

Einfluss verschiedener Herstellungsparameter auf mikrostrukturelle und elektrische Eigenschaften von BT-BNT

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

Daniela Lippmann, M.Sc.

| | |
|-----------------------------|---|
| Tag der mündlichen Prüfung: | 11. Oktober 2023 |
| Hauptreferent: | KIT Associate Fellow Dr.-Ing. Jan Manuel Hinterstein |
| Korreferenten: | Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann Prof. Dr. Kyle G. Webber |

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war eine systematische Untersuchung des Einflusses der Herstellungsparameter auf die mikrostrukturellen und elektrischen Eigenschaften von Bariumtitanat-Bismut-Natriumtitanat (BT-BNT). Begonnen wurde bei der Auswahl und Charakterisierung der Rohstoffe und gegebenenfalls einer Vorbehandlung. Mikrostrukturelle und elektrische Untersuchungen erfolgten für verschiedene Prozessparameter, wie Art und Menge der Dotierung, Stöchiometrie, Sinteratmosphäre und Temperatur für die einzelnen Materialsysteme getrennt. Des Weiteren wurde der Einfluss verschiedener Mischungs- beziehungsweise Kalzinationsmethoden bei der Pulverherstellung auf mikrostrukturelle und elektrische Eigenschaften untersucht. Ebenso wurde der Anteil an Bismut-Natriumtitanat auf mikrostrukturelle Eigenschaften und Curietemperatur von BT-BNT untersucht. Durch die genaue Überprüfung der Rohstoffe, einem verbesserten Pulverherstellungsprozess und dem Sintern in Sauerstoff konnten hochdichte Bismut-Natriumtitanat Proben mit transluzenten optischen Eigenschaften, sowie herausragenden dielektrischen Eigenschaften erzeugt werden. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass eine Abhängigkeit der Sekundärphase vom Sauerstoffpartialdruck beim Sintern von Bismut-Natriumtitanat existiert. Ebenso wurde gezeigt, dass mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck die Bildung von Sauerstoff- und Bismutleerstellen unterdrückt und die Evaporation von Bismut reduziert werden kann. Für das Mischkristallsystem BT-BNT konnte gezeigt werden, dass durch unterschiedliche Herstellungsmethoden unterschiedlich starke Inhomogenitäten und Segregationen entstehen, die die elektrischen Eigenschaften beeinflussen. Die Erkenntnisse dieser Arbeit können als Herstellungsrichtlinien herangezogen werden und dazu beitragen, die Reproduzierbarkeit zu erhöhen. Weiterhin kann diese Arbeit helfen, die Vergleichbarkeit von zukünftigen Forschungsarbeiten zu gewährleisten oder Erklärungsansätze für unterschiedliche Forschungsergebnisse bereitstellen.

Abstract

The objective of this work was a systematic investigation of the influence of various processing parameters on the microstructural and electrical properties of barium titanate-bismuth sodium titanate (BT-BNT). It started with the selection and characterization of the raw materials and, if necessary, pre-treatment. Microstructural and electrical investigations were carried out separately for various process parameters, such as type and amount of doping, stoichiometry, sintering atmosphere and temperature for the individual material systems. Furthermore, the influence of different mixing and calcination methods in powder production on microstructural and electrical properties, as well as the proportion of bismuth sodium titanate on microstructural properties and curie temperature of BT-BNT was investigated. Through the meticulous examination of the raw materials, an improved powder manufacturing process and sintering in oxygen, high-density bismuth sodium titanate samples with translucent optical properties and outstanding dielectric properties could be produced. It was also shown that the secondary phase in bismuth sodium titanate is dependent on the oxygen partial pressure during sintering. With increasing oxygen partial pressure, the formation of oxygen and bismuth vacancies can be suppressed and the evaporation of bismuth can be reduced. For the BT-BNT mixed crystal system, it could be shown that different processing methods result in inhomogeneities and segregations of different strengths, which influence the electrical properties. The findings of this work can be used as manufacturing guidelines and help to increase reproducibility. Furthermore, this work can help to ensure the comparability of future research work or provide explanations for different research results.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin einer Emmy-Noether-Nachwuchsgruppe am Institut für Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien am Karlsruher Institut für Technologie. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Jan Manuel Hinterstein, der mir in seiner Arbeitsgruppe die Gelegenheit gab, diese Arbeit anzufertigen und für seine Unterstützung bei der Umsetzung der gesamten Arbeit. Genauso möchte ich Herrn Prof. Dr. Michael J. Hoffmann für die Möglichkeit zur Promotion am IAM-KWT danken. Er stand mir immer mit einer offenen Tür und stetiger Diskussionsbereitschaft zur Seite. Ich möchte auch Herrn Prof. Dr. Kyle G. Webber danken für die Übernahme des Korreferates meiner Arbeit.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn apl.-Prof. Dr. Günter Schell, Frau Dr. Claudia Bucharsky und Frau Dr. Susanne Wagner bedanken, die mich auf meinem Weg mit Rat und lieben Worten begleitet haben.

Herrn Dr. Fabian Altermann danke ich für seine stetige Hilfsbereitschaft, die jederzeit gute Zusammenarbeit, für nie aufkommende Langeweile und insbesondere die vielen konstruktiven fachlichen Diskussionen. Herrn Dr. Jan-Helmut Preusker und Herrn Swen Subotić möchte ich besonders für die Unterstützung bei der Betreuung der studentischen Arbeit von Herrn Kai Lagemann danken. Herrn Dr. Kai-Yang Lee und Herrn Lucas Lemos da Silva möchte ich danken für die Messungen meiner Proben am Synchrotron. Weiterhin möchte ich auch allen anderen Kollegen am IAM-KWT für ihre stetige Hilfsbereitschaft, die kollegiale Atmosphäre und die schöne Zeit am Institut danken. Außerdem danke ich meinen fleißigen studentischen Hilfskräften und Bacheloranden.

Für wichtige Erfahrungen und Erkenntnisse möchte ich mich bei Herrn Prof. Derek Sinclair von der University of Sheffield bedanken, der mir die Möglichkeit gab, mein Wissen im Bereich Impedanzspektroskopie an seinem Institut zu erweitern und meine Ergebnisse zu diskutieren.

In diesem Zuge möchte ich mich auch beim Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) bedanken, durch das mein Auslandsaufenthalt in Sheffield gefördert wurde.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Reinhard Schneider und Dr. Erich Müller vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie am KIT für die Präparation und Analyse meiner

TEM-Proben und bei Herrn Dominic Creek und Herrn Rainer Müller für die technische Unterstützung am Institut.

Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung und Ermutigungen während der Arbeit an dieser Dissertation. Weiterhin möchte ich mich bei Frau Julia Kremer, Frau Dr. Catharina Lippmann und Herrn Dr. Matthias Kremer für die Unterstützung, Korrekturen und Verbesserungsvorschläge bedanken.

Meinem Mann Henry danke ich für sein Verständnis, seine Geduld, sein Durchhaltevermögen und seine ausnahmslose Unterstützung, fachliche Diskussionen und vieles mehr.

Münsingen, im Dezember 2023

Daniela Lippmann

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Kurzfassung | i |
| Abstract..... | ii |
| Danksagung..... | iii |
| Inhaltsverzeichnis..... | v |
| Abbildungsverzeichnis | vii |
| Tabellenverzeichnis | x |
| 1 Einleitung..... | 1 |
| 2 Kenntnisstand | 3 |
| 2.1 Eigenschaften und Charakterisierung von Elektrokeramiken | 3 |
| 2.1.1 Elektrische Leitfähigkeit | 3 |
| 2.1.2 Polarisaton und Permittivität..... | 4 |
| 2.1.3 Impedanzspektroskopie | 7 |
| 2.2 Bariumtitanat | 12 |
| 2.2.1 Kristallstruktur | 12 |
| 2.2.2 Pulverherstellungsprozess..... | 13 |
| 2.2.3 Stöchiometrie | 13 |
| 2.2.4 Dotierung und Defektchemie | 15 |
| 2.2.5 Einfluss der Dotierung auf die Eigenschaften von Bariumtitanat..... | 17 |
| 2.2.6 Einfluss von Korngröße und Dotierung auf die Curietemperatur..... | 18 |
| 2.2.7 Der PTC-Effekt | 19 |
| 2.3 Bismut-Natriumtitanat | 21 |
| 2.3.1 Kristallstruktur..... | 22 |
| 2.3.2 Herstellungsprozess | 23 |
| 2.3.3 Einfluss von Stöchiometrie und Bismut- zu Natriumverhältnis auf die Eigenschaften..... | 24 |
| 2.3.4 Dotierung und Defektchemie | 27 |
| 2.4 Bariumtitanat-Bismut-Natriumtitanat | 28 |
| 2.4.1 Kristallstruktur..... | 28 |
| 2.4.2 Herstellungsprozess | 29 |
| 2.4.3 Einfluss des Anteils an BNT auf die Eigenschaften von BT-BNT | 30 |
| 3 Experimentelle Durchführung | 32 |
| 3.1 Charakterisierung der Ausgangspulver | 32 |
| 3.2 Pulver- und Probenherstellung | 32 |
| 3.3 Dilatometrie und Mikrostrukturentwicklung | 34 |
| 3.4 Mikrostrukturelle Charakterisierung..... | 34 |
| 3.4.1 Dichtebestimmung | 34 |
| 3.4.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie | 35 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.4.3 | Röntgendiffraktometrie und Rietveldverfeinerung | 36 |
| 3.4.4 | Rastertransmissionselektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie | 36 |
| 3.5 | Elektrische Charakterisierung | 37 |
| 3.5.1 | Permittivitätsmessungen | 37 |
| 3.5.2 | Elektromotorische Kraft Messungen | 37 |
| 3.5.3 | Impedanzspektroskopie | 38 |
| 4 | Ergebnisse | 39 |
| 4.1 | Bariumtitanat | 39 |
| 4.1.1 | Rohstoffe und Pulveraufbereitung | 39 |
| 4.1.2 | Stöchiometrie und Mikrostruktur | 41 |
| 4.1.3 | Dotierung und Mikrostruktur | 46 |
| 4.1.4 | Stöchiometrie und dotiertes Bariumtitanat | 50 |
| 4.1.5 | Dotierung und elektrische Eigenschaften | 52 |
| 4.2 | Bismut-Natriumtitanat | 56 |
| 4.2.1 | Rohstoffauswahl und –aufbereitung | 56 |
| 4.2.2 | Stöchiometrie und Sinteratmosphäre | 57 |
| 4.2.3 | Kristallstruktur | 59 |
| 4.2.4 | Elektrische Eigenschaften | 61 |
| 4.3 | Bariumtitanat-Bismut-Natriumtitanat | 64 |
| 4.3.1 | Mischungs- und Kalzinationsmethoden | 65 |
| 4.3.2 | Stöchiometrie | 77 |
| 4.3.3 | Anteil an Bismut-Natriumtitanat | 79 |
| 4.3.4 | Sinteratmosphäre | 85 |
| 5 | Diskussion | 91 |
| 5.1 | Einfluss der Rohstoffauswahl und -vorbehandlung auf die Pulversynthese | 91 |
| 5.2 | Einfluss des Herstellungsprozesses auf die mikrostrukturellen Eigenschaften | 92 |
| 5.2.1 | Einfluss der Herstellungsmethode auf die Homogenisierung von BT-BNT | 92 |
| 5.2.2 | Einfluss der Stöchiometrie auf Kornwachstum und Sekundärphasen- bildung von BT und BT-BNT | 94 |
| 5.2.3 | Einfluss der Sinteratmosphäre auf optische und mikrostrukturelle Eigenschaften von BNT und BT-BNT | 97 |
| 5.2.4 | Einfluss der Herstellungsparameter und Sinteratmosphäre auf die Evaporation von Bismut in BNT und BT-BNT | 99 |
| 5.3 | Zusammensetzung der Sekundärphase | 101 |
| 5.4 | Einfluss des Anteils an BNT auf mikrostrukturelle Eigenschaften und Curietemperatur | 103 |
| 5.5 | Einfluss der Dotierung auf mikrostrukturelle und elektrische Eigenschaften von Bariumtitanat | 106 |
| 5.6 | Einfluss der Herstellungsmethode auf die elektrischen Eigenschaften von BNT und BT-BNT | 108 |
| 6 | Zusammenfassung | 114 |
| | Literaturverzeichnis | 117 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---------------|--|----|
| Abbildung 1: | Grafische Darstellung der verschiedenen Polarisationsmechanismen..... | 4 |
| Abbildung 2: | Permittivität in Abhängigkeit der Korngröße, relative Permittivität eines Relaxors und dielektrischer Verlust in Abhängigkeit der Frequenz..... | 6 |
| Abbildung 3: | Curie-Weiss Diagramm der reziproken Kapazität, Zusammenhang zwischen der relativen Permittivität ϵ_r , der spontanen Polarisation und der Curietemperatur | 7 |
| Abbildung 4: | Nyquist-Diagramm eines idealen elektrischen Widerstandes und eines idealen Kondensators | 8 |
| Abbildung 5: | Brickwork-Layer-Modell und ein mögliches, zugehöriges ideales Nyquist-Diagramm | 9 |
| Abbildung 6: | Nyquist-Diagramm, Z'' - und M'' -Diagramm in Abhängigkeit der Frequenz | 11 |
| Abbildung 7: | Kristallstruktur von Bariumtitanat | 13 |
| Abbildung 8: | Ausschnitt des Phasendiagramms von Bariumoxid und Titandioxid | 14 |
| Abbildung 9: | Elektrischer Widerstand in Abhängigkeit der Dotierung. | 18 |
| Abbildung 10: | Beispielhafter Verlauf einer PTC-Kurve. | 19 |
| Abbildung 11: | Schematische Darstellung einer Potentialbarriere an der Korngrenze | 20 |
| Abbildung 12: | Einfluss verschiedener Materialsysteme auf die Curietemperatur von Bariumtitanat..... | 22 |
| Abbildung 13: | Kristallstruktur von Bismut-Natriumtitanat..... | 23 |
| Abbildung 14: | Arrheniusdiagramm der spezifischen Leitfähigkeiten | 26 |
| Abbildung 15: | Phasendiagramm BT-BNT | 29 |
| Abbildung 16: | Sintertemperatur in Abhängigkeit vom Anteil an Bismut-Natriumtitanat | 30 |
| Abbildung 17: | PTC-Kurven von BT-BNT..... | 31 |
| Abbildung 18: | REM-Aufnahme eines BaCO_3 Rohpulvers, kalziniertes Bariumtitanat..... | 40 |
| Abbildung 19: | REM-Aufnahmen des Bariumcarbonates von Chempur | 40 |
| Abbildung 20: | Mikrostrukturaufnahmen des titanreichen, stöchiometrischen und bariumreichen Bariumtitanats gesintert bei 1250 °C | 42 |
| Abbildung 21: | Mikrostrukturaufnahmen des titanreichen, stöchiometrischen und bariumreichen Bariumtitanats gesintert bei 1300 °C | 44 |
| Abbildung 22: | Vergößerung der Bereiche kleiner Körner | 45 |
| Abbildung 23: | Mikrostrukturen der lanthandotierten Bariumtitanate | 47 |
| Abbildung 24: | Übersicht der Mikrostrukturen bei den Sintertemperaturen, ab denen sie eine Dichte von mindestens 90 % besaßen | 49 |
| Abbildung 25: | Beispiel für ein kleines, von einem großen Korn überwachsenes Korn, Beispiel für Sekundärphase zwischen zwei Tripelpunkten | 50 |
| Abbildung 26: | Mikrostrukturen von lanthandotiertem, titanreichem Bariumtitanat | 51 |

| | | |
|---------------|--|----|
| Abbildung 27: | Spezifischer elektrischer Widerstand von 2 mol% lanthandotiertem und niobdotiertem Bariumtitanat..... | 53 |
| Abbildung 28: | Zu den elektrischen Widerstandswerten in Abbildung 27 zugehörige Mikrostrukturaufnahmen der lanthandotierten Bariumtitanate | 54 |
| Abbildung 29: | Zugehörige Mikrostrukturaufnahmen zu den elektrischen Widerstandswerten der niobdotierten Bariumtitanate..... | 55 |
| Abbildung 30: | Pulverdiffraktogramm von Bismutoxid vor Wärmebehandlung und danach .. | 56 |
| Abbildung 31: | Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms vor der Wärmebehandlung | 57 |
| Abbildung 32: | Beispielbilder von gesinterten BNT Proben in Sauerstoff und in Luft | 58 |
| Abbildung 33: | Bei 1200 °C in Sauerstoff und Luft gesinterte $B_{0,505}NT$ und $B_{0,51}NT$ Proben..... | 59 |
| Abbildung 34: | Röntgendiffraktogramme der gesinterten Proben in Sauerstoff..... | 60 |
| Abbildung 35: | Röntgendiffraktogramme der gesinterten Proben in Luft..... | 61 |
| Abbildung 36: | Nyquistdiagramm von $B_{0,505}NT$ | 62 |
| Abbildung 37: | Permittivität und dielektrischer Verlust von $B_{0,51}NT$ und $B_{0,505}NT$ | 63 |
| Abbildung 38: | Arrheniusdiagramm der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten von $B_{0,505}NT$ | 64 |
| Abbildung 39: | Röntgendiffraktogramme kalzinierter BT-BNT Pulver | 66 |
| Abbildung 40: | Mikrostrukturaufnahmen der BT-BNT Proben | 67 |
| Abbildung 41: | Röntgendiffraktogramme der gesinterten Probenoberflächen von BT_{kalz} - BNT_{kalz} , BT_{kalz} - BNT_{unkalz} , BT_{unkalz} - BNT_{kalz} und BT_{unkalz} - BNT_{unkalz} | 68 |
| Abbildung 42: | Synchrotron Röntgenmessungen zur Messung des Bulks von BT_{kalz} - BNT_{kalz} , BT_{kalz} - BNT_{unkalz} , BT_{unkalz} - BNT_{kalz} und BT_{unkalz} - BNT_{unkalz} | 69 |
| Abbildung 43: | Nyquistdiagramme der BT-BNT Proben | 70 |
| Abbildung 44: | Z'' - und M'' -Diagramme von BT_{unkalz} - BNT_{unkalz} und BT_{kalz} - BNT_{unkalz} | 71 |
| Abbildung 45: | Arrhenius-Diagramme von BT_{kalz} - BNT_{kalz} , BT_{kalz} - BNT_{unkalz} , BT_{unkalz} - BNT_{kalz} und BT_{unkalz} - BNT_{unkalz} | 72 |
| Abbildung 46: | Permittivität und dielektrischer Verlust von BT_{kalz} - BNT_{kalz} , BT_{kalz} - BNT_{unkalz} , BT_{unkalz} - BNT_{kalz} und BT_{unkalz} - BNT_{unkalz} | 73 |
| Abbildung 47: | RTEM-Bild, EDXS-Bilder mit Barium-, Bismut- und Niobverteilung, Linienprofil der EDXS-Messungen von BT_{kalz} - BNT_{unkalz} | 74 |
| Abbildung 48: | RTEM-Bild, EDXS-Bilder mit Barium-, Bismut- und Niobverteilung, Linienprofil der EDXS-Messungen von BT_{unkalz} - BNT_{kalz} | 75 |
| Abbildung 49: | RTEM-Bild, EDXS-Bilder mit Barium-, Bismut- und Niobverteilung, Linienprofil der EDXS-Messungen von BT_{unkalz} - BNT_{unkalz} | 76 |
| Abbildung 50: | STEM HAADF Aufnahme einer segregierten Korngrenze von BT_{unkalz} - BNT_{unkalz} und der dazugehörige Linienscan | 77 |
| Abbildung 51: | Röntgendiffraktogramme von BT^{Ba} -BNT und BT^{Ti} -BNT | 78 |
| Abbildung 52: | Mikrostrukturaufnahmen der BT-BNT Proben mit Bariumüberschuss und Titanüberschuss | 78 |
| Abbildung 53: | Mikrostrukturaufnahmen von BT-BNT in Abhängigkeit vom Anteil an Bismut-Natriumtitanat..... | 80 |

| | | |
|---------------|--|-----|
| Abbildung 54: | Mikrostruktur von BT-BNT _{0,2} und BT-BNT _{0,6} repräsentativ für alle in Sauerstoff gesinterten BT-BNT _x Proben..... | 81 |
| Abbildung 55: | Höhenprofile der temperaturabhängigen Röntgendiffraktogramme des charakteristischen 200-Reflexes..... | 82 |
| Abbildung 56: | Synchrotronmessungen der in Sauerstoff gesinterten Proben BT-BNT _x | 83 |
| Abbildung 57: | Vergrößerung der Synchrotronmessungen der in Sauerstoff gesinterten Proben BT-BNT _x | 84 |
| Abbildung 58: | Vergrößerung der Synchrotronmessungen der charakteristischen 111-, 002- und 200-Reflexe der in Sauerstoff gesinterten Proben BT-BNT _x | 85 |
| Abbildung 59: | Übersichtsbilder der BT-BNT _{0,2} und der BT-BNT _{0,5} Proben in Luft und Stickstoff gesintert..... | 86 |
| Abbildung 60: | Übersichtsbilder der BT-BNT _{0,6} Proben in Stickstoff gesintert..... | 87 |
| Abbildung 61: | Dichteverlauf für BT-BNT _x gesintert in Sauerstoff, Luft und Stickstoff..... | 87 |
| Abbildung 62: | Synchrotronmessungen von BT-BNT _{0,2} bei Sauerstoff, Luft und Stickstoff..... | 88 |
| Abbildung 63: | Synchrotronmessungen von BT-BNT _{0,4} bei Sauerstoff, Luft und Stickstoff..... | 89 |
| Abbildung 64: | Synchrotronmessungen von BT-BNT _{0,6} bei Sauerstoff, Luft und Stickstoff..... | 90 |
| Abbildung 65: | Vergleich der 0,2 mol% dotierten Bariumtitanate gesintert bei 1300 °C..... | 95 |
| Abbildung 66: | Beispielbilder von in Sauerstoff, Luft und Stickstoff gesinterten BT-BNT Proben..... | 98 |
| Abbildung 67: | BT-BNT _{0,6} gesintert in Sauerstoff, Luft und Stickstoff..... | 101 |
| Abbildung 68: | Vergrößerung der Synchrotronmessungen der in Stickstoff gesinterten Proben BT-BNT _x | 102 |
| Abbildung 69: | Mittlere Korngröße in Abhängigkeit des Anteils an Bismut-Natriumtitanat..... | 103 |
| Abbildung 70: | Curietemperatur in Abhängigkeit des Anteils an Bismut-Natriumtitanat..... | 105 |
| Abbildung 71: | Mikrostrukturen der niobdotierten bariumreichen Bariumtitanate BT ^{Ba} _{1,0} | 106 |
| Abbildung 72: | Curie-Weiss Verhalten von BT-BNT..... | 110 |
| Abbildung 73: | Logarithmische Darstellung der Z ² -Peaks von BT _{kalz} -BNT _{kalz} , BT _{kalz} -BNT _{unkalz} , BT _{unkalz} -BNT _{kalz} und BT _{unkalz} -BNT _{unkalz} | 111 |
| Abbildung 74: | Logarithmische Darstellung der M ² -Peaks von BT _{kalz} -BNT _{kalz} , BT _{kalz} -BNT _{unkalz} , BT _{unkalz} -BNT _{kalz} und BT _{unkalz} -BNT _{unkalz} | 112 |
| Abbildung 75: | Schematische Zeichnung der Core-Shell Struktur von BT _{kalz} -BNT _{unkalz} und BT _{unkalz} -BNT _{unkalz} | 113 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------------|--|----|
| Tabelle 1: | Verantwortliche Phänomene und die dazugehörigen Kapazitäten für Elektrokeramiken..... | 10 |
|------------|--|----|

1 Einleitung

Funktionskeramiken finden vielfältigen Einsatz in technischen Anwendungen, wie z. B. Sensoren und Aktoren, Lambda-Sonden, Kondensatoren oder PTC-Widerständen. Für all diese Anwendungen sind unterschiedliche Eigenschaften wichtig: Beispielsweise für Dielektrika, also Materialien mit einem hohen elektrischen Widerstand, sind Permittivität und dielektrischer Verlust von entscheidender Bedeutung [1]. PTC-Widerstände (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) hingegen benötigen einen niedrigen elektrischen Widerstand bei Raumtemperatur und einen steilen Anstieg des elektrischen Widerstandes bei Erreichen einer materialspezifischen Kenngröße, der Curietemperatur (T_C). Diese Materialien spielen eine wichtige Rolle als Sicherungsbauteile zur Stromregelung oder als Heizelemente in PTC-Heizern [1]. Sie basieren auf dotierten und damit halbleitenden, ferroelektrischen Materialien, die bei Erreichen der Curietemperatur eine Phasenumwandlung von ferroelektrisch zu paraelektrisch durchlaufen. Diese Phasenumwandlung ist Schlüsseleigenschaft, um einen steilen Anstieg des elektrischen Widerstandes erzeugen zu können.

