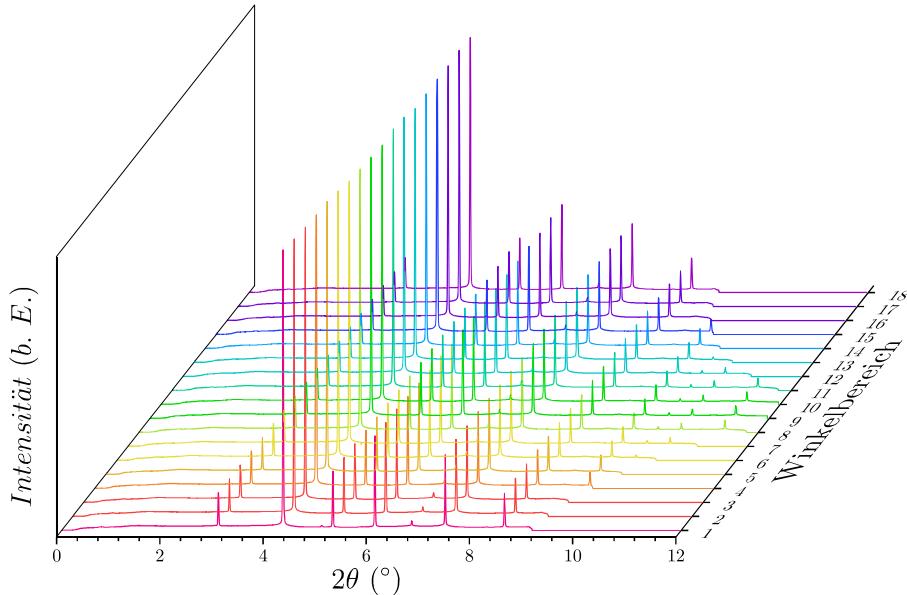


Abbildung 3.12: Zur Veranschaulichung sind alle 18 aus den einzelnen Winkelabschnitten integrierten Diffraktogramme dargestellt.

Von *cake* 1 bis 10 ist eine stetige Zunahme des 2θ -Bereichs in den Diffraktogrammen und anschließend wieder eine Abnahme zu erkennen. Dies ist auf die geometrische Tatsache zurückzuführen, dass die Bilddiagonale zwischen *cake* 9 und 10 den maximalen 2θ -Bereich besitzt und dieser bei höheren und niedrigeren Azimutwinkeln abnimmt (Abb. 3.11). Um sämtliche Diffraktionsbilder in 18 *cakes* einzuteilen und diese anschließend zu integrieren, wird mithilfe eines Python-Skripts ein Makro für Fit2D erstellt. Dieses Makro enthält die Befehle, um schließlich in einem Durchlauf 18×161 bzw. 18×100 einzelne Diffraktogramme aus den Bildern zu erhalten.

3.3.8 Rietveldverfeinerung

Die aus der Messung erhaltenen Röntgendiffraktogramme werden häufig mit der Rietveld-Methode ausgewertet. In der im Jahre 1967 von Hugo Rietveld entwickelten Methode wird ausgehend von einer als bekannt angenommenen Struktur das tatsächlich gemessene Diffraktogramm schrittweise durch Anpassen von ausgewählten Parametern angenähert, um auf diese Weise das Probenmaterial quantitativ beschreiben zu können [239]. Hierbei werden die gemessenen Intensitäten mitsamt den Reflexen zunächst betrachtet und anhand dessen eine bereits bekannte Struktur mit bereits vorhandenen Daten aus der Literatur angenommen. Aus dieser

Struktur ergibt sich eine vom Beugungswinkel abhängige Funktion, die nun mit den gemessenen Intensitäten verglichen wird. Mithilfe der Methode der kleinsten Quadrate wird die Funktion schrittweise den gemessenen Intensitäten angenähert („verfeinert“), indem ein oder mehrere Strukturparameter dieser Funktion verändert werden. Die daraus erhältlichen Strukturinformationen sind in der Röntgendiffraktometrie immer über Volumina der Probe gemittelt, durch die die Röntgenstrahlen gelangen. Im Gegensatz zur Reflektionsgeometrie sind in der Transmissionsgeometrie also nicht nur Strukturinformationen aus der Oberfläche, sondern auch aus dem Bulk-Volumen enthalten. Strukturinformationen können neben Gitterparametern und Phasenanteilen auch mikrostrukturelle Daten wie u. a. Textur und die Dehnung beinhalten.

In dieser Arbeit wurde die vollständige Rietveldverfeinerung und Texturanalyse nach dem STRAP-Verfahren (Kap. 2.5.1) mithilfe des Software-Pakets MAUD (*Material Analysis Using Diffraction*) durchgeführt [40, 48, 227]. MAUD ermöglicht dabei eine Texturanalyse auf Basis der simultanen Verfeinerung einer gesamten Orientierungsreihe, bestehend aus einzelnen separaten Diffraktogrammen unterschiedlicher Messgeometrien. Die Verfeinerung mit MAUD besitzt den speziellen Vorteil der Möglichkeit, die unterschiedlichen Messgeometrien den jeweils dazugehörigen einzelnen Diffraktogrammen zuzuordnen. Dabei wird für die Texturanalyse das EH-Modell (Kap. 2.5.1) verwendet und die Gitterdehnung wird über die WSODF (Kap. 2.5.1) ermittelt [40, 48, 225–227]. Eine Grundannahme der STRAP-Methode ist die Addition von Gitterdehnung und Dehnung durch Domäenschalten, die seit der Arbeit von Hall *et al.* etabliert ist (Kap. 2.5.1) [39].

Für alle drei mit dem 2D-Detektor aufgenommenen Messungen mit den elektrischen Feldfrequenzen $1,9 \cdot 10^{-4}$, $1,0 \cdot 10^{-3}$ und $5,0 \cdot 10^{-2}$ Hz wurde die Rietveldverfeinerung mit derselben Herangehensweise eines über die verschiedenen Orientierungen und Feldstärken hinweg kontinuierlichen Strukturmodells angewandt. Dieses basiert auf zwei Phasen, deren Einheitszellen in Abb. 3.13 zu sehen sind. Abb. 3.13 (a) zeigt die tetragonale ($P4mm$) und Abb. 3.13 (b) die rhomboedrische Phase ($R\bar{3}m$) in der hexagonalen Aufstellung. Da die Silberelektroden an der gemessenen Probe geringe zusätzliche Reflexe erzeugt haben, wurde eine kubische Silberphase ($Fm\bar{3}m$) als dritte Komponente berücksichtigt. Die jeweiligen Restriktionen der Achsenlängen a , b und c sowie der Winkel der Einheitszelle α , β und γ sind in Kap. 2.4.2 beschrieben.

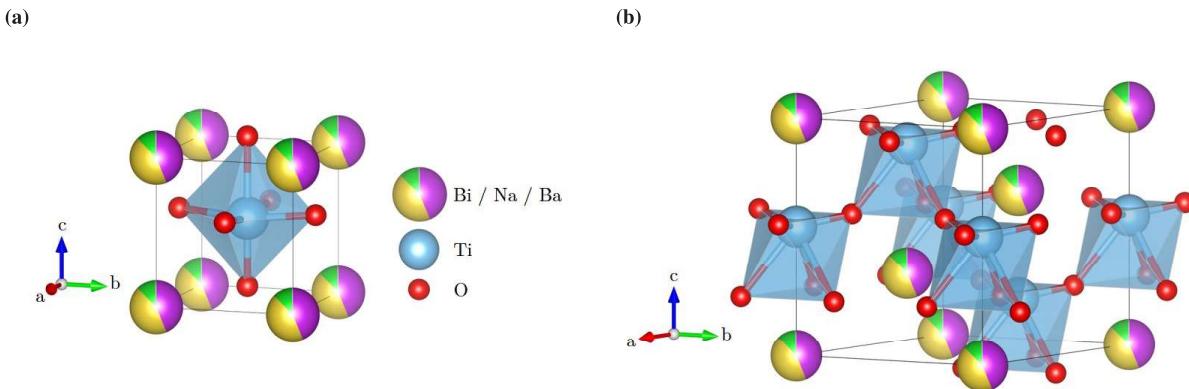


Abbildung 3.13: Tetragonale Raumgruppe $P4mm$ (a) und rhomboedrische Raumgruppe $R3m$ in der hexagonalen Aufstellung (b).

Zunächst wurde eine Rietveldverfeinerung anhand der Orientierungsreihe mit 18 Diffraktogrammen durchgeführt, die aus der Messung des Diffraktionsbildes bei maximaler Feldstärke von 5 kV/mm resultierten. Für alle Verfeinerungen wurde ausschließlich der 2θ -Bereich $2,6 - 9^\circ$ betrachtet, da niedrigere bzw. höhere Bereiche keine Reflexe oder zu geringe Intensitäten aufwiesen. Folgende Parameter wurden verfeinert:

- Allgemeine Untergrundgerade mit zehn zusätzlichen Untergrundintensitäten
- Gesamter Skalenfaktor
- Phasenanteil F beider Phasen
- Gitterparameter a und c beider Phasen
- *Popa rules* Mikrostrukturparameter beider Phasen [240]
- Debye-Waller-Temperaturfaktoren B beider Phasen [241, 242]
- Atompositionen für beide Phasen
- Drei EH-Parameter der tetragonalen Phase
- Vier WSODF-Parameter der rhomboedrischen Phase

Für die Verfeinerung der Temperaturfaktoren wurden die Parameter aller Atome mit derselben Stelle im ABO_3 -Gitter gleichgesetzt. So wurde der Temperaturfaktor des Titan- (B-Platz) und Sauerstoffatoms (O-Platz) separat berechnet, während für Bismut, Natrium und Barium (alle auf dem A-Platz) die Faktoren für die Verfeinerung gleichgesetzt wurden. Außerdem wurden die Temperaturfaktoren beider Phasen jeweils gleichgesetzt.

Bei der Verfeinerung der Atompositionen wurde der A-Platz als Bezugsnullpunkt der Einheitszelle ausgewählt. Die x -, y - und z -Position des Bismut-, Natrium- und Bariumatoms wurden daher auf Null festgelegt. Das Titanatom der tetragonalen Phase liegt demnach bei $x = y = 0,5$, $z = 0,5 + \delta$ und bei $x = y = 0$, $z = 0,5 + \delta$ in der rhomboedrischen Phase, wobei δ die Verschiebung von der kubischen Einheitszellenposition bedeutet. Da die rhomboedrische Phase in der hexagonalen Aufstellung verfeinert wurde, sind für die Titanatome beider Phasen nur eine Verschiebung in z -Richtung möglich, da die x - und y -Positionen geometrisch festgelegt sind. Die

Sauerstoffatome beider Phasen besitzen ebenfalls nur einen Freiheitsgrad in z -Richtung, wobei diese Verschiebung auf den doppelten Wert der z -Verschiebung des Titanatoms festgelegt ist. Diese hier ausgewählten relativen Atompositionen resultieren aus dem empirisch geeigneten Strukturmodell.

Ist die Verfeinerung beendet, wird von MAUD eine LST-Datei erstellt, in der alle verfeinerten Parameter aufgelistet sind. Außerdem wird auf Basis der WSODF-Parameter eine makroskopische Longitudinaldehnung (*macrostrain* 33) sowie auf Basis der EH-Parameter Texturinformationen aus der inversen Polfigur gewonnen. Beide Informationen sind in zusätzlichen ebenfalls automatisch nach der Verfeinerung erzeugten Dateien (im XPC- und TXT-Format) gespeichert.

Batch-Verfeinerung

Der Begriff der Batch-Verfeinerung (auch: *Stapel-* oder *Chargen-*Verfeinerung) ist dem Batch-Prozess in der Verfahrenstechnik entlehnt, der streng nacheinander ablaufende Prozesse beschreibt. Die Batch-Verfeinerung verläuft ebenfalls sukzessive, wie in Abb. 3.14 schematisch verdeutlicht.

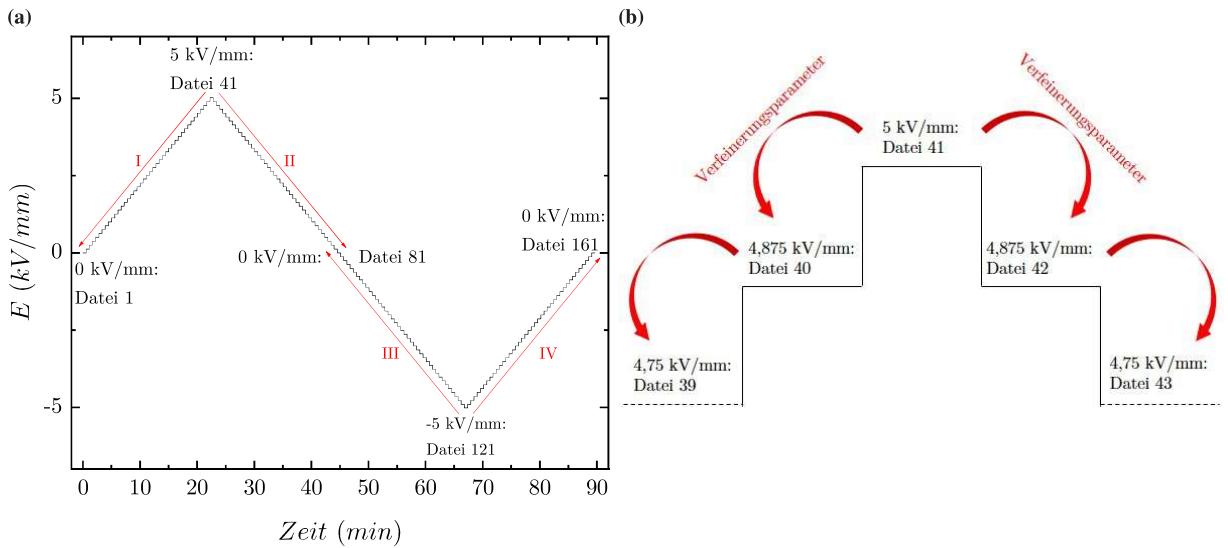


Abbildung 3.14: Schema der Batch-Verfeinerung anhand von Diffraktogrammen eines gesamten bipolaren Feldzyklus. Die Verfeinerungsrichtung (rote Pfeile) geht von maximalen Feldstärken aus (a), wobei die Ergebnisparameter einer Verfeinerung stets die Inputparameterdaten für die nächste Stufe sind (b).

Wie in Abb. 3.5 sind zunächst alle Schritte des elektrischen Feldes während eines bipolaren Zyklus zu sehen (Abb. 3.14(a)). Um dabei eine Verfeinerung anhand der Diffraktionsbilder aller Feldstärken durchzuführen, wird folgendermaßen vorgegangen: Die sich aus der Verfeinerung bei maximaler Feldstärke bei 5 kV/mm ergebenen Parameter werden für das Diffraktionsbild bei der negativen maximalen Feldstärke -5 kV/mm als Inputdateien verwendet und nochmals verfeinert. Da in diesem Fall der Betrag der Feldstärke identisch ist, ist unter idealen Bedingungen dasselbe Probenverhalten, also dieselben verfeinerten Parameter zu erwarten.

Von diesen zwei Maximalwerten ausgehend, wird nun sukzessive in Richtung zu den remanenten Zuständen verfeinert, woraus sich vier Batch-Verfeinerungsrouten (I–IV) ergeben. Im Einzelnen bedeutet dies, dass nach jeder Verfeinerung die resultierenden Parameter als Ausgangswerte der Diffraktionsbilder der nächstniedrigeren Feldstärke dienen (Abb. 3.14 (b)). Diese Methode beginnt also mit den Verfeinerungen bei den Minimal- und Maximalwerten und endet schließlich bei den Zuständen mit 0 kV/mm. So werden sukzessive jene Parameter verfeinert, die durch das elektrische Feld beeinflusst werden:

- Allgemeine Untergrundgerade
- Phasenanteil F beider Phasen
- Gitterparameter a und c beider Phasen
- EH-Parameter der tetragonalen Phase
- WSODF-Parameter der rhomboedrischen Phase

Während der Batch-Verfeinerung wurden die EH-Parameter ausschließlich für die tetragonale Phase sowie die WSODF-Parameter nur für die rhomboedrische Phase verfeinert. Der Grund liegt darin, dass zuvor eine Batch-Verfeinerung mit EH-Parametern für die rhomboedrische und WSODF-Parameter für die tetragonale zu vernachlässigbar geringen Schwankungen der jeweiligen berechneten strukturellen Dehnung führte. Deshalb wurden diese Parameter für die entsprechende Phase auf den Wert Null gesetzt. Außerdem wurde während des Batch-Verfeinerungsprozesses bei niedrigeren Feldstärken die tetragonalen Gitterparameter a und c gleich- und die EH-Parameter auf Null gesetzt und nicht verfeinert. Auch hier ergab eine vorausgegangene Batch-Verfeinerung ein zu vernachlässigendes Rauschen dieser Parameter. Mithilfe eines Python-Skripts werden alle Parameter aus allen LST-, XPC- und TXT-Dateien extrahiert und in einer Tabelle zusammengestellt.

Temperaturabhängigkeit der Modellparameter

Die von den temperaturabhängigen Messungen erhaltenen 64 Diffraktionsbilder wurden über den gesamten Azimutwinkel von 90° mithilfe eines Python-Skripts integriert. Da kein elektrisches Feld an die Probe angelegt wurde, ist keine orientierungsabhängige Aufteilung der 2D-Daten nötig. Anhand der daraus resultierenden Diffraktogramme wurden ebenfalls mit der Rietveld-Methode mithilfe von MAUD eine Verfeinerung durchgeführt. Dafür wurde ein Strukturmodell mit einer kubischen Phase ($Pm\bar{3}m$) für die Beschreibung des pseudo-kubischen Relaxorzustands verwendet. Folgende Parameter wurden verfeinert:

- Allgemeine Untergrundgerade
- Gesamter Skalenfaktor
- Gitterparameter a
- *Popa rules* Mikrostrukturparameter [240]
- Debye-Waller-Temperaturfaktoren B [241, 242]

Die Temperaturfaktoren der Atome innerhalb des A-Platzes wurden gleichgesetzt, aber separat zum Titan- (B-Platz) und den Sauerstoffatomen (O-Platz) verfeinert. Abb. 3.15 zeigt repräsentativ ein Diffraktogramm mit der zugehörigen Verfeinerung.

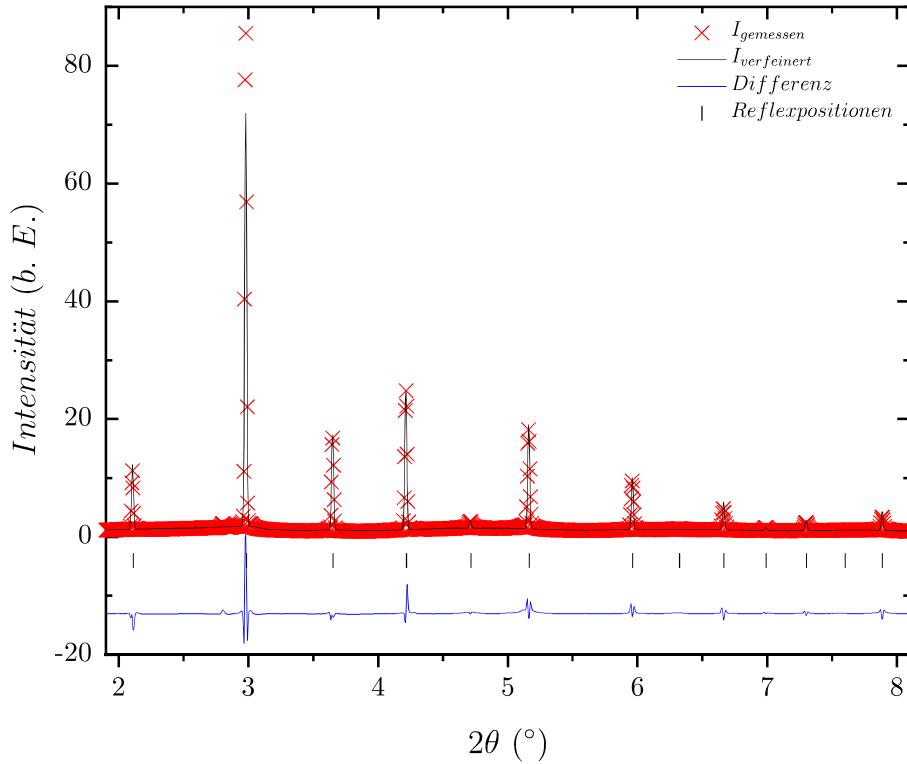


Abbildung 3.15: Exemplarische Darstellung einer Verfeinerung. Die roten Kreuze markieren die Messdaten, die schwarze Linie stellt das Verfeinerungsergebnis und die blaue Linie die Differenz dar. Die Reflexpositionen der verwendeten kubischen Phasenstruktur sind ebenfalls abgebildet.

Beginnend mit dem Diffraktogramm der niedrigsten Temperatur, wurden die verfeinerten Parameter als Ausgangswerte für die Verfeinerung der nächsthöheren Temperatur verwendet, bis die Parameter aller Diffraktogramme der Temperaturreihe sukzessive im Batch-Verfahren (Kap. 3.3.8) verfeinert wurden.

MAD-Detektor- und Stroboskopiedaten

Die aus den Messungen mit dem MAD-Detektor erhaltenen Daten sind Intensitäten in Abhängigkeit der 2θ -Beugungswinkel. Da zehn Kanäle simultan unterschiedliche 2θ -Bereiche detektieren, resultieren zehn Dateien, die prinzipiell in ein gemeinsames Diffraktogramm zusammengefügt werden können. Die bei den feldabhängigen stroboskopischen Messungen erhaltenen Intensitäten werden mithilfe von der Software MATLAB nach der in Kap. 3.3.4 beschriebenen Methode in Zeitabschnitte zusammengefasst und bestimmten elektrischen Feldstärken des bipolaren Zyklus zugeordnet.

Mit der Frequenz $1,0 \cdot 10^1 \text{ Hz}$ wurden zusätzlich zu $\omega = 0^\circ$ auch die Orientierungen $\omega = 45^\circ$ und 90° gemessen. Dies ergibt also eine Orientierungsreihe mit insgesamt drei verschiedenen

Datensätzen. Die Intensitätsdaten aus den zehn Kanälen wurden für jede elektrische Feldstärke in ein separates Diffraktogramm zusammengestellt und eine Rietveldverfeinerung, wie in Kap. 3.3.8 beschrieben, mithilfe von MAUD im Batch-Verfahren durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Zusammensetzung und Stöchiometrie

Eine optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) einer gesinterten BNT–12BT Probe ergab eine Stöchiometrie von $88\text{Bi}_{0,53}\text{Na}_{0,47}\text{TiO}_3\text{--}12\text{BaTiO}_3$. Die molare Zusammensetzung von Bismut, Natrium, Barium, Titan und Zirconium wird anhand der jeweiligen Massenanteile und ihrer molaren Massen berechnet. Die Verunreinigung durch Zirconium kann auf das Mahlen mit Yttrium-stabilisiertem Zirconiumoxid zurückgeführt werden. Die molaren Anteile aller Atome werden durch den Mol-anteil von Titan geteilt, um diese auf ein Mol Titan zu normieren. Dies ergibt einen molaren Anteil von 0,122(1) mol Barium und 0,878(1) mol Natrium und somit eine angenäherte Zusammensetzung von 12BT und 88BNT. Bezuglich einer Menge von 0,878(1) mol BNT, ergibt sich aus 0,467(2) mol Bismut und 0,411(3) mol Natrium eine Zusammensetzung von 0,53 mol Bismut und 0,47 mol Natrium. Dies ergibt insgesamt die Zusammensetzung von $88\text{Bi}_{0,53}\text{Na}_{0,47}\text{TiO}_3\text{--}12\text{BaTiO}_3$. Die Ergebnisse aus der ICP-OES Messung sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Element	Bi	Na	Ba	Ti	Zr
Massenanteil (%)	42,6(1)	4,12(3)	7,33(4)	20,89(5)	0,1115(5)
Menge (mol)	0,467(2)	0,411(3)	0,122(1)	1	0,00280(1)

Tabelle 4.1: ICP-OES-Analyse von BNT–12BT, durchgeführt vom Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik, Chemische Analytik.

4.2 Makroskopische Messungen

Die Ergebnisse der feldabhängigen makroskopischen Dehnungs- und Polarisationsmessungen von BNT–12BT mit den Frequenzen $1,0 \cdot 10^{-2} – 1,0 \cdot 10^1$ Hz sind in folgenden Abbildungen dargestellt.

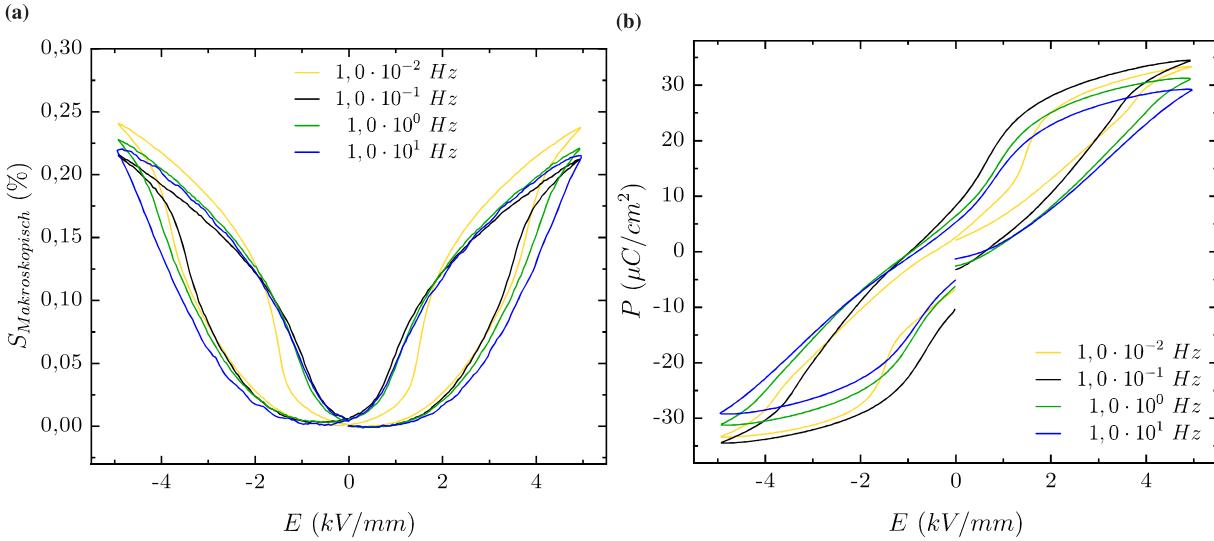


Abbildung 4.1: Makroskopisch gemessene Dehnungs- (a) und Polarisationskurven (b) von BNT-12BT während eines bipolaren Zyklus der Feldstärke 5 kV/mm bei unterschiedlichen Frequenzen.