Anwendung finden solche PTC-Heizer beispielsweise in Wasserkochern oder zur Be- und Zuheizung im Automobilbereich. Vorteile von PTC-Heizern sind ein schnelles Aufheizen, leichtes und kompaktes Design und dass sie wartungsfrei sind und nicht überhitzen können [2]. Bei Elektroantrieben entsteht, im Gegensatz zu Verbrennungsmotoren, kaum Abwärme, die zur Innenraumbeheizung verwendet werden könnte. Heizelemente mit hoher Energieeffizienz und hohem Heizvermögen, wie PTC-Heizer, stellen daher wichtige Komponenten für die Erhöhung der Reichweite von Elektroautos dar.

Obwohl bereits seit Jahren an Alternativen geforscht wird [3–5], beinhalten weiterhin viele der technisch eingesetzten Keramiken bleihaltige Komponenten [6]. PTC-Heizelemente bestehen beispielsweise aus dotiertem Bariumtitanat (BaTiO_3), welchem Bleititanat (PbTiO_3) hinzugefügt wird, um die Curietemperatur und damit das Heizvermögen zu erhöhen. Der Abbau und die Herstellung von Blei sowie die Verwendung und Entsorgung von Produkten auf Bleibasis sind jedoch umwelt- und gesundheitsschädlich [6]. Aus diesem Grund ist der Einsatz von Blei in elektronischen Produkten, laut der im Jahr 2002 verabschiedeten EU-Verordnung 2002/95/EC „RoHS“ (Restriction of Hazardous Substances), bereits seit 2006 verboten bzw. beschränkt. Seit Inkrafttreten dieser Beschränkung hat die Materialforschung zu nachhaltigen bleifreien Keramiken zugenommen [6]. Allerdings fehlen in einigen Bereichen noch immer industriell einsetzbare Alternativen. Unter den potenziellen Alternativen zu Bleititanat ist Bismut-Natriumtitanat ($\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$, BNT) eine der vielversprechendsten bleifreien Optionen [7,8] und stellt

in Kombination mit Bariumtitanat (BaTiO_3 , BT) ein mögliches bleifreies Materialsystem für die Anwendung in PTC-Heizern dar.

Ein generelles Problem bei der Entwicklung bleifreier Alternativen ist die oft ungenügende Reproduzierbarkeit [9]. Dies liegt sicherlich unter anderem daran, dass neben der Auswahl des Grundmaterials eine Vielzahl an weiteren Parametern, die Materialeigenschaften beeinflussen können: die elektrischen Eigenschaften können beispielsweise stark von der Korngröße abhängen [10]. Die Art und Menge der Dotierung, sowie die Stöchiometrie können mikrostrukturelle und elektrische Eigenschaften ebenso maßgeblich beeinflussen. Doch auch die Herstellungsmethode kann Einfluss auf die Eigenschaften haben [11,12].

Für ein tieferes Verständnis des Materialsystems und als Beitrag zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit ist daher eine umfassende und systematische Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter auf die mikrostrukturellen und elektrischen Eigenschaften von BT-BNT zur Anwendung in PTC-Heizern notwendig.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Auswirkungen verschiedener Parameter, entlang des gesamten Herstellungsprozesses, auf das Mischkristallsystem BT-BNT mit Fokus auf die Anwendung als PTC-Heizelement zu untersuchen. Begonnen wird bei der Auswahl hochreiner Rohstoffe und deren Charakterisierung, um mögliche Einflussfaktoren von Beginn der Herstellungskette an zu identifizieren und Einflüsse durch eventuell vorhandene Verunreinigungen der Rohstoffe zu minimieren. Anschließend folgt die systematische Untersuchung der Auswirkungen einzelner Parameter, wie der Einfluss von Stöchiometrieänderungen, Dotierung und Herstellungsmethoden auf mikrostrukturelle und elektrische Eigenschaften. Begonnen wird mit der getrennten Untersuchung von Bariumtitanat und Bismut-Natriumtitanat und anschließender Auswahl jeweils einer Zusammensetzung zur Herstellung von BT-BNT. Abschließend wird der Einfluss des Anteils von Bismut-Natriumtitanat in BT-BNT auf die mikrostrukturellen Eigenschaften und die Curie-temperatur untersucht. Zur strukturellen Charakterisierung der Eigenschaften werden unter anderem mikrostrukturelle und röntgenografische Untersuchungsmethoden verwendet. Zur elektrischen Charakterisierung werden Impedanzanalysen durchgeführt.

2 Kenntnisstand

In diesem Kapitel werden die wichtigsten relevanten Grundlagen und Forschungsergebnisse zusammengefasst. Dafür erfolgt zunächst ein Abschnitt über die relevanten elektrischen Grundlagen. Anschließend werden Grundlagen und Forschungsstand der einzelnen Materialsysteme Bariumtitanat und Bismut-Natriumtitanat beschrieben. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung des Forschungsstandes zum Mischkristallsystem Bariumtitanat-Bismut-Natriumtitanat. Details zum PTC-Effekt finden sich im Kapitel Bariumtitanat.

2.1 Eigenschaften und Charakterisierung von Elektrokeramiken

In diesem Kapitel werden die wichtigsten elektrischen Eigenschaften von Elektrokeramiken, sowie deren Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie, erläutert.

2.1.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit σ ist eine Materialkenngröße, die angibt, wie viele bewegliche Ladungsträger in einem Material vorhanden sind. Sie ist abhängig von der Mobilität u , der elektrischen Ladung Q und der Anzahl an mobilen Ladungsträgern n :

$$\sigma = nQu.$$

In keramischen Halbleitern wird die elektrische Leitfähigkeit durch Elektronen oder Löcher bestimmt [1]. Es gilt folgende Gleichung:

$$\sigma = nu_e e + nu_h e$$

mit der Mobilität der Löcher u_h , der Mobilität der Elektronen u_e und der Elementarladung e .

Der elektrische Widerstand R ist abhängig von der Fläche A , der Länge l des Leitungsträgers und des spezifischen Widerstandes ρ und wird durch die folgende Formel bestimmt:

$$R = \rho \frac{l}{A}.$$

Der Zusammenhang zur elektrischen Leitfähigkeit σ ergibt sich über den reziproken Wert des spezifischen elektrischen Widerstands ρ :

$$\rho = \frac{1}{\sigma}.$$

2.1.2 Polarisierung und Permittivität

Es gibt vier Polarisationsmechanismen (Abbildung 1) in einem elektrischen Feld. Die atomare oder elektrische Polarisierung α_e ist in allen Materialien vorhanden und wird nach dem Anlegen eines elektrischen Feldes E durch eine kleine Verschiebung der Elektronen relativ zum Atomkern dargestellt [1]. In ionischen Materialien existiert zusätzlich ionische Polarisierung α_i , die durch eine Verschiebung von Kationen und Anionen im Untergitter erzeugt wird [1]. Die dipolare Polarisierung α_{dp} ist nur in bestimmten Festkörpern vorhanden, wie z.B. in Bariumtitanat aufgrund seiner nicht zentrosymmetrischen Struktur. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Dipole ausgerichtet [1]. Die diffusionsabhängige Polarisierung oder Raumladungspolarisation α_{sc} wird durch die eingeschränkte Diffusion von positiven und negativen Ladungsträgern bis zu einer Potentialbarriere, wie z.B. einer Korngrenze, erzeugt [1].

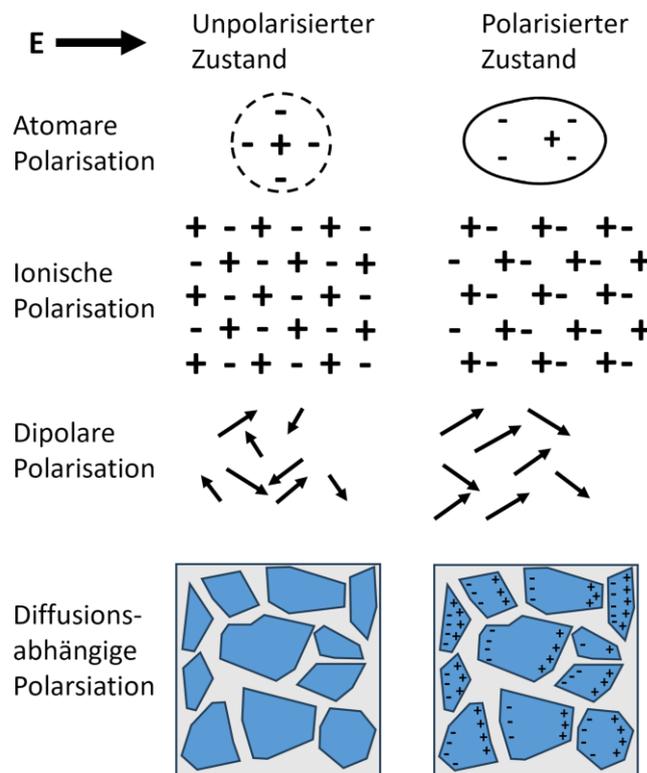


Abbildung 1: Grafische Darstellung der verschiedenen Polarisationsmechanismen im unpolarierten Zustand (links) und polarisierten Zustand (rechts), in Anlehnung an [1].

Die gesamte Polarisation α_{gesamt} setzt sich aus der Summe der einzelnen Polarisationsmechanismen zusammen:

$$\alpha_{gesamt} = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_{dp} + \alpha_{sc} .$$

Die unterschiedlichen Polarisationsmechanismen haben verschiedene Frequenzen, bei denen sich ihre Reaktionen auf das elektrische Feld neutralisieren. Diffusionsabhängige Polarisationsprozesse sind im Gegensatz zu atomaren und ionischen Polarisationsprozessen, sehr langsam und stark temperaturabhängig [1].

Die Permittivität ε ist die makroskopische Größe, die die Polarisation misst. Die relative Permittivität ε_r ist der Quotient aus der Permittivität ε und der Permittivität des Vakuums ε_0 :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} .$$

Viele Ferroelektrika besitzen sehr hohe relative Permittivitätswerte, die abhängig von der Temperatur und angelegten Feldstärke variieren [1]. Die relative Permittivität von Dielektrika, die auf Bariumtitanat basieren haben beispielsweise eine relative Permittivität von 2000 – 10 000 [1].

Die Permittivität ist abhängig von der Korngröße. Unterhalb der Curietemperatur steigt ihr Wert mit abnehmender Korngröße an (Abbildung 2, links). Ab einer Korngröße von etwa 1 μm fällt die Permittivität wieder, da sich aufgrund der kleinen Korngröße bestimmte Polarisationsmechanismen nicht mehr ausbilden können [1]. Ein scharfes Maximum der Permittivität zeigt eine Phasenumwandlung erster Ordnung, bei der eine Diskontinuität in der Polarisation selbst besteht (Abbildung 2, links).

Ein größerer Temperaturbereich um den Peak mit ähnlich hoher relativer Permittivität hingegen zeigt eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung, bei der eine Diskontinuität in der ersten Ableitung der Polarisation besteht. Die Polarisation ist also selbst eine kontinuierliche Funktion der Temperatur (Abbildung 2, rechts) [1]. Dies kann durch unterschiedliche chemische Zusammensetzungen im Material entstehen, die unterschiedliche Curietemperaturen besitzen, so dass die hohe relative Permittivität über einen größeren Temperaturbereich reicht [1]. Ferroelektrika mit einem sogenannten diffusen Phasenübergang werden auch als Relaxoren bezeichnet [13]. Unterhalb der Curietemperatur ist die relative Permittivität eines Relaxors frequenzabhängig.

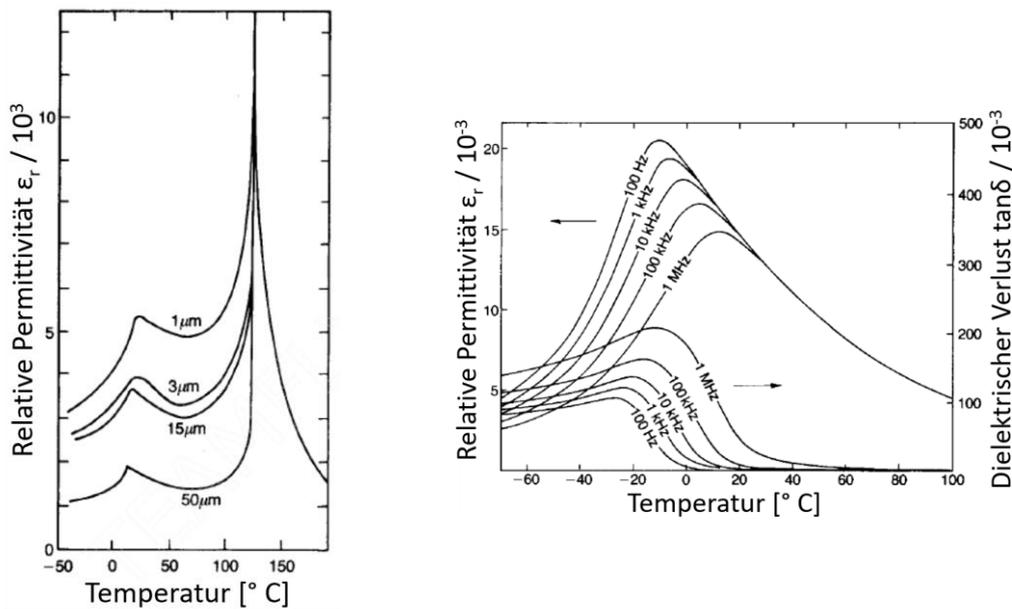


Abbildung 2: Permittivität in Abhängigkeit der Korngröße am Beispiel Bariumtitanat (links), relative Permittivität eines Relaxors und dielektrischer Verlust in Abhängigkeit der Frequenz am Beispiel $\text{Pb}(\text{Mg}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ (rechts), verändert nach [1].

Die relative Permittivität erreicht ihr Maximum bei der Curietemperatur T_C und fällt bei höheren Temperaturen nach dem Curie-Weiss Gesetz [13]:

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0}$$

mit einer Materialkonstante, der Curiekonstante C , der Curie-Weiss Temperatur T_0 und der Temperatur T . Die Curie-Weiss Temperatur ist eine Temperatur nahe der Curietemperatur, jedoch nicht gleich [1]. Für undotiertes Bariumtitanat ist die Curie-Weiss Temperatur typischerweise etwa 8 bis $10\ ^{\circ}\text{C}$ niedriger als die Curietemperatur [13]. Abbildung 3, links zeigt den charakteristischen, linearen Verlauf der reziproken Kapazität in Abhängigkeit der Temperatur oberhalb der Curietemperatur für ein Ferroelektrikum in einem Curie-Weiss Diagramm. Der Zusammenhang zwischen Polarisation, relativer Permittivität und Curietemperatur ist in Abbildung 3 grafisch dargestellt. Die relative Permittivität erreicht ihr Maximum bei der Curietemperatur, während die spontane Polarisation mit zunehmender Temperatur abnimmt und bei Erreichen der Curietemperatur verschwindet [14].

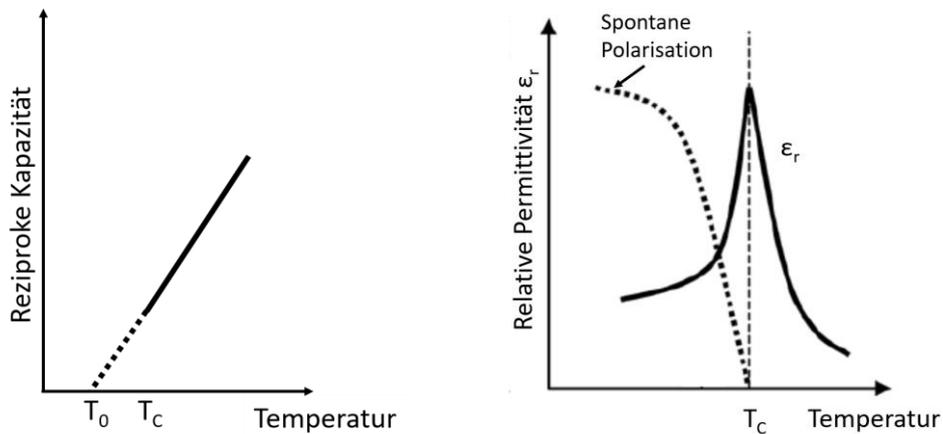


Abbildung 3: Curie-Weiss Diagramm der reziproken Kapazität (links), Zusammenhang zwischen der relativen Permittivität ϵ_r , der spontanen Polarisation und der Curietemperatur (rechts, in Anlehnung an [14]).

2.1.3 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist eine zerstörungsfreie Methode zur Materialcharakterisierung, die die Existenz unterschiedlicher elektrisch aktiver Komponenten oder Phänomene in einem Material nachweisen kann [15].

Die Impedanz Z ist ein komplexer Widerstand, der sich aus dem Verhältnis einer sinusförmigen Spannung zu einem angelegten Strom ergibt

$$Z = Z' + iZ''$$

mit dem Realteil Z' und dem Imaginärteil Z'' der Impedanz, sowie der komplexen Zahl i [16]. Wird an ein Ferroelektrikum ein Wechselfeld angelegt, so entstehen Verluste, die durch verschiedene Mechanismen verursacht werden können. Eine Übersicht über den Ursprung dieser Verluste findet sich hier [1,17]. Diese Verluste werden zusammengefasst und als dielektrischer Verlust $\tan \delta$ bezeichnet, der sich als Quotient des Realteils ϵ_r' und des Imaginärteils ϵ_r'' der relativen Permittivität bestimmen lässt:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

Zur Auswertung und Interpretation von Impedanzdaten können sogenannte Nyquist-Diagramme herangezogen werden. Diese zeigen auf der Abszisse den Realteil der Impedanz und auf der Ordinate den Imaginärteil. Der Realteil der Impedanz gibt den Anteil des Widerstandes an, während der Imaginärteil die Kapazität angibt.

Ist ein Material bspw. ein idealer Widerstand, schwingen Strom und Spannung in Phase und es gilt:

$$Z' = R \text{ und } Z'' = 0.$$

Ein idealer Kondensator hingegen hat keine reale Komponente, sondern nur eine imaginäre und es gilt die folgende Formel mit der Kapazität C , dem Phasenwinkel ω und der Frequenz f :

$$Z' = 0 \text{ und } Z'' = \frac{1}{\omega C} \text{ mit } \omega = 2\pi f.$$

Abbildung 4 zeigt die Nyquist-Diagramme eines idealen Widerstandes (Abbildung 4, links, grüner Pfeil) und eines idealen Kondensators (Abbildung 4, rechts, grüner Pfeil).

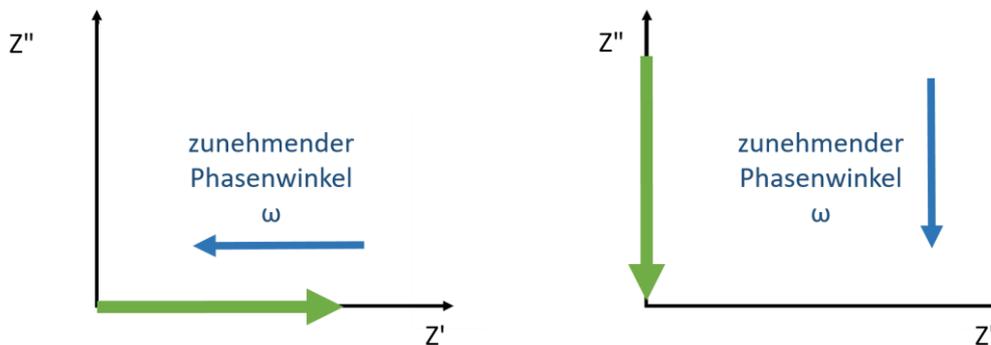


Abbildung 4: Nyquist-Diagramm eines idealen elektrischen Widerstandes (links) und eines idealen Kondensators (rechts). Die grünen Pfeile zeigen die Verläufe eines idealen elektrischen Widerstandes und eines idealen Kondensators. Die blauen Pfeile zeigen in die Richtung des zunehmenden Phasenwinkels ω .

Reale Materialien besitzen allerdings keine idealen Eigenschaften, sondern bestehen aus einer Kombination aus kapazitiven und resistiven Komponenten. Keramische Materialien bestehen in der Regel aus Körnern und Korngrenzen und werden zur Impedanzmessung mit Elektroden versehen (Abbildung 5, links). In einem idealen Nyquist-Diagramm werden Körner, Korngrenzen und Elektroden durch jeweils einen perfekten Halbkreis dargestellt (Abbildung 5, rechts). Der Gesamtwiderstand ergibt sich hierbei aus der Summe seiner Einzelwiderstände.

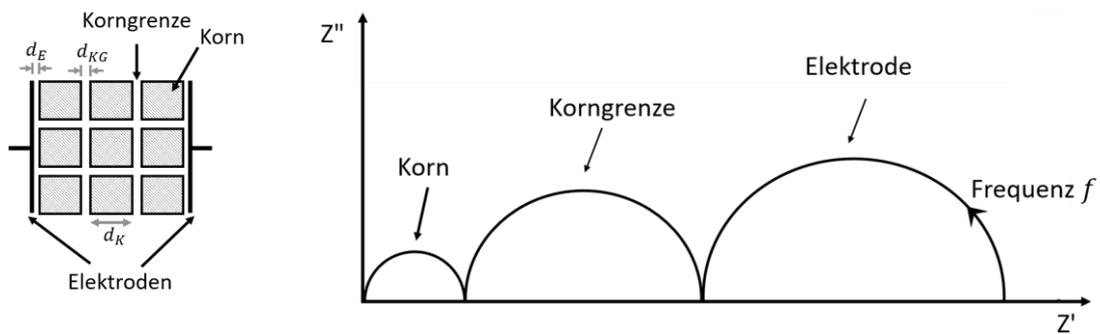


Abbildung 5: Brickwork-Layer-Modell mit der Dicke der Elektrode d_E , der Dicke der Korngrenze d_{KG} und der Dicke der Körner d_K (links, in Anlehnung an [18]) und ein mögliches, zugehöriges ideales Nyquist-Diagramm (rechts).

Unterschiedliche Regionen oder Phänomene im Kristall sprechen bei unterschiedlichen Frequenzen an und können mithilfe ihrer Zeitkonstanten τ bestimmt werden. Diese ist abhängig von der Leitfähigkeit σ , der Permittivität ϵ_r und der Permittivität des Vakuums ϵ_0 mit:

$$\tau = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\sigma}$$

Reagiert ein Phänomen beziehungsweise eine elektrisch aktive Komponente auf höhere Frequenzen, bedeutet das, dass diese Region eine kleinere Zeitkonstante besitzt. In der Regel sprechen bei niedrigen Frequenzen zuerst die Elektroden an. Mit Erhöhung der Frequenz nimmt das Signal der Elektroden ab und die Resonanz der Korngrenzen kann detektiert werden. Körner besitzen die kleinste Zeitkonstante und werden dementsprechend als letztes erfasst. Daher wird oft vereinfacht angenommen, dass der Halbkreis im Niederfrequenzbereich der Korngrenze und der im Höherfrequenzbereich dem Bulk zugeordnet werden kann [19].

Verschiedene elektrisch aktive Komponenten können jedoch auch anhand der Größe ihrer Kapazität identifiziert werden, die sich anhand der allgemeinen Gleichung für einen Kondensator ableiten lässt:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

mit der Kapazität C , der relativen Permittivität ϵ_r , der Permittivität des Vakuums ϵ_0 mit einem Wert von $8,854 \cdot 10^{-14} \frac{F}{cm}$, der Fläche der Elektroden A und der Entfernung d dieser zueinander [1].