Die Dehnungskurven (Abb. 4.1 (a)) besitzen die für Relaxor charakteristische Form einer „*Sprout*“-Kurve (Kap. 2.4.6, Abb. 2.10 (b)). Die Polarisationskurven (Abb. 4.1 (a)) sind ebenfalls denen der Relaxoren ähnlich (Abb. 4.1 (b)). Allerdings weisen sie bei allen angewandten Frequenzen eine für die feldinduzierte reversible R-FE Phasenumwandlung typische Form von Doppelhystereseschleifen („*pinching*“) auf [11, 25, 106, 157]. Es kann daher zunächst vermutet werden, dass eine Relaxorphase vorliegt, die sich in Anwesenheit des elektrischen Feldes in eine ferroelektrische Phase umwandelt. Die Dehnungskurve eines Materials mit einer feldinduzierten R-FE Phasenumwandlung ist in Abb. 2.11 (b) bereits dargestellt und kann bei Betrachtung der Form nicht von Dehnungskurven von Relaxoren ohne R-FE Phasenübergang unterschieden werden. Die leichte Abweichung der bei $1,0 \cdot 10^{-2}$ Hz gemessenen Dehnungs- und Polarisationskurve liegt vermutlich darin begründet, dass diese in einem anderen Experiment gemessen wurden. Mit Ausnahme dieser Frequenz ist eine kontinuierliche Zunahme der maximalen Polarisation mit Abnahme der Frequenz zu erkennen (Kap. 2.4.8).

Darüber hinaus ist in Abb. 4.1 (a) zu erkennen, dass mit steigenden Frequenzen das Koerzitivfeld ebenfalls zunimmt. Bei der Umkehrung des elektrischen Feldes hingegen unterscheiden sich die Wendepunkte der Dehnungskurven bei allen vier Frequenzen nicht. Dieses Verhalten verdeutlicht die Wirkung der Metallkontakte (Kap. 3.2.1), die auf die Probe eine mechanische Kraft entgegen der Ausdehnungsrichtung ausüben. Die Gegenkraft ist während des Ausdehnungsvorgangs von der Feldfrequenz abhängig, da unterschiedliche Beschleunigungen und somit unterschiedliche Gegenkräfte erzeugt werden. Bei Feldumkehrung hingegen erfährt das Material nicht mehr die Gegenkraft der Metallkontakte, woraus sich die Frequenzunabhängigkeit der Wendepunkte ergibt. Dies stimmt mit vorherigen Untersuchungen an reinem ferroelektrischen BNT und BNT-7BT überein, die beide zwar eine höhere Blockierkraft als bleihaltige Materialien besitzen, aber der Einfluss des ausgeübten Drucks trotzdem noch sichtbar ist [11, 84].

4.2.1 Ermüdung

In Abb. 4.2 sind die Dehnungs- (a) und Polarisationskurven (b) der Ermüdungsexperimente zu sehen.

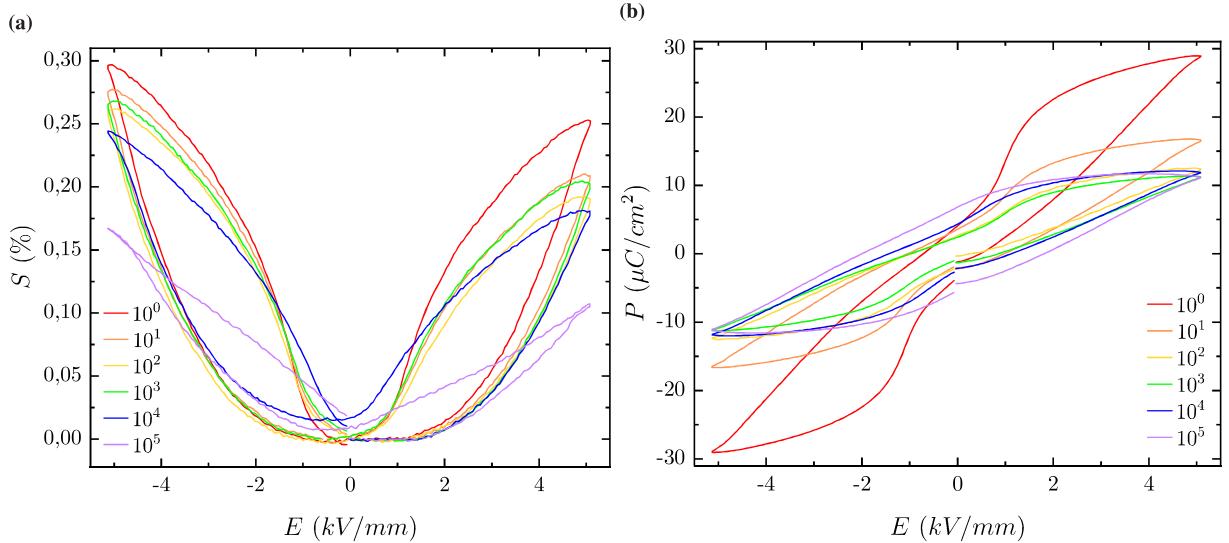


Abbildung 4.2: Ermüdungsuntersuchungen bis 10^5 Zyklen der Polarisation (a) und Dehnung (b) mit einer Feldfrequenz von 1 Hz und der Feldstärke 5 kV/mm.

Es ist eine deutliche Verringerung der maximalen Dehnungs- und Polarisationswerte zu beobachten, die auf einen Verlust an schaltbarer Polarisation zurückzuführen sind. Mit steigender Zyklanzahl nimmt außerdem das Koerzitivfeld zu und die Polarisationskurve nimmt eine quadratischere Form an, die nach 10^5 Zyklen noch deutlicher zu erkennen ist. Dieses Verhalten deutet auf deutliche Ermüdungseffekte hin, die durch die feldabschirmende Wirkung der Silberelektroden bzw. der äußersten Randschicht erklärt werden können (Kap. 2.4.8).

4.2.2 Permittivität

In Abb. 4.3 ist die relative Permittivität ϵ'_r sowie der Verlustfaktor $\tan\delta$ gegen die Temperatur einer ungepolten BNT–12BT Probe aufgetragen.

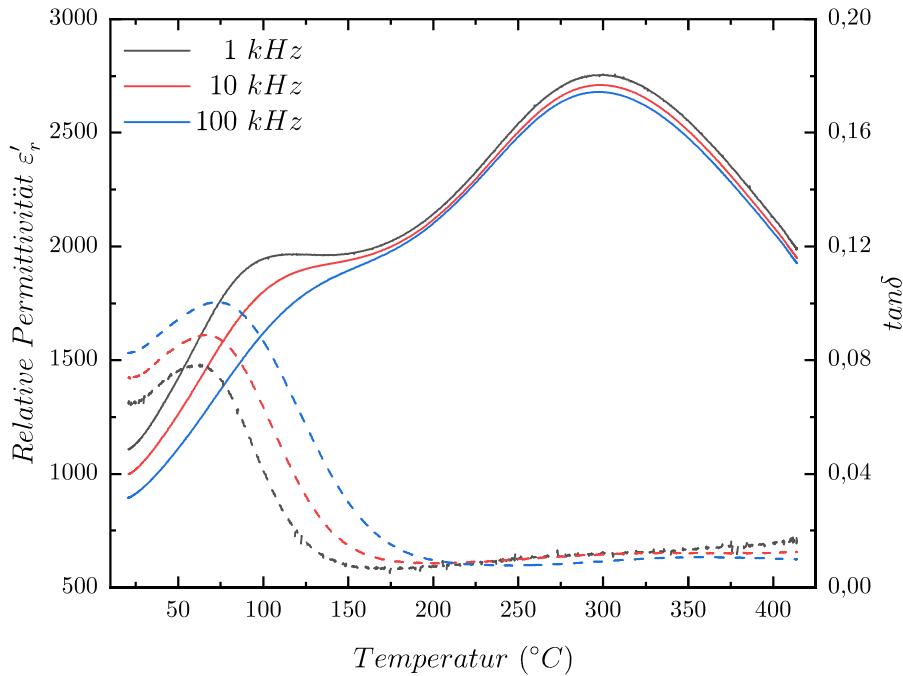


Abbildung 4.3: Messung der temperaturabhängigen relativen Permittivität ϵ'_r (linke Achse) und des Verlustfaktors $\tan\delta$ (rechte Achse) mit 1, 10 und 100 kHz.

Mit zunehmender Temperatur nimmt ϵ'_r zu, es bildet sich eine Schulter bei 100 °C und ein Maximum bei ca. 300 °C. Dieses verbreiterte Maximum ist ein typisches Merkmal von Materialien mit Relaxoreigenschaften (Kap. 2.4.6). Hinzu kommt eine für Relaxoren charakteristische Frequenzdispersion, die bis ca. 150 °C deutlich zu sehen ist. Hierbei nimmt ϵ'_r mit zunehmender Frequenz ab. Der Permittivitätsverlauf ähnelt somit der Messung einer ungepolten nicht-ergodischen BNT–6BT Zusammensetzung [171].

Die dem Verlauf zugrundeliegenden Prozesse können nach der Beschreibung der Permittivität für Relaxoren von Li *et al.* interpretiert werden [243]. Dabei findet in dem Bereich der Frequenzdispersion eine Degradation der noch teilweise vorhandenen ferroelektrischen Struktur statt, die bei weiterer Erwärmung vollständig verschwindet. Stattdessen treten hochdynamische PNR auf, die für den Bereich um das Maximum T_m verantwortlich sind. Demnach ist der Messbereich von Abb. 4.3 stets im Relaxorzustand, da die Frequenzdispersion schon ab 25 °C vorhanden ist und die Burns-Temperatur T_B erst weit nach der Depolarisation auftritt.

Insgesamt zeugt die zunehmende Permittivität bis zum Maximum von einer gesteigerten Dynamik des Materials. Das Maximum des Verlustfaktors fällt mit der hohen Steigung der Permittivitäten zusammen und ist auf extrinsische Schaltprozesse kleinerer Domänen und mehr Grenzflächen zurückzuführen [7, 52, 244, 245]. Die hohen dielektrischen Verluste während der Schaltprozesse können durch Energieverluste aufgrund der noch vorhandenen Ferroelektrizität erklärt werden. Im Bereich von T_m mit den frei beweglichen PNR fällt zudem der Verlustfaktor $\tan\delta$ nach Durchlaufen des Maximums ab. Außerdem ist hier ebenfalls eine Frequenzdispersion zu beobachten, die sich gegenteilig zu der Permittivität verhält, da sie mit steigender Frequenz zunimmt.

Das Phänomen einer auftretenden Schulter von ε'_r wird in der Literatur als Anomalie bezeichnet [154, 246–248]. Diese Anomalie tritt bei BNT-basierten, aber auch in anderen Materialien auf [246, 249]. Als Ursache wird eine schwach polare Zwischenphase gesehen, die aus der Koexistenz von PNR tetragonaler und rhomboedrischer Phase besteht [246, 250].

4.3 Röntgenbeugung

4.3.1 Remanente und maximale Feldstärke

Um einen detaillierten Einblick in das Verhalten des Materials zu gewinnen, wird BNT-12BT mithilfe von Synchrotron-Röntgenstrahlung gemessen. In Abb. 4.4 ist ein Diffraktogramm einer Messung mit remanenter Feldstärke (a) sowie während eines bipolar angelegten elektrischen Feldes der maximalen Feldstärke 5 kV/mm (b) mit einer Frequenz $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ Hz}$ abgebildet.

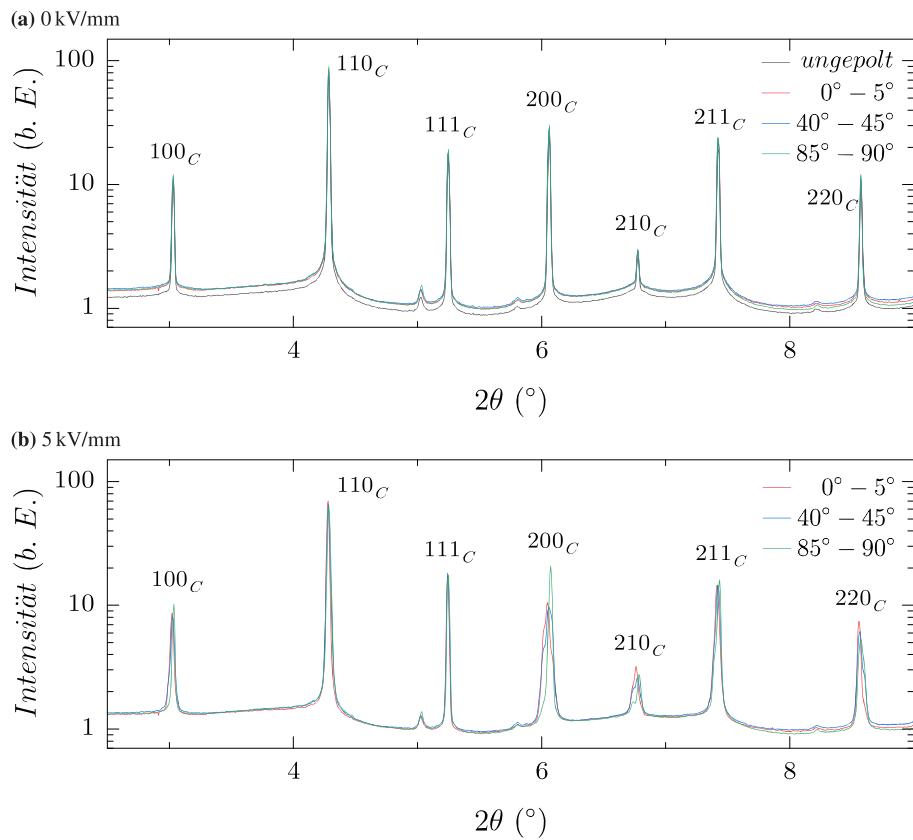


Abbildung 4.4: Röntgendiffraktogramme von BNT-12BT mit Reflexzuordnungen aus drei ausgewählten verschiedenen Orientierungen $\varphi = 0 - 5^\circ$, $\varphi = 40 - 45^\circ$ und $\varphi = 85 - 90^\circ$ der ungepolten Probe ((a), schwarze Linie) bzw. in Abwesenheit eines elektrischen Feldes ((a), farbige Linien) und bei der maximalen Feldstärke von 5 kV/mm (b) bei der Frequenz $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ Hz}$. Da die Diffraktogramme von (a) nahezu identisch sind, liegen die Linien der Diffraktogramme unterschiedlicher Orientierungen fast übereinander.

Die Azimutwinkelbereiche $\varphi = 0 - 5^\circ$ (rot), $40 - 45^\circ$ (blau) und $85 - 90^\circ$ (grün) stellen jeweils das Diffraktogramm mit dem Streuvektor parallel, 45° und senkrecht zu dem elektrischen Feldvektor dar. Der Index C in der Reflexzuordnung deutet im Folgenden auf die kubische, der Index T auf die tetragonale und R auf eine rhomboedrische Aufstellung der Einheitszelle hin (Kap. 2.4.2). Außerdem ist das im ungepolten Zustand gemessene Diffraktogramm in Abb. 4.4 (a) dargestellt (schwarze Linie). Dieses ist von den Messungen der drei Orientierungen im remanenten Zustand kaum zu unterscheiden. Daher kann daraus eine Reversibilität unter Feldeinfluss gefolgert werden, da die feldinduzierte Reaktion (b) wieder zurückgebildet wird. Diese Messungen bekräftigen somit die aus den makroskopischen Messergebnissen vermutete Existenz einer reversiblen R–FE Phasenumwandlung. Diese Reversibilität ist auch nach mindestens 10^4 Feldzyklen noch vorhanden und wird anhand Abb. 4.5 verdeutlicht.

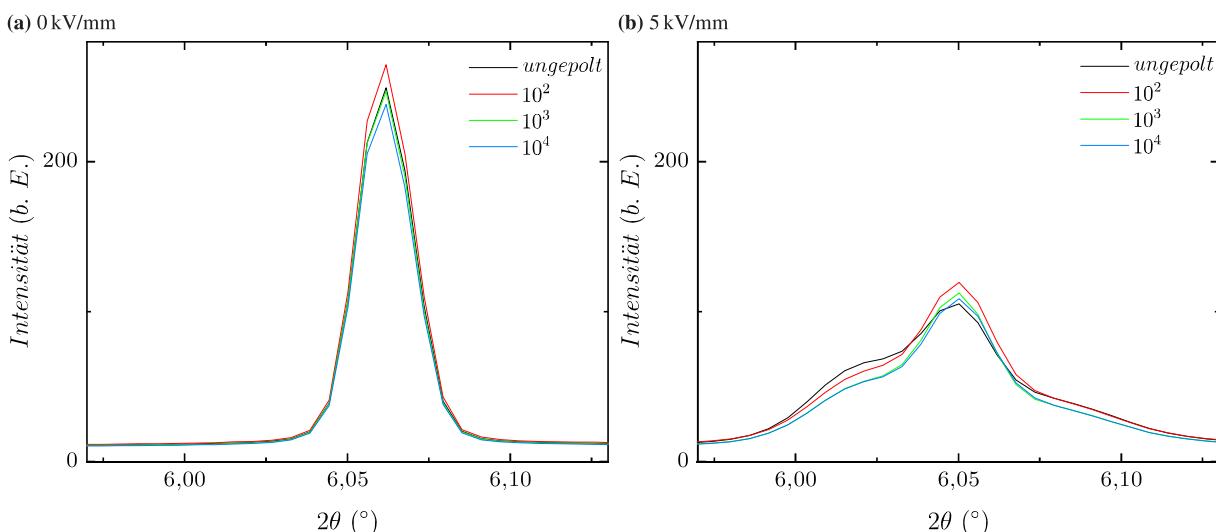


Abbildung 4.5: Der 200_C -Reflex von BNT–12BT des remanenten Zustandes (a) und mit maximaler Feldstärke von 5 kV/mm (b) gemessen in der Orientierung $\varphi = 0 - 5^\circ$ im ungepolten Zustand (schwarze Linie) sowie mit zunehmender Anzahl an bipolaren Feldzyklen (farbige Linien).

Nach einer Polung mit 10^2 Zyklen der Frequenz 10^{-1} Hz , eine darauffolgende 10^3 Zyklierung mit 1 Hz und anschließenden 10^4 Zyklen mit $1,0 \cdot 10^1\text{ Hz}$, wird immer noch reversibles Verhalten beobachtet, wohingegen geringe Intensitätsabfälle auf Ermüdungserscheinungen zurückzuführen sind (Kap. 2.4.8 und 4.1). Um die feldinduzierte Veränderung näher zu untersuchen, sind in Abb. 4.6 die charakteristischen Reflexe 111_C und 200_C des remanenten Zustandes (a), (b) und der maximalen Feldstärke (c), (d) vergrößert dargestellt.

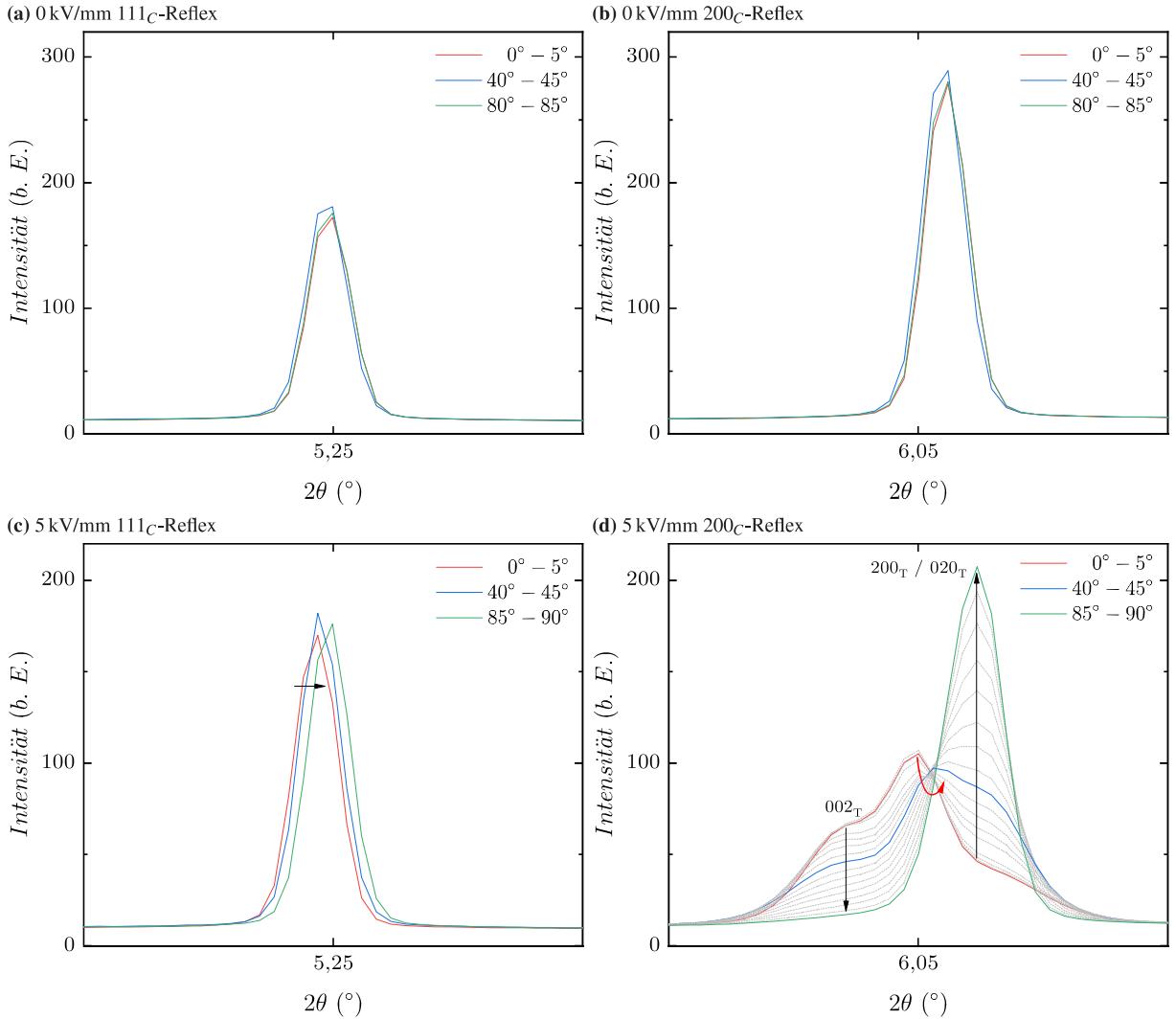


Abbildung 4.6: Vergrößerter Diffraktogrammausschnitt des 111_C - (a) und 200_C -Reflexes (b) im remanenten Zustand sowie bei maximaler Feldstärke 5 kV/mm (c), (d) und der Frequenz $1,9 \cdot 10^{-4}$ Hz mit jeweils drei Orientierungen $\varphi = 0 - 5^{\circ}$, $\varphi = 40 - 45^{\circ}$ und $\varphi = 85 - 90^{\circ}$. Der Pfeil in (c) markiert die Reflexverschiebung und die Entwicklung von einer pseudo-kubischen Phase zur tetragonalen oder rhomboedrisch verzerrten Einheitszelle mit vorhandener Textur (d).

In Abb. 4.6 (a) und (b) sind aufgrund der reversiblen Rückbildung von Feldeffekten keine orientierungsabhängigen Textureffekte erkennbar. Diese sind jedoch bei maximaler Feldstärke ((c) und (d)) deutlich sichtbar. Anhand beider Reflexe bei maximaler Feldstärke wird das feldabhängige Verhalten insofern verdeutlicht, dass eine Verschiebung des 111_C -Reflexes (Abb. 4.6 (c), schwarzer Pfeil) stattfindet. Die 2θ -Werte nehmen zu, was eine Abnahme des Netzebenenabstandes d mit zunehmendem Winkel zwischen Streuvektor und Feldvektor bedeutet. Diese Verschiebung bei annähernd konstanter Intensität des 111_C -Reflexes kann auf den Gitterdehnungseffekt zurückgeführt werden, da die Reflexe sich je nach Verkleinerung oder Expansion der Einheitszellen zu höheren bzw. zu niedrigeren 2θ -Werten bewegen [39, 70].

Außerdem ist ein ausgeprägter Textureffekt im 200_C -Reflex (Abb. 4.6 (d)) erkennbar, da dieser in ein Triplet aufgespalten ist. Bei den beiden äußeren tetragonalen Reflexen des 200_C -Tripletts

verhält es sich umgekehrt zum 111_C -Reflex, da hier Textureffekte mit veränderten Intensitätsverhältnissen, aber keine 2θ -Verschiebungen auftreten. Die Aufspaltung des 200_C -Reflexes ist eine Folge der unterschiedlichen Längen der Netzebenenabstände der Ebenen (002_T) und (200_T) bzw. (020_T) der tetragonalen Symmetrie (Kap. 2.5). Diese unterschiedlichen Abstände werden durch nicht- 180° -Domänenschalten vorzugsweise in Richtung des elektrischen Feldes verursacht. Diese Textureffekte können nicht auf die rhomboedrische Phase zurückgeführt werden, da in diesem Fall nur der 200_C -Reflex verschoben wäre und der 111_T -Reflex eine Aufspaltung und variierende Intensitätsverhältnisse zeigen würde. In der rhomboedrischen Einheitszelle sind die Netzebenenabstände (002_R) , (200_R) und (020_R) identisch und bewirken demnach einen einzelnen Reflex im Diffraktogramm (Kap. 2.5). Hinzu kommt, dass der 111_C -Reflex aufgrund der unterschiedlichen Längen in der rhomboedrischen Phase aufgespalten wäre. Dies deutet also wie die makroskopischen Messergebnisse (Kap. 4.1) auf eine feldinduzierte Phasenumwandlung von einer pseudo-kubischen in eine ferroelektrische, in diesem Fall tetragonale Phase hin. Diese feldinduzierte R-FE Phasenumwandlung in Verbindung mit dem Mechanismus des nicht- 180° -Domänenschaltens führt typischerweise zur Reflexaufspaltung des 200_C -Reflexes [39, 70]. Dieser erfährt keine 2θ -Verschiebung, da der Gitterdehnungseffekt nicht auftritt. Diese Unterscheidung der Gitterdehnung und des Domänenschaltens steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen aus vorangegangenen Arbeiten mit PZT und BNT-7BT [25, 39].

Der dritte Reflex zwischen den tetragonalen Reflexen des 200_C -Tripletts bei $2\theta = 6,05^\circ$ deutet auf eine zweite Phase pseudo-kubischer Symmetrie hin [48, 74]. Ein ähnliches Verhalten wurde bei dem Relaxor BNT-25ST beobachtet, in dem eine zweite Phase ebenfalls vorhanden war [174]. Dieser dritte Reflex verschiebt sich mit zunehmendem Winkel φ (roter Pfeil) und lässt auf den Gitterdehnungseffekt dieser zweiten Phase schließen. Es ist anhand dieser Messung nicht endgültig geklärt, ob dieser pseudo-kubische Reflex rhomboedrisch verzerrt ist, auch wenn bisherige Arbeiten mit ähnlichen Materialien es nahe legen [26, 29, 174].

4.3.2 Frequenzabhängigkeit

Elektrische Felder mit der Feldstärke 5 kV/mm und verschiedenen Frequenzen von $1,9 \cdot 10^{-4} - 10^1 \text{ Hz}$ wurden angewandt. Da an dem 200_C -Reflex die R-FE Phasenumwandlung erkennbar ist, wird in Abb. 4.7 der Verlauf dieses Reflexes zeitabhängig während eines Feldzyklus abgebildet.

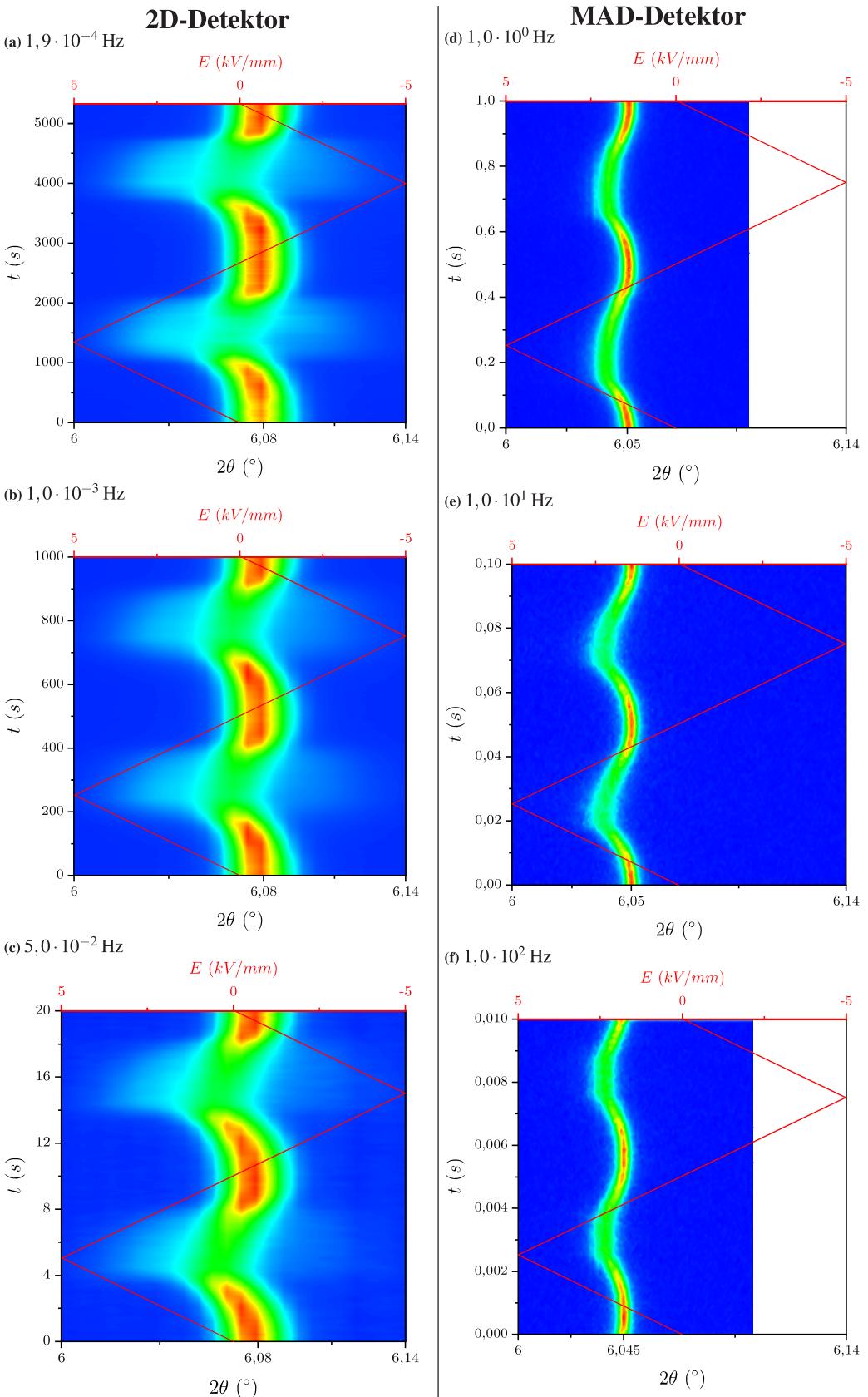


Abbildung 4.7: Feldabhängiger Verlauf des 200_C -Reflexes von BNT-12BT mit unterschiedlichen Frequenzen.

Die niedrigen Frequenzen $1,9 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^1$ Hz ((a)–(c)) wurden mit dem 2D-Detektor aufgenommen, während für die Frequenzen $1,0 \cdot 10^0 - 1,0 \cdot 10^2$ Hz ((d)–(f)) mit dem MAD-Detektor stroboskopisch gemessen wurde. Alle Ergebnisse zeigen Messungen mit der Orientierung $\varphi = 0^\circ$. Die obere Achse (rot) zeigt den Verlauf des bipolaren elektrischen Feldes. Die Intensitätsänderung des Reflexes ist durch die 2θ -Verschiebung und den Farbverlauf zu erkennen, wobei rot die höchste und blau die niedrigste Intensität darstellt. Für den weißen Bereich von Abb. 4.7 (d) und (f) sind keine Messwerte vorhanden.

Bei allen abgebildeten Frequenzen ist ein reversibles Verhalten unter Feldeinfluss zu erkennen. Des weiteren sind die Reflexe in (a)–(c) breiter als in (d)–(f), da die Winkelauflösung des 2D-Detektors geringer ist. Bei diesen Frequenzen ist zusätzlich ein „Ausschmieren“ des 200_C -Reflexes sichtbar, das auf die reversiblen Umwandlungen der pseudo-kubischen und der tetragonalen Phase hinweist. Bei den höheren Frequenzen ((d)–(f)) ist dies nicht mehr der Fall, auch wenn minimale Aufspaltungen noch vorhanden sind. Bei Erhöhung des elektrischen Feldes bleibt die Mitte des Reflexes zunächst an derselben 2θ -Position und wird ab einem Schwellenwert aufgrund der Gitterdehnungseffekte zu niedrigeren 2θ -Werten verschoben.

Abb. 4.8 zeigt den 200_C -Reflex für alle verwendeten Frequenzen im remanenten Zustand (a) sowie bei maximaler Feldstärke 5 kV/mm (b). Hierbei bedeutet die Frequenz von 0 Hz (schwarze Linie) die Messung bei statischem Feld.

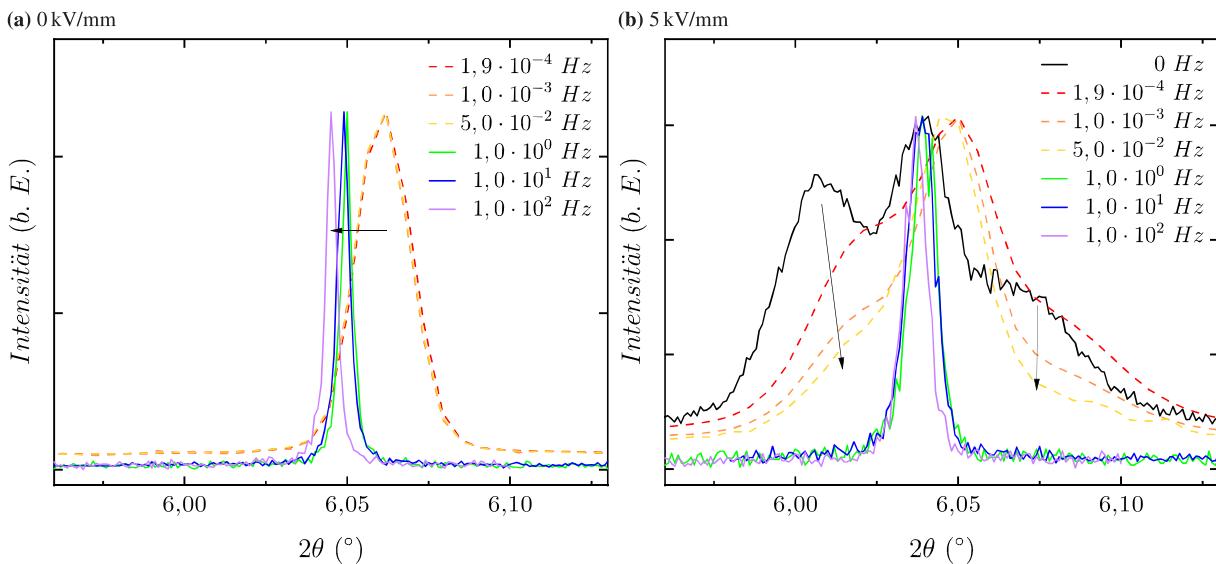


Abbildung 4.8: Diffraktogramm des 200_C -Reflexes im remanenten Zustand (a) und bei maximaler Feldstärke (b) aufgenommen mit dem hochauflösendem MAD-Detektor (durchgezogene Linien) sowie mit dem 2D-Detektor (gestrichelte Linien) bei unterschiedlichen Frequenzen, wobei die Frequenz 0 Hz einem statischen Feld entspricht. Aus Vergleichsgründen sind die Intensitäten auf den maximalen Intensitätswert normiert.

Bei remanenter Feldstärke (a) sind die 200_C -Reflexe bei allen Frequenzen signifikant schmäler im Vergleich zur maximalen Feldstärke (b). Außerdem ist eine Verschiebung zu kleineren 2θ zu sehen, welche trotz Verwendung zweier Detektoren nicht auf eine Verschiebung des Nullpunktes zurückgeführt werden kann.

Bei maximaler Feldstärke (b) ist eine Abnahme der Reflexaufspaltung bei zunehmenden Frequenzen zu sehen (schwarze Pfeile). Im Detail können zunächst abnehmende Intensitäten der tetragonalen 002_T - und 200_T -Reflexe beobachtet werden, die auf die Abnahme des tetragonalen Phasenanteils hindeuten. Außerdem verringern sich die 2θ -Abstände zwischen den tetragonalen Reflexen, bis sie schließlich bei $1,0 \cdot 10^2$ Hz zusammentreffen. Mit steigender Frequenz nimmt also die tetragonale Phase nicht nur anteilig ab, sondern die Verzerrung der Elementarzelle innerhalb dieser Phase nimmt ebenfalls ab. Am meisten ausgeprägt ist die Aufspaltung bei 0 Hz und nimmt langsam ab, bis sie ab $1,0 \cdot 10^0$ Hz kaum vorhanden ist. Da die Messung sowohl bei 0 Hz als auch bei den höchsten angewandten Frequenzen (durchgezogene Linien) mit dem MAD-Detektor aufgenommen wurde, kann gezeigt werden, dass die Ursache der beobachteten Reflexaufspaltung nicht auf die Verwendung unterschiedlicher Detektoren zurückzuführen ist.

4.3.3 Temperaturabhängigkeit

Das Phänomen der Eigenerwärmung eines Materials durch erhöhte Feldfrequenzen (Kap. 2.4.8) könnte das frequenzabhängige Phasenverhalten erklären. Um dies zu überprüfen, wurde eine temperaturabhängige Messung einer ungepolten BNT–12BT Probe durchgeführt. Anhand der einzelnen Diffraktogramme wurden die Parameter einer kubischen Phase ($Pm\bar{3}m$) verfeinert, um den linearen Ausdehnungskoeffizienten α zu ermitteln. Die temperaturabhängige Änderung des kubischen Gitterparameter ist in Abb. 4.9 (a) dargestellt.

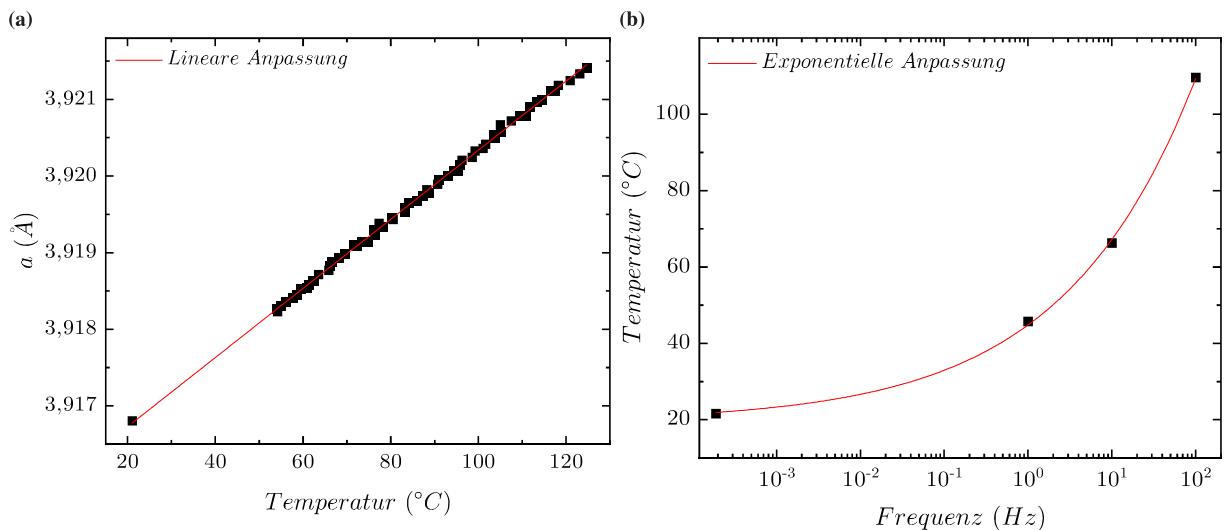


Abbildung 4.9: Temperaturabhängige Messung von BNT–12BT mit linearer Anpassung des aus der Rietveldverfeinerung ermittelten Gitterparameters (a). Anhand dieser Linearität der temperaturabhängigen Gitterparameteränderung können Temperaturwerte aus experimentellen Gitterparameterdaten durch Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen ermittelt und ebenfalls angepasst dargestellt werden (b).

Der Gitterparameter hat einen eindeutig linearen temperaturabhängigen Verlauf und wird durch Gleichung 4.1 angenähert:

$$a = \alpha \cdot T + a_0 \quad (4.1)$$

wobei der lineare Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 45,1(2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ist und $a_0 = 3,91583(2) \text{ Å}$ den Gitterparameter a bei 0°C angibt. Somit liegt α etwa im selben Bereich wie bei der Zusammensetzung BNT-6BT [50]. Die Diffraktogramme der remanenten Zustände bei den Frequenzen $1,9 \cdot 10^{-4}$, $1,0 \cdot 10^0$, $1,0 \cdot 10^1$ und $1,0 \cdot 10^2 \text{ Hz}$ wurden in derselben Weise verfeinert, um die Gitterparameter für möglichst viele Frequenzen zu erhalten. Auf diese Weise wird auf die Einheitszellenvergrößerung geschlussfolgert, die durch eine Temperaturerhöhung verursacht werden kann.

Um die Temperaturen der feldabhängigen Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen zu bestimmen, wird der lineare Ausdehnungskoeffizient zusammen mit den ermittelten Gitterparameterwerten betrachtet. Unter der Annahme, dass der Temperatureffekt auftritt, wird der Gitterparameter der Rietveldverfeinerung in die lineare Gleichung (4.1) eingesetzt, um die Temperatur zu ermitteln. Daraus resultiert die Frequenz-Temperatur-Auftragung Abb. 4.9 (b), bei der die errechneten Punkte mit folgender exponentieller Funktion angenähert werden:

$$T = b \cdot f^c + d \quad (4.2)$$

wobei der präexponentielle Faktor mit $b = 25(2) \text{ K} \cdot \text{s}^c$, der Exponent mit $c = 0,27(1)$ und der Ordinatenabschnitt mit $d = 20(2) \text{ K}$ berechnet wurde. Somit handelt es sich um eine Wurzelfunktion, die bei einer linearen Skala der Frequenz zu erkennen ist. Demnach wird eine frequenzabhängige feldinduzierte Eigenerwärmung innerhalb der Probe aufgrund von Energieverlust während der Hysterese vermutet [44, 182]. Dies könnte auch der Grund für die Reflexverschiebung in Abb. 4.8 (a) (schwarzer Pfeil) sein, da mit höheren Frequenzen die Elementarzelle temperaturbedingt vergrößert wird und somit die Gitterabstände zunehmen.

Die anhand Abb. 4.8 (b) und Gleichung 4.2 erkennbare Abnahme einer tetragonalen Phase mit zunehmender Frequenz ist qualitativ anhand von *E-T*-Phasendiagrammen von einigen ähnlichen auf temperaturabhängigen strukturellen Messungen basierenden relaxorischen und ferroelektrischen Verbindungen erklärbar [96, 166, 251, 252].

Die Ergebnisse lassen auf einen *U*-förmigen Verlauf in der Phasenübergangskurve im *E-T*-Phasendiagramm schließen, bei dem T_{R-FE} mit steigender Temperatur zunächst abnimmt und anschließend exponentiell steigt [166, 177]. Das ist der Grund, weshalb die ferroelektrische Fernordnung bei höheren Temperaturen durch Anlegen eines Feldes mit der Feldstärke 5 kV/mm nicht mehr erreicht werden kann.

Die Aufspaltung der Reflexe 002_T und 200_T ist ab der Frequenz $1,0 \cdot 10^0 \text{ Hz}$ wieder annähernd verschwunden, was auf die Stabilisierung des Relaxorzustandes zugunsten des ferroelektrischen

Zustandes hindeutet. Die Frequenz von $1,0 \cdot 10^1$ Hz ist einer Temperatur von etwa 45°C zuzuordnen (Abb. 4.9), bei der die Feldstärke nicht für eine R–FE Phasenumwandlung ausreicht. Der Temperaturschwellenwert T_{R-FE} ist erheblich geringer als in untersuchten bleifreien Materialien in der Literatur [43, 44, 96, 166, 251, 252].

In der Arbeit von Shi *et al.* wurde bei BNT–12BT mit Bi–Überschuss die Temperatur T_{R-FE} zu 150°C ermittelt (Kap. 2.4.8) [166]. Als mögliche Erklärung für diese Abweichung von T_{R-FE} muss der experimentelle Aufbau der makroskopischen Messung im Allgemeinen berücksichtigt werden. Hier wurden für die Probenkontaktierung zwei vergleichsweise große Metallkontakte verwendet, die eine generierte Eigenwärme direkt aus der Probe leiten. Dies steht im Gegensatz zur freistehenden Probe bei den *in situ* Diffraktionsexperimenten.

Abgesehen von dem Temperatureffekt müssen auch andere frequenzabhängige kinetische Effekte berücksichtigt werden, die einen Phasenübergang unterdrücken, da der R–FE Phasenübergang zeitabhängig und vergleichsweise langsam stattfindet (Kap. 2.4.8). Dies ist insbesondere bei den niedrigeren Frequenzen $1,9 \cdot 10^{-4} – 5,0 \cdot 10^{-2}$ Hz ersichtlich, da einerseits 200_C -Reflexaufspaltungen auftreten (Abb. 4.8), andererseits aber kein signifikanter Temperaturanstieg bei den temperaturabhängigen Messungen stattfindet (Abb. 4.9). Hinzu kommt, dass in PZT bei sehr geringen Frequenzen Krieffekte nachgewiesen wurden (Kap. 2.4.4) [48, 200].

4.4 STRAP

4.4.1 Strukturmodell

Die STRAP-Methode (Kap. 2.5.1) ermöglicht eine gleichzeitige Verfeinerung von Parametern anhand von Diffraktogrammen unterschiedlicher Orientierungen. Hierfür wird das EH-Modell für die Texturanalyse und die WSODF für die Gitterdehnung verwendet, wobei das Domäneschalten und die Gitterdehnung auf Basis physikalischer Annahmen von Hall *et al.* unabhängig voneinander berechnet werden können (Kap. 3.3.8) [39, 40, 225–227].

Für den Verlauf der Batch-Verfeinerung (Kap. 3.3.8) des gesamten Feldzyklus wird ein kontinuierliches Strukturmodell für jeden einzelnen Schritt benötigt, um den Verlauf des Phasenverhaltens konsistent zu bewerten. Obwohl dasselbe Zwei-Phasen-Strukturmodell für den gesamten Feldzyklus verwendet wird, sind erhebliche Unterschiede aufgrund der reversiblen R–FE Phasenumwandlung vorhanden. Die Anhaltspunkte für die Wahl der geeigneten Phasen basiert daher auf den Diffraktogrammen des remanenten und des maximalen Feldzustands. In Abb. 4.10 wird anhand des 200_C -Reflexes bei remanenter (a) und maximaler Feldstärke (b) das charakteristische Phasenverhalten und das dazu ausgewählte Strukturmodell verdeutlicht.

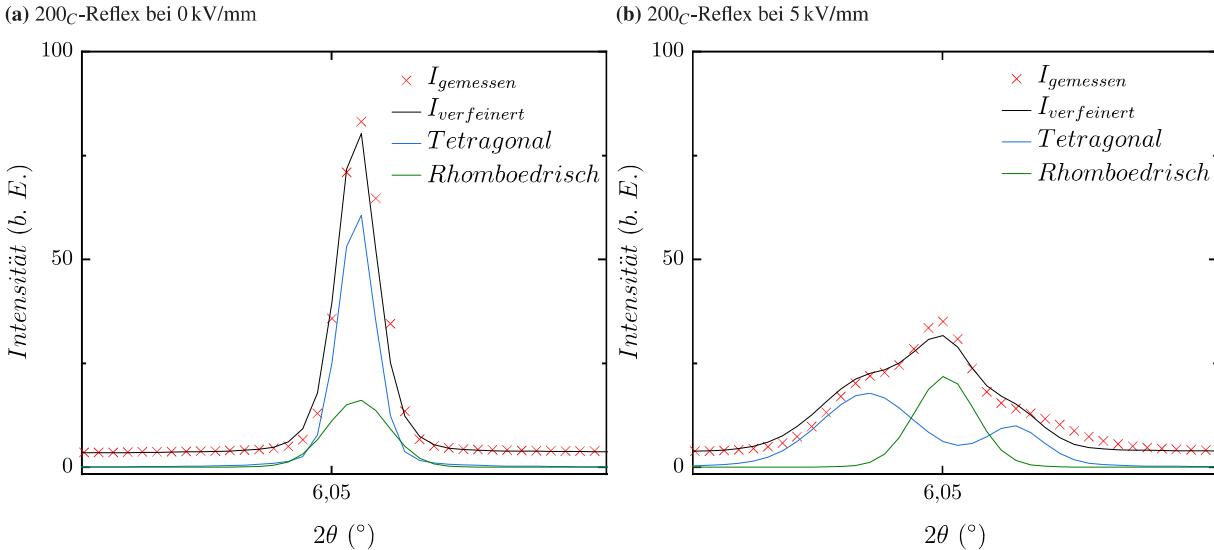


Abbildung 4.10: Die Rietveldverfeinerung von BNT–12BT aufgenommen bei der Feldfrequenz $1,9 \cdot 10^{-4}$ Hz im remanenten Zustand (a) und bei maximaler Feldstärke (b), beide mit dem Ausschnitt des 200_C -Reflexes und bei der Orientierung $\varphi = 0 - 5^\circ$. Die roten Kreuze stellen die Messwerte und die schwarze Linie die berechnete Funktion der Verfeinerung dar. Das für (a) verwendete Strukturmodell besteht aus einer rhomboedrischen (grüne Linie) und einer tetragonalen Phase (blaue Linie) ohne Verzerrung der Elementarzelle, also mit gleichgesetzten Gitterparametern $a = c$. Der aufgespaltene Reflex (b) besitzt neben der rhomboedrischen auch eine tetragonale Phase, bei der die Beschränkung aufgehoben ist und $a < c$ gilt.

Wie in Kap. 4.3.1 erläutert, wird eine R–FE Phasenumwandlung von einer pseudo-kubischen Phase in eine Phase aus tetragonaler und pseudo-kubischer Struktur beobachtet. Um die gemessenen Intensitäten bestmöglich anzunähern, wird für BNT–12BT eine tetragonale Phase zusammen mit einer rhomboedrischen Phase als passendste Möglichkeit für die Rietveldverfeinerung betrachtet. Dieses Strukturmodell wurde bereits für die Verfeinerung einer ebenfalls feldabhängigen Messung von BNT–6BT verwendet [26], da der feldinduzierte ferroelektrische Zustand als eine Koexistenz der tetragonalen mit einer entweder ebenfalls tetagonal oder rhomboedrisch verzerrten pseudo-kubischen Phase identifiziert wurde [25, 160].