Die Permittivität von Luft liegt bei etwa 1. Die relative Permittivität von festen Körpern liegt in der Regel bei etwa 10. Dementsprechend liegt der Wert der Kapazität der Körner bzw. des Bulks bei etwa $10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{cm}}$. Da Ferroelektrika aufgrund ihrer ausgebildeten Dipole eine höhere relative Permittivität ($\epsilon_r \sim 10^2$ bis 10^3) besitzen, liegt die Kapazität von Bulk Ferroelektrika bei 10^{-11} bis $10^{-9} \frac{\text{F}}{\text{cm}}$. Aufgrund der meist geringeren Dicke d_{KG} (Abbildung 5, links) der Korngrenzen besitzen diese eine höhere Kapazität als die Körner, da die Dicke d antiproportional in die Kapazität einfließt. Entsprechend ist der Effekt der Elektrode sehr groß, da die Dicke der Elektrode d_E (Abbildung 5, links) sehr gering ist. Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung mit allen typischen Kapazitäten:

Tabelle 1: Verantwortliche Phänomene und die dazugehörigen Kapazitäten für Elektrokeramiken in Anlehnung an [18].

| Verantwortliches Phänomen | Kapazität (Fcm^{-1}) |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| Bulk | 10^{-12} |
| Sekundärphase | 10^{-11} |
| Korngrenze | 10^{-11} bis 10^{-8} |
| Bulk (ferroelektrisch) | 10^{-10} bis 10^{-9} |
| Oberfläche | 10^{-9} bis 10^{-7} |
| Schnittstelle Elektrode und Probe | 10^{-7} bis 10^{-5} |
| Elektrochemische Reaktionen | 10^{-4} |

Zur Betrachtung kann neben der Impedanz im Nyquist-Diagramm (Abbildung 5, rechts) auch der elektrische Modulus betrachtet werden. Der elektrische Modulus berechnet sich wie folgt:

$$M = i\omega C_0 Z$$

mit der komplexen Zahl i , dem Phasenwinkel ω , der Kapazität im Vakuum C_0 und der Impedanz Z [20]. Analog zur Impedanz lässt sich der elektrische Modulus auch folgendermaßen beschreiben:

$$M = M' + iM''$$

mit dem Realteil M' und dem Imaginärteil M'' des elektrischen Modulus, sowie der komplexen Zahl i [20].

Nyquist-Diagramme werden von Komponenten mit dem höchsten spezifischen Widerstand dominiert [18]. Diagramme, die den elektrischen Modulus zeigen, werden hingegen von Komponenten mit der niedrigsten Kapazität dominiert [18,21]. Durch die Darstellung des Imaginärteils der Impedanz (Z'' -Diagramm) und des Imaginärteils des

elektrischen Modulus (M'' -Diagramm), jeweils in Abhängigkeit der Frequenz, kann außerdem die elektrische Homogenität eines Materials beurteilt werden: Bei elektrisch inhomogenen Materialien, mit mehr als einer elektrisch aktiven Komponente, sind die Abweichungen der Kurven der Imaginärteile der Impedanz und des elektrischen Modulus größer als bei homogenen Materialien [18].

Abbildung 6, links zeigt beispielhaft ein Nyquist-Diagramm und das dazugehörige kombinierte Z'' - und M'' -Diagramm (Abbildung 6, rechts) in Abhängigkeit der Frequenz. Das Nyquist-Diagramm zeigt einen Halbkreis, der bei höheren Frequenzen von einem idealen Halbkreis abweicht. Das Z'' -Diagramm zeigt den dazugehörigen einzelnen Peak. Wird der elektrische Modulus zusätzlich betrachtet, ist ein weiterer, höherer Peak zu erkennen. Dieser Peak im M'' -Diagramm repräsentiert den Bulk der Probe und besitzt eine niedrigere Kapazität. Derselbe Peak wurde im Nyquist- und im Z'' -Diagramm vom höheren Korngrenz Widerstand überdeckt [18].

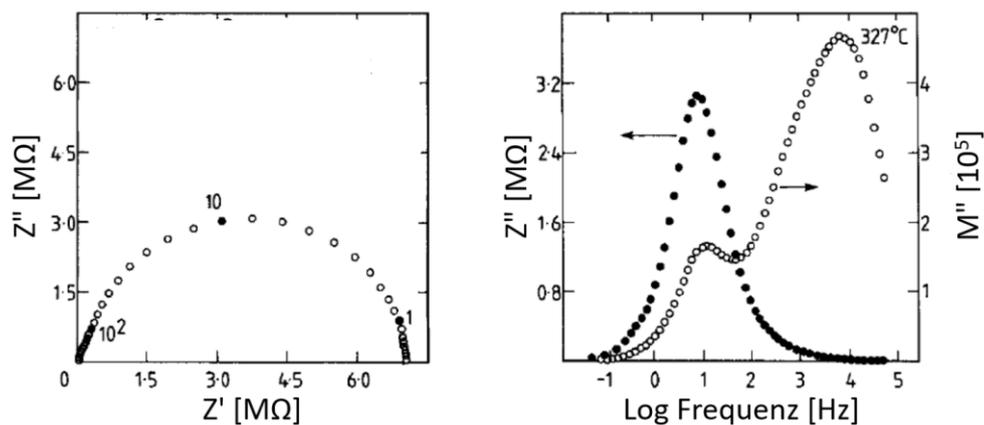


Abbildung 6: Nyquist-Diagramm (links) und Z'' - und M'' -Diagramm in Abhängigkeit der Frequenz (rechts), verändert nach [18].

2.2 Bariumtitanat

Undotiertes Bariumtitanat ist ein elektrischer Isolator. Um das Materialsystem als Grundlage für einen PTC-Heizer nutzen zu können, muss Bariumtitanat mit halbleitenden Eigenschaften und niedrigem elektrischen Widerstand bei Raumtemperatur ausgestattet werden. Dies kann durch eine Dotierung mit einem anderen Material erfolgen und wird in dieser Arbeit angewendet.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst allgemeine Grundlagen zur Kristallstruktur und dem in dieser Arbeit verwendeten Herstellungsprozess von Bariumtitanat beschrieben. Anschließend erfolgt die Beschreibung und der Forschungsstand einiger Parameter, die Einfluss auf die mikrostrukturellen und elektrischen Eigenschaften haben können, wie die Stöchiometrie und die Art und Menge der Dotierung. Abschließend folgt ein Abschnitt über den PTC-Effekt.

2.2.1 Kristallstruktur

Bariumtitanat kristallisiert in der Perowskitstruktur mit der Summenformel ABO_3 . Bei Raumtemperatur ist Bariumtitanat tetragonal verzerrt (Abbildung 7, rechts). Die Bariumionen (Ba^{2+}) befinden sich auf den A-Plätzen der Eckpositionen, die Sauerstoffionen (O^{2-}) bilden einen Sauerstoffoktaeder aus. Das Titanion (Ti^{4+}) befindet sich auf dem B-Platz in der Oktaederlücke, leicht ausgelenkt von der zentrosymmetrischen Position der Elementarzelle. Bariumtitanat gehört zur Gruppe der Ferroelektrika und besitzt, wie alle ferroelektrischen Materialien, eine Polarisierung. Diese wird durch die leichte Auslenkung des Titanions im ferroelektrischen Zustand erzeugt (Abbildung 7, rechts). Bei einer Temperatur von circa 120 °C bis 130 °C [22] wandelt sich die tetragonale Bariumtitanatzelle in eine (pseudo-) kubische Elementarzelle um und das Titanion rückt in die Mitte der Elementarzelle (Abbildung 7, links). Die Temperatur, bei der diese Phasenumwandlung stattfindet, wird Curietemperatur genannt. Da das Titanion in der kubischen Modifikation nicht ausgelenkt ist, ist Bariumtitanat oberhalb der Curietemperatur nicht ferroelektrisch, sondern paraelektrisch und verliert seine Polarisierung.

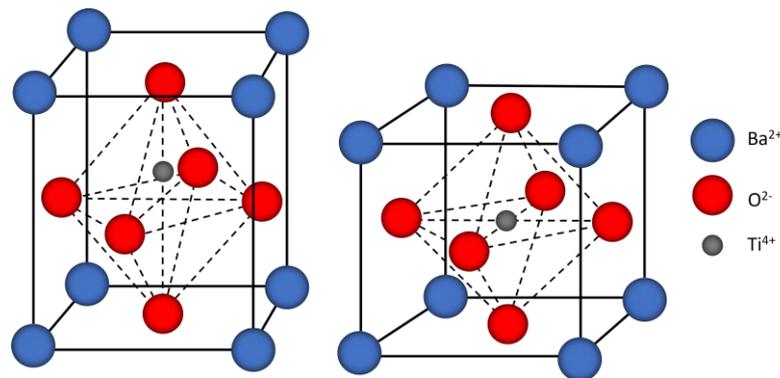


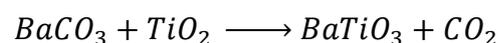
Abbildung 7: Kristallstruktur von Bariumtitanat im ferroelektrischen Zustand mit nicht zentrosymmetrischer Verschiebung des Titanions (links), im kubischen Zustand (rechts).

2.2.2 Pulverherstellungsprozess

Bariumtitanat kann über verschiedene Methoden hergestellt werden. Eine weit verbreitete Methode ist die Mischoxidroute [23–25], die auch in dieser Arbeit angewandt wird. Für eine ausführliche Übersicht und den Vergleich weiterer Herstellungsmethoden wird auf [26] verwiesen.

Bei der Mischoxidroute werden Bariumcarbonat (BaCO₃) und Titandioxid (TiO₂) über einen mechanischen Mahlprozess homogenisiert, bei dem gleichzeitig die Partikelgrößen reduziert werden. Im Anschluss wird das homogenisierte Pulvergemisch einer Wärmebehandlung, der Kalzination, unterzogen.

Durch die Energiezufuhr während des Kalzinationsprozesses kann die folgende allgemeine Reaktion ablaufen:



Bariumcarbonat spaltet sich in Bariumoxid (BaO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) auf. Das Kohlenstoffdioxid dampft ab und die Barium- und Sauerstoffionen diffundieren in das Titandioxidgitter und bilden dort die Perowskitstruktur aus [27].

2.2.3 Stöchiometrie

Bariumtitanat kann stöchiometrisch, titanreich (B-Platzüberschuss) oder bariumreich (A-Platzüberschuss) hergestellt werden. Die Stöchiometrie beschreibt hierbei das Verhältnis des A- zu B-Platzanteils der Zusammensetzung. So enthält stöchiometrisches Bariumtitanat genauso viele Bariumatome, wie Titanatome. Die Stöchiometrie kann Eigenschaften, wie z.B. das Kornwachstum, beeinflussen [24,28].

Abbildung 8 zeigt das Phasendiagramm von Bariumoxid und Titandioxid im Phasenanteil von 45 bis 80 mol% Bariumoxid. Es ist zu erkennen, dass die Löslichkeit eines Titan- oder Bariumüberschusses mit sinkender Temperatur abnimmt. Unterhalb von 800 °C kann stöchiometrisches Bariumtitanat nur durch exakte Einstellung des Barium- zu Titan-Verhältnisses erreicht werden.

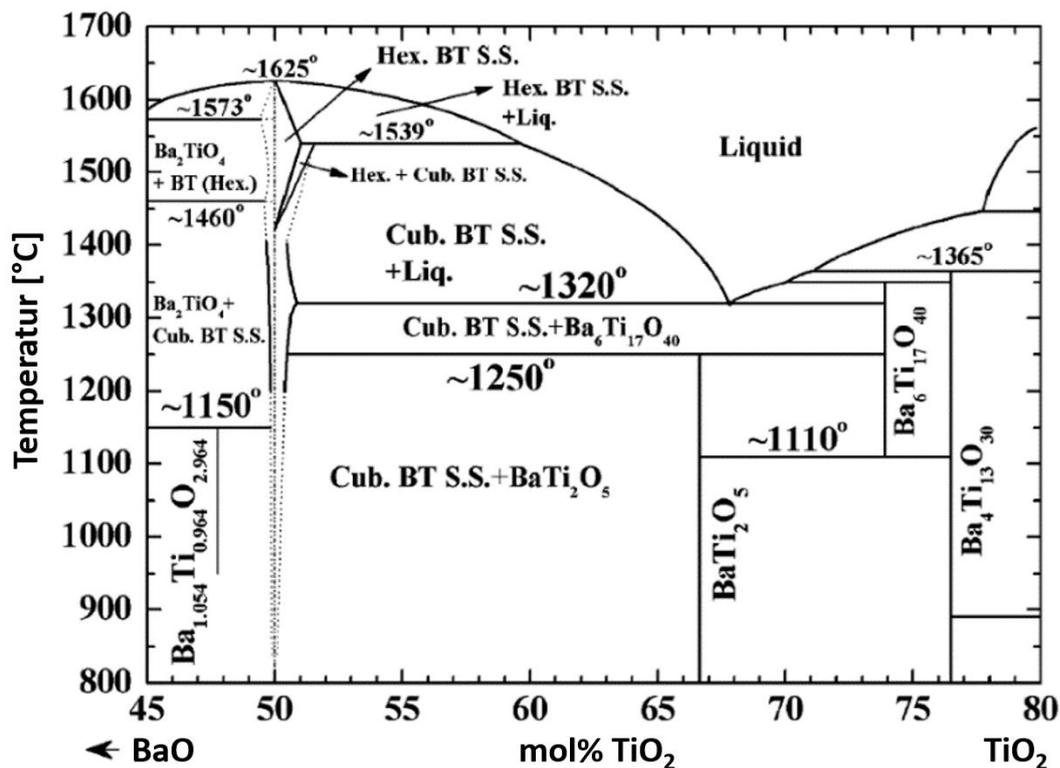


Abbildung 8: Ausschnitt des Phasendiagramms von Bariumoxid und Titandioxid im Phasenanteil von 45 bis 80 mol%, verändert nach [29].

Einige Forschungsarbeiten beschäftigten sich bereits mit dem Einfluss der Stöchiometrie auf die Mikrostruktur: Bei Bariumüberschuss wird beispielsweise von einer feinkörnigen Matrix mit etwa 5-10 µm großen Körnern berichtet, wohingegen bei Titanüberschuss sehr große Körner zwischen 50-100 µm oder größer entstünden [22].

Bei stöchiometrischem Bariumtitanat wird von einer Korngröße von circa 20 µm berichtet [22]. Weiterhin wird für stöchiometrisches Bariumtitanat von einer Wachstumsanomalie zwischen 1250 °C und 1375 °C berichtet, in der die Mikrostruktur bimodal ist [30], sich die Körner also in zwei unterschiedliche Größenklassen unterteilen lassen. Für titanreiches Bariumtitanat berichten Cho et al. bimodales Kornwachstum zwischen

1250 °C und 1300 °C [28]. Mit einem Titanüberschuss von 0,5 at.% sei die Kornmorphologie der großen Körner länglich mit doppeltem Zwillingswachstum [28]. Hennings et al. beschreiben, dass sich mit einem Titanüberschuss unterhalb einer Sintertemperatur von 1312 °C stäbchenförmige Körner bilden, die schnell wachsen [31]. Oberhalb dieser Temperatur entstehe bimodales Kornwachstum, bei dem sich einige sphärisch geformte, sehr große Körner in einer sehr kleinen Mikrostruktur ausbilden [31].

Für bariumreiches Bariumtitanat hingegen wird von normalem Kornwachstum berichtet [24,28]. Bäurer et al. geben an, dass bariumreiches Bariumtitanat mit einer Stöchiometrie von 1,005 kein bimodales Kornwachstum zeigt [24]. Das Kornwachstum sei bei längeren Haltezeiten allerdings deutlich beschleunigt, so dass eine relativ grobkörnige Matrix entstehe [24].

2.2.4 Dotierung und Defektchemie

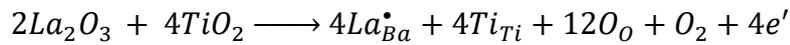
Es werden zwei Arten der Dotierung unterschieden: Die Akzeptor- und die Donatordotierung. Bei der Akzeptordotierung wird ein Ion in einem Kristallgitter durch ein anderes Ion mit einer niedrigeren Wertigkeit ausgetauscht und hinterlässt ein Elektronenloch. Bei der Donatordotierung wird ein Ion durch ein höherwertiges Ion ausgetauscht und hinterlässt ein freies Elektron. Die dabei entstehenden halbleitenden Eigenschaften werden durch eben diese freien Elektronen oder Löcher erzeugt. Die Ladungskompensation durch freie Elektronen existiert jedoch nur bei niedrigen Konzentrationen an Dotierung [32]. Bei höheren Konzentrationen erfolgt die Kompensation durch Leerstellen [32].

Eine andere Möglichkeit, halbleitendes Bariumtitanat herzustellen, ist das Sintern in reduzierender Sinteratmosphäre [32]. Hierbei bilden sich Sauerstoffleerstellen [33,34]. Diese Möglichkeit wird jedoch in dieser Arbeit nicht verwendet und wird deshalb nicht weiter erläutert.

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Donatordotierungen verwendet. Hierfür wurde Lanthan als Substituent für Barium auf den A-Plätzen und Niob als Substituent für Titan auf den B-Plätzen untersucht. Daher wird im Folgenden hauptsächlich auf diese beiden Elemente und die dafür relevanten defektchemischen Gleichungen eingegangen, die in Kröger-Vink-Notation beschrieben werden [35]. Weiterführende Literatur zur Defektchemie von Bariumtitanat [34,36–38] sowie Arbeiten mit weiteren Dotierelementen sind hier zu finden [39–42].

Laut Smyth und Chan ist der Einfluss von Donatordotierung abhängig von der Stöchiometrie. Daraus ergeben sich die folgenden defektchemischen Gleichungen [43]:

Stöchiometrisch:



A-Platzüberschuss (A/B > 1):

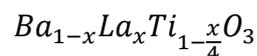


B-Platzüberschuss (A/B < 1):



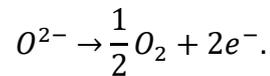
Bei stöchiometrischem lanthan- oder niobdotiertem Bariumtitanat sollen also freie Elektronen entstehen, während bei bariumreichem vierwertige Titanleerstellen und bei titanreichem Bariumtitanat je zwei zweiwertige Bariumleerstellen entstehen sollen [43].

Welcher Platz im Kristallgitter durch das Fremdatom besetzt wird, hängt von den Radien der Substitutionsatome ab: Seltene Erden mit kleineren Radien (Lu^+ und Yb^{3+}) substituieren ausschließlich die Titanatome. Dementsprechend substituieren Niobionen (Nb^{5+}) die Titanionen auf den B-Plätzen [44]. Elemente mit mittleren Radien (Ho^{3+} , Eu^{3+} und Gd^{3+}) können die A- und B-Plätze besetzen. Welchen Platz diese Elemente mit mittleren Radien belegen wird beeinflusst durch Sinteratmosphäre, den Dotiergehalt und die Barium- zu Titanstöchiometrie [45]. Aufgrund seines großen Atomradius werden sich Lanthanionen (La^{3+}) ausschließlich auf die A-Plätze setzen [45]. Freeman et al. vermuten, dass die Leitfähigkeit von Bariumtitanat bei Lanthandotierung vollständig durch Sauerstoffleerstellen erzeugt wird und nur beim Sintern in reduzierender Atmosphäre freie Elektronen als Defektmechanismus erzeugt werden [45]. Morrison et al. Schlussfolgern, dass Lanthan bei der Komposition



durch Titanleerstellen kompensiert wird, da sie keine Sekundärphase nachweisen konnten [46].

Da lanthandotiertes Bariumtitanat oft halbleitend ist, schlagen Morrison et al. den folgenden Kompensationsmechanismus vor [46]:



Hierbei wird Barium in einem Verhältnis von 1:1 durch Lanthan ersetzt. Dadurch soll sich Ti^{3+} statt Ti^{4+} bilden [47].

In Sauerstoff gesintertes Bariumtitanat dieser Formel ist elektrisch isolierend für 0,25 - 1,5 mol% Lanthandotierung [47]. Auch eine weitere Studie weist elektrisch isolierende lanthandotierte Proben nach [48].

Die Löslichkeit von Lanthan als Dotierung im Wirtsgitter ist für bariumreiches Bariumtitanat größer, als für titanreiches Bariumtitanat [37]. Die gleiche Konzentration an Lanthandotierung bildet also möglicherweise in bariumreichem Bariumtitanat keine Sekundärphase. In titanreichem Bariumtitanat kann diese Konzentration an Lanthan allerdings zur Bildung einer Sekundärphase führen.

2.2.5 Einfluss der Dotierung auf die Eigenschaften von Bariumtitanat

Eine Dotierung hat nicht nur Einfluss auf die Defektchemie, sondern auch auf andere Eigenschaften, wie den elektrischen Widerstand, das Kornwachstum beziehungsweise die Mikrostruktur und die Curietemperatur. In der Regel existiert eine Konzentration an Donatordotierung, bei der der elektrische Widerstand bei Raumtemperatur ein Minimum aufweist. Abbildung 9 zeigt den elektrischen Widerstand in Abhängigkeit der Donatorkonzentration für lanthandotiertes (Abbildung 9, links) und niobdotiertes Bariumtitanat (Abbildung 9, rechts). Hier ist jeweils ein Minimum des elektrischen Widerstandes zu erkennen: für lanthandotiertes Bariumtitanat liegt dieses Minimum bei ca. 0,2 at.% und für niobdotiertes Bariumtitanat bei ca. 0,05 at.% [34]. Die exakte Lage der Minima wird allerdings durch eventuell vorhandene Akzeptordotierung beeinflusst, die gewollt durch Dotierung oder ungewollt durch niedrigere Reinheit der Rohstoffe in das Material eingebracht wird.

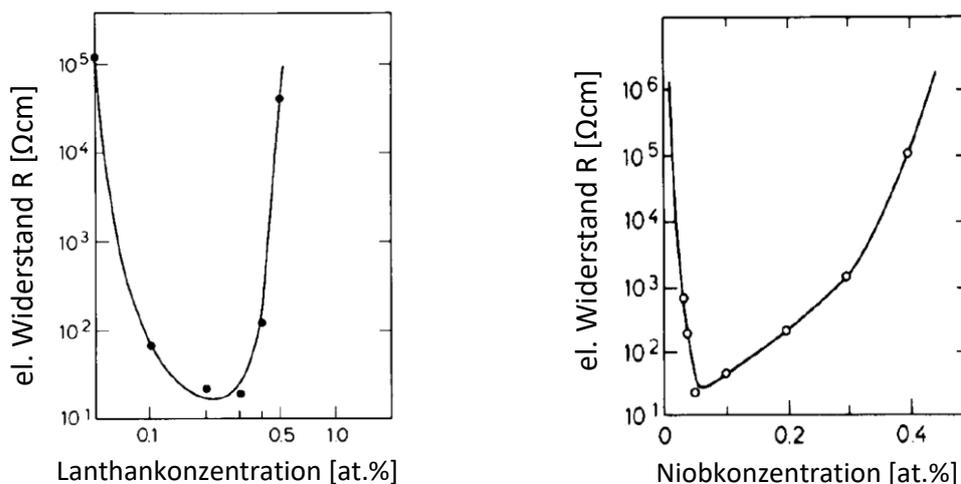


Abbildung 9: elektrischer Widerstand in Abhängigkeit der Dotierung für lanthandotiertes (links) und niobdotiertes Bariumtitanat (rechts), verändert nach [34].

Um unerwünschte Effekte auszugleichen, kann beispielsweise eine Erhöhung des Raumtemperaturwiderstandes durch eine vorhandene Akzeptordotierung ausgeglichen werden, indem durch Zugabe eines höheren Anteils an Donatordotierung die Akzeptordotierung kompensiert und somit die Leitfähigkeit erhöht wird [49]. Ebenso kann eine zu hohe Donatorkonzentration die Leitfähigkeit wieder senken und durch die Zugabe von Akzeptoren wieder erhöht werden [50]. Es wird vermutet, dass die Akzeptoren die Segregation der Donatoren an die Korngrenzen stört [50].

2.2.6 Einfluss von Korngröße und Dotierung auf die Curietemperatur

Bereits Jaffe et al. fanden heraus, dass die Curietemperatur von der Korngröße abhängt [22]. In späteren Arbeiten konnte bestätigt werden, dass die Curietemperatur mit sinkender Korngröße abnimmt [19,51,52]. Allerdings scheint dieser Einfluss recht klein zu sein: So berichten beispielsweise Kinoshita und Yamaji, dass die Abnahme der Curietemperatur bei einer Abnahme der Korngröße von $53 \mu\text{m}$ auf $1,1 \mu\text{m}$ etwa $2 \text{ }^\circ\text{C}$ betrage [52]. Die Höhe der Curietemperatur ist auch abhängig von der Reinheit der Ausgangsstoffe [22].

Weiterhin konnte in einigen Forschungsarbeiten beobachtet werden, dass die Curietemperatur mit steigendem Lanthananteil sinkt [13,53–55]. Auch bei niobdotiertem Bariumtitanat konnte festgestellt werden, dass die Curietemperatur mit steigendem Anteil an Niob sinkt [10]. Über die Höhe der Abnahme der Curietemperatur wird in der Literatur jedoch kontrovers diskutiert [10,13,53–55].