Da für BNT–12BT auch ein kontinuierliches Zwei-Phasen-Strukturmodell während des gesamten Feldzyklus nötig ist, wird für den Relaxorzustand bei remanenter Feldstärke (Abb. 4.10 (a)) kein kubisches, sondern weiterhin ein tetragonales und rhomboedrisches Strukturmodell wie bei der maximalen Feldstärke verwendet (Abb. 4.10 (b)). Tab. 4.2 zeigt die Verfeinerungsergebnisse beider Gitterparameter a und c , Verzerrungen der Elementarzelle η (Gleichung 2.22 und 2.23), Einheitszellenvolumina V , Phasanteile F und die phasengewichteten R -Faktoren R_{wp} beider Phasen für die remanente und maximale Feldstärke.

Parameter	Remanent		Maximalfeld	
	Tetragonal	Rhomboedrisch	Tetragonal	Rhomboedrisch
a (Å)	3,9162(2)	5,53835(15)	3,90444(3)	5,53835(4)
c (Å)	3,9162(2)	6,7842(2)	3,94238(6)	6,79209(9)
η (%)	0	0,017(6)	0,972(2)	0,133(2)
V (Å ³)	60,06(1)	60,072(5)	60,1002(19)	60,141(1)
F (%)	21,1(4)	78,9(4)	51,14(15)	48,86(14)
R_{wp}	0,126		0,061	

Tabelle 4.2: Verfeinerte Parameter von BNT–12BT im remanenten Zustand (linke Spalte) und mit maximaler Feldstärke (rechte Spalte) für die Messung mit der Feldfrequenz $1,9 \cdot 10^{-4}$ Hz. In der Verfeinerung können die Parameter für jede Phase separat berechnet werden.

Im remanenten Zustand tritt keine charakteristische Reflexaufspaltung auf, weshalb die tetragonale Phase mit denselben Werten der Gitterparameter a und c in diesem Fall eine kubische Phase mit $\eta_T = 0$ repräsentiert. Anhand der rhomboedrischen Parameter ist zu sehen, dass auch im remanenten Zustand eine leichte rhomboedrische Verzerrung der pseudo-kubischen Struktur vorhanden ist. Gemeinsam mit der tetragonalen Phase kann der 200_C -Reflex gut wiedergegeben werden, sodass beide Phasen einen einzigen pseudo-kubischen Zustand darstellen (Abb. 4.10(a)). Auch bei maximaler Feldstärke (Abb. 4.10(b)) ist damit eine geeignete Anpassung gegeben, da die Reflexaufspaltung durch die tetragonale Phase mit nun unterschiedlichen Gitterparametern $a < c$ dargestellt wird. Diese Phase besteht also aus einer Koexistenz der rhomboedrisch pseudo-kubischen und der tetagonal verzerrten Phase. Ähnliche feldabhängige Phasenentwicklungen wurden bereits in BNT–25ST beobachtet [174].

4.4.2 Rietveldverfeinerung einer Orientierungsreihe

Eine Rietveldverfeinerung nach der in Kap. 3.3.8 beschriebenen Methode ist exemplarisch in Abb. 4.11 für die Frequenz $1,9 \cdot 10^{-4}$ Hz bei maximaler Feldstärke zu sehen. Abb. 4.11 (a) zeigt die Verfeinerung anhand des Diffraktogramms des Winkelabschnitts $0 - 5^\circ$ (*cake* 18) und Abb. 4.11 (b) enthält die komplette Orientierungsreihe. Die Intensitäten sind mit logarithmischer Skala aufgetragen, um alle Reflexe sichtbar darzustellen.

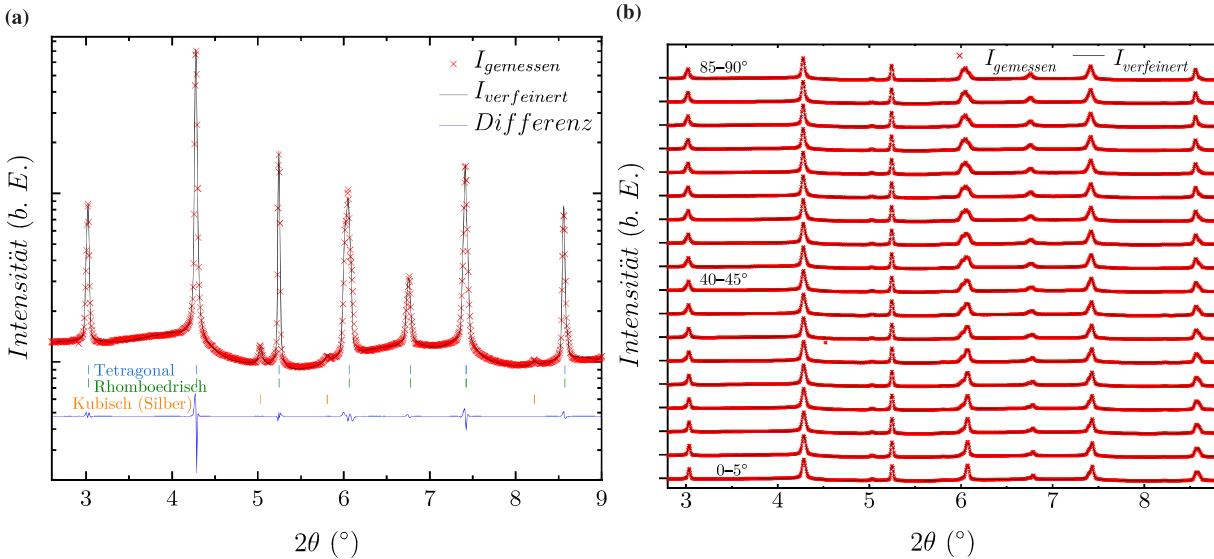


Abbildung 4.11: Exemplarische Darstellung eines Rietveldverfeinerungsergebnisses einer Messung mit der Frequenz $1,9 \cdot 10^{-4}$ Hz bei maximaler Feldstärke und der Orientierung $\varphi = 0 - 5^\circ$ (a). Die roten Kreuze stellen die Messwerte, die schwarze Linie die verfeinerte Funktion und die blaue Linie die Differenz der beiden dar. MAUD ermöglicht die simultane Verfeinerung einer gesamten Orientierungsreihe, die hier anhand der 18 aus dem Diffraktionsbild integrierten Diffraktogramme ($\varphi = 0 - 90^\circ$) zu sehen ist (b).

MAUD bietet außerdem die Darstellung einer Orientierungsreihe in Form von 2D-Diagrammen an, mit denen die orientierungsabhängige Entwicklung der gemessenen und berechneten Intensitäten veranschaulicht werden kann. Die Farbplots in Abb. 4.12 zeigen exemplarisch die gemessenen (oben) und berechneten Intensitäten (unten) des 111_C - (a) und des 200_C -Reflexes (b) derselben Orientierungsreihe.

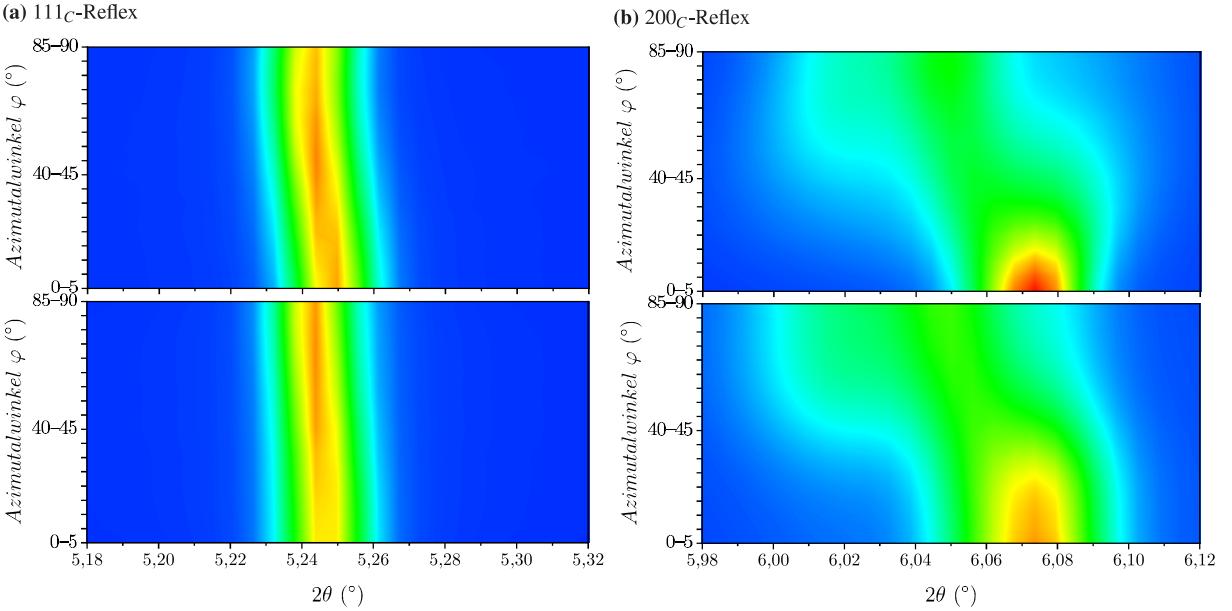


Abbildung 4.12: Oben: Ausschnitt der Darstellung in der MAUD-Software eines gemessenen Diffraktrogramms in verschiedenen Orientierungen des 111_C -Reflexes (a) und des 200_C -Reflexes (b) bei maximaler Feldstärke. Unten: Die entsprechenden Ausschnitte des Verfeinerungsergebnisses. Die Intensitätsverläufe werden hier durch farbliche Unterschiede dargestellt.

Somit erlaubt die Kombination beider Darstellungen (Abb. 4.11 und 4.12) während dem Verfeinerungsvorgang einen Vergleich der Messdaten mit den verfeinerten Parametern.

4.4.3 Verzerrung der Elementarzelle und Phasenanteil

Bei der STRAP-Methode wird eine vollständige Verfeinerung für die gesamte Orientierungsreihe für jeweils alle gemessenen elektrischen Feldstärken eines Zyklus im Batch-Verfahren durchgeführt. Zunächst wird die Struktur und das Phasenverhalten anhand der Verläufe der tetragonalen Verzerrung der Elementarzelle η_T (Abb. 4.13 (a)) und des Phasenanteils F_T (Abb. 4.13 (b)) näher beleuchtet. Die Größe η_T berechnet sich aus dem Verhältnis der tetragonalen Gitterparameter a und c zueinander (Gleichung 2.22). Da die rhomboedrische Verzerrung der Elementarzelle η_R nicht nur bei remanenter und maximaler Feldstärke, sondern auch während des gesamten Feldzyklus vernachlässigbar gering ist, beschreibt sie vielmehr eine kubische Struktur, zumal eine Aufspaltung des 111_C -Reflexes nicht gegeben ist (Abb. 4.6 (c)). Dies bedeutet, dass lediglich eine leichte Verzerrung in rhomboedrischer Form mithilfe dieser rhomboedrischen Phase beschrieben wird und somit die Phase tatsächlich als pseudo-kubisch begriffen werden kann.

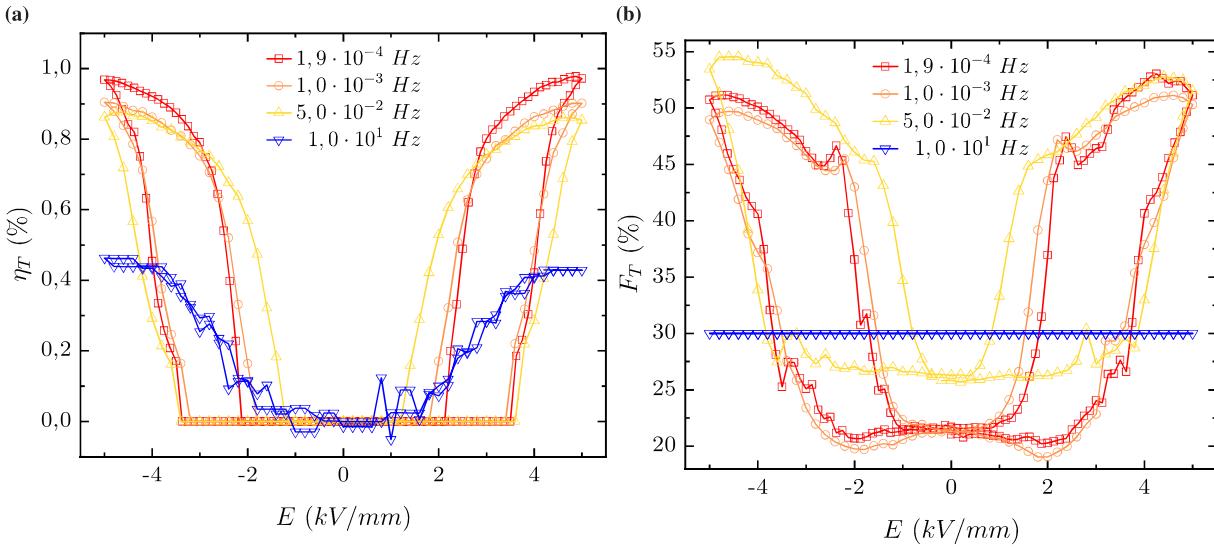


Abbildung 4.13: Der feldabhängige tetragonale Phasenanteil F_T (a) sowie die tetragonale Verzerrung der Elementarzelle η_T (b) bei vier unterschiedlichen Feldfrequenzen.

Die tetragonale Verzerrung der Elementarzelle ist zu Beginn des Feldzyklus nicht vorhanden, weshalb $\eta_T = 0$ gilt und das tetragonale Strukturmodell somit anfangs als vollständig kubische Phase fungiert. Dies ist in Abb. 4.13 (a) zu erkennen, da hier für $1,9 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-2}$ Hz im Bereich der niedrigen Feldstärken $\eta_T = 0$ gilt. Ab der Feldstärke 3,5 kV/mm ist ein abrupter Anstieg von η_T zu sehen. Ab diesem Schwellenwert wird die zuvor gegebene Beschränkung $\eta_T = 0$ aufgehoben, da die R–FE Phasenumwandlung mit tatsächlich tetragonaler Verzerrung stattfindet. Neben der neugebildeten tetragonalen Phase mit $a < c$ des ferroelektrischen Zustands befindet sich weiterhin noch die pseudo-kubische rhomboedrische Phase. Nach Erreichen des Feldmaximums bei 5 kV/mm und anschließender Feldumkehrung nimmt η_T ab, wobei bei ca. 2,5 kV/mm ein abrupter Abfall berechnet wurde. Bei den Frequenzen $1,0 \cdot 10^{-3}$ und $1,9 \cdot 10^{-4}$ Hz gilt $\eta_T = 0$ bereits bei 2 kV/mm und bei der Frequenz $5,0 \cdot 10^{-2}$ Hz bei 1 kV/mm. Ab hier ist η_T wieder nahezu Null, sodass wie zu Beginn des Feldzyklus nun wieder $a = c$ für die tetragonalen Gitterparameter gilt. Auch dies ist ein Indiz der reversiblen Phasenumwandlung, da die tetragonale ferroelektrische Phase zurück in die pseudo-kubische Phase umgewandelt wird und somit das tetragonale Strukturmodell wieder die kubische Symmetrie repräsentiert. Die rhomboedrische Gitterdehnung wird nicht durch die Phasenumwandlung beeinflusst, da sie während des gesamten Feldzyklus annähernd linear mit dem elektrischen Feld zu- und wieder abnimmt. Somit zeigt auch die rhomboedrische Phase ein reversibles Verhalten unter Feldeinfluss und bestätigt die Reversibilität des Materials.

Die Phasenrückumwandlung FE–R ist jedoch insofern frequenzabhängig, dass der Relaxorzustand mit der Frequenz $1,9 \cdot 10^{-4}$ Hz bei 2 kV/mm erreicht wird, während dies mit zunehmender Frequenz erst bei 1,75 bzw. 1 kV/mm der Fall ist. Dies führt zu einem Hystereseverhalten, das mit zunehmender Frequenz ebenfalls zunimmt. Dieses ist jedoch bei $1,0 \cdot 10^1$ Hz nicht vorhanden, da in diesem Fall die η_T bereits bei etwa 1,5 kV/mm ansteigt, weit unter dem Schwellenwert von 3,5 kV/mm. Es ist also ein entgegenwirkender Effekt zu beobachten, welcher durch

die angestiegene Temperatur aufgrund der Eigenerwärmung bei hohen Frequenzen begründet werden kann. Eine höhere Temperatur führt zu größerer Domänenmobilität, da sich das Material nun näher an seiner Depolarisationstemperatur (Abb. 2.4.6) befindet.

Der Verlauf von F_T (Abb. 4.13 (b)) beginnt ab der Feldstärke von 2 kV/mm zuzunehmen und gleicht dem Verlauf von η_T , da hier auch bei dem Schwellenwert von 3,5 kV/mm ein abrupter Anstieg zu sehen ist und bei Feldumkehrung mit derselben Weise wieder abfällt. Ebenfalls ist hier eine Frequenzabhängigkeit zu sehen, da die Phasenrückumwandlung mit zunehmenden Frequenzen erst später stattfindet. Außerdem fällt die Amplitude von F_T mit höheren Frequenzen von ca. 30 % auf 25 % ab. Hinzu kommt, dass mit zunehmender Frequenz auch F_T im gesamten Feldzyklus zunimmt. Bei $1,0 \cdot 10^1$ Hz (blau) bleibt sogar F_T mit einem remanenten Wert von 30 % erhöht. Dieser ist für die STRAP-Analyse konstant auf 30 % festgelegt, da er nur vernachlässigbar gering um diesen Wert schwankt. Dieser Effekt sowie die zunehmende Hysterese bei $1,9 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-2}$ Hz deuten auf kinetische Effekte hin, bei denen mit zunehmenden Frequenzen die Reaktion des Domänenschaltens verspätet ausgelöst wird.

Es kann demnach aus Abb. 4.13 geschlussfolgert werden, dass die Bildung der tetragonal verzerrten Phase zwar längere Reaktionszeiten erfordert, aber nach Erreichen des Schwellenwerts abrupt stattfindet. So erreicht η_T bei $1,9 \cdot 10^{-4}$ Hz durch eine Erhöhung des Feldes um lediglich 0,75 kV/mm bereits 80 % des maximalen Wertes. Wird die Frequenz erhöht, verzögert sich die Phasenumwandlung bzw. Rückumwandlung und die maximalen Werte von η_T nehmen ebenfalls ab. So wird bei der Frequenz von $1,0 \cdot 10^1$ Hz nur noch die Hälfte von η_T der niedrigsten Frequenz erreicht, die in diesem Fall zusätzlich auf eine Sättigung hindeutet. Dies zeigt, dass die kinetischen Effekte nicht nur die Bildung der tetragonalen Phase selbst beeinflussen, sondern auch η_T innerhalb dieser ferroelektrischen Phase.

4.4.4 Dehnungsmechanismen

Mithilfe von Berechnungen auf Basis der STRAP-Methode (Kap. 2.5.1) werden die Beiträge der beiden Dehnungsmechanismen sowohl in der tetragonalen (Abb. 4.14 (a)), als auch in der rhomboedrischen Phase (Abb. 4.14 (b)) quantifiziert.

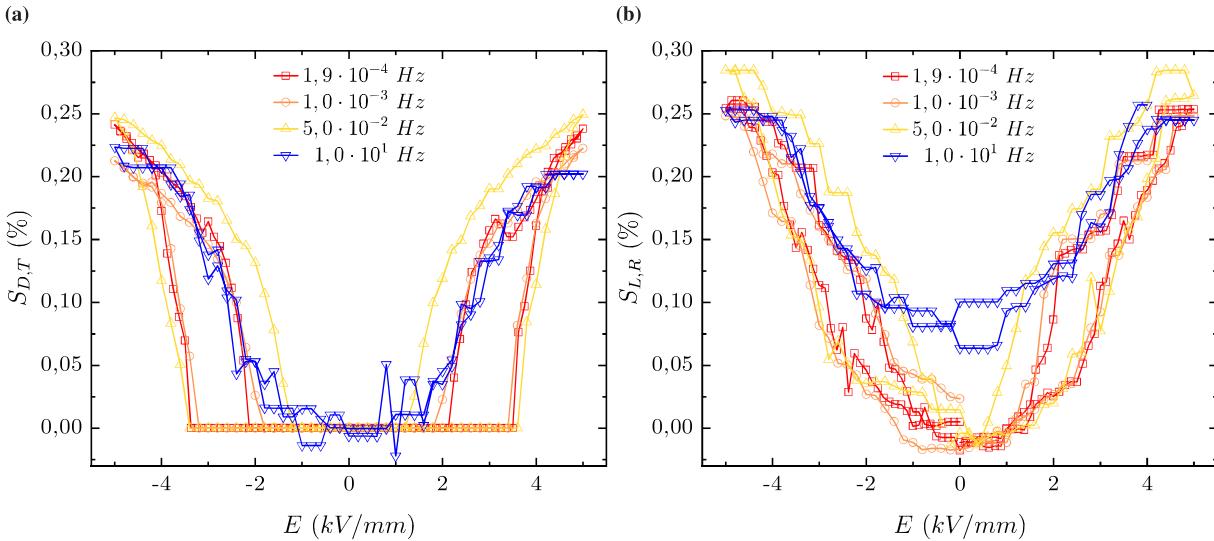


Abbildung 4.14: Die berechneten Dehnungskurven während eines Feldzyklus der Mechanismen des tetragonalen Domänenschaltens (a) und der Gitterdehnung in der rhomboedrischen Phase (b) bei vier unterschiedlichen Frequenzen (farbige Linien).

Während der Batch-Verfeinerung konnte keine Gitterdehnung der tetragonalen Phase festgestellt und verfeinert werden. Bei der rhomboedrischen Phase war auch mit der höchstmöglichen Auflösung kein Verlauf von η_R zu erkennen, weshalb aus der Verfeinerung kein Dehnungsmechanismus durch Domänenschalten für die rhomboedrische Phase resultierte. Daher besteht der Dehnungsbeitrag der tetragonalen Phase ausschließlich aus Domänenschalten $S_{D,T}$ (Abb. 4.14(a)) und in der rhomboedrischen Phase aus Gitterdehnung $S_{L,R}$ (Abb. 4.14(b)).

Die Gegenüberstellung der Dehnungseffekte in beiden Phasen ermöglicht die Unterscheidung eines signifikant abweichenden Koerzitivfelds, welches bei etwa 3 kV/mm für $S_{L,R}$ liegt und bei $S_{D,T}$ bei der Feldstärke 4 kV/mm vorzufinden ist. Dies ist dahingehend eine erstaunliche Beobachtung, als dass alle Dehnungsmechanismen in bleihaltigen Materialien wie PZT daselbe Koerzitivfeld aufweisen [48]. Dieses Ergebnis ist ebenfalls nicht durch makroskopische Messungen ersichtlich und wurde deshalb nie zuvor beobachtet. Dies könnte auch ein Grund für das unterschiedliche Verhalten bleifreier und bleihaltiger Piezokeramiken sein (Kap. 2.4.7). Das feldinduzierte Domänenschalten der tetragonalen Phase bei $1.9 \cdot 10^{-4}$, $1.0 \cdot 10^{-3}$ und $5.0 \cdot 10^{-2}$ Hz ist aufgrund $\eta_T = 0$ bis etwa 3,5 kV/mm vernachlässigbar gering. Wird dieser Schwellenwert der Feldstärke überschritten, nimmt das Domänenschalten abrupt zu, wobei eine maximale Dehnung von $S_{D,T} = 0,25\%$ bei 5 kV/mm erreicht wird. Hier ist zu erkennen, dass eine Sättigung der Dehnung noch nicht erreicht ist. Um maximale Dehnungswerte zu erhalten, wäre also die Anwendung von höheren Feldstärken oder noch geringeren Frequenzen aufgrund des Kriecheffekts (Kap. 2.4.8) interessant. Mit der Umkehrung des Feldes nach der maximalen Feldstärke von 5 kV/mm geht die Dehnung mit demselben Verlauf wie η_T zurück. Für die Frequenz $5.0 \cdot 10^{-2}$ Hz ist die Dehnung bei 1 kV/mm vollständig zurückgegangen, während dies bei den Frequenzen $1.9 \cdot 10^{-4}$ und $1.0 \cdot 10^{-3}$ Hz bereits bei 2 kV/mm geschieht.

Die Dehnungskurve von $S_{D,T}$ mitsamt den dabei stark auftretenden Hystereseeffekten stimmt

also mit dem Verlauf von η_T (Abb. 4.13 (a)) und F_T (Abb. 4.13 (b)) überein. Die mit der Bildung der tetragonalen Phase und des Verlaufs von η_T gleichzeitig stattfindende Dehnung weist auf einen korrelierten Prozess hin, welcher ebenfalls erst nach Erreichen des Schwellenwertes ausgelöst wird. Das Domänenschalten kann also als inaktiv betrachtet werden, so lange nicht ein gewisser Schwellenwert des elektrischen Feldes die benötigte Aktivierungsenergie bereitstellt. Das Auftreten der hohen Hysterese und die Korrelationen mit η_T und F_T deutet also auf das Domänenschalten der tetragonalen Phase hin.

Bei der Feldfrequenz von $1,0 \cdot 10^1$ Hz weisen die Dehnungskurven $S_{D,T}$ und $S_{L,R}$ (Abb. 4.14, blau) sowie η_T (4.13 (a), blau) kein Hystereseverhalten auf. Im Gegensatz zu den makroskopisch gemessenen Dehnungskurven (Abb. 4.1) ist hier also keine Fortführung der mit der Frequenz zunehmenden Hysterese zu beobachten. Dies kann zum einen dadurch erklärt werden, dass das Material durch die makroskopische Messung der Dehnungskurven nur einige Male gepolt wurde, während für die strukturelle Messung bei der Frequenz $1,0 \cdot 10^1$ Hz die stroboskopische Methode angewandt wurde. Dabei wird das Material mehrere Stunden mit 5 kV/mm zyklisiert und führt wie anhand Abb. 4.2 (a) erläutert, zu einer Abnahme der Hysterese nach einer hohen Zyklanzahl. Zum anderen kann das Verschwinden der Hysterese bei $1,0 \cdot 10^1$ Hz wie bei η_T auf den frequenzbedingten Eigenerwärmungseffekt zurückgeführt werden, der das Domänenschalten erleichtert und bereits bei etwa 1,5 kV/mm ermöglicht. Dies trifft nicht auf die makroskopischen Dehnungsmessungen zu, da hier große Metallkontakte benötigt werden, um die Probe zu fixieren und eine Materialdehnung zu erfassen. Diese leiten die bei hohen Frequenzen erzeugte Eigenwärme ab und die Domänenmobilität wird nicht erhöht. Auch bei der Feldumkehrung nimmt aufgrund der erhöhten Domänenmobilität die Dehnung ohne Hysterese ab. Nichtsdestotrotz ist bei ca. $0,075 - 0,1\%$ durch die verlangsamte Reaktion auf das elektrische Feld remanente rhomboedrische Gitterdehnung vorhanden.