2.2.7 Der PTC-Effekt

Wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, bezeichnet der PTC- oder PTCR-Effekt den sprunghaften Anstieg des elektrischen Widerstandes (PTC-Sprung) eines Materials bei Erreichen der Curietemperatur um mehrere Größenordnungen. Abbildung 10 zeigt den typischen Verlauf einer PTC-Kurve. Unterhalb der Curietemperatur ist das Material ferroelektrisch, oberhalb paraelektrisch. Eine der verbreitetsten Theorien zur Erklärung des PTC-Effektes ist das Heywang-Jonker Modell, welches in dieser Arbeit beschrieben wird. Für weitere Theorien wird auf [56] verwiesen.

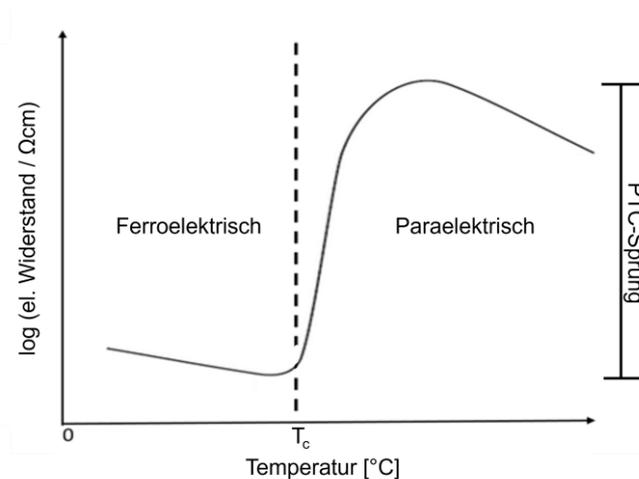


Abbildung 10: Beispielhafter Verlauf einer PTC-Kurve.

Zunächst wurde von Heywang eine Theorie zur Erklärung der isolierenden Eigenschaften von PTC-Materialien oberhalb der Curietemperatur aufgestellt [57]. Dieses Modell basiert auf der Bildung von Potentialbarrieren (Abbildung 11) durch die Segregation von positiv geladenen Defekten (Akzeptoren) zu den Korngrenzen [32]. Bariumleerstellen (V_{Ba}'') fungieren beispielsweise als Akzeptoren, die jeweils zwei Elektronen binden [14]. Dadurch bilden sich sogenannter Akzeptorzustände, die Elektronen aus dem Bulk anziehen. Dies führt auf beiden Seiten der Korngrenze zu einer Sperrschicht [32] beziehungsweise zu einer Potentialbarriere, die den Transport von Elektronen über die Korngrenzen hinweg erschwert.

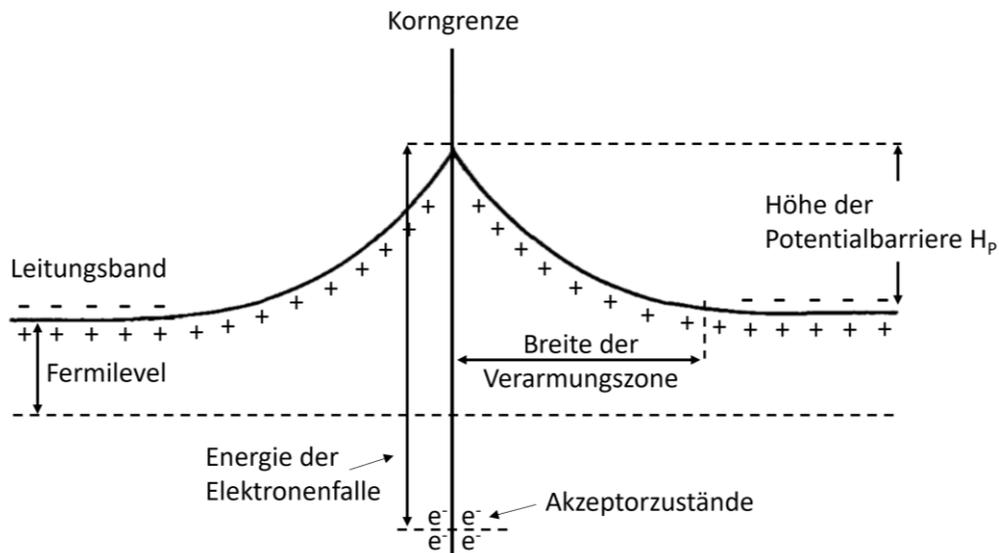


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Potentialbarriere an der Korngrenze in Anlehnung an [32].

Da dieses Modell die elektrische Leitfähigkeit unterhalb der Curietemperatur nicht erklären kann, wurde es von Jonker ergänzt: Unterhalb der Curietemperatur ist Bariumtitanat ferroelektrisch und bildet Domänen mit jeweils gleicher Polarisation entlang der tetragonalen Kristallachse [32]. Durch die spontane Polarisation P_s werden Oberflächenladungen erzeugt [32]. Die Richtung der Polarisation ist von Korn zu Korn unterschiedlich, je nach Orientierung des einzelnen Korns [32]. In den Bereichen mit negativen Oberflächenladungen wird die Höhe der Potentialbarriere (H_p) herabgesetzt oder sogar aufgehoben, indem die negative Oberflächenladung die Sperrschicht auffüllt [32].

In Einkristallen aus Bariumtitanat konnte Goodman keinen PTC-Effekt nachweisen, sondern nur in Polykristallen [58]. Daher wird in der Literatur angenommen, dass es sich beim PTC-Effekt um einen Korngrenzeffekt handelt. Sinclair und West konnten jedoch nachweisen, dass nicht ausschließlich die Korngrenze zu dem Effekt beitragen kann: bei dem von ihnen untersuchten Bariumtitanat konnten sie eine weitere Komponente identifizieren, die zum PTC-Verhalten beitrug [21]. Sie vermuten, dass eine Art Core-Shell Struktur aus einem ferroelektrischen, leitfähigen Korninneren (Core) und einer ferroelektrischen Randschicht (Shell) existiert und diese Randschicht neben den Korngrenzen zusätzlich zum PTC-Effekt beiträgt, während vom Korninneren kein PTC-Effekt ausgeht [21].

Preis et al. konnten nachweisen, dass die Korngröße einen großen Einfluss auf die Höhe des PTC-Sprungs hat [59]: Sie fanden heraus, dass die Korngröße (2,8 und 6,6 μm) zwar kaum einen Einfluss auf den Raumtemperaturwiderstand des Bulks von dotiertem Bariumtitanat hatte, jedoch zeigten die 6,6 μm großen Körner einen steileren Anstieg des Widerstandes als die 2,8 μm großen Körner [59]. Das Bulk selbst zeigte keinen PTC-Effekt [59].

2.3 Bismut-Natriumtitanat

Zunächst werden allgemeine Grundlagen, wie die Kristallstruktur und Herstellungsprozess mittels Mischoxidroute beschrieben. Anschließend erfolgt die Beschreibung und der Forschungsstand einiger für diese Arbeit relevanter Parameter, die Einfluss auf die mikrostrukturellen und elektrischen Eigenschaften haben können, wie beispielsweise die Stöchiometrie und das Bismut- zu Natriumverhältnis und der daraus resultierenden elektrischen Eigenschaften.

Um die Curietemperatur und somit die Heizleistung von PTC-Heizern zu erhöhen, sowie ein breiteres Anwendungsspektrum zu ermöglichen, kann Bariumtitanat mit einem anderen Materialsystem kombiniert werden, welches eine höhere Curietemperatur besitzt. Voraussetzung ist hierfür, dass sich ein Mischkristall aus beiden Systemen bilden lässt, der unterhalb der Curietemperatur ferroelektrisch ist. Die grundlegenden Materialeigenschaften von Bariumtitanat müssen also erhalten bleiben. Abbildung 12 zeigt eine Übersicht über den Einfluss verschiedener Materialsysteme auf die Curietemperatur von Bariumtitanat. Hier ist zu erkennen, dass neben Blei nur zwei weitere Materialsysteme zur Erhöhung der Curietemperatur in Betracht gezogen werden können (Abbildung 12, blaue und rote Graphen). Bismut-Natriumtitanat ($\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$) und Bismut-Kaliumtitanat ($\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$). In dieser Arbeit wurde Bismut-Natriumtitanat zur Erhöhung der Curietemperatur von BT-BNT verwendet, welches eine Curietemperatur von etwa 320 °C besitzt [60].

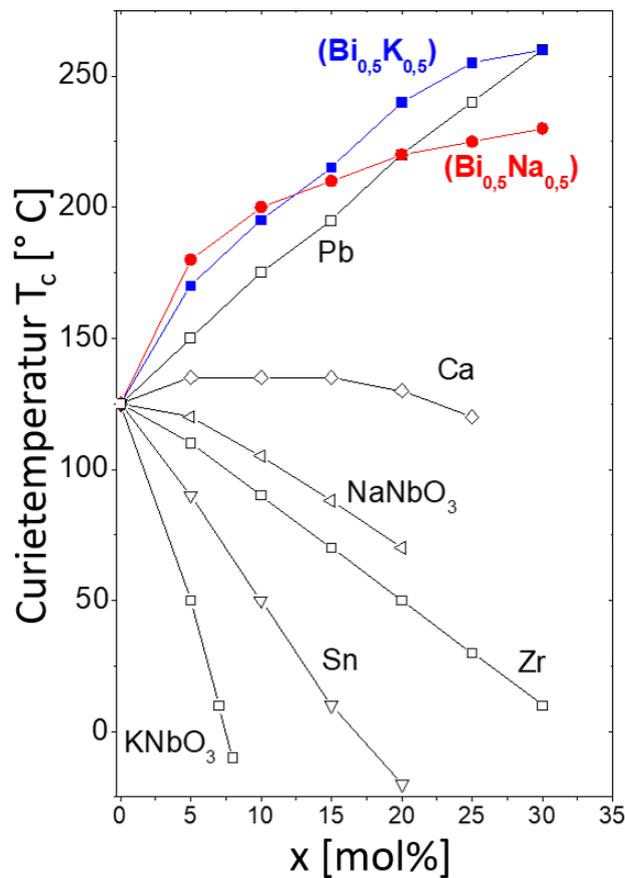


Abbildung 12: Einfluss verschiedener Materialsysteme auf die Curietemperatur von Bariumtitanat, zusammengetragen aus [22,61,62].

2.3.1 Kristallstruktur

Über die Kristallstruktur von Bismut-Natriumtitanat wurde in Fachkreisen kontrovers diskutiert: Suchanicz et al. schlugen einen diffusen Phasenübergang von einer ferroelektrischen Phase zu einer Hochtemperaturmodifikation mit polaren Regionen vor [63]. Später zeigten mehrere Studien an Einkristallen [64] und Bulk-Keramiken [65] eine monokline Symmetrie bei Raumtemperatur, die in Abbildung 13, rechts zu erkennen ist. Andere Arbeiten schlagen vor, dass die monokline Symmetrie eigentlich eine ungeordnete rhomboedrische Struktur ist (Abbildung 13, links) [66].

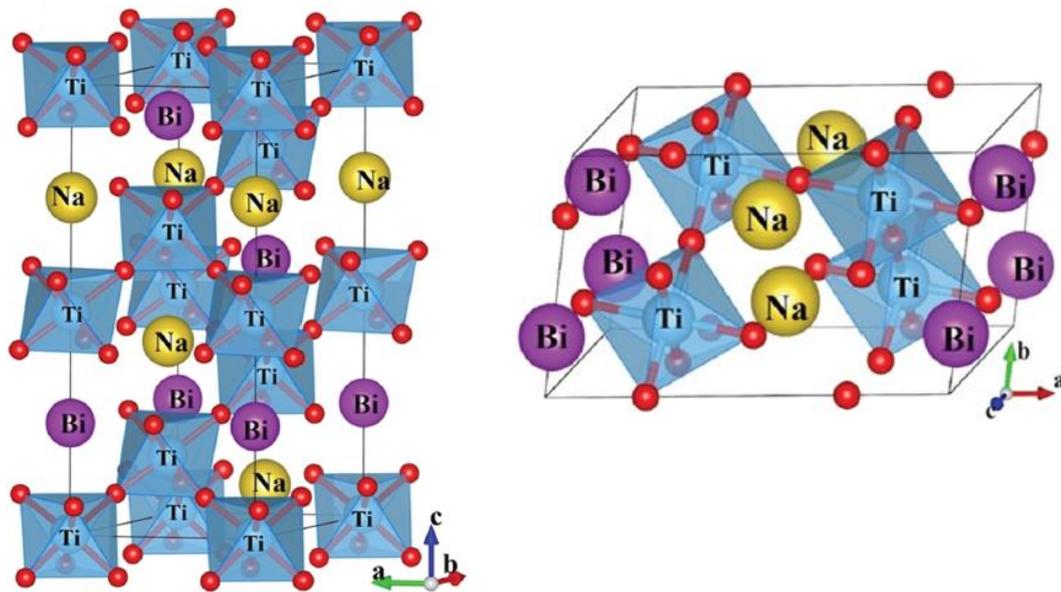
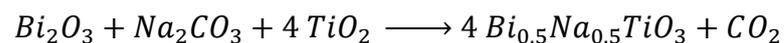


Abbildung 13: Vorgeschlagene rhomboedrische (hexagonales Setting) (links) und monokline Kristallstruktur (rechts) von Bismut-Natriumtitanat [67].

2.3.2 Herstellungsprozess

Wie auch in dieser Arbeit, wird Bismut-Natriumtitanat häufig mittels Mischoxidroute hergestellt [43,68–71]. Dafür werden in der Regel Bismutoxid (Bi_2O_3), Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und Titandioxid (TiO_2) als Ausgangsstoffe verwendet und analog zu der folgenden allgemeinen Reaktionsgleichung hergestellt:



Die Natrium- und Titanionen diffundieren in die Bismutoxidmatrix und bilden so die Perowskitstruktur [72].

Natriumhaltige Materialien werden üblicherweise unter Verwendung von Natriumcarbonat hergestellt. Natriumcarbonat ist jedoch hygroskopisch [73] und aufgrund dieser Affinität der Wasseraufnahme und der Bildung verschiedener Hydrate wird ein genaues Einwiegen zu einer Herausforderung.

Dieses Problem kann teilweise vermieden werden, indem das Natriumcarbonat getrocknet und anschließend eingewogen wird [73,74]. Li et al. konnten zeigen, dass der Leitungsmechanismus in Bismut-Natriumtitanat stark davon abhängt, ob bei der Pulverherstellung vorgetrocknete oder ungetrocknete Rohstoffe verwendet wurden [75]. Für kaliumhaltige Materialien, wird bereits erfolgreich Kaliumhydrogencarbonat (KHCO_3) als Ersatz für Kaliumcarbonat verwendet [76].

Ebenso, wie bei der Kristallstruktur, existieren beim Kalzinationsprozess unterschiedliche Meinungen in der Fachliteratur: Die angegebenen Kalzinationstemperaturen reichen von 650 °C [77] über 800 °C [43,68,71] bis 820 °C [78], wobei die Kalzinationszeiten zwischen zwei und fünf Stunden variieren. Teilweise werden auch zweistufige Kalzinationsprozesse bei unterschiedlichen Temperaturen eingesetzt, zwischen denen sich jeweils ein weiterer Mahlprozess befindet [69,79]. Kornpom et al. fanden heraus, dass bereits bei 650 °C eine vollständige Kalzination stattgefunden habe. Sie führen die niedrigere Kalzinationstemperatur auf kleinere Partikelgrößen vor dem Sintern zurück, geben aber keine Partikelgröße an [77].

Eine weitere Schwierigkeit bei der Herstellung von Bismut-Natriumtitanat stellt das Problem des Abdampfens von Natrium und Bismut dar [71,77,80]. Um dieses Abdampfen zu verhindern, werden in der Literatur verschiedene Maßnahmen getroffen: Beispielsweise verwenden Hiruma et al. Sintertemperaturen bis maximal 1100 °C [80]. Eine andere Forschergruppe berichtet von einer optimalen Sintertemperatur ohne Abdampfen von Bismut und Natrium von 1120 °C [77]. Naderer et al. konnten allerdings Sekundärphase in bei 1100°C für fünf Stunden gesintertem Bismut-Natriumtitanat nachweisen, die sie auf das Abdampfen von Bismut und Natrium zurückführten [71]. Auch das Bedecken der Grünkörper vor dem Sintern mit Bismut-Natriumtitanat-Pulver wird angewendet [80,81]. Andere entfernen die Sinterhaut der zu charakterisierenden Proben [66]. Gesintert wird Bismut-Natriumtitanat in der Regel in Luft [80,82] oder es werden keine Angaben gemacht [81,83].

2.3.3 Einfluss von Stöchiometrie und Bismut- zu Natriumverhältnis auf die Eigenschaften

Da es sich bei Bismut-Natriumtitanat um einen Mischkristall aus drei Komponenten handelt, muss zum einen der Einfluss des A/B-Verhältnisses, also dem Verhältnis von Bismut- und Natriumionen zu Titanionen und zum anderen das Verhältnis von Bismut- zu Natriumionen auf dem A-Platz untereinander betrachtet werden. Der Stand der Forschung bezüglich des Einflusses der Stöchiometrie und des Bismut- zu Natriumverhältnisses (Bi/Na-Verhältnis) auf mikrostrukturelle als auch elektrische Eigenschaften wird nachfolgend zusammengefasst.

Stöchiometrie

Zuo et al. untersuchten den Einfluss der Stöchiometrie von $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1+x}\text{TiO}_3$ mit einem Anteil x von - 0,02 bis 0,01 [78]. Sie stellten fest, dass ein A-Platzüberschuss zu leicht höheren Dichten nach dem Sintern führt und den dielektrischen Verlust und die Permittivität verringert [78]. Außerdem verringert sich laut der Autoren das Zellvolumen mit sinkendem A-Platz [78].

Naderer et al. untersuchten den Einfluss der Stöchiometrie auf die Eigenschaften von Bismut-Natriumtitanat für $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ mit einem Anteil x von $-0,05$ bis $0,05$. Sie fanden ein Maximum der Korngröße bei $x = 0,01$ Titanüberschuss. Sekundärphase konnte in allen Stöchiometrien identifiziert werden, außer denen mit den höchsten Titandefiziten von $x = 0,05$ und $0,02$. Die Sekundärphase bestand aus Titanoxid mit Spuren von Zirkon und wurde bei einem Titanüberschuss von $x = -0,05$ mittels Röntgenbeugung identifiziert. Naderer et al. führten das Auftreten der Sekundärphase in den titanreichen Stöchiometrien und das Fehlen dieser in den Stöchiometrien mit Titandefizit auf das Abdampfen von Bismut und Natrium zurück [71].

Sittiketkron et al. untersuchten den Einfluss der Stöchiometrie auf Kristall- und Mikrostruktur, sowie dielektrische Eigenschaften [84]. Der Bismut- und Natriumüberschuss betrug bis zu 4 mol% [84]. Alle Proben waren röntgenografisch phasenrein [84]. Die Curietemperatur und die Permittivität nahmen mit steigendem Bismut- und Natriumgehalt ab [84]. Sittiketkron et al. sowie Zuo et al. berichten, dass sich die Kornmorphologie mit steigendem Bismut- und Natriumgehalt von sphärischer zu kubischer Kornform ändere [78,84].

Bismut- zu Natriumverhältnis

Wang et al. und Sung et al. stellten fest, dass ein Bismutüberschuss zu kleineren Korngrößen führte [85,86]. Laut Wang et al. sank die Korngröße bei einer Erhöhung des Bismutanteils von 0 auf 4 mol% von etwa $5 \mu\text{m}$ auf $1 \mu\text{m}$ [86]. Wang et al. gingen davon aus, dass ein Teil des Bismutüberschusses abdampfte, der andere Teil in das Bismut-Natriumtitanat-Gitter diffundierte und sich davon ein Teil an den Korngrenzen anheftete und damit das Kornwachstum behinderte [86]. Sung et al. vermuteten ebenfalls, dass das Kornwachstum behindert wird, konkretisierten dies jedoch nicht [85]. Beide Forschergruppen konnten weder in Mikrostrukturen noch in Röntgen-diffraktogrammen Sekundärphasen identifizieren [85,86]. Selbst bei 6 mol% Bismutüberschuss konnten Wang et al. röntgenografisch keine Sekundärphase identifizieren [86]. Außerdem wird in der Literatur angegeben, dass der dielektrische Verlust [85] und der elektrische Widerstand [86] mit steigendem Bismutanteil steigt.

Verschiedene Forschergruppen konnten zeigen, dass sich ein Natriumüberschuss wie ein Bismutdefizit verhält und umgekehrt [69,85,87]. So sind Zusammensetzungen mit Natriumüberschuss oder Bismutdefizit leitfähig, jene mit Natriumdefizit oder Bismutüberschuss isolierend [87,88]. Li et al. fanden heraus, dass sich mit Bismutdefizit beziehungsweise Natriumüberschuss Sauerstoffleerstellen bilden und die resultierende Leitfähigkeit ionischer Natur ist [88]. Mit einem Bismutüberschuss hingegen, werden Bismutleerstellen und daraus resultierend Sauerstoffleerstellen unterdrückt, was zu einem hohen elektrischen Widerstand und elektronischem Leitfähigkeitsmechanismus

führt [75]. Bismut-Natriumtitanat kann also ionische, elektronische oder gemischte Leitfähigkeit besitzen [74].

Li et al. fanden heraus, dass ein Bismutüberschuss oder ein Natriumdefizit zu hohen Aktivierungsenergien und somit zu elektrisch isolierenden Proben (Abbildung 14, roter Pfeil) führt [75]. Bismutdefizit und Natriumüberschuss führt hingegen zu niedrigeren Aktivierungsenergien und hohen Leitfähigkeiten (Abbildung 14, grüne Pfeile).

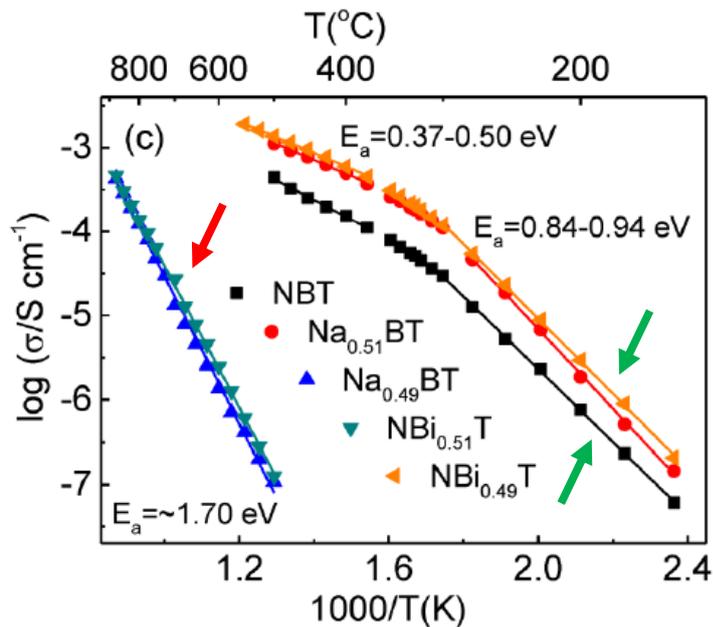


Abbildung 14: Arrheniusdiagramm der spezifischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur, verändert nach [75]. Der rote Pfeil zeigt auf bismutreiche beziehungsweise natriumarme Bismut-Natriumtitanate mit elektronischem Leitfähigkeitsmechanismus und hohem elektrischen Widerstand, die grünen Pfeile zeigen auf leitfähige bismutarme bzw. natriumreiche Bismut-Natriumtitanate mit ionischem Leitfähigkeitsmechanismus. Die Aktivierungsenergie (E_a) ergibt sich aus der Steigung der Leitfähigkeitskurven.

2.3.4 Dotierung und Defektchemie

Zur Dotierung von Bismut-Natriumtitanat mit unterschiedlichen Elementen wurden zahlreiche Arbeiten veröffentlicht. Untersucht wurde bereits eine Vielzahl an Dotierelementen, wie bspw. Mangan [89,90], Magnesium [91] und Germanium [92]. Aber auch zu den in dieser Arbeit verwendeten Elementen Niob und Lanthan existieren Veröffentlichungen, die nachfolgend zusammengefasst werden.

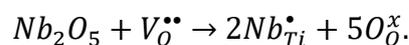
Verschiedene Forschergruppen fanden heraus, dass die Korngröße mit steigendem Niobanteil abnimmt [93–95]. Die ionische Leitfähigkeit wird durch Niobdotierung unterdrückt, so dass ein hoher elektrischer Widerstand und damit gute dielektrische Eigenschaften erzielt werden können [70,88]. Ebenso wie ein Bismutüberschuss verhindert auch Niobdotierung die Bildung von Sauerstoffleerstellen, was den elektronischen Leitfähigkeitsmechanismus begünstigt. Der dielektrische Verlust sinkt mit steigendem Niobanteil [93] und der Widerstand nimmt zu [70]. Yi und Lee fanden heraus, dass die Permittivität und der dielektrische Verlust mit steigendem Lanthangehalt sinken und führen dies auf die Unterdrückung von Raumladungspolarisation und ionischer Leitfähigkeit zurück [96].

Zur Defektchemie von Bismut-Natriumtitanat schlagen Li et al. folgende Gleichungen vor [88]:



Bismut- und Sauerstoffleerstellen werden durch den Verlust von Bismutoxid (Bi_2O_3) während der Herstellung erzeugt [88]. Durch Sauerstoffleerstellen wird ionische Leitfähigkeit begünstigt.

Durch Niobdotierung wird ionische Leitfähigkeit unterdrückt, da dadurch die Sauerstoffleerstellen gefüllt werden [88]:



Die Gesamtreaktion ergibt sich damit wie folgt [88]:



2.4 Bariumtitanat-Bismut-Natriumtitanat

Zum Mischkristallsystem Bariumtitanat-Bismut-Natriumtitanat mit Überschuss an Bismut-Natriumtitanat (BNT-BT) wurde in den letzten Jahren viel Forschungsaufwand betrieben. Da bleihaltige Zusammensetzungen nahe der morphotropen Phasengrenze (MPB) von Blei-Zirkonattitanat (PZT) herausragende Eigenschaften besitzen, wurde davon ausgegangen, dass diese mit der morphotropen Phasengrenze korrelieren. Daher wurden besonders häufig Kompositionen nahe der morphotropen Phasengrenze von BT-BNT bei etwa 93-94 % Bismut-Natriumtitanat untersucht [97–100]. Bariumtitanat-Bismut-Natriumtitanat mit Bariumtitanat-Überschuss (BT-BNT) ist hingegen weit weniger häufig Gegenstand der Forschung.

Meistens werden zu BT-BNT mehrere Dotierelemente auf einmal dotiert, wie zum Beispiel Kombinationen aus Niob und/oder weiteren Elementen, wie Kobalt [101,102], Tantal [103,104], Antimon [105] und Kalium [106]. Hingegen wurden bisher eine geringe Anzahl an Arbeiten zu BT-BNT mit Bariumtitanat-Überschuss ohne Dotierung [107–109] oder mit Niobdotierung [110] veröffentlicht. Da eine Dotierung die mikrostrukturellen und elektrischen Eigenschaften eines Materials maßgeblich beeinflussen kann, können nur wenige für diese Arbeit relevanten Arbeiten, nämlich ohne Dotierung und mit Niobdotierung zusammengefasst werden.

2.4.1 Kristallstruktur

Bariumtitanat und Bismut-Natriumtitanat weisen zusammen eine ideale Mischbarkeit auf [108,110]. Barium-, Bismut- und Natriumionen verteilen sich auf den A-Plätzen, die Titanionen auf den B-Plätzen und die Sauerstoffionen zentrieren die {100}-Flächen. Wie in Abbildung 15 zu erkennen, ist BT-BNT bis etwa 95 mol% Bismut-Natriumtitanat tetragonal und wird oberhalb von 95 mol% rhomboedrisch (R) [110]. Ab einem Anteil von knapp über 70 mol% Bismut-Natriumtitanat befindet sich zwischen der Raumtemperatur- und der Hochtemperaturphase eine antiferroelektrische Übergangsphase (AF).

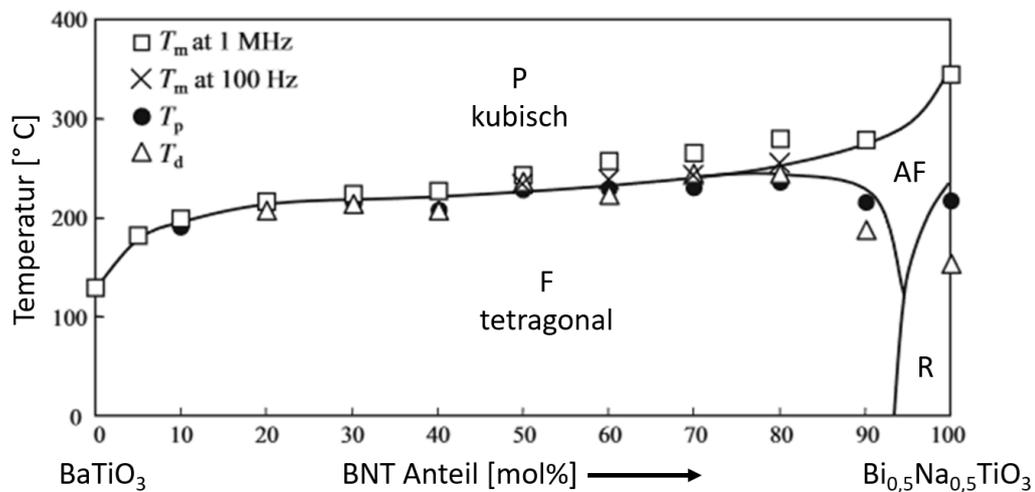
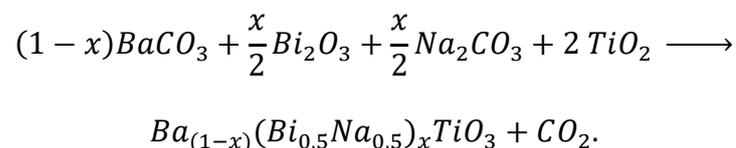


Abbildung 15: Phasendiagramm BT-BNT, verändert nach [110]. T_m ist die Temperatur der maximalen Permittivität, T_d die Temperatur des maximalen dielektrischen Verlustes und T_p die Temperatur mit dem maximalen pyroelektrischen Koeffizienten.

2.4.2 Herstellungsprozess

BT-BNT kann ebenfalls über die Mischoxidroute hergestellt werden. In den meisten Fällen werden alle Rohstoffe zusammen gemahlen und anschließend gemeinsam kalziniert [107,108,110–114]. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet wie folgt:



Andere Studien vermischen bereits kalziniertes Bariumtitanat und Bismut-Natriumtitanat miteinander [101,105,115–117]. Liu et al. untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Dotiermethoden von Bismutoxid (Bi_2O_3), also je nachdem, ob ein Dotierelement vor oder nach der Kalzination hinzugegeben wurde [118]. Dabei konnten sie feststellen, dass durch die Zugabe von Bismutoxid nach der Kalzination eine höhere Curietemperatur erreicht wurde [118]. Die Autoren vermuten, dass der Austausch von Bariumionen durch Bismutionen begünstigt wird, was zu der Erhöhung der Curietemperatur führe [118]. Abbildung 16 zeigt, dass die benötigte Sintertemperatur um eine Dichte von mindestens 90 % zu erreichen, mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat abnimmt und bei knapp unter 1200 °C ab einem Bismut-Natriumtitanat-Anteil von 60 mol% stagniert [110].

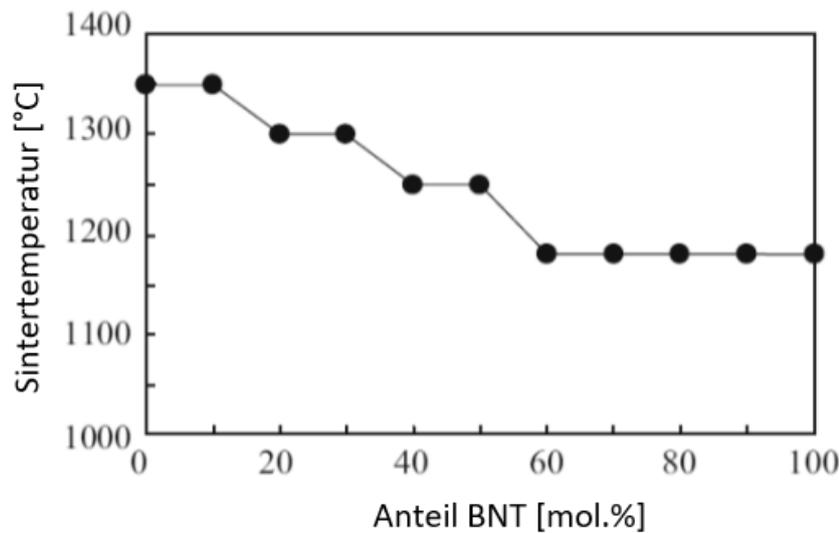


Abbildung 16: Sintertertemperatur in Abhängigkeit vom Anteil an Bismut-Natriumtitanat in mol%, verändert nach [110].

2.4.3 Einfluss des Anteils an BNT auf die Eigenschaften von BT-BNT

Bezüglich des Einflusses des Anteils an Bismut-Natriumtitanat auf die Curietemperatur herrscht Uneinigkeit in Fachkreisen. Einige Forschergruppen kommen zu dem Schluss, dass die Curietemperatur zwar mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat zunimmt, jedoch diese Zunahme nicht linear ist [107,115]. Gao et al. hingegen stellen einen eher stetigen Anstieg der Curietemperatur mit steigendem Bismut-Natriumtitanat-Anteil fest [108]. Sie geben an, dass die Curietemperatur monoton von 118 bis 246°C mit steigendem Bismut-Natriumtitanat-Anteil von 1 % bis 90 % zunimmt [108]. Die Autoren geben jedoch nicht an, wie die Curietemperatur bestimmt wurde.

Takeda et al. untersuchten den Einfluss des Anteils von Bismut-Natriumtitanat auf die Curietemperatur von BT-BNT [110]. Abbildung 15 zeigt von Takeda et al. bestimmte materialspezifische Temperaturen abhängig vom Anteil an Bismut-Natriumtitanat. Laut Takeda et al. ist der maximale pyroelektrische Koeffizient T_p gleich der Curietemperatur [110]. Die maximal erreichbare Curietemperatur liegt laut den Autoren bei etwa 230 ° [110]. Huang et al. untersuchten BT-BNT mit einem Bismut-Natriumanteil von bis zu 30 mol%. Sie geben an, dass die tetragonale Verzerrung mit steigendem BNT-Anteil sinkt, außer bei 20 mol% Bismut-Natriumtitanat, welches die größte tetragonale Verzerrung aufwies [107]. Eine Erklärung geben sie dafür nicht an.

Abbildung 17 zeigt PTC-Kurven von BT-BNT mit einem Anteil von 6 mol% (Abbildung 17, links) bis 80 mol% (Abbildung 17, rechts). Es ist zu erkennen, dass der spezifische elektrische Widerstand bei Raumtemperatur mit zunehmendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat zunimmt, die Höhe des PTC-Sprungs allerdings abnimmt [110].

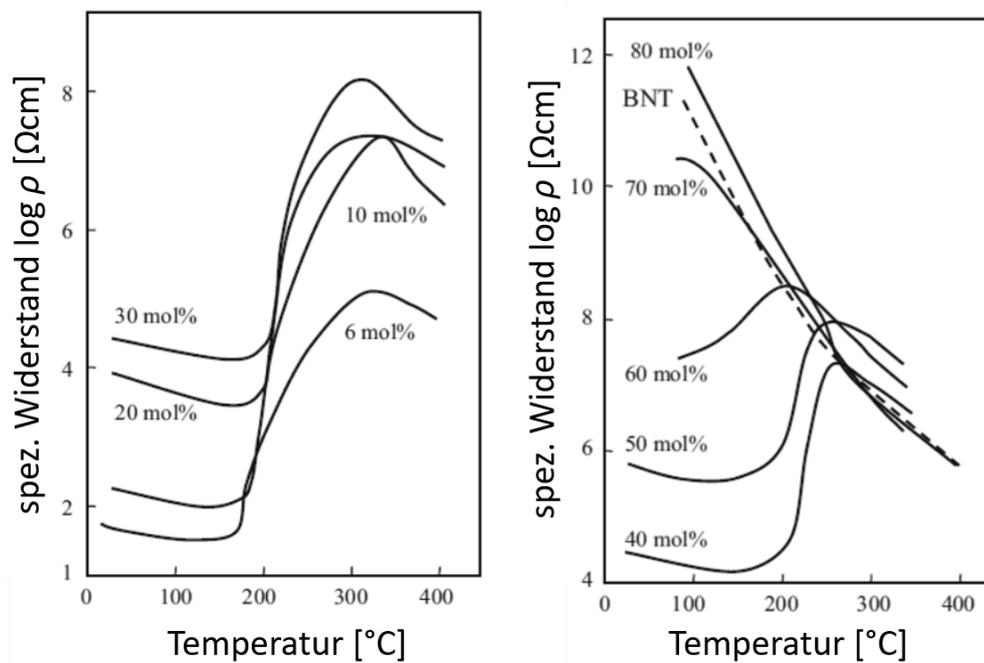


Abbildung 17: PTC-Kurven für Anteile von 6 bis 30 mol% (links) und 40 bis 80 mol% (rechts) an Bismut-Natriumtitanat in BT-BNT, verändert nach [110]. Die gestrichelte Linie im rechten Bild zeigt den Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur für undotiertes Bismut-Natriumtitanat.

3 Experimentelle Durchführung

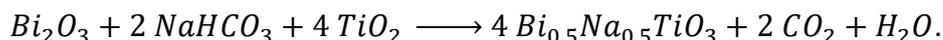
Dieses Kapitel beschreibt die Methoden, die zur Herstellung der Bariumtitanat-, Bismut-Natriumtitanat- und BT-BNT-Pulver und Proben, sowie deren Charakterisierung verwendet wurden.

3.1 Charakterisierung der Ausgangspulver

Alle Pulver wurden vor der Pulverherstellung mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM, FEI NanoSEM), Röntgendiffraktometrie (XRD, Bruker D8) und thermogravimetrische Analyse (TGA, Netzsch STA429) charakterisiert. Zunächst wurden alle Ausgangspulver mittels Röntgendiffraktometrie auf ihre Reinheit überprüft. Weiterhin wurden für alle Pulver TGA-Messungen durchgeführt, um den Gewichtsverlust durch Wasser zu bestimmen. Die bestimmten Gewichtsverluste wurden in die Berechnung der Pulvermengen miteinbezogen. Vor jedem Pulveransatz wurden erneut röntgenografische und thermogravimetrische Analysen durchgeführt, um eventuelle Einflüsse durch beispielsweise Verwitterung oder unterschiedlichen Wetterbedingungen auszuschließen. Falls sich Änderungen in den Glühverlusten ergaben, wurden diese bei der Einwaage nachfolgender Pulver berücksichtigt.

3.2 Pulver- und Probenherstellung

Als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Bariumtitanat und Bismut-Natriumtitanat wurden Bariumcarbonat BaCO_3 (Reinheit 99.999 %, Chempur), Titandioxid TiO_2 (Reinheit $\geq 99,9$ %, Sigma-Aldrich), sowie Bismutoxid Bi_2O_3 (Reinheit 99,9 %, Sigma Aldrich) verwendet. Aufgrund der in Kapitel 2.3.2 erläuterten, unerwünschten hygroskopischen Eigenschaften von Natriumcarbonat wurde Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 (Reinheit $\geq 99,7$ %, Merck) verwendet. Natriumhydrogencarbonat ist bereits mit Wasser gesättigt und kann genauso, wie die anderen Rohstoffe gehandhabt werden. Die Reaktionsgleichung zur Herstellung von Bismut-Natriumtitanat mit Natriumhydrogencarbonat ergibt sich wie folgt:



Zur Dotierung wurden Lanthanoxid La_2O_3 (Reinheit $\geq 99,5$ %, Merck) und Nioboxid Nb_2O_5 (Reinheit 99,99 %, Chempur) verwendet. Nach der Pulvereinwaage wurden die Pulver-

gemische in einem Attritor mit Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 2 mm aus Zirkonoxid (ZrO_2) und Isopropanol für drei beziehungsweise vier Stunden bei einer Geschwindigkeit von 1000 min^{-1} gemahlen. Die Pulver wurden anschließend mit einem Rotationsverdampfer vom Isopropanol getrennt und in einem Vakuumtrockenschrank bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur vollständigen Trocknung getrocknet. Die trockenen Pulver wurden in einem Sieb (Maschenweite $63 \mu\text{m}$) mit Kugeln aus Zirkonoxid und einem Durchmesser von 10 mm gesiebt.

Die Ermittlung der Kalzinationstemperatur erfolgte mithilfe einer thermogravimetrischen Analyse, wodurch die ungefähre Starttemperatur der Zersetzung der Karbonate bestimmt werden konnte. Im Anschluss daran erfolgten Kalzinationsversuche in Temperaturbereichen über, unter und bei der per Thermogravimetrie bestimmten Starttemperatur. Eine anschließende Überprüfung auf Vollständigkeit der Kalzination erfolgte daraufhin für jeden Kalzinationsversuch. Die niedrigste mögliche Kalzinationstemperatur, bei der die Pulver vollständig kalzinierten, wurde zur Kalzination des Pulvers benutzt. Die Kalzinationstemperatur betrug $900 \text{ }^\circ\text{C}$ für Bariumtitanat und $605 \text{ }^\circ\text{C}$ für Bismut-Natriumtitanat bei einer Haltezeit von jeweils vier Stunden.

Im Anschluss an die Kalzination erfolgte ein zweistündiges Aufmahlen der Pulver mit 10 mm großen Zirkonoxid Mahlkugeln und Isopropanol in einer Planetenmühle mit einer Geschwindigkeit von 300 min^{-1} . Die Pulver wurden dann bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ vollständig getrocknet und in einem abschließenden Schritt gesiebt. Aus diesen Pulvern wurden Proben aus Bariumtitanat und Bismut-Natriumtitanat hergestellt.

Zur Herstellung von BT-BNT Pulvern wurden kalzinierte und unkalzinierte Pulver verwendet. Hierzu wurde jeweils ein kalziniertes beziehungsweise unkalziniertes Bariumtitanat-Pulver und Bismut-Natriumtitanat-Pulver in allen möglichen Permutationen miteinander vermischt, so dass insgesamt vier verschiedene Pulver hergestellt wurden:

- Beide Ausgangsstoffe wurden einzeln kalziniert und anschließend gemischt
($BT_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$)
- Bariumtitanat wurde kalziniert und mit unkalziniertem BNT gemischt
($BT_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$)
- Beide Pulver wurden unkalziniert gemischt
($BT_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$)
- Bariumtitanat wurde unkalziniert mit kalziniertem BNT gemischt
($BT_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$)

Das Mischen der Pulver erfolgte durch einen zweistündigen Mahl- und Mischprozess in einer Planetenmühle mit einer Geschwindigkeit von 300 min^{-1} und 10 mm großen Kugeln aus Zirkonoxid. Falls eine oder beide BT-BNT Komponenten in unkalziniertem Zustand gemischt wurden, erfolgte eine Kalzination des Pulvergemischs bei 800 °C . Hierfür wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt, um geeignete Kalzinationstemperaturen zu bestimmen. Im Anschluss daran erfolgte eine Kalzination und ein erneutes zweistündiges Aufmahlen in einer Planetenmühle bei gleicher Geschwindigkeit. Die fertigen Pulver wurden ebenfalls mittels Röntgendiffraktometrie auf Vollständigkeit der Kalzination untersucht.

Alle Proben wurden in Matrizen mit Durchmessern von 8, 10 oder 12 mm mit einer Presskraft von 50 MPa uniaxial vorgepresst und anschließend mit 400 MPa kalisostatisch nachverdichtet. Die somit erreichten Grünkörperdichten betragen zwischen 58 und 62 %.

3.3 Dilatometrie und Mikrostrukturentwicklung

Vor den Sinterversuchen wurden von jedem Pulver jeweils zwei Proben gepresst und jeweils zwei Versuchsfahrten in einem optischen Dilatometer durchgeführt, um die Temperatur der maximalen Verdichtung und die optimale Haltezeit für diese Temperatur zu bestimmen. Diese Parameter dienen dazu, passende Sinterparameter zu bestimmen. Dazu wurden die Parameter aus den Dilatometerversuchen als Ausgangspunkte genutzt und je nach der erreichten Mikrostruktur, die mittels Rasterelektronenmikroskopie überprüft wurde, nach unten oder nach oben korrigiert, um eine unimodale, möglichst dichte Mikrostruktur mit Körnern in der Größenordnung $1\text{-}20 \text{ }\mu\text{m}$ zu erhalten.

3.4 Mikrostrukturelle Charakterisierung

3.4.1 Dichtebestimmung

Die Dichte des Sinterkörpers ρ_S wurde mittels Archimedesmethode bestimmt. Mit dem Trockengewicht der Probe $m_{trocken}$, dem Gewicht der Probe in Wasser m_{wasser} und dem mit Wasser benetzten Gewicht der Probe m_{feucht} bestimmt sie sich folgendermaßen:

$$\rho_S = \rho_{wasser} \frac{m_{trocken}}{(m_{feucht} - m_{wasser})}$$

Da sich die theoretische Dichte für jede Zusammensetzung unterscheidet und auch durch die Stöchiometrie und Dotierung beeinflusst wird, wurde für jedes Pulver eine Rietveldverfeinerung durchgeführt, bei der die theoretische Dichte aus der Verfeinerung berechnet wurde. Jedes Probengewicht wurde dann mit der dem Pulver zugehörigen theoretischen Dichte bestimmt.

3.4.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Von der gesinterten Probe wurde mit einer Feintrennmaschine ein circa 1,5 mm großes Stück abgetrennt und in Epoxidharz so eingebettet, dass in den späteren Polierschritten die Schnittfläche poliert wurde. Nach dem 24-stündigen Aushärten wurden die Proben mit einer Poliermaschine (Saphir 550, ATM GmbH) schrittweise in den Schritten 20, 10, 9, 6, 3, 1, 0,25 μm poliert. Die Polierstufen 20 und 10 μm erfolgte mit polymergebundenen Diamantscheiben, alle weiteren Polierstufen wurden mit Diamantsuspensionen durchgeführt.

Die Mikrostrukturen wurden mittels eines Rasterelektronenmikroskops (FEI, Nova NanoSEM 450) in einem Niedrigvakuum bei 0,3 mbar untersucht. Zur Charakterisierung der Topografie und zur Unterscheidung von Sekundärphasen und Poren wurde ein Sekundärelektronendetektor (FEI; LVD-Detektor) verwendet. Zur allgemeinen Materialcharakterisierung wurde ein Rückstreuielektronendetektor (FEI, GAD-Detektor) verwendet. Da der Grad der zurückgestreuten Elektronen mit steigender Ordnungszahl der Elemente zunimmt, besitzen höherwertige Elemente einen höheren Kontrast als niederwertige Elemente und werden mit diesem Detektor heller dargestellt als Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl.

Die Homogenität jeder Probe wurde überprüft, indem jede Probe an verschiedenen Stellen der gesamten Querschnittsfläche mit geringer Vergrößerung, abhängig von der jeweiligen Korngröße, abgefahren wurde. Korngrößenbewertungen wurden nach dem Linienschnittverfahren an Mikrostrukturaufnahmen durchgeführt [119]. Für Bariumtitanat wurde das Linienschnittverfahren nach Norm an jeweils drei REM-Bildern vorgenommen. Es wurden mindestens 300 Körner vermessen. Für die Korngrößenbestimmung von BT-BNT wurde das Linienschnittverfahren an einem REM-Bild vorgenommen. Hier wurden etwa 100 Körner vermessen. Chemische Zusammensetzungen wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, Brucker, XFlash Detektor) charakterisiert.

3.4.3 Röntgendiffraktometrie und Rietveldverfeinerung

Die Probencharakterisierung durch röntgenografische Verfahren wurde entweder an einem Röntgendiffraktometer (Brucker, D8) oder am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Die Messungen mittels Röntgendiffraktometer (XRD) wurden mit Kupfer $K\alpha$ -Strahlung und einer Schrittweite von $0,02^\circ 2\theta$ bei einer Dauer von 27 Minuten in einem Winkelbereich von 15° bis 95° durchgeführt. Temperaturabhängige Messungen wurden mithilfe eines Ofenaufsatzes am Röntgendiffraktometer durchgeführt. Hierfür wurden aus Sinterkörpern hergestellte gemörserte Pulver verwendet.

Um Bulkinformationen zu erhalten, wurden Synchrotronmessungen an stäbchenförmigen, etwa 1 mm dicken Proben in Transmissionsgeometrie bei einer Wellenlänge von $0,20713 \text{ \AA}$ durchgeführt. Für die Charakterisierung am Synchrotron wurde nur die Probenpräparation selbst durchgeführt.