Hinsichtlich der Kurvenform von $S_{L,R}$ (Abb. 4.14 (b)) sind fundamentale Unterschiede zu $S_{D,T}$ festzustellen. Die Dehnung $S_{L,R}$ nimmt kontinuierlich annähernd linear zu und beginnt bereits bei $0 - 1$ kV/mm, was auf zunehmende Gitterdehnungseffekte des als rhomboedrisch angenommenen Anteils der pseudo-kubischen Phase hinweist. Dies lässt sich auch mit zunehmender Feldstärke im Bereich von $1 - 2$ kV/mm an der gleichzeitigen Zunahme von F_R bzw. der Abnahme von F_T (Abb. 4.13 (b)) beobachten.

Außerdem ist die Hysterese während des gesamten Feldzyklus weniger ausgeprägt und insgesamt konstanter als bei $S_{D,T}$. Mit zunehmendem Feld stimmen die Kurven von $S_{D,T}$ mit $S_{L,R}$ für alle Frequenzen außer $1,0 \cdot 10^1$ Hz überein, bei abnehmendem Feld ist bei $S_{D,T}$ jedoch ein klarer Unterschied zwischen $5,0 \cdot 10^{-2}$ Hz und den übrigen Frequenzen zu sehen, was zu unterschiedlichen Hysteresen führt. Dieser Unterschied zwischen $5,0 \cdot 10^{-2}$ Hz und den übrigen Frequenzen ist bei $S_{L,R}$ bei abnehmendem Feld geringer. Dies kann dadurch begründet werden, dass eine höhere Frequenz die Gitterdehnung weniger beeinträchtigt, da diese im Vergleich zum Domänenschalten geringere Reaktionszeiten der Kinetik besitzt.

Ferner weist $S_{D,T}$ bei der Frequenz $1,0 \cdot 10^1$ Hz ein höheres Rauschen als $S_{L,R}$ auf, was im Gegensatz zu den anderen Frequenzen steht, da bei diesen die Kurven von $S_{L,R}$ ein höheres Rauschen zeigen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei der Auswertung der 2D-Detektordaten auf eine höhere Intensitätsstatistik zurückgegriffen werden kann, die Winkelauflösung jedoch geringer als die des MAD-Detektors ist (Kap. 3.3.3). Da Textureffekte anhand von Intensitätsänderungen identifiziert werden, können mit dem 2D-Detektor glattere Dehnungskurven für das Domänenschalten berechnet werden. Der MAD-Detektor hingegen hat im Vergleich eine niedrigere Intensitätsstatistik, aber eine höhere Winkelauflösung, die eine exaktere Bestimmung der 2θ -Verschiebung erlaubt und somit zu weniger Rauschen der Gitterdehnungskurven führt.

4.4.5 Gesamtdehnungskurven

In Abb. 4.15 (a) sind die berechneten Gesamtdehnungskurven für alle angewandten Frequenzen dargestellt. Sie ergeben sich wie in Kap. 2.5.1 beschrieben aus den phasengewichteten Dehnungskurven aus beiden Dehnungsmechanismen. Zum Vergleich sind die makroskopischen Dehnungskurven in Abb. 4.15 (b) nochmals dargestellt (identisch mit Abb. 4.1 (a)).

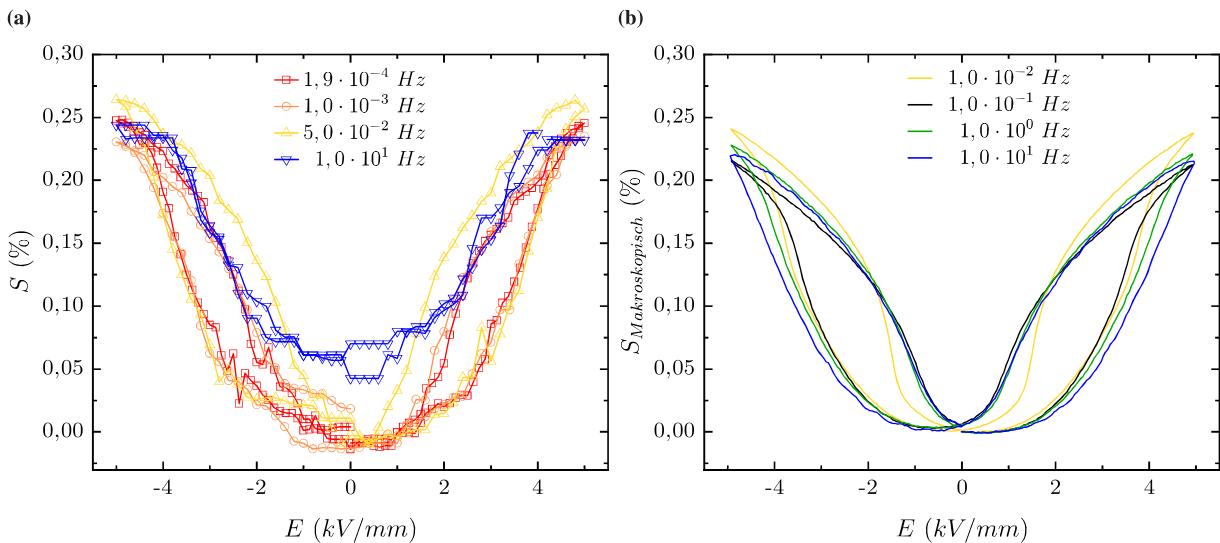


Abbildung 4.15: Die berechnete Gesamtdehnung resultierend aus tetragonalem Domänenschalten und rhomboedrischer Gitterdehnung von BNT–12BT bei vier verschiedenen Frequenzen (a). Dazu als Vergleich die Dehnungskurven der makroskopischen Messungen (b), identisch mit Abb. 4.1 (a).

Zunächst ist zu erkennen, dass mit zunehmenden Frequenzen die Hysterese ebenfalls zunimmt. Dies kann wie in den bereits beschriebenen Fällen des Verlaufs von η_T (Abb. 4.13 (a)), F_T (Abb. 4.13 (b)) und der Dehnungskurven beider Dehnungsmechanismen (Abb. 4.14) auf die beschriebenen kinetischen Effekte zurückgeführt werden.

Des weiteren ist bei Zunahme der Feldfrequenz eine zu höheren Feldstärken abnehmende Verengung der Hysterese sichtbar, die auch bei den makroskopischen Dehnungskurven auftritt. Die

berechneten Dehnungskurven (Abb. 4.15 (a)) erreichen im Vergleich zu den makroskopisch ermittelten Kurven (Abb. 4.15 (b)) höhere Gesamtdehnungen S . Der Grund hierfür liegt abermals an den Metallkontakte im Versuchsaufbau, da diese mechanischen Druck auf die Probe ausüben und dieser somit der Materialdehnung entgegenwirkt. Dieser Effekt wird bei den berechneten Dehnungskurven nicht beobachtet, da der experimentelle Aufbau hier die Messung einer freistehenden Probe unter stressfreier Bedingung ermöglicht.

Bei den berechneten Dehnungskurven sind die Koerzitivfelder mit zunehmender Frequenz von S frequenzunabhängig, während sich die Umkehrpunkte der Dehnungskurve unterscheiden. Dies steht im Gegensatz zu den makroskopischen Messungen, bei denen sich die Koerzitivfelder frequenzabhängig unterscheiden, nicht aber die Umkehrpunkte nach der Feldumkehrung. In dem Fall der makroskopischen Messungen ist dies auf die Kräfte der Metallkontakte zurückzuführen, die der Ausdehnung entgegenwirken. Je niedriger die Blockierkraft (Kap. 4.4.4) des Materials, desto größer ist dieser Effekt. Obwohl vergleichsweise hohe Blockierkräfte für BNT–BT festgestellt wurden [11], wird der Effekt bei BNT–12BT beobachtet. Dies liegt an der Blockierkraft bei Materialien mit reversiblen feldinduzierten Phasenumwandlungen, die niedriger ist als bei einphasigen Materialien mit ausschließlich Domänenschalten als Dehnungsmechanismus [84, 253].

Von diesen Unterschieden abgesehen, sind die Dehnungswerte, die Verläufe und die Form der berechneten Dehnungskurven in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der makroskopischen Experimente. Dies ist insbesondere in Abb. 4.16 deutlich zu sehen.

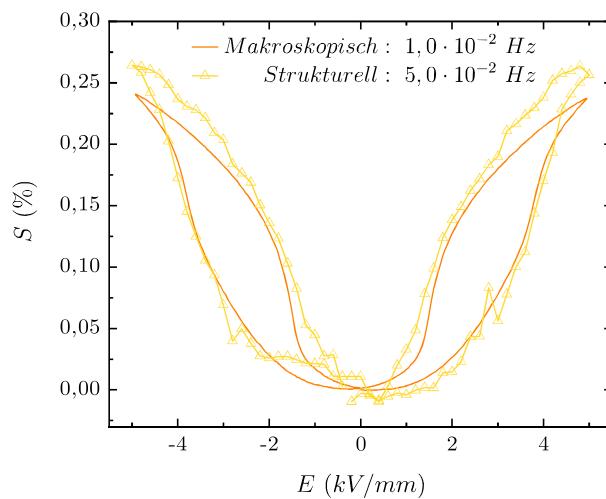


Abbildung 4.16: Makroskopische Dehnungskurve gemessen mit der Frequenz $1,0 \cdot 10^{-2} Hz$ (orange) sowie strukturell mit der STRAP-Methode berechnete Gesamtdehnungskurve mit der Frequenz $5,0 \cdot 10^{-2} Hz$ (gelb).

Hier ist die makroskopische Dehnungskurve (orange Linie) und die Gesamtdehnungskurve des strukturellen Ansatzes (gelbe Linie) mit annähernd derselben Frequenzen von $1,0 \cdot 10^{-2} Hz$ bzw. $5,0 \cdot 10^{-2} Hz$ zusammen in einem Diagramm aufgetragen. Es wird diese Frequenz ausgewählt, da hierfür die Dehnungskurven beider Ansätze vorhanden sind. Aufgrund der oben

beschriebenen Gründe des experimentellen Aufbaus und der Messmethode (Kap. 4.4.4), ist ein Vergleich der Dehnungskurven bei der Frequenz $1,0 \cdot 10^1$ Hz nicht geeignet. Anhand von Abb. 4.16 ist zu erkennen, dass abgesehen von den Dehnungswerten bei hohen Feldstärken beide Dehnungskurven nahezu deckungsgleich sind. Dadurch wird verdeutlicht, dass die auf Daten in atomarer Größenordnung basierende Herangehensweise mit der STRAP-Methode eine geeignete Möglichkeit ist, Dehnungsmechanismen zu beschreiben und zusätzlich auch quantifizieren zu können. Auf diese Weise können komplexe Prozesse und Mechanismen beleuchtet werden, die einer scheinbar simplen Dehnungskurve zugrunde liegen. Die makroskopische Dehnungskurve lässt bei BNT-12BT mit Bi-Überschuss auf Relaxorverhalten schließen, welches durch die STRAP-Analyse bestätigt werden kann. Darüber hinaus kann gezeigt werden, dass eine vollständig reversible Phasenumwandlung stattfindet, bei der die rhomboedrische verzerrte pseudo-kubische Relaxorphase in eine Phasenkoexistenz bestehend aus der Relaxorphase und einer ferroelektrischen tetragonalen Phase übergeht. Die strukturelle Herangehensweise ermöglicht weiterhin die Erkenntnis, dass der gesamte Ausdehnungsvorgang aus verschiedenen sich überlagernden Dynamiken zusammengesetzt ist. Es sind also nicht nur mehrere Phasen vorhanden, sondern auch unterschiedliche Dehnungsmechanismen: Während in der rhomboedrische Phase intrinsische Gitterdehnungseffekte auftreten, ist der Mechanismus des extrinsischen Domänenschaltens in der tetragonalen Phase dominant. Zusätzlich wird festgestellt, dass die rhomboedrische Gitterdehnung kontinuierlich stattfindet, wohingegen das tetragonale Domänenschalten erst nach Erreichen einer bestimmten Feldstärke aktiviert wird, abrupt verläuft und bei Feldumkehrung eine hohe Hysterese hinterlässt. Dadurch ergeben sich für beide Phasen sehr unterschiedliche Dehnungskurven mit voneinander abweichenden Koerzitivfeldern: Die Dehnungskurve der rhomboedrischen Gitterdehnung ist überwiegend linear und folgt einem V-förmigen Verlauf. Die Dehnungskurve des tetragonalen Domänenschaltens hingegen ähnelt mehr der relaxortypischen „Sprout“-Kurve. Die glatte Form der Gesamtdehnungskurve ist demnach das vermengte Resultat beider Phasen, die mit unterschiedlichen Dehnungsmechanismen auf das äußere elektrische Feld reagieren.

5 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, die Dehnungsmechanismen der bleifreien Piezokeramik BNT–BT zu untersuchen, um anhand dieser Ergebnisse die Suche nach einem bleifreien Piezoelektrikum zu beschleunigen und die bestehenden Ansätze zielgerichtet optimieren zu können.

In dieser Arbeit wurde für die Untersuchung einer BNT–BT Probe die Methode der *in situ* Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung verwendet. Die Röntgenbeugung ist eines der hilfreichsten und meist eingesetzten Werkzeuge, um sowohl die Kristall- und Mikrostruktur als auch die Phasenzusammensetzung von Funktionsmaterialien zu erforschen. Durch Messung mit hochintensiver Strahlung an Synchrotroneinrichtungen wurde zusätzlich eine Untersuchung des Bulkmaterials in Transmissionsgeometrie für verschiedene Probenorientierungen in Abhängigkeit eines elektrischen Feldes in *in situ*-Experimenten ermöglicht. Die umfassenden zeit-, feld-, orientierungs- und temperaturabhängigen Messungen konnten durch den Einsatz von zwei verschiedenen Detektoren mit unterschiedlichen Messmethoden in Kombination mit einer eigens für die Messungen konstruierten Probenumgebung realisiert werden. Dabei wurden die Messungen mit hohen Frequenzen durch die anforderungsspezifisch entwickelte Messmethode der Stroboskopie umgesetzt, damit insgesamt ein ungewöhnlich hoher Frequenzbereich von sechs Größenordnungen untersucht werden konnte. Im Gegensatz zu makroskopischen Messungen erlaubte der spezielle experimentelle Aufbau einer freistehenden Probe zudem die Untersuchung des Materials ohne mechanischen Druck und signifikante Wärmeabfuhr.

Die untersuchte Probe besitzt einen hohen BT-Anteil von 12 %, weshalb sie nach bisher erstellten Phasendiagrammen auf der ferroelektrischen Seite der morphotropen Phasengrenze liegt und somit eine tetragonalen Phase erwartet wurde. Der Vergleich zwischen den Diffraktogrammen des remanenten und des maximalen Feldzustands deuteten jedoch auf eine vollständig reversible feldinduzierte Umwandlung von einer ergodischen Relaxor- (R) in eine Phasenkoexistenz der R und einer tetragonal ferroelektrischen (FE) Phase hin. Der Relaxorzustand im ungepolten und remanenten Zustand wurde auch von makroskopischen Dehnungs-, Polarisations- und Permittivitätstmessungen bestätigt. Dieses Phasenverhalten einer Stabilisierung des Relaxorzustands zugunsten der ferroelektrischen Phase kann durch einen Bismut-Überschuss der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung erklärt werden. Eine feldabhängige R–FE Phasenumwandlung ist deshalb interessant, da sie üblicherweise von hohen makroskopischen Dehnungseffekten begleitet ist [11].

Es konnte weiterhin festgestellt werden, dass die Feldfrequenz von entscheidender Bedeutung

ist, da bei erhöhten Temperaturen die R–FE Phasenumwandlung unterdrückt wird und das Material in der pseudo-kubischen Phase verbleibt. Hohe Feldfrequenzen lösen eine Eigenerwärmung innerhalb der Probe aus, die die Bildung einer ferroelektrischen Fernordnung erschwert bzw. verhindert. Das Phänomen der Eigenerwärmung ist wesentlich geringer in makroskopischen Experimenten, da große Metallkontakte zur Probenbefestigung verwendet werden, die die Wärme von der Probe abführen. Daher ermöglichte die Methode mit feldabhängiger *in situ* Röntgenbeugung Einblicke in intrinsische Temperatureffekte einer Probe ohne mechanische Belastung. Neben der Eigenerwärmung bei hohen Frequenzen führten außerdem kinetische Effekte ebenfalls zu einer Unterdrückung der Bildung des ferroelektrischen Zustands und verhinderten somit zusätzlich die R–FE Phasenumwandlung.

Für die Herangehensweise einer strukturellen Untersuchung von BNT–BT wurden die Messdaten mit der *Strain, Texture and Rietveld Analysis for Piezoceramics*-Methode (STRAP) analysiert. Hierbei erfolgte eine Dehnungs- und Texturanalyse durch Rietveldverfeinerung anhand der Diffraktionsdaten mithilfe der Software MAUD. Für die Rietveldverfeinerung konnte simultan eine gesamte Orientierungsreihe resultierend aus nur einer Messung betrachtet werden. Wird dieses Experiment für verschiedene Feldstärken des angelegten elektrischen Feldes wiederholt, kann auf diese Weise die Dehnung während eines gesamten bipolaren Feldzyklus errechnet werden. STRAP ermöglichte eine Differenzierung und Quantifizierung der unterschiedlichen Dehnungsmechanismen separat für alle koexistierenden Phasen des Materials. Die auftretenden Phasen konnten mit einem Strukturmodell bestehend aus einer tetragonalen und einer rhomboedrischen Phase am geeignetsten beschrieben werden. Dabei besteht der Relaxorzustand aus einer pseudo-kubischen Struktur, die mit der tetragonalen Phase ohne Verzerrung der Elementarzelle ($\eta_T = 0$) und der rhomboedrischen Phase mit geringer Verzerrung η_R dargestellt wurde. Bei der Phasenumwandlung in den ferroelektrischen Zustand wurde nun die tetragonale Phase mit $a < c$ und weiterhin die rhomboedrisch pseudo-kubische Phase verwendet.

Dabei konnten mehrere Unterschiede des feldinduzierten Dehnungsverhaltens zwischen den beiden Phasen identifiziert werden. Erstens ist das Koerzitivfeld der tetragonalen Phase höher als das der rhomboedrischen Phase, was nur anhand der makroskopisch gemessenen Dehnungskurven nicht erkennbar ist. Zweitens ist die Dehnung der rhomboedrischen Phase ausschließlich auf intrinsische Gitterdehnungseffekte zurückzuführen, während die Dehnung in der tetragonalen Phase nur aus Dehnung durch Domäenschalten verursacht wird. Drittens beginnt die Dehnung durch Domäenschalten erst nach Erreichen eines bestimmten Schwellenwerts, steigt rapide an und nimmt abhängig von der Feldfrequenz bei unterschiedlichen Feldstärken wieder ab. Es kann geschlussfolgert werden, dass die Bildung der tetragonal verzerrten Phase vergleichsweise schwerfällig abläuft und durch das Einsetzen von Domäenschalten ab der Feldstärke 3,5 kV/mm abrupt beschleunigt wird. Die in der rhomboedrischen Phase auftretende Gitterdehnung beginnt bereits bei niedrigeren Feldstärken und steigt kontinuierlich an. Die durch Domäenschalten verursachten Dehnungskurven besitzen zudem eine höhere Hysterese,

die zusätzlich mit steigender Frequenz zunimmt. Dies zeigt eine vergleichsweise lange Reaktionszeit von η_T sowie der Umschaltprozesse tetragonaler Domänen. Die hohen Dehnungshysteresen in BNT–12BT deuten also auf das Domänenschalten der verzerrten Phase hin. Bei der höchsten angewandten Frequenz $1,0 \cdot 10^1$ Hz wird jedoch ein gegenteiliger Effekt beobachtet, da in diesem Fall aufgrund der Eigenerwärmung der Probe eine erhöhte Domänenmobilität stattfindet und somit die Bildung der ferroelektrischen Fernordnung erschwert wird. Die frequenzabhängigen Experimente in dem großen Frequenzbereich zeigten also eine deutliche Auswirkung der angewandten Frequenzen auf die Kinetik und damit auf die Materialperformance. Die daraus gezogenen Schlussfolgerungen sind essentiell für Erwägungen einer kommerziellen technischen Anwendung für bleifreie Aktormaterialien.

Des weiteren wurde mit dieser Arbeit dargelegt, dass die Herangehensweise einer Dehnungsbe-rechnung aus strukturellen Messungen eine einzigartige Möglichkeit zur Quantifizierung von Dehnungsmechanismen in Piezokeramiken darstellt. Auch wenn makroskopisch gemessene Dehnungskurven ein kontinuierliches Verhalten zeigen und somit einen simplen Mechanismus suggerieren, sind die zugrundeliegenden strukturellen und mikrostrukturellen Mechanismen weitaus komplexer. Die Ergebnisse zeigten somit, dass sich das Zusammenspiel dieser zugrundeliegenden Dehnungsmechanismen fundamental von den bisher untersuchten Dehnungsmechanismen von PZT und anderen bleihaltigen Piezokeramiken unterscheiden.

Die Erkenntnisse aus der besonderen Eigenschaft einer reversiblen R–FE Phasenumwandlung sind nicht nur bedeutend für die Materialoptimierung von BNT–BT, sondern erlauben auch ein tiefergehendes Verständnis anderer Materialsysteme mit ähnlichen Voraussetzungen. So ist zum Beispiel die Beleuchtung der strukturellen Dehnungsmechanismen von bereits angewandten BT-reichen BNT–BT Verbindungen wie PIC 700 von zentraler Bedeutung für die Materialoptimierung hinsichtlich vielfältiger Anwendungsmöglichkeiten. Außerdem können die Erkenntnisse auch auf andere Materialsysteme mit einem reversiblen R–FE Phasenübergang wie z. B. BNT–BT–KNN übertragen werden. Somit können die in dieser Arbeit erarbeiteten Methoden nun verwendet und auch weiterentwickelt werden, um letztlich einen wichtigen Baustein für die dringliche Notwendigkeit einer Entwicklung von bleifreien Funktionsmaterialien für zukünftige Technologien zu bilden.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Utschig, “Wechselwirkung ferroelektrischer Domänenwände mit geladenen und ungeladenen Defekten,” Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2005.
- [2] W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing, *Piezoelectricity*, ser. Springer. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, vol. 114.
- [3] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, “Perspective on the development of lead-free piezoceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 6, pp. 1153–1177, jun 2009.
- [4] E. Suaste-Gomez, *Piezoelectric Ceramics*. Rijeka: Sciendo, 2010.
- [5] W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic, and J. Rödel, “Evolving morphotropic phase boundary in lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ piezoceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 1, p. 014110, jan 2011.
- [6] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, and D. Damjanovic, “Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 6, pp. 1659–1681, 2015.
- [7] D. Schneider, “Anisotropie in $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}-100x\text{BaTiO}_3$ Einkristallen: Elektromechanische Eigenschaften, Phasenstabilität und Phasenübergänge in Abhängigkeit des BaTiO_3 -Gehaltes,” Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2016.
- [8] C. H. Hong, H. P. Kim, B. Y. Choi, H. S. Han, J. S. Son, C. W. Ahn, and W. Jo, “Lead-free piezoceramics – Where to move on?” *Journal of Materomics*, vol. 2, no. 1, pp. 1–24, 2016.
- [9] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. London, New York: Academic Press Inc., 1971.
- [10] “Piezoelectric Ceramic, Polymer and Ceramic/Polymer Composite Devices - Types, Materials, Applications, New Developments, Industry Structure and Global Markets,” *Innovative Research and Products Inc. Stamford*, 2014.

- [11] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang, and J. Rödel, “Giant electric-field-induced strains in lead-free ceramics for actuator applications - Status and perspective,” *Journal of Electroceramics*, vol. 29, no. 1, pp. 71–93, 2012.
- [12] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, “Lead-free piezoceramics,” *Nature*, vol. 432, no. 7013, pp. 84–87, nov 2004.
- [13] European Parliament, “Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS),” pp. 88–110, 2011.
- [14] T. H. E. E. Parliament, T. H. E. Council, O. F. The, and E. Union, “Directive 2011/7/EU of the European Parliament and of the Council,” *Fundamental Texts On European Private Law*, no. June, pp. 38–71, 2020.
- [15] J. Koruza, A. J. Bell, T. Frömling, K. G. Webber, K. Wang, and J. Rödel, “Requirements for the transfer of lead-free piezoceramics into application,” *Journal of Materomics*, vol. 4, no. 1, pp. 13–26, 2018.
- [16] J. Rödel and J. F. Li, “Lead-free piezoceramics: Status and perspectives,” *MRS Bulletin*, vol. 43, no. 8, pp. 576–580, 2018.
- [17] N. G. Fenu, N. Giles-Donovan, M. R. Sadiq, and S. Cochran, “Full Set of Material Properties of Lead-Free PIC 700 for Transducer Designers,” *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 68, p. 1, 2020.
- [18] S. Andrews, “RoHS Exemptions,” Abgerufen am 30.05.2021. [Online]. Available: <https://blog.assentcompliance.com/index.php/rohs-exemptions-under-review>
- [19] “RoHS Guide,” Abgerufen am 13.07.2020. [Online]. Available: <https://www.rohsguide.com/rohs-future.htm>
- [20] A. J. Bell and O. Deubzer, “Lead-free piezoelectrics - The environmental and regulatory issues,” *MRS Bulletin*, vol. 43, no. 8, pp. 581–587, 2018.
- [21] T. Takenaka, K. Maruyama, and K. Sakata, “(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. Part 1, No. 9B, pp. 2236–2239, sep 1991.
- [22] S. T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, H. Ehrenberg, and J. Rödel, “Giant strain in lead-free piezoceramics Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃-K0.5Na_{0.5}NbO₃ system,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 11, pp. 2–5, 2007.