Verfeinerungen der Röntgendiffraktogramme wurden mittels Rietveld-Methode und dem Programm FullProf vorgenommen. Zur Festlegung des Hintergrundes wurden Untergrundpunkte an Stellen ohne Reflexe gesetzt. Folgende Parameter wurden verfeinert: Untergrundparameter, Gitterparameter, Skalenfaktor und Profilparameter für Kristallgröße sowie Reflexverbreiterung durch Gitterspannungen.

3.4.4 Rastertransmissionselektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Probenpräparation der elektronentransparenten Proben erfolgte mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB) mit einem Transmissionselektroskop (TEM, FEI DualBeam Strata 400S). Vor der FIB-Präparation wurde zum Schutz der Probenoberfläche eine Schicht aus Platin und Kohlenstoff aufgebracht. Der FIB-Abtrag wurde mit Galliumionen bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV durchgeführt. Die Politur der Probenoberfläche erfolgte mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV.

Rastertransmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (RTEM) zur detaillierten Analyse der Mikrostruktur und chemischen Zusammensetzung der verschiedenen BT-BNT-Lamellen wurden vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie am Karlsruher Institut für Technologie mit einem 200 kV Mikroskop (FEI, Tecnai Osiris) mit einer maximalen Auflösung von 0,18 Nanometern im RTEM-Modus durchgeführt. Als thermische Feldemissionskathode wurde ein Schottky-Emitter verwendet. Ein ChemiSTEM System mit vier Silizium-Drift-Detektoren (SDD, Brucker) ermöglicht chemische Analysen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS). Für die RTEM-Bildgebung wurde ein Hochwinkel-Dunkelfelddetektor (HAADF) verwendet. Dadurch konnte eine kombinierte

RTEM/EDXS Analyse durchgeführt werden. Die Auswertung erfolgte mit der Software Esprit (Brucker). Die Messzeiten für die EDXS-Messungen betragen 60 Minuten. Während der Messung wurde eine automatische Driftkorrektur angewandt. Die erreichbare, laterale Auflösung bei elementspezifischer Bildgebung liegt bei einem Nanometer für sehr dünne Regionen der TEM-Proben.

3.5 Elektrische Charakterisierung

Für elektrische Messungen wurde eine weitere Scheibe der mikrostrukturell zu charakterisierenden Probe mit einer Dicke von 1-1,5 mm aus dem mittleren Teil der Probe herausgetrennt, plangeschliffen und anschließend poliert. Daraufhin wurde die genaue Höhe und der Durchmesser gemessen, da diese für eine spätere Geometriekorrektur der Ergebnisse der Impedanzmessungen benötigt wurden. Im letzten vorbereitenden Schritt wurden Elektroden aufgebracht. Als Elektrodenmaterial wurden Silberpasten für Proben aus Bariumtitanat und BT-BNT, sowie Goldpasten für Proben aus Bismut-Natriumtitanat, auf die Proben aufgebracht. Die Silberpasten wurden in einem Kammerofen bei 200 °C für 10 Minuten, die Goldpasten wurden bei 800 °C für zwei Stunden aufgebracht.

3.5.1 Permittivitätsmessungen

Die Permittivitätsmessungen erfolgten mit einem HP 4284A Precision LCR-Meter in einem Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz und einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 650 °C.

3.5.2 Elektromotorische Kraft Messungen

Messungen der ionischen Leitfähigkeit wurden mittels elektromotorischer Kraftmessung (EMK) an einem ProboStat Messaufbau (NorECs Norwegian Electro Ceramics AS, Oslo Norwegen) durchgeführt. Hierzu wurde die Probe mit Platinelektroden versehen, auf der Öffnung eines aus Zirkonoxid bestehenden Rohres platziert und luftdicht mit einer Glaspaste (KeraGlass ST K03) versiegelt. Im Inneren des Rohres wurde eine Stickstoffatmosphäre erzeugt, während sich außerhalb des Rohres Luft befand. Dadurch wurde an jede der beiden mit Elektroden versehenen Probenseiten unterschiedliche chemische Potentiale angelegt, sodass ein Sauerstoffgradient entstand. Dann wurde zwischen der inneren und äußeren Elektrode bei Temperaturen im Bereich von 500 °C bis 800 °C eine Spannung E_{obs} abgenommen und mit einem digitalen Multimeter (Keithley 182, Ohio USA) gemessen.

Die Ionentransportzahl t_{io} ergibt sich aus dem Quotienten der beobachteten Spannung E_{obs} und der theoretischen Nernst Spannung E_{th} [120]:

$$t_{io} = \frac{E_{obs}}{E_{th}}.$$

3.5.3 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzmessungen wurden mit einem Agilent 4294 A precision impedance analyzer durchgeführt. Der gemessene Frequenzbereich betrug 40 Hz bis 1 MHz und die Spannung 100 mV. Die Messung erfolgte entweder in einer gebauten 2-Punkt-Messzelle oder einem induktionsfreien Rohrofen. Alle Daten wurden um die Probengeometrie sowie den Kabeleinfluss korrigiert.

Zur Auswertung der Impedanzmessungen wurden die elektrisch aktiven Komponenten, wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, anhand ihrer Kapazitäten zugeordnet. Die Leitfähigkeiten wurden mithilfe der Z'' - und M'' -Diagramme bestimmt. Zur Auswertung wurde die Software Z-View (Version 3.5d) verwendet.

4 Ergebnisse

Aufgrund der vielen möglichen Einflussfaktoren auf die mikrostrukturellen und elektrischen Eigenschaften wurde jeweils nur ein Parameter variiert. Anschließend wurde eine der Parametervariationen anhand bestimmter Kriterien ausgewählt. Im Anschluss daran, wurde ein weiterer Parameter verändert, so dass immer nur ein Parameter gleichzeitig variiert wurde. Daher werden die Ergebnisse dieser Arbeit chronologisch geordnet dargestellt. Es wurde zunächst Bariumtitanat hergestellt und die Parameter Stöchiometrie und Dotierung variiert. Anschließend erfolgte die Herstellung von Bismut-Natriumtitanat mit leichter Variation des Bismut- zu Natriumverhältnisses. Im Anschluss daran erfolgte die Herstellung von BT-BNT mit den vorher ausgewählten Parametervariationen von Bariumtitanat und Bismut-Natriumtitanat. Abschließend wurde der Anteil an Bismut-Natriumtitanat variiert und der Einfluss auf Curietemperatur und mikrostrukturelle Eigenschaften untersucht.

4.1 Bariumtitanat

Bariumtitanat ist die Basis des Mischkristalls und stellt den größten Anteil an BT-BNT dar. Begonnen wird mit der Rohstoffauswahl und der Pulveraufbereitung. Anschließend wird mittels Mikrostrukturaufnahmen gezeigt wie die Stöchiometrie und die Sinter Temperatur die Porosität, Korngröße, Homogenität und Kornmorphologie in undotiertem Bariumtitanat beeinflusst. Danach wird der Einfluss der Dotierung für Lanthan- und Niobdotierung beschrieben. Weiterhin wird für jeweils ausgewählte Donatorkonzentrationen untersucht, ob und wie sich eine Änderung der Stöchiometrie auf die mikrostrukturellen Eigenschaften auswirkt. Gesintert wurde von 1250 °C bis 1450 °C in 50 °C Schritten. Zuletzt erfolgt ein kurzer Abschnitt zu den elektrischen Eigenschaften der dotierten Bariumtitanate.

4.1.1 Rohstoffe und Pulveraufbereitung

Abbildung 18, links zeigt die Mikrostrukturaufnahme eines kommerziellen Bariumcarbonat Pulvers (BaCO_3 , Sigma Aldrich). Zwischen den hauptsächlich kleinen Partikeln finden sich, bis zu 200 μm große, massive Partikel aus Bariumcarbonat.

Abbildung 18 rechts zeigt daraus hergestelltes Bariumtitanatpulver nach der Kalzination und einem Siebprozess. Rechts im Bild befinden sich große Pulveragglomerate aus kleinen Partikeln, die im nachfolgenden Mahlprozess aufgebrochen werden können. Links

daneben befindet sich ein sehr großes, massives Partikel. Energiedispersive röntgenspektroskopische Messungen konnten bestätigen, dass es sich dabei um Bariumoxid handelt.

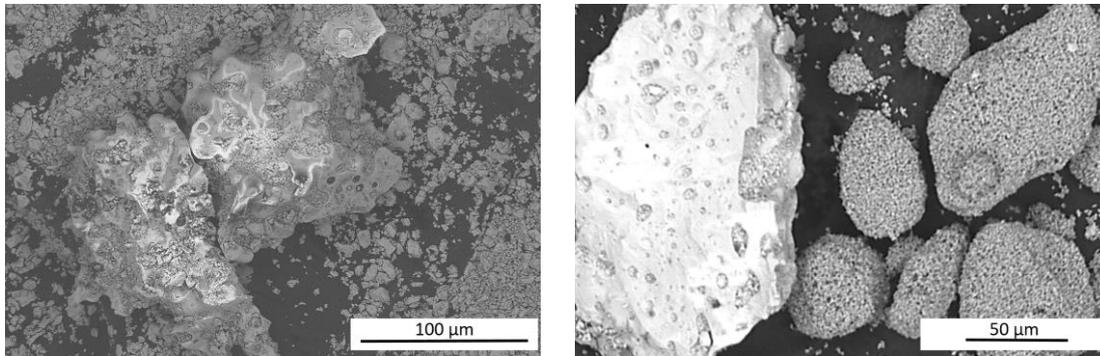


Abbildung 18: REM-Aufnahme eines BaCO₃ Rohpulvers mit massiven BaCO₃-Partikeln von bis zu 200 µm Größe (links) und REM-Aufnahme des kalzinierten Bariumtitanates mit dem BaCO₃ aus Abbildung links (rechts).

Partikel in dieser Größenordnung konnten beim Attritieren mit 2 mm großen Kugeln nicht zerkleinert werden. Bei dem Versuch das Bariumcarbonat Rohpulver mit 10 mm großen Kugeln in einer Planetenkugelmühle zu zerkleinern, konnte die Partikelgröße reduziert werden. Auch in dem Bariumtitanatpulver mit vorgemahlenem Bariumcarbonat, konnten zwar kleinere, jedoch ebenso massive Bariumoxid Partikel nach der Kalzination identifiziert werden. Eine vollständige Kalzination konnte mit diesem Rohstoff nicht stattfinden.

Ein anderer Hersteller (Chempur) konnte Bariumcarbonat in geeigneter Qualität liefern, welches für alle weiteren Herstellungsschritte verwendet wurde (Abbildung 19).

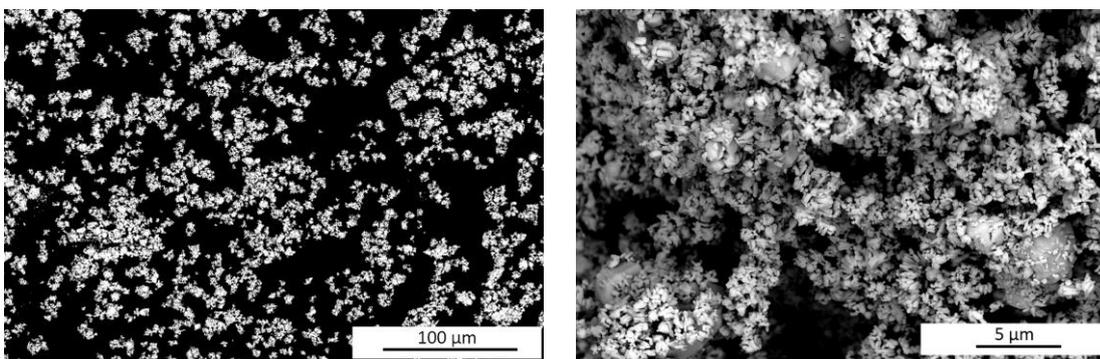


Abbildung 19: REM-Aufnahmen des Bariumcarbonates von Chempur bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

4.1.2 Stöchiometrie und Mikrostruktur

Um den Einfluss der Stöchiometrie auf die Mikrostruktur von undotiertem Bariumtitanat zu untersuchen, wurde ein bariumreiches Bariumtitanat ($\text{Ba}_{1,005}\text{TiO}_3$, BT^{Ba}), ein stöchiometrisches (BaTiO_3 , BT) und ein titanreiches Bariumtitanat ($\text{BaTi}_{1,005}\text{O}_3$, BT^{Ti}) hergestellt. Ziel der Variation der Stöchiometrie war es, das Bariumtitanat auszuwählen, welches eine möglichst dichte, homogene und feine Mikrostruktur ohne Sekundärphase mit Körnern im einstelligen Mikrometerbereich besitzt.

Abbildung 20 zeigt die Mikrostrukturen der drei Bariumtitanate unterschiedlicher Stöchiometrien, die bei 1250 °C und jeweils eine Stunde Haltezeit gesintert wurden. Das bei 1250 °C gesinterte titanreiche Bariumtitanat (BT^{Ti}) besitzt eine bimodale Mikrostruktur (Abbildung 20, a)). Die großen Körner sind länglich und zufällig orientiert, was auf ein Zwillingswachstum hindeutet. In den großen Körnern befinden sich Poren, die auf abnormales Kornwachstum hindeuten, bei dem Poren von abnormal gewachsenen Körnern überwachsen wurden. Zudem befindet sich in einigen großen Körnern eine fleckenartige Sekundärphase (Abbildung 20, b), rote Pfeile), die ebenso überwachsen und in den Körnern eingeschlossen wurde. Zwischen den großen Körnern befinden sich Bereiche mit kleinen Körnern, zwischen denen sich relativ viele Poren befinden (Abbildung 20, b)). Zwischen den kleinen Körnern befindet sich vereinzelt Sekundärphase (Abbildung 20, b), blauer Pfeil). Die Archimedesdichte dieser Probe beträgt etwa 94 %.

Das bei 1250 °C gesinterte stöchiometrische Bariumtitanat (BT) besitzt eine unimodale Mikrostruktur und ein homogenes Erscheinungsbild (Abbildung 20, c). Die Körner sind relativ klein und es befinden sich noch einige Poren zwischen den Körnern. Die Dichte liegt bei 93 %.

Das bei 1250 °C gesinterte bariumreiche Bariumtitanat (BT^{Ba}) zeigt (Abbildung 20, d)) eine ähnliche Mikrostruktur wie das stöchiometrische Bariumtitanat, allerdings sind die Körner etwas größer und die Porosität ist niedriger als bei dem stöchiometrischen Bariumtitanat. Die Archimedesdichte des bariumreichen Bariumtitanats beträgt etwa 98 %.

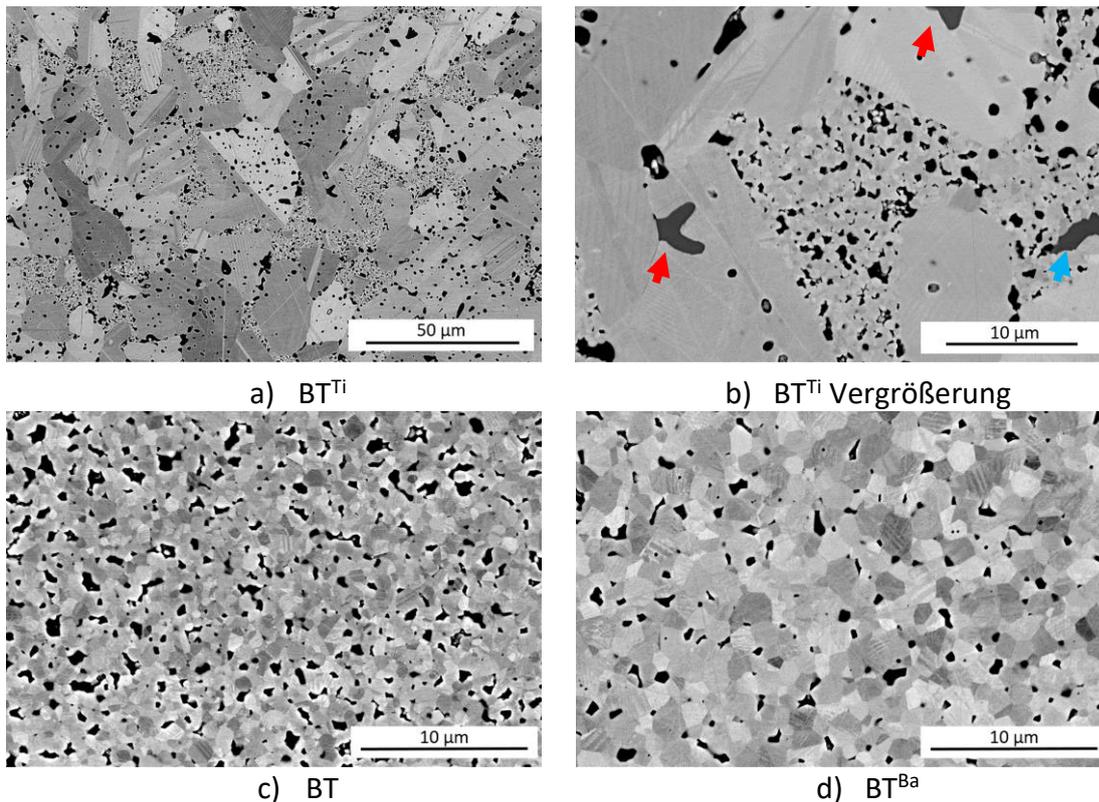


Abbildung 20: Mikrostrukturaufnahmen des titanreichen (BT^{Ti}), stöchiometrischen (BT) und bariumreichen (BT^{Ba}) Bariumtitanats gesintert bei 1250 °C mit jeweils einer Stunde Haltezeit. Rote Pfeile zeigen Sekundärphase innerhalb großer Körner, der blaue Pfeil zeigt Sekundärphase zwischen kleinen Körnern.

Das bei 1300 °C gesinterte titanreiche Bariumtitanat besitzt keine längliche, sondern eine sphärische Kornmorphologie (Abbildung 21, a)). Die Mikrostruktur ist bimodal mit vereinzelt Bereichen kleiner Körner (Abbildung 21, b)). Die durchschnittliche Korngröße der großen Körner liegt in einem Bereich von etwa $40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$, die der kleinen Körner nur wenige Mikrometer. Die Dichte beträgt etwa 99% . Zwischen den kleinen Körnern befindet sich Sekundärphase (Abbildung 21, b)). Aufgrund der Art, wie sich die Sekundärphase um die Körner lagert und da keine Kornstruktur zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Sekundärphase um eine verfestigte Flüssigphase handelt. Abbildung 22, a) zeigt eine höhere Vergrößerung dieser Sekundärphase. Da diese Sekundärphase auf GAD-Aufnahmen oft nur schwer oder gar nicht von Poren unterschieden werden kann, zeigt Abbildung 22, b) die zugehörigen LVD-Aufnahmen, auf denen klar zwischen Poren und Sekundärphase unterschieden werden kann. Poren stechen optisch hervor, da der LVD-Detektor Unterschiede in der Oberflächenstruktur beziehungsweise den Höhenverhältnissen der Probe hervorhebt. Poren erscheinen als sehr dunkle Bereiche, um die häufig ein heller Rand liegt (Abbildung 22, b), gelbe Pfeile). Sekundärphase hingegen hebt sich optisch nicht von anderen porenfreien

Bereichen ab, da diese mit den Körnern auf einer Ebene liegt (Abbildung 22, b), rote Pfeile).

Bei dem bei einer Sintertemperatur von 1300 °C gesinterten stöchiometrischen Bariumtitanat ist die Mikrostruktur bimodal (Abbildung 21, c). Die großen Körner sind bis zu 100 µm groß, die kleinen weniger als 5 µm. Zwischen den kleinen Körnern befindet sich Sekundärphase, die teilweise dendritenförmig vorliegt (Abbildung 21, d), dunkle Bereiche). Abbildung 22, c) zeigt eine Vergrößerung der kleinen Körner, die von Sekundärphase umgeben sind und die zugehörige LVD-Aufnahme. Hier sind keine Poren zu erkennen. Die Dichte beträgt etwa 99 %.

Das bei 1300 °C gesinterte bariumreiche Bariumtitanat zeigt eine bimodale Mikrostruktur (Abbildung 21, e)). Zwischen großflächigen Bereichen mit kleinen Körnern (Abbildung 21, f)) befinden sich größere, aber weniger abnormal gewachsene Körner als beim stöchiometrischen Bariumtitanat bei der gleichen Sintertemperatur. Die Bimodalität, also der Größenunterschied zwischen großen und kleinen Körnern, ist hier am stärksten ausgeprägt. Abbildung 22, e) zeigt einen Bereich kleiner Körner. Mithilfe der zugehörigen LVD-Aufnahme können kleine Bereiche an Sekundärphase (Abbildung 22, f), rote Pfeile) von Poren (Abbildung 22, f), gelbe Pfeile) unterschieden werden. Der gelbe Pfeil zeigt beispielhaft eine Pore. Die Dichte beträgt ebenfalls etwa 99 %.

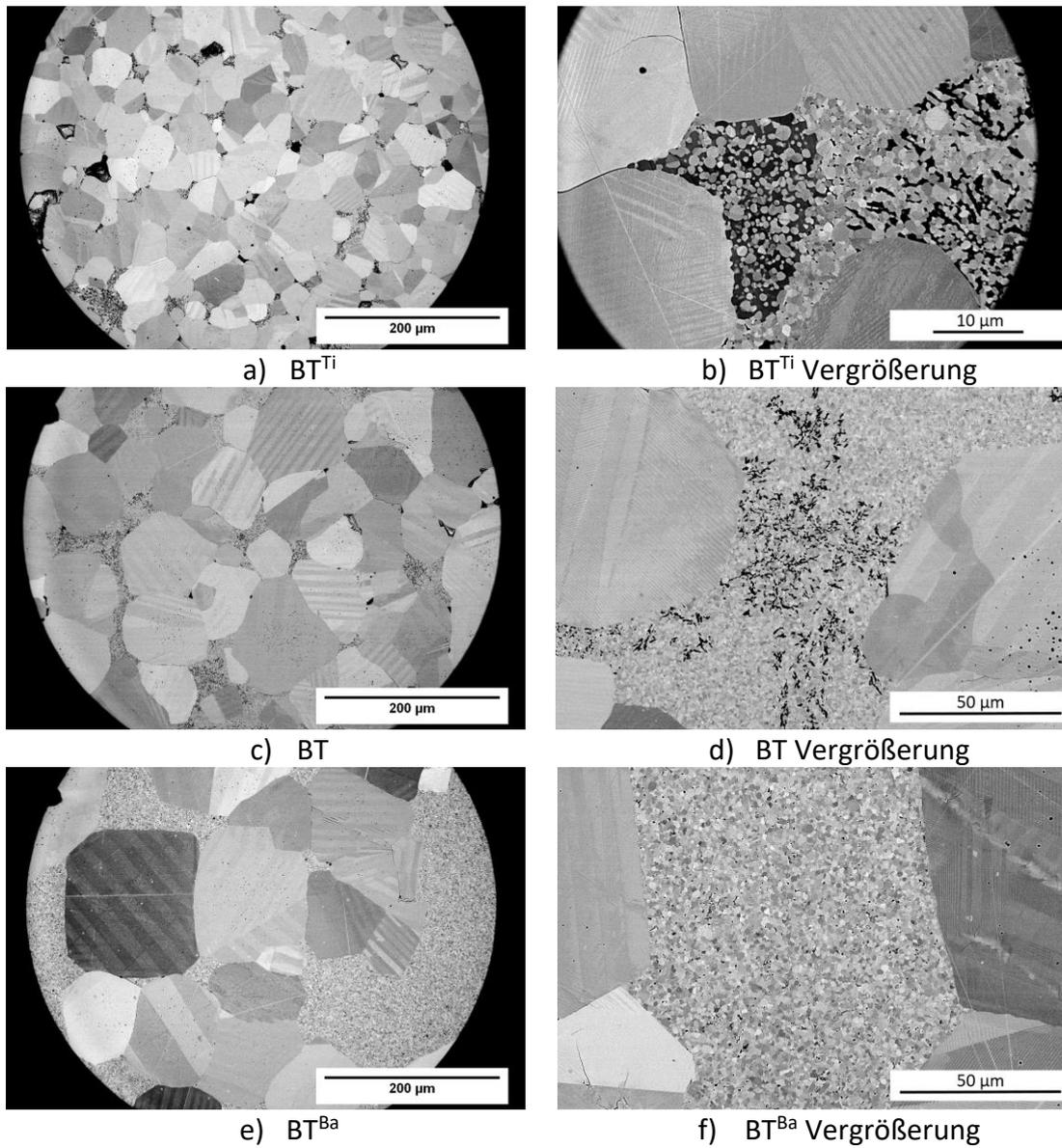


Abbildung 21: Mikrostrukturaufnahmen des titanreichen BT^{Ti} , stöchiometrischen BT und bariumreichen BT^{Ba} Bariumtitanats (linke Spalte) und der zugehörigen Vergrößerungen (rechte Spalte) gesintert bei 1300 °C und jeweils einer Stunde Haltezeit.

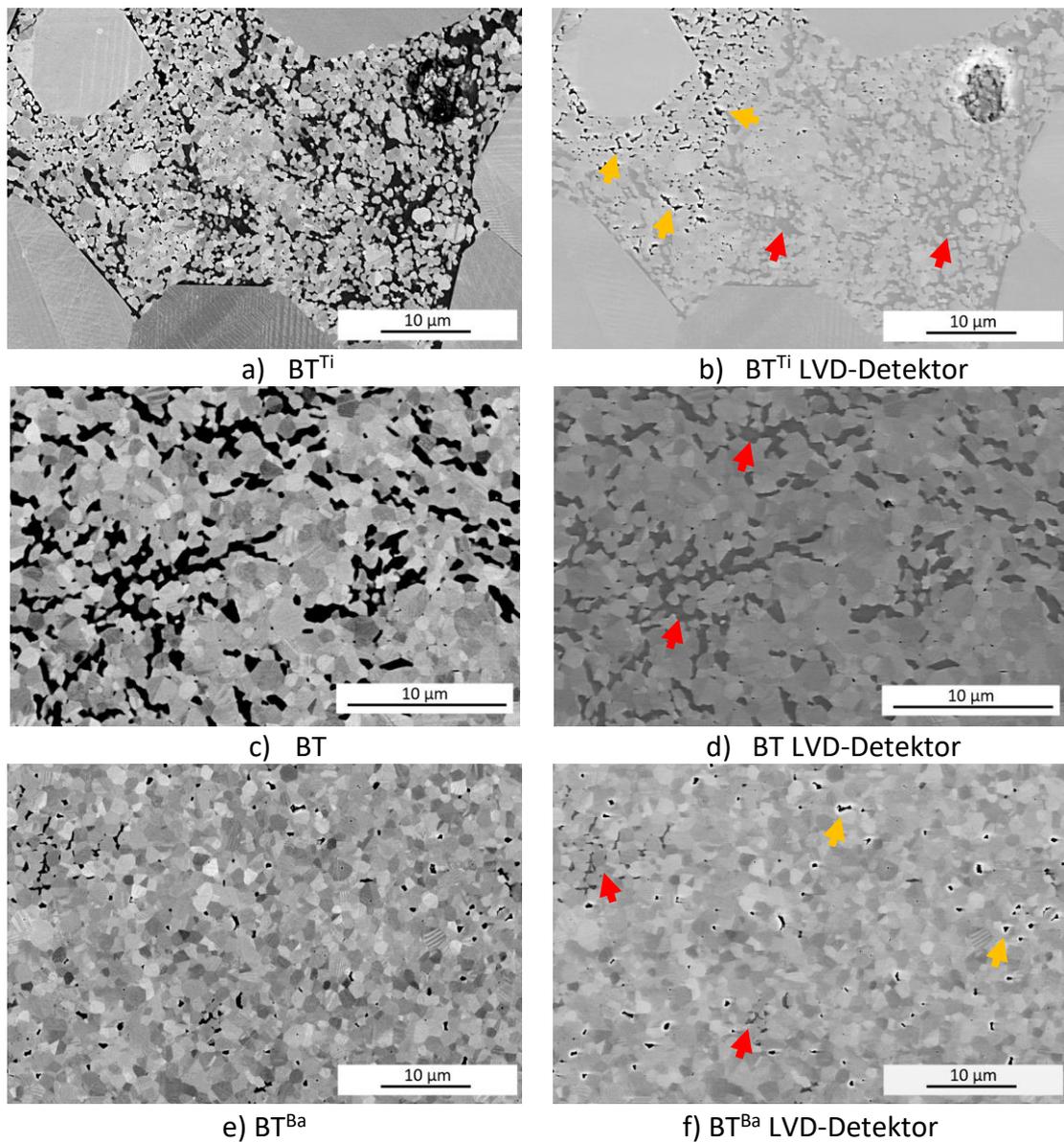


Abbildung 22: Vergrößerung der Bereiche kleiner Körner aus Abbildung 21 a), c) und e) und die dazugehörigen LVD-Aufnahmen b), d) und f). Die roten Pfeile in den LVD-Aufnahmen zeigen beispielhaft Bereiche mit Sekundärphase, die gelben Pfeile in b) zeigen Bereiche mit Poren, die gelben Pfeile in f) zeigen beispielhaft vereinzelte Poren in der Mikrostruktur.

Mithilfe einer EDX-Analyse konnte bestätigt werden, dass es sich bei den Sekundärphasen aller Stöchiometrien um titanreiche Sekundärphasen handelt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird auf die Darstellung der zugehörigen LVD-Aufnahmen verzichtet. Wird Sekundärphase erwähnt, wurde diese ebenso wie in diesem Abschnitt dargestellt, identifiziert.

Aufgrund der Beobachtung, dass BT^{Ba} bei einer Sintertemperatur von 1250 °C eine unimodale Mikrostruktur mit Korngrößen in einem Bereich von wenigen Mikrometern und eine höhere Dichte als das bei 1250 °C gesinterte BT besitzt, wurde für die nächsten Versuche BT^{Ba} ausgewählt.

4.1.3 Dotierung und Mikrostruktur

Als nächstes wurde der Einfluss der Dotierung auf mikrostrukturelle Eigenschaften von bariumreichen Bariumtitanat untersucht. Ausgewählt wurde Niob als Substitutionselement auf dem B-Platz und Lanthan als Substituent auf dem A-Platz. Es wurden jeweils drei Bariumtitanate mit verschiedenen Anteilen an Dotierung untersucht. Für die lanthandotierten Bariumtitanate wurde folgende Formel zur Pulverherstellung zugrunde gelegt: $Ba_{(1,005-x)}La_xTiO_3$ mit $x = 0,002$ ($BT^{Ba}_{0,2La}$), $x = 0,005$ ($BT^{Ba}_{0,5La}$) und $x = 0,01$ ($BT^{Ba}_{1,0La}$). Für die Herstellung von niobdotiertem Bariumtitanat wurde folgende Formel zugrunde gelegt: $Ba_{1,005}Ti_{(1-x)}Nb_xO_3$ mit $x = 0,0005$ ($BT^{Ba}_{0,05Nb}$), $x = 0,002$ ($BT^{Ba}_{0,2Nb}$) und $x = 0,01$ ($BT^{Ba}_{1,0Nb}$).

Abbildung 23 zeigt die Mikrostrukturaufnahmen der lanthandotierten, bariumreichen Proben bei der Sintertemperatur, bei der die Dichte mindestens 90 % betrug und bei 1450 °C, welches die höchste verwendete Sintertemperatur war. Die Mikrostrukturen der gesinterten Proben zwischen den beiden gezeigten Sintertemperaturen waren bis auf minimale Unterschiede in der Korngröße fast identisch, weswegen sie in dieser Arbeit nicht gezeigt werden. Die Haltezeit bei den jeweiligen Sintertemperaturen betrug jeweils eine Stunde.

Das bei 1250 °C gesinterte $BT^{Ba}_{0,2La}$ besitzt bereits eine Dichte von etwa 95 % (Abbildung 23, a)). Allerdings befinden sich einige größere Poren zwischen den weniger als 5 µm kleinen Körnern (Abbildung 23, a), gelbe Pfeile). Sekundärphase ist bei dieser Sintertemperatur nicht zu erkennen. Die Mikrostruktur erscheint leicht bimodal. Bei einer Sintertemperatur von 1450 °C ist die Mikrostruktur von $BT^{Ba}_{0,2La}$ homogen und die Korngröße befindet sich immer noch im einstelligen Mikrometerbereich. Bei einer Dichte von etwa 99 % sind nur noch wenige Poren zu erkennen (Abbildung 23, b), gelber Pfeil). Allerdings befindet sich vereinzelt an Tripelpunkten (Abbildung 23, b), roter Pfeil) oder entlang von Korngrenzen (Abbildung 23, b), blauer Pfeil) Sekundärphase.

Bei $BT^{Ba}_{0,5La}$ (Abbildung 23, c)) konnte erst bei einer Sintertemperatur von 1350 °C eine Dichte von etwa 95 % erreicht werden. Bei niedrigeren Sintertemperaturen lagen die Dichten unter 80 %. Es befinden sich im Vergleich zur Korngröße einige relativ große Poren zwischen den Körnern. Die gelben Pfeile in Abbildung 23, c) markieren beispielhaft solche Poren. Sekundärphase ist keine zu erkennen. Bei einer Sintertemperatur von

1450 °C (Abbildung 23, d)) konnte die Dichte auf etwa 97 % gesteigert werden. Die Mikrostruktur erscheint homogen mit intergranularer Porosität (Abbildung 23, d), gelbe Pfeile). Sekundärphase ist ebenfalls keine zu erkennen.

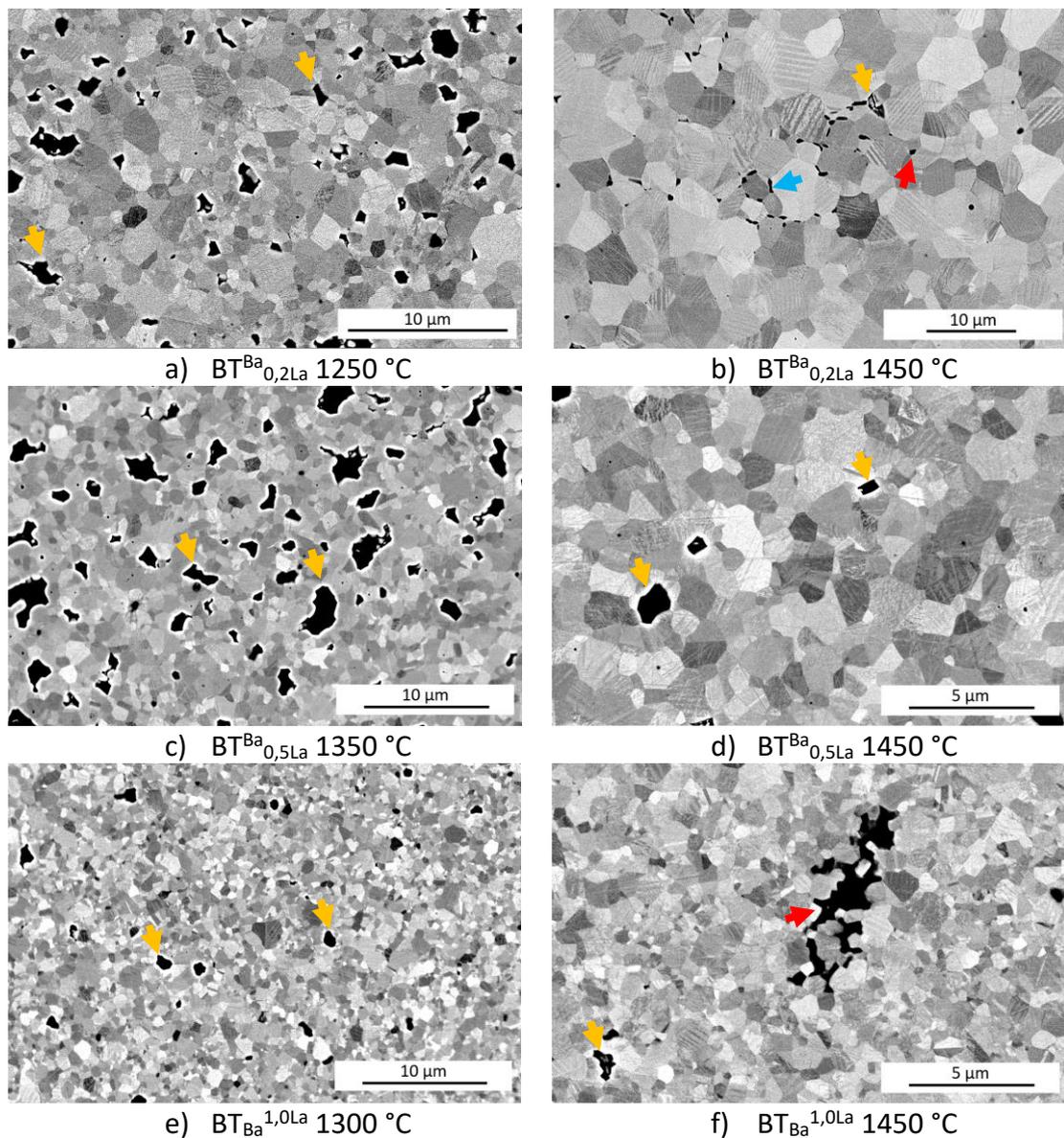


Abbildung 23: Übersicht der Mikrostrukturen der lanthandotierten Bariumtitanate gesintert mit einer Stunde Haltezeit bei der jeweiligen Sintertemperatur, bei der die Dichte über 90 % betrug (linke Spalte) und bei einer Sintertemperatur von 1450 °C (rechte Spalte) für jeweils eine Stunde Haltezeit. Gelbe Pfeile zeigen beispielhaft Poren, rote Pfeile Sekundärphase und der blaue Pfeil Sekundärphase entlang von Korngrenzen.

Bei $\text{BT}^{\text{Ba}}_{1,0\text{La}}$ (Abbildung 23, e)) konnte bei einer Sintertemperatur von $1300\text{ }^\circ\text{C}$ eine Dichte von etwa 98 % erreicht werden. Die Mikrostruktur ist ebenfalls leicht inhomogen, was die Korngrößenverteilung betrifft. Zwischen den Körnern befinden sich wenige größere Poren (Abbildung 23, e), gelbe Pfeile). Bei einer Sintertemperatur von $1450\text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 23, f)) sind die Korngrößen noch immer klein. Es befinden sich vereinzelt Poren (Abbildung 23, f), gelber Pfeil) und Sekundärphase (Abbildung 23, c), roter Pfeil) zwischen den Körnern. Die Dichte beträgt etwa 99 %.

Eine Sintertemperatur von $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ist für undotiertes Bariumtitanat sehr hoch, da bereits bei deutlich niedrigeren Sintertemperaturen bis zu mehrere hundert Mikrometer große Körner entstehen (Kapitel 4.1.2). Doch selbst bei dieser Sintertemperatur sind die Korngrößen aller drei Proben relativ klein mit einer mittleren Korngröße von etwa $3,2\text{ }\mu\text{m}$ für $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{La}}$, $1\text{ }\mu\text{m}$ für $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,5\text{La}}$ und $0,6\text{ }\mu\text{m}$ für $\text{BT}^{\text{Ba}}_{1,0\text{La}}$.

Abbildung 24 zeigt die Mikrostrukturaufnahmen der niobdotierten Bariumtitanate, bei der Sintertemperatur, bei der die Dichte mindestens 90 % betrug (Abbildung 24, linke Spalte). Zum direkten Vergleich mit den lanthandotierten Bariumtitanaten werden die niobdotierten Bariumtitanate ebenfalls bei einer Sintertemperatur von $1450\text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 24, rechte Spalte) gezeigt.

Das bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ gesinterte $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,05\text{Nb}}$ (Abbildung 24, a)) besitzt eine Dichte von etwa 96 % und hat etwa $50\text{ }\mu\text{m}$ große Körner mit intragranularer Porosität (Abbildung 24, a), schwarze Punkte in den Körnern). Zwischen den Körnern befinden sich einige etwas größere intergranulare Poren (Abbildung 24, a), blauer Pfeil). Auch einige kleine Körner wurden von großen Körnern überwachsen (Abbildung 25, links, blauer Pfeil). Diese Beobachtung deutet auf abnormales Kornwachstum hin. Sekundärphase ist keine zu erkennen. Das bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ gesinterte $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,05\text{Nb}}$ (Abbildung 24, b)) zeigt eine vergleichbare Mikrostruktur mit etwas größeren Körnern. Der rote Pfeil in Abbildung 24, b) zeigt eine Pore in einem Tripelpunkt. Es handelt sich vermutlich um einen bei der Probenpräparation entstandenen Ausbruch von Sekundärphase. Der rote Pfeil in Abbildung 25, rechts zeigt ein ähnliches Loch mit einem Rest Sekundärphase: Die Sekundärphase liegt an einem Tripelpunkt, die sich entlang der Korngrenze bis zu einem zweiten Tripelpunkt erstreckt. Der blaue Pfeil markiert den Übergang zwischen der Sekundärphase und dem Ausbruch der Sekundärphase.

$\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{Nb}}$ hat mit einer Korngröße von wenigen Mikrometern deutlich kleinere Körner (Abbildung 24, c)) als $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,05\text{Nb}}$. Vereinzelt befinden sich auch hier intra- und intergranulare Poren (Abbildung 24, c), gelber Pfeil) in der Probe. Das bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ gesinterte $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{Nb}}$ besitzt eine Dichte von etwa 96 %. Bei den Bereichen, die aussehen wie große Poren (Abbildung 24, c), blauer Pfeil), handelt es sich um Ausbrüche von Körnern, die

beim Polieren entstanden sind. Bei einer Sintertemperatur von 1450 °C nimmt die Korngröße sehr stark zu (Abbildung 24, d)). Die Körner sind bis zu mehrere hundert Mikrometer groß, wodurch selbst bei der kleinstmöglichen Vergrößerung nur wenige Körner zu sehen sind. Alle Körner haben intragranulare Porosität. Die schwarzen Linien (Abbildung 24, d), blaue Pfeile) entlang und durch die Körner sind Risse, die vermutlich aufgrund von Eigenspannungen innerhalb der Probe entstanden sind.

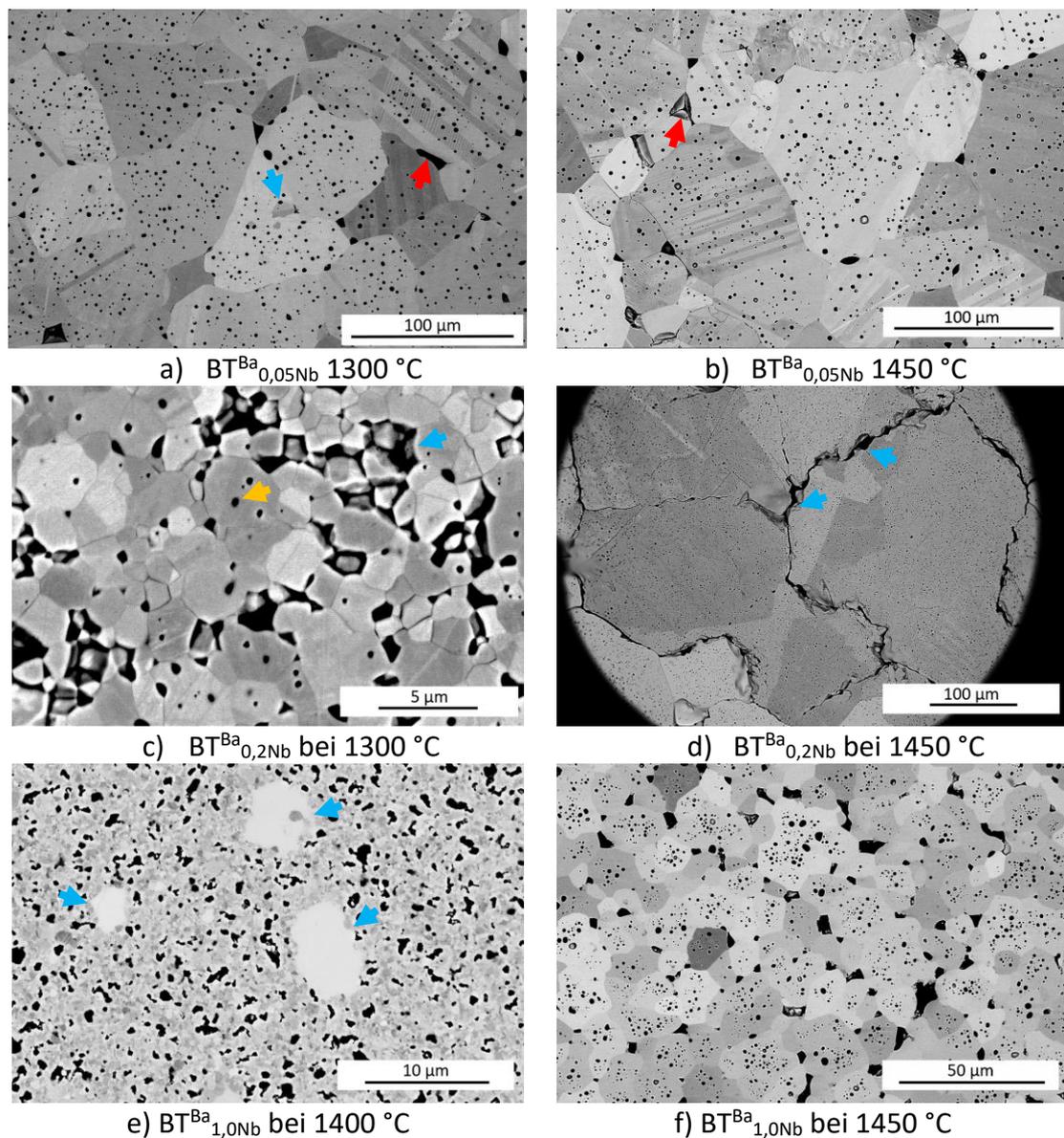


Abbildung 24: Übersicht der Mikrostrukturen bei den Sintertemperaturen, ab denen sie eine Dichte von mindestens 90 % besaßen (linke Spalte) und bei 1450 °C (rechte Spalte) mit jeweils einer Stunde Haltezeit

Abbildung 24, e) zeigt die Mikrostrukturen von $\text{BT}^{\text{Ba}}_{1,0\text{Nb}}$ bei 1400 °C Sintertemperatur und einer Dichte von etwa 90 %. Bei einer Sintertemperatur von 1350 °C lag die Dichte

dieser Probe noch bei unter 80 %. Es ist eine feinkörnige Matrix mit hoher intergranularer Porosität zu erkennen, in der größere Körner zu sehen sind (Abbildung 24, e), blaue Pfeile). Vermutlich handelt es sich hierbei um den Beginn von bimodalem Kornwachstum. Abbildung 24, f) zeigt $\text{BT}^{\text{Ba}}_{1,0\text{Nb}}$ gesintert bei 1450 °C. Die Mikrostruktur ist unimodal und die Körner haben im Vergleich zu ihrer mittleren Korngröße große intragranulare Poren, aber auch intergranulare Porosität ist vorhanden.

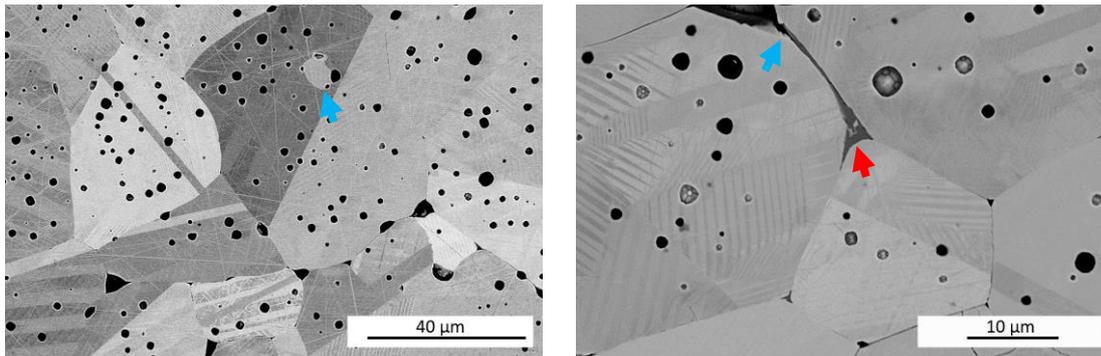


Abbildung 25: Beispiel für ein kleines, von einem großen Korn überwachsenes Korn (links, blauer Pfeil) in $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,05\text{Nb}}$ bei 1300 °C gesintert. Beispiel für Sekundärphase zwischen zwei Tripelpunkten von $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,05\text{Nb}}$ gesintert bei 1450 °C (rechts). Der rote Pfeil zeigt die Sekundärphase, der blaue den Übergang zwischen Sekundärphase und ausgebrochener Sekundärphase.

Bezüglich der erreichbaren Dichte und Homogenität waren alle lanthandotierten Bariumtitanate ähnlich. Die mit $\text{BT}^{\text{Ba}}_{1,0\text{La}}$ und $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,5\text{La}}$ maximal erreichbaren mittleren Korngrößen betragen etwa 1 μm. $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{La}}$ war das einzige lanthandotierte Bariumtitanat, mit welchem eine mittlere Korngröße von etwas mehr als 1 μm erreicht werden konnte. Da nur eins der Bariumtitanate ausgewählt werden konnte, wurde trotz der Sekundärphasenanteile $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{La}}$ zur weiteren Verwendung bestimmt.