- [23] S.-T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, H. Ehrenberg, and J. Rödel, “Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K0.5Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. II. Temperature dependent properties,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 3, p. 34108, feb 2008.
- [24] W. Jo, T. Granzow, E. Aulbach, J. Rödel, and D. Damjanovic, “Origin of the large strain response in $(\text{K0.5Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -modified $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 9, p. 94102, 2009.
- [25] J. E. Daniels, W. Jo, J. Rödel, and J. L. Jones, “Electric-field-induced phase transformation at a lead-free morphotropic phase boundary: Case study in a 93% $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -7% BaTiO_3 piezoelectric ceramic,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 3, pp. 2007–2010, 2009.
- [26] M. Hinterstein, L. A. Schmitt, M. Hoelzel, W. Jo, J. Rödel, H.-J. Kleebe, and M. Hoffman, “Cyclic electric field response of morphotropic $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ piezoceramics,” *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 22, p. 222904, jun 2015.
- [27] E. Aksel and J. L. Jones, “Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators,” *Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 1935–1954, 2010.
- [28] P. Ditas, E. Hennig, and A. Kynast, “Lead-free piezoceramic materials for ultrasonic applications,” in *Sensors and Measuring Systems 2014; 17. ITG/GMA Symposium*. VDE, 2014, pp. 1–4.
- [29] M. Hinterstein, M. Knapp, M. Hözel, W. Jo, A. Cervellino, H. Ehrenberg, and H. Fuess, “Field-induced phase transition in $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 43, no. 6, pp. 1314–1321, 2010.
- [30] C. Ma and X. Tan, “In situ Transmission Electron Microscopy Study on the Phase Transitions in Lead-Free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 11, pp. 4040–4044, nov 2011.
- [31] Z. Zhou, J. Luo, W. Sun, and J. F. Li, “Temperature and composition dependent phase transitions of lead-free piezoelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ thin films,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 30, pp. 19 992–19 997, 2017.
- [32] M. Spreitzer, M. Valant, and D. Suvorov, “Sodium deficiency in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 2, pp. 185–192, 2007.
- [33] Y. S. Sung, J. M. Kim, J. H. Cho, T. K. Song, M. H. Kim, H. H. Chong, T. G. Park, D. Do, and S. S. Kim, “Effects of Na nonstoichiometry in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{TiO}_3$ ceramics,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 2, p. 22901, jan 2010.

- [34] Y. S. Sung, J. M. Kim, J. H. Cho, T. K. Song, M. H. Kim, and T. G. Park, “Effects of Bi nonstoichiometry in $(\text{Bi}_{0.5+x}\text{Na})\text{TiO}_3$ ceramics,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 1, p. 12902, jan 2011.
- [35] M. Li, H. Zhang, S. N. Cook, L. Li, J. A. Kilner, I. M. Reaney, and D. C. Sinclair, “Dramatic Influence of A-Site Nonstoichiometry on the Electrical Conductivity and Conduction Mechanisms in the Perovskite Oxide $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 2, pp. 629–634, jan 2014.
- [36] M. Höfling, S. Steiner, A. P. Hoang, I. T. Seo, and T. Frömling, “Optimizing the defect chemistry of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based materials: Paving the way for excellent high temperature capacitors,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, no. 17, pp. 4769–4776, 2018.
- [37] T. Frömling, S. Steiner, A. Ayrikyan, D. Bremeyer, M. Dürrschnabel, L. Molina-Luna, H. J. Kleebe, H. Hutter, K. G. Webber, and M. Acosta, “Designing properties of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$ -based materials through A-site non-stoichiometry,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, no. 4, pp. 738–744, 2018.
- [38] A. Mishra, D. K. Khatua, A. De, B. Majumdar, T. Frömling, and R. Ranjan, “Structural mechanism behind piezoelectric enhancement in off-stoichiometric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ based lead-free piezoceramics,” *Acta Materialia*, vol. 164, pp. 761–775, feb 2019.
- [39] D. A. Hall, A. Steuwer, B. Cherdhirunkorn, T. Mori, and P. J. Withers, “A high energy synchrotron x-ray study of crystallographic texture and lattice strain in soft lead zirconate titanate ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 8, pp. 4245–4252, 2004.
- [40] M. Hinterstein, M. Hoelzel, J. Rouquette, J. Haines, J. Glaum, H. Kungl, and M. Hoffman, “Interplay of strain mechanisms in morphotropic piezoceramics,” *Acta Materialia*, vol. 94, pp. 319–327, aug 2015.
- [41] Zunqiang Fan, Jianfang Liu, Zhigang Yang, and Jianqiao Li, “Study on the control of precise actuator with piezoelectric stack pump,” in *2010 The 2nd International Conference on Computer and Automation Engineering (ICCAE)*. IEEE, Symposium, Singapur, feb 2010, pp. 738–742.
- [42] S. Sherrit, Xiaoqi Bao, C. M. Jones, J. B. Aldrich, C. J. Blodget, J. D. Moore, J. W. Carson, R. Goullioud, and B. Jau, “Piezoelectric stack actuator life test,” in *2011 Aerospace Conference*. IEEE, Symposium, Big Sky, MT, USA, 2011, pp. 1–8.
- [43] R. Dittmer, W. Jo, E. Aulbach, T. Granzow, and J. Rödel, “Frequency-dependence of large-signal properties in lead-free piezoceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 1, p. 14101, jul 2012.

- [44] M. Acosta, W. Jo, and J. Rödel, “Temperature- and frequency-dependent properties of the $0.75\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.25\text{SrTiO}_3$ lead-free incipient piezoceramic,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 6, pp. 1937–1943, 2014.
- [45] Z. Wang, K. G. Webber, J. M. Hudspeth, M. Hinterstein, and J. E. Daniels, “Electric-field-induced paraelectric to ferroelectric phase transformation in prototypical polycrystalline BaTiO_3 ,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 16, pp. 3–8, 2014.
- [46] N. H. Khansur, M. Hinterstein, Z. Wang, C. Groh, W. Jo, and J. E. Daniels, “Electric-field-induced strain contributions in morphotropic phase boundary composition of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ during poling,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 24, p. 242902, 2015.
- [47] H. E. Mgbemere, G. A. Schneider, L. Schmitt, and M. Hinterstein, “Electric-field-induced phase transition in Mn-Doped $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.04})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics,” *Journal of Ceramic Science and Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 45–52, 2017.
- [48] M. Hinterstein, K.-Y. Lee, S. Esslinger, J. Glaum, A. J. Studer, M. Hoffman, and M. J. Hoffmann, “Determining fundamental properties from diffraction: Electric field induced strain and piezoelectric coefficient,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 17, pp. 1–6, 2019.
- [49] S. Eßlinger, P. Neumeister, A. Schönecker, M. Hoffman, A. Studer, and M. Hinterstein, “In Situ Neutron Diffraction Studies on Poling of the Hard PZT Ceramic PIC181,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 21, no. 7, p. 1900159, jul 2019.
- [50] J. Glaum, Y. Heo, M. Acosta, P. Sharma, J. Seidel, and M. Hinterstein, “Revealing the role of local stress on the depolarization of BNT-BT-based relaxors,” *Physical Review Materials*, vol. 3, no. 5, p. 54406, 2019.
- [51] A. K. Bain and P. Chand, *Ferroelectrics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.
- [52] M. Acosta, “Strain Mechanisms in Lead-Free Ferroelectrics for Actuators,” Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2016.
- [53] K. Kopitzki and P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2017.
- [54] J. Curie and P. Curie, “Development by Pressure of Polar Electricity in Hemihedral Crystals with Inclined Faces,” *Bulletin de la Société minéralogique de France*, vol. 3, no. 4, pp. 90–93, 1880.
- [55] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electrocermics*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, apr 2003.
- [56] R. Waser, U. Böttger, and S. Tiedke, Eds., *Polar Oxides*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

- [57] H. G. F. Winkler, *Struktur und Eigenschaften der Kristalle*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1955.
- [58] F. Hoffmann, *Faszination Kristalle und Symmetrie*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016.
- [59] H. Khanbareh, “Expanding the Functionality of Piezo-Particulate Composites,” Dissertation, Delft University of Technology, 2016.
- [60] J. Valasek, “Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt,” *Physical Review*, vol. 17, no. 4, pp. 475–481, apr 1921.
- [61] A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, and L. Tisza, “High dielectric constant ceramics,” *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 38, no. 11, pp. 1097–1109, nov 1946.
- [62] K. M. Rabe, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone, *Physics of Ferroelectrics*, ser. Topics in Applied Physics. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007.
- [63] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, and P. Kurz, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, E. Riedel and H.-J. Meyer, Eds. Berlin, Boston: De Gruyter, 2018.
- [64] V. M. Goldschmidt, “Die Gesetze der Krystallochemie,” *Die Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485, 1926.
- [65] H. Schaumburg, *Werkstoffe*, ser. Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 1990.
- [66] N. Setter and E. L. Colla, Eds., *Ferroelectric Ceramics*. Basel: Birkhäuser Basel, 1993.
- [67] D. Damjanovic, “Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, no. 11, pp. 1267–1324, 1998.
- [68] R. Dittmer, “Lead-Free Piezoceramics – Ergodic and Nonergodic Relaxor Ferroelectrics Based on Bismuth Sodium Titanate,” Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [69] J. Ricote, R. W. Whatmore, and D. J. Barber, “Studies of the ferroelectric domain configuration and polarization of rhombohedral PZT ceramics,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 12, no. 3, pp. 323–337, 2000.
- [70] A. Pramanick, D. Damjanovic, J. E. Daniels, J. C. Nino, and J. L. Jones, “Origins of electro-mechanical coupling in polycrystalline ferroelectrics during subcoercive electrical loading,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 2, pp. 293–309, 2011.

- [71] J. Pelleg, *Creep in Ceramics*. Cham: Springer, 2017.
- [72] M. J. Haun, T. J. Harvin, M. T. Lanagan, Z. Q. Zhuang, S. J. Jang, and L. E. Cross, “Thermodynamic theory of PbZrO_3 ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 65, no. 8, pp. 3173–3180, apr 1989.
- [73] J.-T. Reszat, “Untersuchungen der mikroskopischen feldinduzierten Dehnungsbeiträge in ferroelektrischen PZT-Keramiken mit hochauflösender In-situ-Röntgendiffraktometrie,” Dissertation, Universität Karlsruhe, 2003.
- [74] M. Hinterstein, J. Rouquette, J. Haines, P. Papet, M. Knapp, J. Glaum, and H. Fuess, “Structural description of the macroscopic piezo- and ferroelectric properties of lead zirconate titanate,” *Physical Review Letters*, vol. 107, no. 7, pp. 10–13, aug 2011.
- [75] M. Hinterstein, J. Rouquette, J. Haines, P. Papet, J. Glaum, M. Knapp, J. Eckert, and M. Hoffman, “Structural contribution to the ferroelectric fatigue in lead zirconate titanate ceramics,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 9, p. 94113, sep 2014.
- [76] X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross, and W. A. Schulze, “Dielectric and piezoelectric properties of modified lead titanate zirconate ceramics from 4.2 to 300 K,” *Journal of Materials Science*, vol. 18, no. 4, pp. 968–972, apr 1983.
- [77] U. Robels and G. Arlt, “Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects,” *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 7, pp. 3454–3460, apr 1993.
- [78] D. S. Paik, S. E. Park, T. R. Shrout, and W. Hackenberger, “Dielectric and piezoelectric properties of perovskite materials at cryogenic temperatures.” *Journal of Materials Science*, vol. 34, no. 3, pp. 469–473, 1999.
- [79] Q. M. Zhang, H. Wang, N. Kim, and L. E. Cross, “Direct evaluation of domain wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate titanate ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 1, pp. 454–459, jan 1994.
- [80] V. Mueller and Q. M. Zhang, “Nonlinearity and scaling behavior in donor-doped lead zirconate titanate piezoceramic,” *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 21, pp. 2692–2694, 1998.
- [81] K. G. Webber, D. J. Franzbach, and J. Koruza, “Determination of the true operational range of a piezoelectric actuator,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 9, pp. 2842–2849, 2014.
- [82] R. Dittmer, E. Aulbach, W. Jo, K. G. Webber, and J. Rödel, “Large blocking force in $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics,” *Scripta Materialia*, vol. 67, no. 1, pp. 100–103, jul 2012.

- [83] D. R. J. Brandt, M. Acosta, J. Koruza, and K. G. Webber, “Mechanical constitutive behavior and exceptional blocking force of lead-free BZT-xBCT piezoceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 20, p. 204107, 2014.
- [84] G. Esteves, C. M. Fancher, S. Röhrig, G. A. Maier, J. L. Jones, and M. Deluca, “Electric-field-induced structural changes in multilayer piezoelectric actuators during electrical and mechanical loading,” *Acta Materialia*, vol. 132, pp. 96–105, 2017.
- [85] G. A. Smolensky and V. A. Isupov, “Segnetoelektricheskie svoistva tverdykh rastvorov stannata bariya v titanate bariya,” *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiz.*, vol. 24, pp. 1375–1386, 1954.
- [86] G. A. Smolensky, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and S. N. Popov, “Ferroelectrics with Diffuse Phase Transitions,” *Sov. Phys. Solid State*, vol. 2, pp. 2584–2594, 1961.
- [87] K. Uchino, “Relaxor Ferroelectrics,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 99, no. 1154, pp. 829–835, 1991.
- [88] A. A. Bokov and Z.-G. G. Ye, “Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure,” *Frontiers of Ferroelectricity: A Special Issue of the Journal of Materials Science*, vol. 1, no. 1, pp. 31–52, jan 2007.
- [89] L. Eric Cross, “Relaxor ferroelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 76, no. 1, pp. 241–267, 1987.
- [90] S. E. Park and T. R. Shrout, “Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 4, pp. 1804–1811, 1997.
- [91] V. V. Shvartsman and D. C. Lupascu, “Lead-free relaxor ferroelectrics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 1, pp. 1–26, 2012.
- [92] C. W. Ahn, C.-H. H. Hong, B.-Y. Y. Choi, H.-P. P. Kim, H.-S. S. Han, Y. Hwang, W. Jo, K. Wang, J.-F. F. Li, J.-S. S. Lee, and I. W. Kim, “A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors,” *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 68, no. 12, pp. 1481–1494, jun 2016.
- [93] G. Burns and F. H. Dacol, “Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior,” *Physical Review B*, vol. 28, no. 5, pp. 2527–2530, 1983.
- [94] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig, “Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 13, pp. 8003–8006, 1992.
- [95] G. Burns and F. H. Dacol, “Glassy polarization behavior in $K_2Sr_4(NbO_3)_{10}$ -type ferroelectrics,” *Physical Review B*, vol. 30, no. 7, pp. 4012–4013, 1984.

- [96] F. Weyland, M. Acosta, M. Vögler, Y. Ehara, J. Rödel, and N. Novak, “Electric field–temperature phase diagram of sodium bismuth titanate-based relaxor ferroelectrics,” *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 13, pp. 9393–9400, 2018.
- [97] Y. Liu, Z. Ling, and Z. Zhuo, “Evolution of depolarization temperature of PLZT from normal to relaxor ferroelectrics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 124, no. 16, p. 164102, 2018.
- [98] C.-H. Hong, H. Guo, X. Tan, J. E. Daniels, and W. Jo, “Polarization reversal via a transient relaxor state in nonergodic relaxors near freezing temperature,” *Journal of Materomics*, vol. 5, no. 4, pp. 634–640, 2019.
- [99] Z.-G. Ye, “Relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: Properties and present understanding,” *Ferroelectrics*, vol. 184, no. 1, pp. 193–208, aug 1996.
- [100] M. S. Senousy, R. K. N. D. N. D. Rajapakse, D. Mumford, and M. S. Gadala, “Self-heat generation in piezoelectric stack actuators used in fuel injectors,” *Smart Materials and Structures*, vol. 18, no. 4, p. 45008, apr 2009.
- [101] S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovsky, A. A. Naberezhnov, N. M. Okuneva, and B. P. Toperberg, “Glassy phenomena in disordered perovskite-like crystals,” *Ferroelectrics*, vol. 90, no. 1, pp. 173–176, feb 1989.
- [102] A. Naberezhnov, S. Vakhrushev, B. Dorner, D. Strauch, and H. Moudden, “Inelastic neutron scattering study of the relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ at high temperatures,” *The European Physical Journal B*, vol. 11, no. 1, pp. 13–20, sep 1999.
- [103] J. Toulouse, D. La-Orauttapong, and O. Svitelskiy, “Dynamics of Polar Nanoregions in Relaxors,” *Ferroelectrics*, vol. 302, no. 1, pp. 271–277, jan 2004.
- [104] M. A. Helal, M. Aftabuzzaman, S. Tsukada, and S. Kojima, “Role of polar nanoregions with weak random fields in Pb-based perovskite ferroelectrics,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. February, pp. 1–11, 2017.
- [105] V. Polinger and I. B. Bersuker, “Origin of polar nanoregions and relaxor properties of ferroelectrics,” *Physical Review B*, vol. 98, no. 21, p. 214102, 2018.
- [106] N. Kumar, X. Shi, and M. Hoffman, “Spontaneous relaxor to ferroelectric transition in lead-free relaxor piezoceramics and the role of point defects,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, no. 6, pp. 2323–2330, jun 2020.
- [107] V. V. Kirillov and V. A. Isupov, “Relaxation polarization of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN)-A ferroelectric with a diffused phase transition,” *Ferroelectrics*, vol. 5, no. 1, pp. 3–9, jan 1973.

- [108] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, “Dielectric polarization and losses of certain complex compounds,” *Soviet Physics Technical Physics*, vol. 3, no. 3, pp. 1380–1389, 1958.
- [109] D. Viehland, M. Wuttig, and L. E. Cross, “The glassy behavior of relaxor ferroelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 120, no. 1, pp. 71–77, 1991.
- [110] A. E. Glazounov and A. K. Tagantsev, “A “breathing” model for the polarization response of relaxor ferroelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 221, no. 1, pp. 57–66, jan 1999.
- [111] W. Kleemann, “Random fields in dipolar glasses and relaxors,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 307-310, pp. 66–72, sep 2002.
- [112] R. Pirc and R. Blinc, “Spherical random-bond–random-field model of relaxor ferroelectrics,” *Physical Review B*, vol. 60, no. 19, pp. 13 470–13 478, nov 1999.
- [113] V. Westphal, W. Kleemann, and M. D. Glinchuk, “Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the “relaxor” ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$,” *Physical Review Letters*, vol. 68, no. 6, pp. 847–850, feb 1992.
- [114] M. D. Glinchuk and R. Farhi, “A random field theory based model for ferroelectric relaxors,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 8, no. 37, pp. 6985–6996, 1996.
- [115] C. Groh, W. Jo, and J. Rödel, “Frequency and temperature dependence of actuating performance of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ based relaxor/ferroelectric composites,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 23, p. 234107, jun 2014.
- [116] E. Sapper, N. Novak, W. Jo, T. Granzow, and J. Rödel, “Electric-field–temperature phase diagram of the ferroelectric relaxor system $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ doped with manganese,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 19, p. 194104, 2014.
- [117] T. Tou, Y. Hamaguti, Y. Maida, H. Yamamori, K. Takahashi, and Y. Terashima, “Properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - (\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics and Its Application to Ultrasonic Cleaner,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 7, p. 07GM03, jul 2009.
- [118] K. Shibata, R. Wang, T. Tou, and J. Koruza, “Applications of lead-free piezoelectric materials,” *MRS Bulletin*, vol. 43, no. 8, pp. 612–616, aug 2018.
- [119] L. E. Smart and E. A. Moore, *Solid state chemistry: an introduction*. Boca Raton: Taylor and Francis CRC Press, apr 2006.
- [120] N. S. Dalal and A. Bussmann-Holder, *Ferro- and Antiferroelectricity*, ser. Structure and Bonding. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007.

- [121] D. Berlincourt and H. Jaffe, “Elastic and Piezoelectric Coefficients of Single-Crystal Barium Titanate,” *Physical Review*, vol. 111, no. 1, pp. 143–148, jul 1958.
- [122] S. C. Abrahams and K. Nassau, “Ferroelectric Materials,” in *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. Oxford: Pergamon, 1991, pp. 152–155.
- [123] L. Guo, H. Luo, J. Gao, L. Guo, and J. Yang, “Microwave hydrothermal synthesis of barium titanate powders,” *Materials Letters*, vol. 60, no. 24, pp. 3011–3014, 2006.
- [124] M.-J. Pan and C. A. Randall, “A brief introduction to ceramic capacitors,” *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 26, no. 3, pp. 44–50, 2010.
- [125] M. Tanaka and G. Honjo, “Electron Optical Studies of Barium Titanate Single Crystal Films,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 19, no. 6, pp. 954–970, jun 1964.
- [126] G. Arlt and P. Sasko, “Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO₃ ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 9, pp. 4956–4960, sep 1980.
- [127] Y. H. Hu, H. M. Chan, Z. X. Wen, and M. P. Harmer, “Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy Study of Ferroelectric Domains in Doped BaTiO₃,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, no. 8, pp. 594–602, aug 1986.
- [128] G. Arlt, “Twining in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief,” *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 6, pp. 2655–2666, jun 1990.
- [129] W. J. Merz, “Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals,” *Physical Review*, vol. 95, no. 3, pp. 690–698, aug 1954.
- [130] E. A. Little, “Dynamic Behavior of Domain Walls in Barium Titanate,” *Physical Review*, vol. 98, no. 4, pp. 978–984, 1955.
- [131] J. Fousek and B. Březina, “The movement of single 90° domain walls of BaTiO₃ in an alternating electric field,” *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 10, no. 7, pp. 511–528, jul 1960.
- [132] J. Kling, “Strukturuntersuchungen an bleifreien Ferroelektrika mittels TEM,” Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [133] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, “Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 8, p. 84112, apr 2009.
- [134] Y. Qu, D. Shan, and J. Song, “Effect of A-site substitution on crystal component and dielectric properties in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ceramics,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 121, no. 1-2, pp. 148–151, jul 2005.

- [135] H. Nagata and T. Takenaka, “Additive effects on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 10-11, pp. 1299–1302, jan 2001.
- [136] H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, T. Takenaka, I. Sakaguchi, and H. Haneda, “Piezoelectric Properties of Bismuth Sodium Titanate Ceramics,” *Ceramic Transactions*, vol. 167, pp. 213–221, apr 2005.
- [137] C. F. Buhrer, “Some Properties of Bismuth Perovskites,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 36, no. 3, pp. 798–803, feb 1962.
- [138] J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostin, J. V. Zvirgzde, and T. V. Kruzina, “X-ray study of phase transitions in efrroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Ferroelectrics*, vol. 40, no. 1, pp. 75–77, 1982.
- [139] S. B. Vakhrushev, V. A. Isupov, B. E. Kvyatkovsky, N. M. Okuneva, I. P. Pronin, G. A. Smolensky, P. P. Syrnikov, and A. F. Ioffe, “Phase Transitions and Soft Modes in Sodium Bismuth Titanate,” *Ferroelectrics*, vol. 63, no. 1, pp. 153–160, 1985.
- [140] J. Suchanicz and J. Kwapulinski, “X-ray diffraction study of the phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Ferroelectrics*, vol. 165, no. 1, pp. 249–253, 1995.
- [141] J. Kusz, J. Suchanicz, H. Böhm, and J. Warczewski, “High temperature X-ray single crystal study of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$,” *Phase Transitions*, vol. 70, no. 3, pp. 223–229, 1999.
- [142] G. O. Jones and P. A. Thomas, “Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, vol. 58, no. 2, pp. 168–178, apr 2002.
- [143] S.-E. Park, S.-J. Chung, I.-T. Kim, and K. S. Hong, “Nonstoichiometry and the Long-Range Cation Ordering in Crystals of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 10, pp. 2641–2647, 1994.
- [144] V. Dorcet, G. Trolliard, and P. Boullay, “Reinvestigation of Phase Transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part I: First Order Rhombohedral to Orthorhombic Phase Transition,” *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 15, pp. 5061–5073, aug 2008.
- [145] V. A. Isupov, “Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Perovskites and Their Solid Solutions,” *Ferroelectrics*, vol. 315, no. 1, pp. 123–147, jun 2005.
- [146] T. Takenaka and H. Nagata, “Sodium Bismuth Titanate-Based Ceramics,” in *Lead-Free Piezoelectrics*. New York, NY: Springer New York, 2012, pp. 255–290.
- [147] K. Roleder, J. Suchanicz, and A. Kania, “Time dependence of electric permittivity in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals,” *Ferroelectrics*, vol. 89, no. 1, pp. 1–5, jan 1989.

- [148] S. Gorfman and P. A. Thomas, “Evidence for a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 43, no. 6, pp. 1409–1414, 2010.
- [149] E. Aksel, J. S. Forrester, J. L. Jones, P. A. Thomas, K. Page, and M. R. Suchomel, “Monoclinic crystal structure of polycrystalline $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 15, p. 152901, apr 2011.
- [150] D. Q. Xiao, D. M. Lin, J. G. Zhu, and P. Yu, “Studies on new systems of BNT-based lead-free piezoelectric ceramics,” *Journal of Electroceramics*, vol. 21, no. 1-4, pp. 34–38, 2008.
- [151] C. Ma and X. Tan, “Phase diagram of unpoled lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics,” *Solid State Communications*, vol. 150, no. 33-34, pp. 1497–1500, sep 2010.
- [152] Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagata, and T. Takenaka, “Investigation of Phase Transition Temperatures on $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ and $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics by Electrical Measurements,” *Ferroelectrics*, vol. 346, no. 1, pp. 114–119, 2007.
- [153] B. Wylie-Van Eerd, D. Damjanovic, N. Klein, N. Setter, and J. Trodahl, “Structural complexity of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ as revealed by Raman spectroscopy,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 82, no. 10, pp. 1–7, 2010.
- [154] B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, and Q. R. Yin, “Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, no. 13, pp. 2115–2121, 2002.
- [155] J. Suchanicz, J. Kusz, and H. Böhm, “Structural and electric characteristics of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{TiO}_3$ and $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.20}\text{Ba}_{0.80}\text{TiO}_3$ ceramics,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 97, no. 2, pp. 154–159, jan 2003.
- [156] D. Shan, Y. Qu, and J. Song, “Ionic doping effects on crystal structure and relaxation character in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics,” *Journal of Materials Research*, vol. 22, no. 3, pp. 730–734, 2007.
- [157] W. Jo, S. Schaab, E. Sapper, L. A. Schmitt, H. J. Kleebe, A. J. Bell, and J. Rödel, “On the phase identity and its thermal evolution of lead free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-6 \text{ mol BaTiO}_3$,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 7, 2011.
- [158] C. Ma, H. Guo, and X. Tan, “A New Phase Boundary in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ Revealed via a Novel Method of Electron Diffraction Analysis,” *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 42, pp. 5261–5266, nov 2013.

- [159] Y.-M. Chiang, G. W. Farrey, and A. N. Soukhojak, “Lead-free high-strain single-crystal piezoelectrics in the alkaline–bismuth–titanate perovskite family,” *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 25, pp. 3683–3685, 1998.
- [160] R. Ranjan and A. Dviwedi, “Structure and dielectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.50})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$: $0 \leq x \leq 0.10$,” *Solid State Communications*, vol. 135, no. 6, pp. 394–399, 2005.
- [161] J. Kreisel, B. Chaabane, P. Bouvier, B. Chaabane, B. Dkhil, A. Thomas, M. Glazer, R. Welberry, and M. Mezouar, “High-pressure x-ray scattering of oxides with a nanoscale local structure: Application to $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 68, no. 1, pp. 1–7, jul 2003.
- [162] H. Simons, J. Daniels, W. Jo, R. Dittmer, A. Studer, M. Avdeev, J. Rödel, and M. Hoffman, “Electric-field-induced strain mechanisms in lead-free $94\%(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $6\%\text{BaTiO}_3$,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 8, p. 82901, feb 2011.
- [163] R. Garg, B. N. Rao, A. Senyshyn, P. S. R. Krishna, and R. Ranjan, “Lead-free piezoelectric system $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 : Equilibrium structures and irreversible structural transformations driven by electric field and mechanical impact,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 1, p. 14103, jul 2013.
- [164] P. B. Groszewicz, H. Breitzke, R. Dittmer, E. Sapper, W. Jo, G. Buntkowsky, and J. Rödel, “Nanoscale phase quantification in lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 relaxor ferroelectrics by means of Na 23 NMR,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 90, no. 22, pp. 1–5, 2014.
- [165] C. Ma, X. Tan, E. Dul’kin, and M. Roth, “Domain structure-dielectric property relationship in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 10, p. 104105, nov 2010.
- [166] X. Shi, N. Kumar, and M. Hoffman, “Electric field–temperature phase diagrams for $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$ relaxor ceramics,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, no. 45, pp. 12 224–12 233, 2018.
- [167] A. B. Kounga, T. Granzow, E. Aulbach, M. Hinterstein, and J. Rödel, “High-temperature poling of ferroelectrics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 2, pp. 1–6, 2008.
- [168] C. Ma, H. Guo, S. P. Beckman, and X. Tan, “Creation and Destruction of Morphotropic Phase Boundaries through Electrical Poling: A Case Study of Lead-Free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 Piezoelectrics,” *Physical Review Letters*, vol. 109, no. 10, p. 107602, sep 2012.

- [169] M. Chen, Q. Xu, B. H. Kim, B. K. Ahn, J. H. Ko, W. J. Kang, and O. J. Nam, “Structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})1-x\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 4, pp. 843–849, jan 2008.
- [170] C. Xu, D. Lin, and K. W. Kwok, “Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics,” *Solid State Sciences*, vol. 10, no. 7, pp. 934–940, jul 2008.
- [171] F. H. Schader, Z. Wang, M. Hinterstein, J. E. Daniels, and K. G. Webber, “Stress-modulated relaxor-to-ferroelectric transition in lead-free $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ ferroelectrics,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 13, pp. 1–11, 2016.
- [172] G. Picht, J. Töpfer, and E. Hennig, “Structural properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})1-x\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 16, pp. 3445–3453, 2010.
- [173] L. A. Schmitt, J. Kling, M. Hinterstein, M. Hoelzel, W. Jo, H.-J. Kleebe, and H. Fuess, “Structural investigations on lead-free $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based piezoceramics,” *Journal of Materials Science*, vol. 46, no. 12, pp. 4368–4376, jun 2011.
- [174] M. Acosta, L. A. Schmitt, C. Cazorla, A. Studer, A. Zintler, J. Glaum, H.-J. Kleebe, W. Donner, M. Hoffman, J. Rödel, and M. Hinterstein, “Piezoelectricity and rotostriiction through polar and non-polar coupled instabilities in bismuth-based piezoceramics,” *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, p. 28742, sep 2016.
- [175] H. Simons, J. E. Daniels, J. Glaum, A. J. Studer, J. L. Jones, and M. Hoffman, “Origin of large recoverable strain in $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ near the ferroelectric-relaxor transition,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 6, p. 62902, feb 2013.
- [176] Y. Ehara, N. Novak, S. Yasui, M. Itoh, and K. G. Webber, “Electric-field-temperature phase diagram of Mn-doped $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 26, p. 262903, 2015.
- [177] Y. Ehara, N. Novak, A. Ayrikyan, P. T. Geiger, and K. G. Webber, “Phase transformation induced by electric field and mechanical stress in Mn-doped $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 120, no. 17, 2016.
- [178] M. Li, M. J. Pietrowski, R. A. De Souza, H. Zhang, I. M. Reaney, S. N. Cook, J. A. Kilner, and D. C. Sinclair, “A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Nature Materials*, vol. 13, no. 1, pp. 31–35, 2014.

- [179] L. Li, M. Li, H. Zhang, I. M. Reaney, and D. C. Sinclair, “Controlling mixed conductivity in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ using A-site non-stoichiometry and Nb-donor doping,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 24, pp. 5779–5786, 2016.
- [180] F. Yang, P. Wu, and D. C. Sinclair, “Suppression of electrical conductivity and switching of conduction mechanisms in ‘stoichiometric’ $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_{1-x}(\text{BiAlO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0.08$) solid solutions,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 29, pp. 7243–7252, 2017.
- [181] M. S. Senousy, F. X. Li, D. Mumford, M. Gadala, and R. Rajapakse, “Thermo-electro-mechanical Performance of Piezoelectric Stack Actuators for Fuel Injector Applications,” *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 20, no. 4, pp. 387–399, 2009.
- [182] P. Ronkanen, P. Kallio, M. Vilkko, and H. N. Koivo, “Self heating of piezoelectric actuators: measurement and compensation,” in *Micro-Nanomechatronics and Human Science, 2004 and The Fourth Symposium Micro-Nanomechatronics for Information-Based Society, 2004*. IEEE, International Symposium on Micromechatronics and Human Science (MHS), Symposium, Nagoya, Japan, 2004, pp. 313–318.
- [183] A. Ochi, S. Takahashi, and S. Tagami, “Temperature characteristics for multilayer piezoelectric ceramic actuator,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 24, pp. 209–212, 1985.
- [184] K. Uchino and S. Hirose, “Loss Mechanisms in Piezoelectrics : How to Measure Different Losses Separately,” *IEEE Transactions on Ultrasonics*, vol. 48, no. 1, pp. 307–321, 2001.
- [185] X. Chen, X. Dong, H. Zhang, F. Cao, G. Wang, Y. Gu, H. He, and Y. Liu, “Frequency dependence of coercive field in soft $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.20 \leq x \leq 0.60$) bulk ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 12, pp. 4165–4168, 2011.
- [186] W. Li, Z. Chen, and O. Auciello, “Calculation of frequency-dependent coercive field based on the investigation of intrinsic switching kinetics of strained $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 10, pp. 0–6, 2011.
- [187] R. Zuo, C. Ye, X. Fang, and J. Li, “Tantalum doped $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3$ piezoelectric ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 4, pp. 871–877, jan 2008.
- [188] S.-T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H.-J. Kleebe, and J. Rödel, “Lead-free piezoceramics with giant strain in the system

- $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. I. Structure and room temperature properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 3, p. 34107, feb 2008.
- [189] W. Jo, E. Erdem, R.-A. Eichel, J. Glaum, T. Granzow, D. Damjanovic, and J. Rödel, "Effect of Nb-donor and Fe-acceptor dopants in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 1, p. 14110, jul 2010.
- [190] K.-N. Pham, A. Hussain, C. W. Ahn, W. Kim, S. J. Jeong, and J.-S. Lee, "Giant strain in Nb-doped $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})0.5\text{TiO}_3$ lead-free electromechanical ceramics," *Materials Letters*, vol. 64, no. 20, pp. 2219–2222, 2010.
- [191] K. T. P. Seifert, W. Jo, and J. Rödel, "Temperature-Insensitive Large Strain of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, pp. 1392–1396, jan 2010.
- [192] S.-T. Zhang, F. Yan, B. Yang, and W. Cao, "Phase diagram and electrostrictive properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 12, p. 122901, sep 2010.
- [193] K. Wang, A. Hussain, W. Jo, and J. Rödel, "Temperature-Dependent Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ Lead-Free Piezoceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 7, pp. 2241–2247, jul 2012.
- [194] F. Wang, M. Xu, Y. Tang, T. Wang, W. Shi, and C. M. Leung, "Large Strain Response in the Ternary $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ Solid Solutions," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 6, pp. 1955–1959, jun 2012.
- [195] J. E. Daniels, C. Cozzan, S. Ukritnukun, G. Tutuncu, J. Andrieux, J. Glaum, C. Dosch, W. Jo, and J. L. Jones, "Two-step polarization reversal in biased ferroelectrics," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 22, p. 224104, jun 2014.
- [196] S. Gorfman, "Sub-microsecond X-ray crystallography: Techniques, challenges, and applications for materials science," *Crystallography Reviews*, vol. 20, no. 3, pp. 210–232, 2014.
- [197] S. Gorfman, H. Simons, T. Iamsasri, S. Prasertpalichat, D. P. Cann, H. Choe, U. Pietsch, Y. Watier, and J. L. Jones, "Simultaneous resonant x-ray diffraction measurement of polarization inversion and lattice strain in polycrystalline ferroelectrics," *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, p. 20829, feb 2016.
- [198] A. Schökel, M. Etter, A. Berghäuser, A. Horst, D. Lindackers, T. A. Whittle, S. Schmid, M. Acosta, M. Knapp, H. Ehrenberg, and M. Hinterstein, "Multi-analyser detector (MAD) for high-resolution and high-energy powder X-ray diffraction," *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 28, no. 1, pp. 146–157, jan 2021.

- [199] D. Zhou and M. Kamlah, “Determination of room-temperature creep of soft lead zirconate titanate piezoceramics under static electric fields,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 10, p. 104107, nov 2005.
- [200] D. Y. Zhou and M. Kamlah, “Room-temperature creep of soft PZT under static electrical and compressive stress loading,” *Acta Materialia*, vol. 54, no. 5, pp. 1389–1396, 2006.
- [201] R. Hansch, “Optimierung des PbO-Haushaltes in undotierten und SKN-substituierten PZT-Fasern: Gefüge und Eigenschaften.” Dissertation, Universität Würzburg, 2003.
- [202] N. Balke, “Ermüdung von $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ für unterschiedliche elektrische Belastungsformen,” Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2006.
- [203] X. J. Lou, “Polarization fatigue in ferroelectric thin films and related materials,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 2, p. 24101, jan 2009.
- [204] M. Hinterstein, “Mikrostrukturanalyse von Piezokeramiken mit Hilfe von Neutronen- und Synchrotronstrahlung,” Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [205] D. C. Lupascu, *Fatigue in Ferroelectric Ceramics and Related Issues*, ser. Springer Series in Materials Science. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004.
- [206] Y. A. Genenko, J. Glaum, M. J. Hoffmann, and K. Albe, “Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 192, pp. 52–82, feb 2015.
- [207] N. Kumar, X. Shi, J. Jones, and M. Hoffman, “Electrical fatigue failure in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ relaxor ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, no. 10, pp. 5997–6007, 2019.
- [208] J. Glaum and M. Hoffman, “Electric Fatigue of Lead-Free Piezoelectric Materials,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 3, pp. 665–680, 2014.
- [209] D. K. Khatua, A. Senyshyn, and R. Ranjan, “Long-period modulated structure and electric-field-induced structural transformation in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectrics,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 13, p. 134106, apr 2016.
- [210] M. Ehmke, J. Glaum, W. Jo, T. Granzow, and J. Rödel, “Stabilization of the Fatigue-Resistant Phase by CuO Addition in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 8, pp. 2473–2478, aug 2011.
- [211] Z. Luo, J. Glaum, T. Granzow, W. Jo, R. Dittmer, M. Hoffman, and J. Rödel, “Bipolar and Unipolar Fatigue of Ferroelectric BNT-Based Lead-Free Piezoceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 2, pp. 529–535, feb 2011.

- [212] H. Simons, J. Glaum, J. E. Daniels, A. J. Studer, A. Liess, J. Rödel, and M. Hoffman, “Domain fragmentation during cyclic fatigue in 94% $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -6% BaTiO_3 ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 4, p. 44101, aug 2012.
- [213] V. V. Shvartsman, A. L. Khoklin, C. Verdier, and D. C. Lupascu, “Fatigue-induced evolution of domain structure in ferroelectric lead zirconate titanate ceramics investigated by piezoresponse force microscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 9, p. 94109, nov 2005.
- [214] Z. Luo, T. Granzow, J. Glaum, W. Jo, J. Rödel, and M. Hoffman, “Effect of Ferroelectric Long-Range Order on the Unipolar and Bipolar Electric Fatigue in $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -Based Lead-Free Piezoceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 11, pp. 3927–3933, nov 2011.
- [215] N. Kumar and D. P. Cann, “Electromechanical strain and bipolar fatigue in $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 5, p. 54102, aug 2013.
- [216] N. Kumar, T. Y. Ansell, and D. P. Cann, “Role of point defects in bipolar fatigue behavior of $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ modified $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ relaxor ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 15, p. 154104, apr 2014.
- [217] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2009.
- [218] A. Endriss, M. Hammer, M. J. Hoffmann, A. Kolleck, and G. A. Schneider, “Microscopic and macroscopic ferroelectric–ferroelastic and piezoelectric behavior of PZT ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 6-7, pp. 1229–1231, jun 1999.
- [219] H. Yamaguchi, “Behavior of Electric-Field-Induced Strain in PT-PZ-PMN Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 6, pp. 1459–1462, 2004.
- [220] K.-Y. Lee, X. Shi, N. Kumar, M. Hoffman, M. Etter, J. Winter, L. Lemos da Silva, D. Seifert, and M. Hinterstein, “The complex structural mechanisms behind strain curves in bismuth sodium titanate–barium titanate,” *Applied Physics Letters*, vol. 116, no. 18, p. 182902, 2020.
- [221] J. L. Jones, M. Hoffman, and K. J. Bowman, “Saturated domain switching textures and strains in ferroelastic ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 2, p. 24115, jul 2005.
- [222] H. Kungl, R. Theissmann, M. Knapp, C. Baehtz, H. Fuess, S. Wagner, T. Fett, and M. J. Hoffmann, “Estimation of strain from piezoelectric effect and domain switching in morphotropic PZT by combined analysis of macroscopic strain measurements and synchrotron X-ray data,” *Acta Materialia*, vol. 55, no. 6, pp. 1849–1861, apr 2007.

- [223] A. Pramanick, J. E. Daniels, and J. L. Jones, “Subcoercive Cyclic Electrical Loading of Lead Zirconate Titanate Ceramics II: Time-Resolved X-Ray Diffraction,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 10, pp. 2300–2310, 2009.
- [224] M. C. Ehmke, N. H. Khansur, J. E. Daniels, J. E. Blendell, and K. J. Bowman, “Resolving structural contributions to the electric-field-induced strain in lead-free $(1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3 - x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ piezoceramics,” *Acta Materialia*, vol. 66, pp. 340–348, 2014.
- [225] N. C. Popa and D. Balzar, “Elastic strain and stress determination by Rietveld refinement: generalized treatment for textured polycrystals for all Laue classes,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 34, no. 2, pp. 187–195, apr 2001.
- [226] S. Matthies, H.-R. Wenk, and G. W. Vinel, “Some basic concepts of texture analysis and comparison of three methods to calculate orientation distributions from pole figures,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 21, no. 4, pp. 285–304, aug 1988.
- [227] S. Matthies, L. Lutterotti, and H. R. Wenk, “Advances in Texture Analysis from Diffraction Spectra,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 30, no. 1, pp. 31–42, 1997.
- [228] D. L. Corker, A. M. Glazer, R. W. Whatmore, A. Stallard, and F. Fauth, “A neutron diffraction investigation into the rhombohedral phases of the perovskite series,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 10, no. 28, pp. 6251–6269, jul 1998.
- [229] M. Herklotz, F. Scheiba, M. Hinterstein, K. Nikolowski, M. Knapp, A.-C. Dippel, L. Giebel, J. Eckert, and H. Ehrenberg, “Advances in in situ powder diffraction of battery materials: a case study of the new beamline P02.1 at DESY, Hamburg,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 46, no. 4, pp. 1117–1127, jul 2013.
- [230] A.-C. Dippel, H.-P. Liermann, J. T. Delitz, P. Walter, H. Schulte-Schrepping, O. H. Seeck, and H. Franz, “Beamline P02.1 at PETRA III for high-resolution and high-energy powder diffraction,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 22, no. 3, pp. 675–687, 2015.
- [231] Von Dreele, Bob and Toby, Brian, “X-ray Absorption Computation,” Abgerufen am 30.05.2021. [Online]. Available: <https://11bm.xray.aps.anl.gov/absorb/absorb.php?>
- [232] H. Choe, S. Gorfman, M. Hinterstein, M. Ziolkowski, M. Knapp, S. Heidbrink, M. Vogt, J. Bednarcik, A. Berghaeuser, H. Ehrenberg, and U. Pietsch, “Combining high time and angular resolutions: time-resolved X-ray powder diffraction using a multi-channel analyser detector,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 48, no. 3, pp. 970–974, jun 2015.

- [233] H. Choe, S. Gorfman, S. Heidbrink, U. Pietsch, M. Vogt, J. Winter, and M. Ziolkowski, “Multichannel FPGA-Based Data-Acquisition-System for Time-Resolved Synchrotron Radiation Experiments,” *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 64, no. 6, pp. 1320–1326, 2017.
- [234] T. M. Sabine, B. A. Hunter, W. R. Sabine, and C. J. Ball, “Analytical Expressions for the Transmission Factor and Peak Shift in Absorbing Cylindrical Specimens,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 31, no. 1, pp. 47–51, 1998.
- [235] P. Khalifah, “Use of radial symmetry for the calculation of cylindrical absorption coefficients and optimal capillary loadings,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 48, no. 1, pp. 149–158, 2015.
- [236] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Boston, M: Springer US, 2009.
- [237] G. B. M. Vaughan, R. Baker, R. Barret, J. Bonnefoy, T. Buslaps, S. Checchia, D. Duran, F. Fihman, P. Got, J. Kieffer, S. A. J. Kimber, K. Martel, C. Morawe, D. Mottin, E. Papillon, S. Petitdemange, A. Vamvakeros, J.-P. Vieux, and M. Di Michiel, “ID15A at the ESRF – a beamline for high speed operando X-ray diffraction, diffraction tomography and total scattering,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 27, no. 2, pp. 515–528, 2020.
- [238] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Häusermann, “Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan,” *High Pressure Research*, vol. 14, no. 4-5, pp. 235–248, 1996.
- [239] H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, jun 1969.
- [240] N. C. Popa, “The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 31, no. 2, pp. 176–180, 1998.
- [241] P. Debye, “Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung,” *Annalen der Physik*, vol. 348, no. 1, pp. 49–92, 1913.
- [242] I. Waller, “Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 17, no. 1, pp. 398–408, 1923.
- [243] F. Li, S. Zhang, D. Damjanovic, L.-Q. Chen, and T. R. Shrout, “Local Structural Heterogeneity and Electromechanical Responses of Ferroelectrics: Learning from Relaxor Ferroelectrics,” *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 37, p. 1801504, sep 2018.

- [244] L. Shaoping, W. Cao, R. E. Newnham, and L. E. Cross, “Electromechanical nonlinearity of ferroelectric ceramics and related non-180° domain wall motions,” *Ferroelectrics*, vol. 139, no. 1, pp. 25–49, jan 1993.
- [245] J. L. Jones, M. Hoffman, and S. C. Vogel, “Ferroelastic domain switching in lead zirconate titanate measured by in situ neutron diffraction,” *Mechanics of Materials*, vol. 39, no. 4, pp. 283–290, apr 2007.
- [246] E.-M. Anton, W. Jo, D. Damjanovic, and J. Rödel, “Determination of depolarization temperature of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ -based lead-free piezoceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 9, p. 94108, nov 2011.
- [247] R. Roukos, N. Zaiter, and D. Chaumont, “Relaxor behaviour and phase transition of perovskite ferroelectrics-type complex oxides $(1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - xCaTiO_3$ system,” *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 7, no. 2, pp. 124–142, jun 2018.
- [248] S. Venkateshwarlu, S. Nayak, F. P. Marlton, F. Weyland, N. Novak, D. Maurya, Y. Veerabhadraiah, O. Borkiewicz, K. A. Beyer, M. R. V. Jorgensen, and A. Pramanick, “Relaxor behavior and electrothermal properties of Sn- and Nb-modified $(Ba,Ca)TiO_3$ Pb-free ferroelectric,” *Journal of Materials Research*, vol. 35, no. 8, pp. 1017–1027, 2020.
- [249] Supratim Mitra and Ajit R. Kulkarni, “Composition induced diffused to relaxor ferroelectric phase transition in lead-free $(1-x)(Li_{0.12}Na_{0.88})NbO_3 - xBaTiO_3$ (0 to x to 0.40) ferroelectric ceramics,” Abgerufen am 30.05.2021. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1412.4887>
- [250] X. Liu, J. Shi, F. Zhu, H. Du, T. Li, X. Liu, and H. Lu, “Ultrahigh energy density and improved discharged efficiency in bismuth sodium titanate based relaxor ferroelectrics with A-site vacancy,” *Journal of Materomics*, vol. 4, no. 3, pp. 202–207, 2018.
- [251] B. Vodopivec, C. Filipič, A. Levstik, J. Holc, Z. Kutnjak, A. Levstik, Z. Kutnjak, B. Vodopivec, and C. Filipič, “E-T phase diagram of the 6.5/65/35 PLZT incipient ferroelectric,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 6, pp. 1561–1564, 2004.
- [252] N. Novak, R. Pirc, and Z. Kutnjak, “Diffuse critical point in PLZT ceramics,” *Epl*, vol. 102, no. 1, 2013.
- [253] L. Daniel, D. A. Hall, J. Koruza, K. G. Webber, A. King, and P. J. Withers, “Revisiting the blocking force test on ferroelectric ceramics using high energy x-ray diffraction,” *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 17, p. 174104, 2015.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Frequenzabhängige Permittivität	6
2.2	Inverser Piezoeffekt	8
2.3	Einordnung der dielektrischen Gruppen	9
2.4	Perowskitstruktur	10
2.5	Verzerrungen der Elementarzelle bei der Perowskitstruktur	12
2.6	Ferroelektrische Domänenanordnungen	14
2.7	Polarisations- und Dehnungshysteresen	15
2.8	Feldinduziertes Domänenschalten	15
2.9	<i>E-T</i> -Phasendiagramm für Relaxoren	19
2.10	Polarisations- und Dehnungskurve für Relaxoren	21
2.11	Dehnungskurve eines ergodischen und nicht-ergodischen Relaxors	22
2.12	Temperaturabhängige Permittivität von Barium-Titanat	24
2.13	BNT–BT Phasendiagramm von Takenaka <i>et al.</i>	26
2.14	<i>T</i> -Zusammensetzungs-Phasendiagramm von Ma <i>et al.</i>	28
2.15	<i>T</i> -Zusammensetzungs-Phasendiagramm von Zhou <i>et al.</i>	29
2.16	Literaturvergleich der Phasengrenzen	30
2.17	<i>E</i> -Zusammensetzungs-Phasendiagramm von Ma <i>et al.</i>	31
2.18	<i>E-T</i> -Phasendiagramm von Shi <i>et al.</i>	33
2.19	<i>E-T</i> -Phasendiagramme von Kumar <i>et al.</i> mit unterschiedlichen Stöchiometrien	35
2.20	Übersicht der Einflussgrößen des Relaxorzustands	38
2.21	Geometrische Eigenschaften der Einheitszellen	41
2.22	111- und 200- Reflex von Hall <i>et al.</i>	43
3.1	Probenumgebung am DESY	52
3.2	Versuchsaufbau der Röntgenbeugungsexperimente	53
3.3	Vergleich verschiedener Proben-Detektor-Distanzen	55
3.4	Darstellung der 1D- und 2D-Orientierungsmessungen	58
3.5	Messmethode mit dem 2D-Detektor	60
3.6	Vergleich verschiedener Belichtungszeiten am 2D-Detektor	62
3.7	Stroboskopische Messmethode	64
3.8	Absorption: Röntgenstrahl und Probe	66
3.9	Absorption: Dicke der Probe	67
3.10	Absorption: 2θ -abhängige Intensitätsverläufe	70
3.11	Integration der Diffraktionsringe	71
3.12	Integrierte Diffraktogramme	72
3.13	Raumgruppe $P4mm$ und $R3m$	74
3.14	Vorgang der Batch-Verfeinerung	75

3.15	Temperaturabhängigkeit der Modellparameter	77
4.1	Makroskopisch gemessene Dehnungs- und Polarisationskurven	80
4.2	Dehnungs- und Polarisationskurven der Ermüdungsexperimente	81
4.3	Permittivitätsmessungen	82
4.4	BNT-12BT Diffraktogramme bei 0 und 5 kV/mm	83
4.5	200 _C -Reflex nach einer Zyklierung	84
4.6	Orientierungsabhängiger 111 _C - und 200 _C -Reflex bei 0 und 5 kV/mm	85
4.7	200 _C -Reflex bei verschiedenen Frequenzen	87
4.8	Frequenzabhängige Darstellung des 200 _C -Reflexes	88
4.9	Lineare und exponentielle Anpassung der temperaturabhängigen Messung	89
4.10	Strukturmodell der Verfeinerung (200 _C -Reflex)	92
4.11	Beispiel einer Rietveldverfeinerung	94
4.12	Rietveldverfeinerung bei MAUD	95
4.13	Feldabhängiger tetragonaler Phasenanteil F_T und tetragonale Verzerrung der Elementarzelle η_T	96
4.14	Feldabhängige tetragonale und rhomboedrische Dehnungskurven	98
4.15	Vergleich: Strukturelle und makroskopische Dehnungskurven	100
4.16	Vergleich der Dehnungskurven bei derselben Frequenz	101
A.1	CAD-Zeichnung: Probenhalter 1	141
A.2	CAD-Zeichnung: Probenhalter 2	142
A.3	CAD-Zeichnung: Probenhalter 3	142
A.4	CAD-Zeichnung: Probenhalter 4	143

Tabellenverzeichnis

4.1 ICP-OES-Analyse von BNT-12BT, durchgeführt vom Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik, Chemische Analytik.	79
4.2 Verfeinerte Parameter von BNT-12BT	93

Formelverzeichnis

2.0:	Relative Permittivität	6
2.1:	Verlustfaktor	6
2.2:	Flussdichte	7
2.3:	Permittivität	7
2.4:	Lokale elektrische Feld	7
2.5:	Polarisation	7
2.6:	Dielektrische Suszeptibilität	7
2.7:	Piezoelektrischer Effekt	7
2.8:	Inverser piezoelektrischer Effekt	8
2.9:	Kopplungsfaktor	8
2.10:	Goldschmidtscher Toleranzfaktor	11
2.11:	Curie-Weiss-Gesetz	12
2.12:	Curie-Konstante	12
2.13:	BNT Defektgleichgewicht	34
2.14:	Bragg-Gleichung	40
2.15:	Gesamtdehnung	45
2.16:	Tetragonale Gesamtdehnung	45
2.17:	Rhomboedrische Gesamtdehnung	45
2.18:	Gesamte Gitterdehnung beider Phasen	45
2.19:	Gesamte Dehnung durch Domänenschalten beider Phasen	45
2.20:	Gesamte Dehnung durch Domänenschalten nach Jones <i>et al.</i>	46
2.21:	Tetragonale Verzerrung der Elementarzelle	46
2.22:	Rhomboedrische Verzerrung der Elementarzelle	46
3.0:	Berechnung der relativen Permittivität	50
3.1:	Messzeit des MAD-Detektors	56
3.2:	Absorption: Formel für die Länge des gestreuten Strahls	68
3.3:	Absorption: Berechnung des Winkels β	68
3.4:	Absorption: Länge b	68
3.5:	Absorption: Berechnete Länge des gestreuten Strahls	68
3.6:	Absorption: Länge des gestreuten Strahls	68
3.7:	Absorption: Volumenintegral	68
3.8:	Absorption: Faktor A	69
3.9:	Absorption: Faktor A integriert	69
3.10:	Absorption: Faktor A integriert und mit eingesetzten Grenzen	69
4.0:	Thermische Ausdehnung der Einheitszelle	90

4.1: Exponentielle Anpassung der frequenzabhängigen Temperatur	90
--	----

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Formelzeichen

A	Probenfläche
B	Debye-Waller-Temperaturfaktor
B_A	Röntgenstrahlfläche
$\text{Bi}_{\text{Na}}^{\bullet\bullet}$	Bismut-Ion auf dem Natrium-Gitterplatz
C	Curie-Konstante
C	Kapazität
D	Dielektrische Verschiebung
d_{33}	Piezoelektrischer Koeffizient
d_{hkl}	Netzebenenabstand der Netzebenen hkl
\vec{D}	Flussdichte
E_c	Koerzitivfeld
\vec{E}_{ext}	Äußeres elektrisches Feld
\vec{E}_{lokal}	Lokales elektrische Feld
E_{nutz}	Nutzbringende Energie
\vec{E}_{Probe}	Elektrisches Feld der Probe
E_{zu}	Zugeführte Energie
F	Phasenanteil
f	Frequenz
hkl	Millersche Indizes von Reflexen
I_0	Intensität des einfallenden Strahls
I_t	Transmittierte Intensität
k	Federkonstante
k	Kopplungsfaktor
k_D	Kopplungsfaktor der Dickenschwingung
M	Dehnungsfaktor der Elektrostriktion
MRD	(<i>Multiples of a Random Distribution</i>)
n	Beugungsordnung
N_V	Teilchenanzahldichte

P	Polarisation
P_{rem}	Remanente Polarisation
\vec{p}	Dipolmoment
Q	Streuvektorbereich
R_{wp}	Phasengewichteter R -Faktor
S	Dehnung
t	Goldschmidtscher Toleranzfaktor
t	Probendicke
t	Zeit
T_B	Burns-Temperatur
T_C	Curie-Temperatur
$t_{\Delta 2\theta}$	Verweilzeit pro Messschritt
T_d	Depolarisationstemperatur
T_f	„Einfrier“-Temperatur bei kanonischen Relaxoren
T_m	Temperatur der maximalen Permittivität bei Relaxoren
$\tan \delta$	Verlustfaktor
U	Spannung
V	Volumen
V_{Bi}'''	Bismutleerstelle
$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	Sauerstoffleerstelle
x	Zusammensetzungsanteil
x_1	Länge des einfallenden Strahls
x_2	Länge des gestreuten Strahls
δ	Verschiebung von der kubischen Einheitszellenposition
η	Verzerrung der Elementarzelle
ϵ	Permittivität
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_r	Relative Permittivitätszahl
ϵ'_r	Realteil der relativen Permittivitätszahl
ϵ''_r	Imaginärteil der relativen Permittivitätszahl
μ	Atomares magnetisches Moment
ω	Probenorientierung zum einfallenden Strahl
φ	Azimutwinkel
σ	Mechanische Spannung

θ	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung (Bragg-Winkel)
χ_e	Dielektrische Suszeptibilität

Indizes

C	Kubische (<i>cubic</i>) Aufstellung der Elementarzelle
D	Beitrag des Domänenschaltens (<i>domain strain</i>)
H	Hexagonale Aufstellung der Elementarzelle
$ijkl$	Tensorindizes in der Voigtschen Notation
L	Beitrag durch Gitterdehnung (<i>lattice strain</i>)
R	Rhomboedrische Aufstellung der Elementarzelle
T	Tetragonale Aufstellung der Elementarzelle

Konstanten

i	imaginäre Einheit $\sqrt{-1}$
k_B	Boltzmann-Konstante

Abkürzungen

2D	Zweidimensional
AFE	Antiferroelektrisch
b. E.	Beliebige Einheit
BCTZ	Barium-Calcium-Zirkonat-Titanat ((Ba,Ca)(Ti,Zr)O ₃)
BFO	Bismut-Eisen-Oxid (BiFeO ₃)
BKT	Bismut-Kalium-Titanat (Bi _{0,5} K _{0,5} TiO ₃)
BNT	Bismut-Natrium-Titanat (Bi _{0,5} Na _{0,5} TiO ₃)
BST	Barium-Strontium-Titanat (Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃)
BT	Barium-Titanat (BaTiO ₃)
BZT	Blei-Zirkonat-Titanat (Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃)
CAD	<i>Computer-aided design</i>
Def	Mangel (<i>deficiency</i>)
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
EH	<i>Exponential Harmonics</i>
ER	Ergodischer Relaxor
ESRF	<i>European Synchrotron Radiation Facility</i>

EU	Europäische Union
FE	Ferroelektrisch
FPGA	<i>Field-programmable gate array</i>
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
KNN	Kalium-Natrium-Niobat ((K,Na)NbO ₃)
LTNP	<i>Low temperature non-polar phase</i>
M-FE	Metastabile ferroelektrische Phase
MAD	<i>Multi-Analyser Detector</i>
MAUD	<i>Material Analysis Using Diffraction</i>
MLCC	<i>Multi layer ceramic capacitor</i>
MPB	morphotrope Phasengrenze (<i>morphotropic phase boundary</i>)
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NR	Nichtergodischer Relaxor
ODF	Orientierungsdichteveerteilungsfunktion (<i>orientation distribution function</i>)
PE	Paraelektrisch
PLZT	Lanthan-dotiertes Blei-Zirkonat-Titanat
PMN	Blei-Magnesium-Niobat (Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃)
PNR	Polare Nanoregionen
PT	Blei-Titanat (PbTiO ₃)
PTC	<i>Positive Temperature Coefficient</i>
PZN	Blei-Zink-Niobat (Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃)
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat (Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃)
R	Relaxor
R	Rhomboedrisch
RoHS	<i>Restriction of Hazardous Substances</i>
SRM	<i>Standard reference material</i>
ST	Strontium-Titanat (SrTiO ₃)
STRAP	<i>Strain, Texture and Rietveld Analysis for Piezoceramics</i>
T	Tetragonal
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TIF	<i>Tagged Image File</i>
TXT	Textdatei
WEEE	<i>European Waste Electrical and Electronic Equipment Directive</i>
WSODF	Gewichtete Dehnungsorientierungsfunktion (<i>weighted strain orientation distribution function</i>)

XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>X-ray diffraction</i>)
Xs	Überschuss (<i>excess</i>)

A Anhang

A.1 CAD-Zeichnung: Probenumgebung

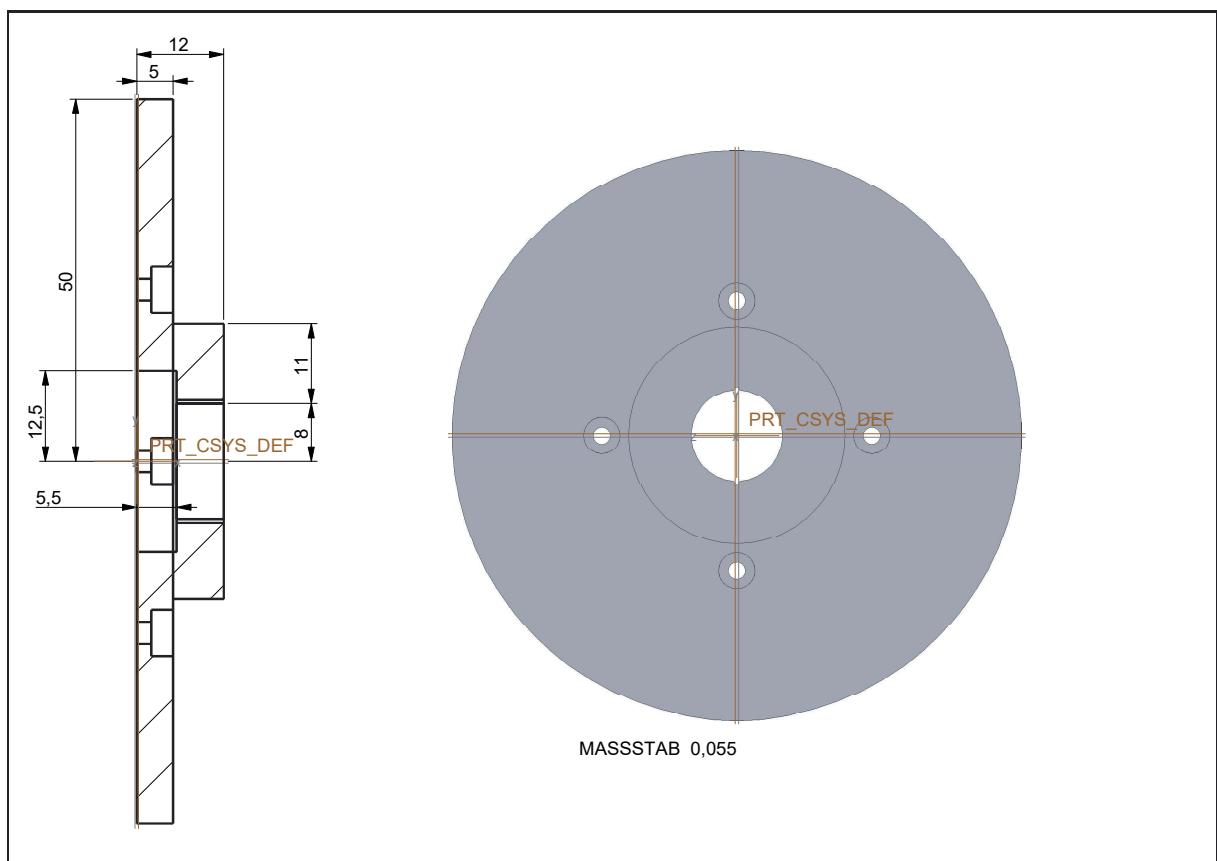


Abbildung A.1: CAD-Zeichnung des am DESY verwendeten Probenhalters: Standscheibe mit Einführungen für die Drähte.

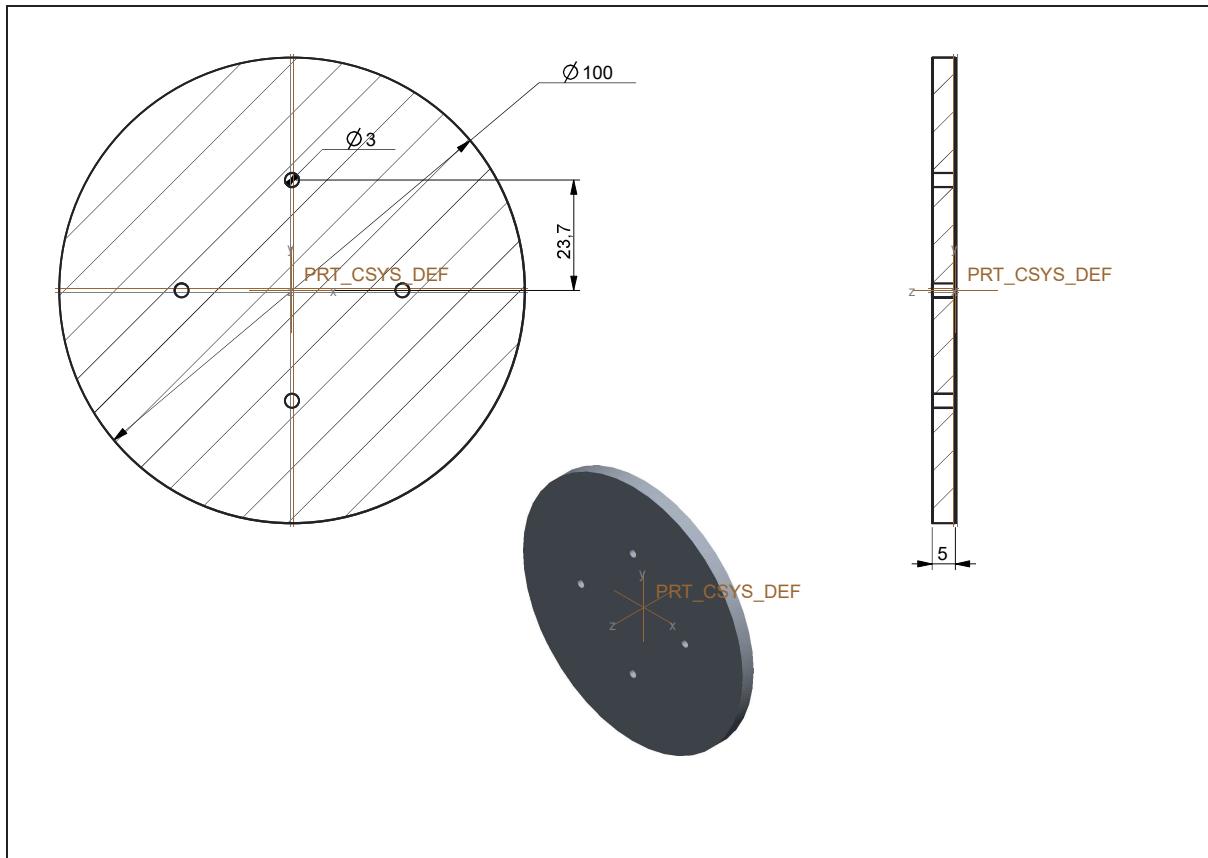


Abbildung A.2: CAD-Zeichnung des am DESY verwendeten Probenhalters: Standscheibe seitlich.

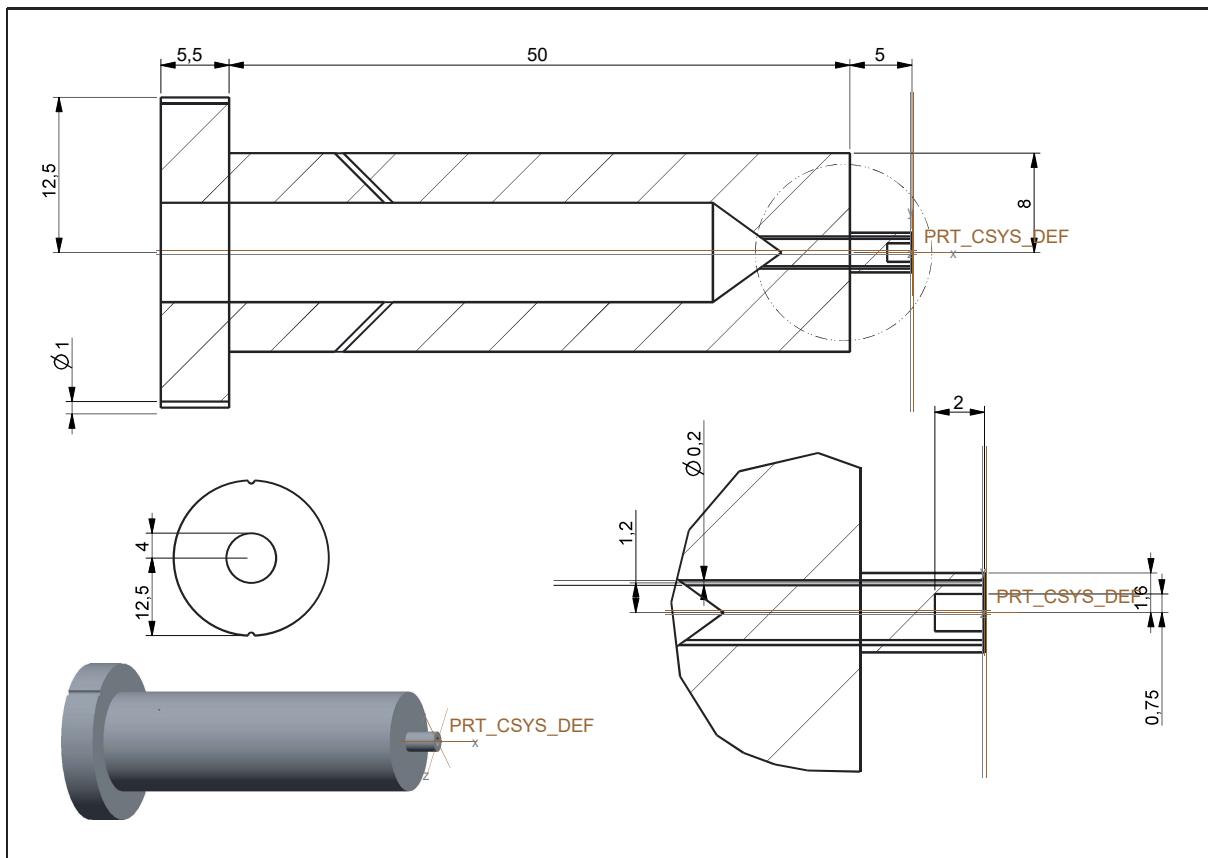


Abbildung A.3: CAD-Zeichnung des am DESY verwendeten Probenhalters: Säule zum Aufstellen der Probe.

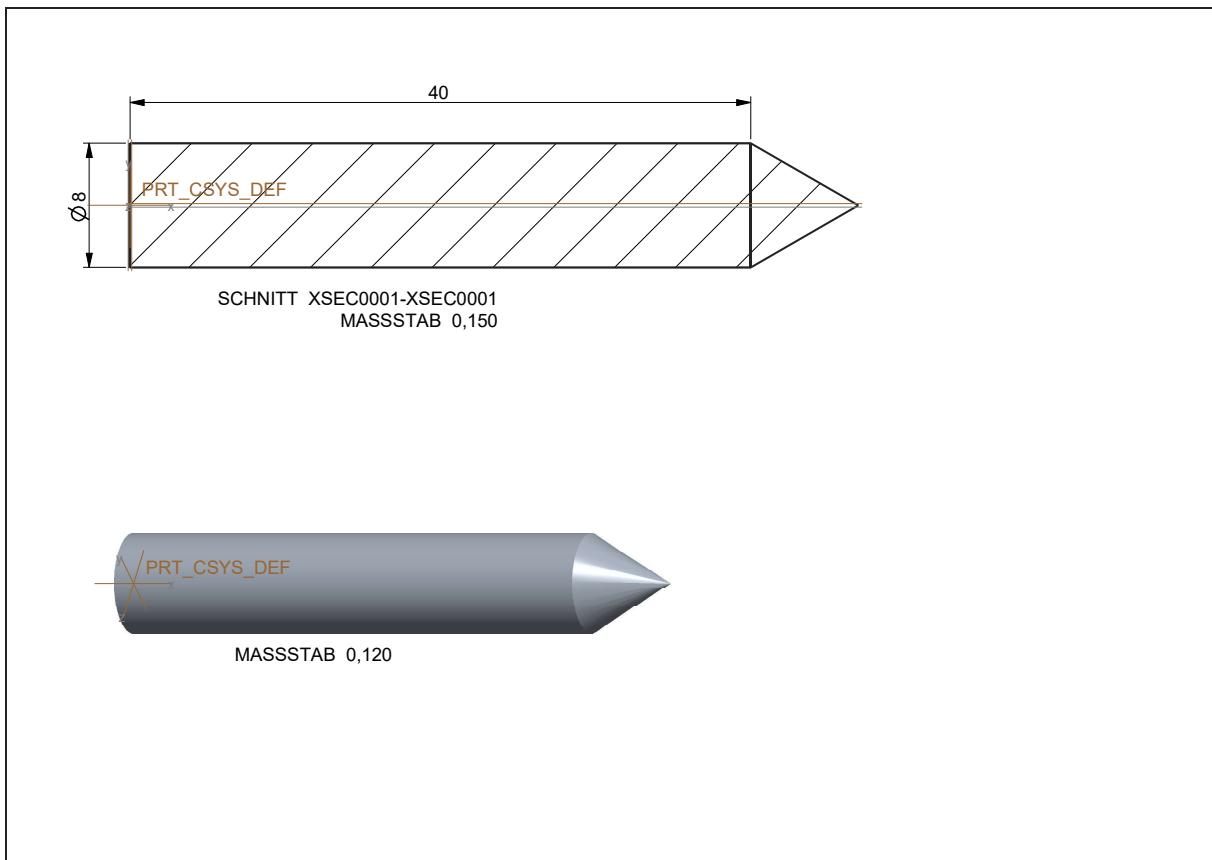


Abbildung A.4: CAD-Zeichnung des am DESY verwendeten Probenhalters: Stift zum Ausfüllen des Inneren der Säule.

Publikationen

M. Hinterstein, **K.-Y. Lee**, S. Esslinger, J. Glaum, A. J. Studer, M. Hoffman, and M. J. Hoffmann, “Determining fundamental properties from diffraction: Electric field induced strain and piezoelectric coefficient,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 17, pp. 1–6, 2019.

J. Gao, Y. Zhang, L. Zhao, **K.-Y. Lee**, Q. Liu, A. Studer, M. Hinterstein, S. Zhang, and J.-F. Li, “Enhanced antiferroelectric phase stability in La-doped AgNbO₃: perspectives from the microstructure to energy storage properties,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 5, pp. 2225–2232, 2019.

Q. Liu, Y. Zhang, J. Gao, Z. Zhou, D. Yang, **K.-Y. Lee**, A. Studer, M. Hinterstein, K. Wang, X. Zhang, L. Li, and J.-F. Li, “Practical high-performance lead-free piezoelectrics: structural flexibility beyond utilizing multiphase coexistence,” *National Science Review*, vol. 7, no. 2, pp. 355–365, feb 2020.

K.-Y. Lee, X. Shi, N. Kumar, M. Hoffman, M. Etter, S. Checchia, J. Winter, L. Lemos da Silva, D. Seifert, and M. Hinterstein, “Electric-Field-Induced Phase Transformation and Frequency-Dependent Behavior of Bismuth Sodium Titanate–Barium Titanate,” *Materials*, vol. 13, no. 5, p. 1054, feb 2020.

K.-Y. Lee, X. Shi, N. Kumar, M. Hoffman, M. Etter, J. Winter, L. Lemos da Silva, D. Seifert, and M. Hinterstein, “The complex structural mechanisms behind strain curves in bismuth sodium titanate–barium titanate,” *Applied Physics Letters*, vol. 116, no. 18, p. 182902, may 2020.

L. K. V., M. Hinterstein, **K.-Y. Lee**, T. Yang, L.-Q. Chen, P. B. Groszewicz, J. Koruza, and J. Rödel, “Spontaneous ferroelectric order in lead-free relaxor Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-based composites,” *Physical Review B*, vol. 101, no. 17, p. 174108, may 2020.

D. Seifert, L. Li, **K.-Y. Lee**, M. Hoffmann, D. Sinclair, and M. Hinterstein, “Processing and properties of translucent bismuth sodium titanate ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, no. 2, pp. 1221–1229, feb 2021.

L. Lemos da Silva, **K.-Y. Lee**, S. Petrick, M. Etter, A. Schökel, C. G. Chaves, N. Oliveira da Silva, K. V. Lalitha, G. Picht, M. J. Hoffmann, and M. Hinterstein, “Uncovering the symmetry of the induced ferroelectric phase transformation in polycrystalline barium titanate,” Journal of Applied Physics, vol. 130, no. 23, p. 234101, dec 2021.