Die mittlere Korngröße von $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,05\text{Nb}}$ lag bei einer Dichte von mindestens 90 % bereits in einem Bereich von 40 bis 50 μm. Kleine und dichte Mikrostrukturen konnten mit diesem Anteil an Dotierung nicht hergestellt werden. Die Korngrößen von $\text{BT}^{\text{Ba}}_{1,0\text{Nb}}$ waren entweder unterhalb von einem Mikrometer oder im Bereich von etwa 20 bis 25 μm mit hoher intragranularer Porosität. $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{Nb}}$ ist das einzige der drei niobdotierten Bariumtitanate mit dem eine dichte und homogene Mikrostruktur hergestellt werden konnte und wurde daher zur weiteren Verwendung ausgewählt.

4.1.4 Stöchiometrie und dotiertes Bariumtitanat

Um den Einfluss der Stöchiometrie auf dotiertes Bariumtitanat zu untersuchen, wurde für weitere Versuche jeweils ein 0,2 mol% lanthandotiertes titanreiches Bariumtitanat

($\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{Ti}_{1,005}\text{O}_3$, $\text{BTi}_{0,2\text{La}}$) und niobdotiertes titanreiches Bariumtitanat ($\text{BaTi}_{1,003}\text{Nb}_{0,002}\text{O}_3$, $\text{BTi}_{0,2\text{Nb}}$) hergestellt.

Abbildung 26 zeigt $\text{BTi}_{0,2\text{La}}$ mit Titanüberschuss bei a) 1250 °C und b) 1300 °C gesintert: $\text{BTi}_{0,2\text{La}}$ besitzt bei beiden Temperaturen eine Dichte von 100 %, enthält jedoch auch vereinzelt Sekundärphase (Abbildung 26, rote Pfeile). Das bei 1300 °C (Abbildung 26, b)) gesinterte $\text{BTi}_{0,2\text{La}}$ hat eine leicht homogenere Korngrößenverteilung als das bei 1250 °C gesinterte $\text{BTi}_{0,2\text{La}}$ (Abbildung 26, a)). In den niobdotierten Proben sind mehrere Bereiche mit Sekundärphase zu erkennen (Abbildung 26, c) und d), rote Pfeile). Außerdem ist in beiden Mikrostrukturen intragranulare Porosität vorhanden. Bei der bei 1300 °C gesinterten Probe (Abbildung 26, d)) ist die intragranulare Porosität im Vergleich zu der bei 1250 °C gesinterten Probe (Abbildung 26, c)) etwas erhöht. Die Dichten von $\text{BTi}_{0,2\text{La}}$ liegen bei 98 % für die bei 1250 °C und 99 % für die bei 1300 °C gesinterte Probe. Die Korngrößen erscheinen bei beiden Dotierungen vergleichbar, allerdings ist anzumerken, dass sich die Vergrößerungen um einen Faktor 10 unterscheiden.

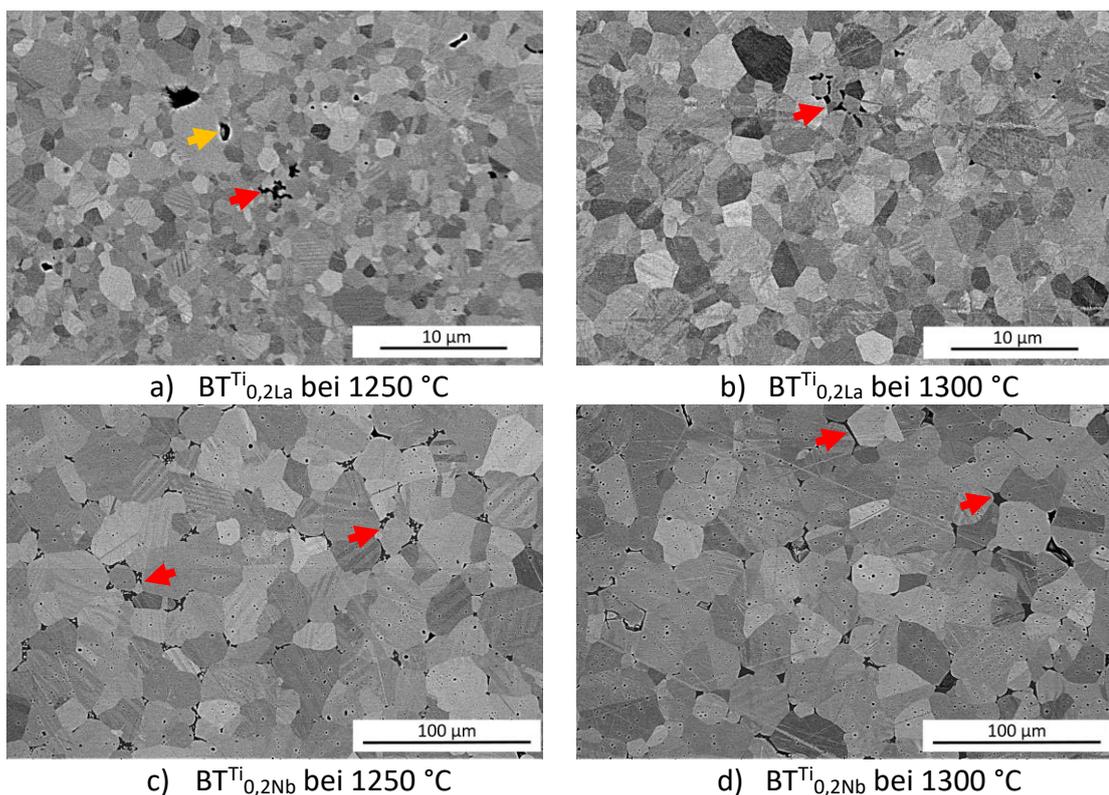


Abbildung 26: Mikrostrukturen von lanthandotiertem, titanreichem Bariumtitanat $\text{BTi}_{0,2\text{La}}$ bei a) 1250 °C und b) 1300 °C gesintert und niobdotiertem, titanreichem Bariumtitanat $\text{BTi}_{0,2\text{Nb}}$ c) bei 1250 °C und d) 1300 °C gesintert. Die roten Pfeile zeigen beispielhaft Sekundärphase, der gelbe Pfeil zeigt eine Pore.

4.1.5 Dotierung und elektrische Eigenschaften

Anhand von Impedanzmessungen konnte der elektrische Widerstand der dotierten Bariumtitanate nicht bestimmt werden, da die Leitfähigkeit der Körner aller gemessenen dotierten Proben zu hoch war, um sie mit dem zur Verfügung stehenden Messaufbau zur Impedanzmessung bestimmen zu können. Da die Widerstände zwischen den Grenzflächen von Elektroden und Proben oft sehr hoch waren, war allerdings der Gesamtwiderstand vieler Proben so hoch, dass auch die Bestimmung des Gesamtwiderstandes mittels Impedanzspektroskopie bei Raumtemperatur nicht möglich war. Daher wurde der Gesamtwiderstand bei Gleichstrommessungen mit einem Multimeter (Fluke) bestimmt. Der elektrische Gesamtwiderstand wurde insgesamt bei 13 Proben bestimmt. Abbildung 27 zeigt die spezifischen elektrischen Widerstände der Proben, deren Werte in der Größenordnung von Halbleitern lagen. Diese wurden zum Vergleich zu den von Nowotny bestimmten spezifischen Widerständen in Abbildung 9 eingetragen. Aufgrund der messtechnischen Ungenauigkeiten lassen die gemessenen Werte keine tiefere Interpretation zu. Es lässt sich jedoch zeigen, dass leitfähige Proben hergestellt werden konnten.

Abbildung 27 zeigt die bei Raumtemperatur gemessenen spezifischen Widerstände der lanthandotierten (links) und niobdotierten Bariumtitanate (rechts). Die titanreichen Bariumtitanate $BT^{Ti}_{0,2La}$ und $BT^{Ti}_{0,2Nb}$ sind mit roten Punkten markiert, die bariumreichen Bariumtitanate $BT^{Ba}_{0,2La}$ und $BT^{Ba}_{0,2Nb}$ sind durch blaue Punkte gekennzeichnet. Es ist zu erkennen, dass der gemessene elektrische Widerstand des lanthandotierten Bariumtitanats $BT^{Ti}_{0,2La}^{1350\text{ °C}}$ (c) recht gut auf der Kurve der in der Literatur angegebenen elektrischen Widerstände liegt (Abbildung 27, links). Der elektrische Widerstand von $BT^{Ba}_{0,2La}^{1350\text{ °C}}$ (d) liegt allerdings deutlich unterhalb der Werte aus der Literatur.

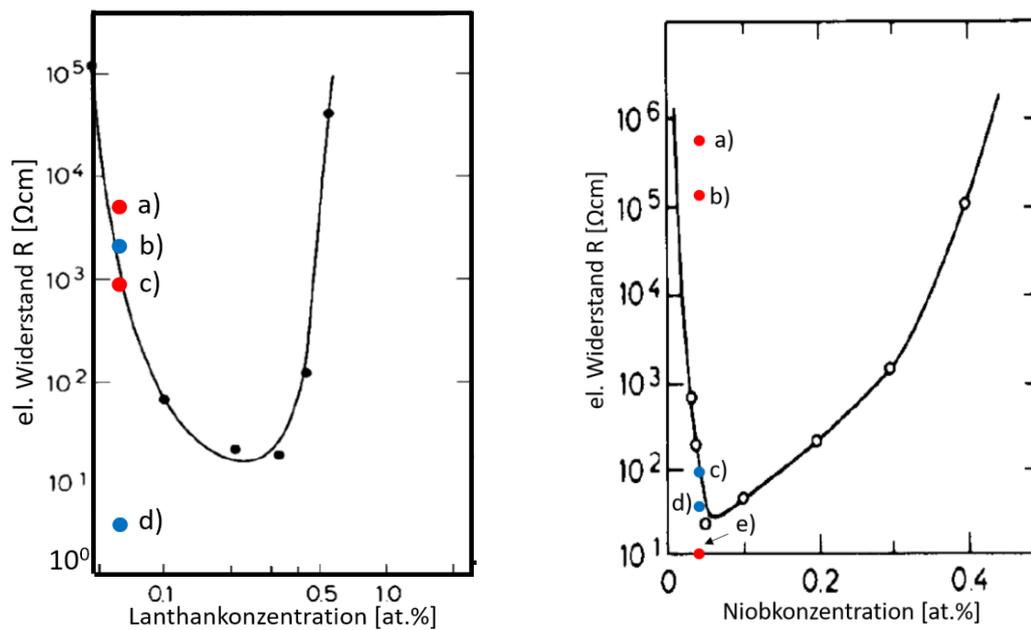


Abbildung 27: Spezifischer elektrischer Widerstand des mit jeweils 2 mol% lanthandotierten (links) und niobdotierten Bariumtitanats (rechts) im Vergleich zu den in [34] angegebenen Leitfähigkeiten, verändert nach [34]. Blaue Punkte zeigen bariumreiche und rote Punkte titanreiche Bariumtitanate.

Mikrostrukturelle Untersuchungen zeigen, dass die Proben $BT_{0,2La}^{Ti^{1250}}$ (Abbildung 28, a) und $BT_{0,2La}^{Ba^{1300}}$ (Abbildung 28, b) kleinere mittlere Korngrößen besitzen, als die Proben $BT_{0,2La}^{Ti^{1350}}$ (Abbildung 28, c) und $BT_{0,2La}^{Ba^{1350}}$ (Abbildung 28, d) und auch inhomogener bezüglich ihrer Korngrößenverteilung sind. Die Proben $BT_{0,2La}^{Ti^{1350}}$ (c) und $BT_{0,2La}^{Ba^{1350}}$ (d) haben eine homogenere Korngrößenverteilung. Beide Proben haben vergleichbare Korngrößen und eine hohe Dichte. Probe $BT_{0,2La}^{Ti^{1350}}$ (c) hat an mehreren Stellen Sekundärphase während in Probe $BT_{0,2La}^{Ba^{1350}}$ (d) weniger Sekundärphase zu erkennen ist (Abbildung 28, rote Pfeile). Allerdings erscheint es, als wäre die Domänenstruktur (Abbildung 28, blauer Pfeil) in Probe $BT_{0,2La}^{Ba^{1350}}$ (d) stärker ausgeprägt. Proben $BT_{0,2La}^{Ti^{1250}}$ (a) und $BT_{0,2La}^{Ti^{1350}}$ (c) besitzen Dichten von nahezu 100 %, Probe $BT_{0,2La}^{Ba^{1350}}$ (d) besitzt eine Dichte von etwa 99 % und Probe $BT_{0,2La}^{Ba^{1300}}$ (b) besitzt mit etwa 97 % die geringste Dichte. Der elektrische Widerstand nimmt tendenziell sowohl für titanreiches als auch bariumreiches lanthandotiertes Bariumtitanat mit steigender Sintertemperatur ab.

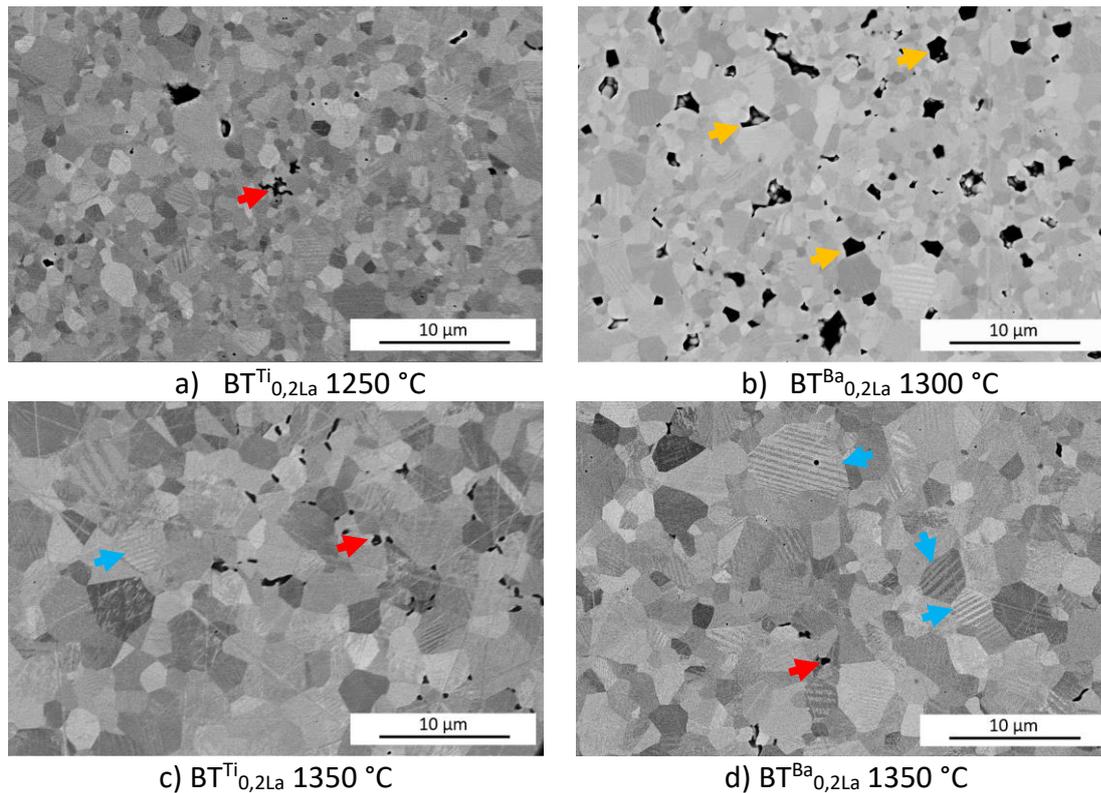


Abbildung 28: Zu den elektrischen Widerstandswerten in Abbildung 27 zugehörige Mikrostrukturaufnahmen der lanthandotierten Bariumtitanate gesintert bei unterschiedlichen Sintertemperaturen. Rote Pfeile zeigen beispielhaft Sekundärphase, gelbe Pfeile zeigen Poren und blaue Pfeile zeigen Körner mit ausgeprägter Domänenstruktur.

Abbildung 29 zeigt die zu den elektrischen Widerstandswerten zugehörige Mikrostrukturaufnahmen der niobdotierten Bariumtitanate. Die Proben $\text{BT}^{\text{Ti}}_{0,2\text{Nb}}^{1350}$ (Abbildung 29, a)), $\text{BT}^{\text{Ti}}_{0,2\text{Nb}}^{1250}$ (Abbildung 29, b)) und $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{Nb}}^{1300}$ (Abbildung 29, d)) besitzen ähnliche Mikrostrukturen. In allen Mikrostrukturen ist intragranulare Porosität vorhanden. In den Proben $\text{BT}^{\text{Ti}}_{0,2\text{Nb}}^{1350}$ (a), $\text{BT}^{\text{Ti}}_{0,2\text{Nb}}^{1250}$ (b) und $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{Nb}}^{1300}$ (d) ist Sekundärphase an Tripelpunkten und zwischen Körnern zu erkennen (Abbildung 29, rote Pfeile). Probe $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{Nb}}^{1400}$ (Abbildung 29, c)) besitzt große, teilweise unförmig erscheinende Körner mit intragranularer Porosität. Probe $\text{BT}^{\text{Ti}}_{0,2\text{Nb}}^{1400}$ (Abbildung 29, e)), besitzt noch größere Körner mit intragranularen und intergranularen Poren (Abbildung 29, e), gelbe Pfeile).

Ein Trend bezüglich der Höhe des spezifischen elektrischen Widerstandes und der Sinter Temperatur ist nicht erkennbar. Tendenziell lässt sich jedoch sagen, dass der spezifische elektrische Widerstand für Proben mit großen Korngrößen (Abbildung 29, c) und e)) niedriger ist als für Proben mit kleineren Korngrößen, was möglicherweise auf die reduzierte Anzahl an Korngrenzen zurückzuführen sein könnte. Allerdings fällt das bei 1300 °C gesinterte $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{Nb}}^{1300}$ (d) etwas aus der Reihe, da es eine deutlich kleinere

Korngröße als die Proben $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{Nb}}^{1400}$ (c) und $\text{BT}^{\text{Ti}}_{0,2\text{Nb}}^{1400}$ (e) besitzt, jedoch der spezifische Widerstand zwischen den Widerständen von Probe $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{Nb}}^{1400}$ (c) und $\text{BT}^{\text{Ti}}_{0,2\text{Nb}}^{1400}$ (e) liegt. Proben $\text{BT}^{\text{Ti}}_{0,2\text{Nb}}^{1350}$ (a) und $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{Nb}}^{1300}$ (d) besitzen jeweils eine Dichte von etwa 99 %, Probe $\text{BT}^{\text{Ti}}_{0,2\text{Nb}}^{1250}$ (b) hat eine Dichte von etwa 98 % und Proben $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{Nb}}^{1400}$ (c) und $\text{BT}^{\text{Ti}}_{0,2\text{Nb}}^{1400}$ (e) besitzen Dichten von etwa 93 % beziehungsweise 94 %.

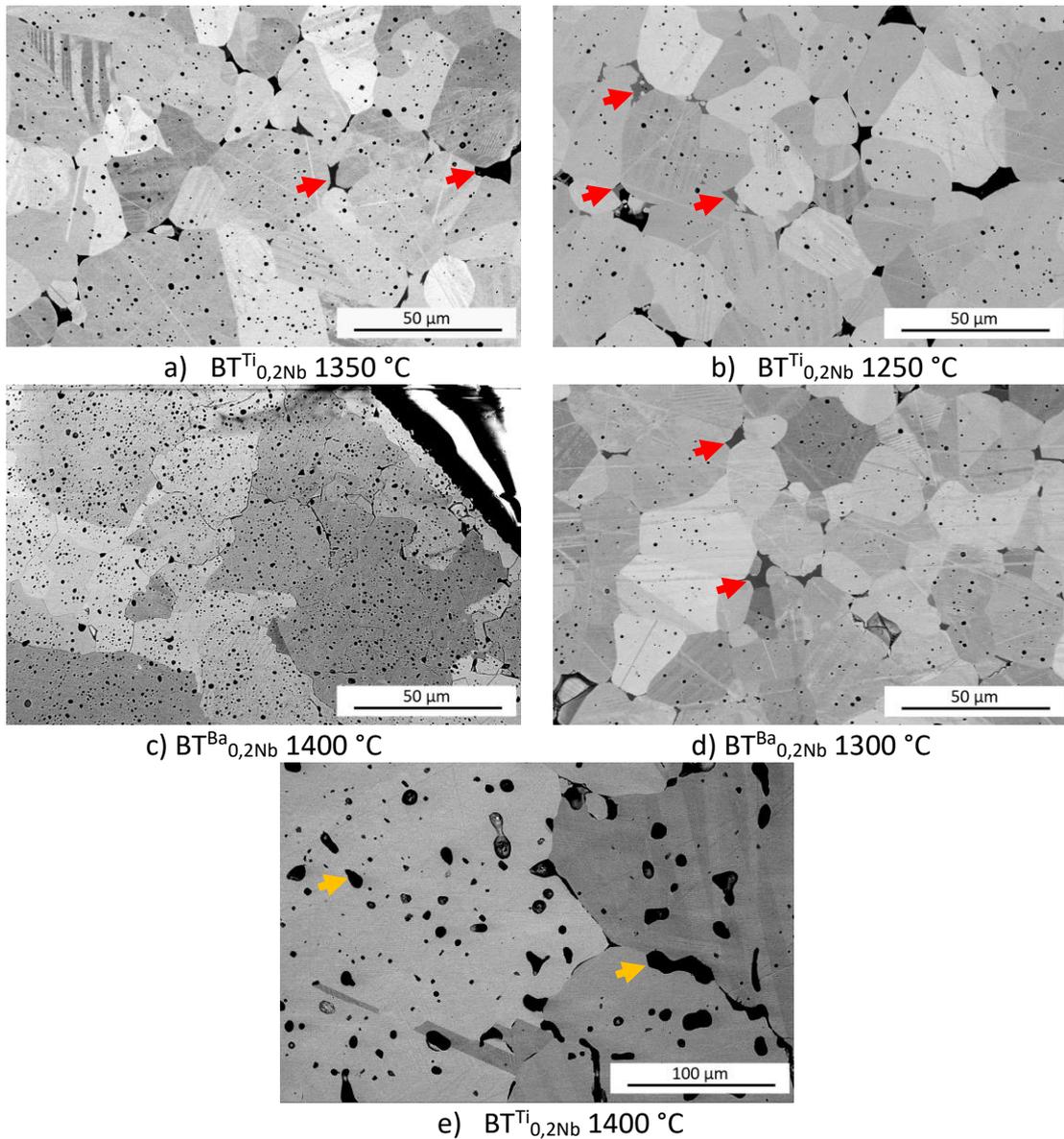


Abbildung 29: Zugehörige Mikrostrukturaufnahmen zu den elektrischen Widerstandswerten der niobdotierten Bariumtitanate gesintert bei unterschiedlichen Sintertemperaturen aus Abbildung 27. Rote Pfeile zeigen beispielhaft Sekundärphase, gelbe Pfeile zeigen Poren.

4.2 Bismut-Natriumtitanat

Bismut-Natriumtitanat stellt die zweite Komponente des Mischkristallsystems BT-BNT dar und wird ebenso zunächst separat untersucht: Begonnen wird mit der Auswahl und Charakterisierung der Rohstoffe. Es wird gezeigt, warum diese Schritte entscheidend für die Stöchiometrie und die Reproduzierbarkeit sind. Anschließend wird der Einfluss von unterschiedlichen Anteilen an Bismutüberschuss auf die mikrostrukturellen Eigenschaften von Bismut-Natriumtitanat mit A-Platzüberschuss untersucht. Danach wird der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf mikrostrukturelle Eigenschaften untersucht. Zum Abschluss wird auf die elektrischen Eigenschaften eingegangen.

4.2.1 Rohstoffauswahl und –aufbereitung

Abbildung 30 zeigt die Pulverdiffraktogramme von Bismutoxid (Bismut, Bi_2O_3) vor (rote Linie) und nach einer Wärmebehandlung (blaue Linie). Beide Diffraktogramme unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Reflexpositionen und Intensitäten. Bei einem Winkel von etwa 30° (Abbildung 30, Vergrößerung) ist bei unbehandeltem Bismutoxid ein Reflex zu erkennen, der auf die Existenz von Bismutcarbonat ($\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$) hindeutet.

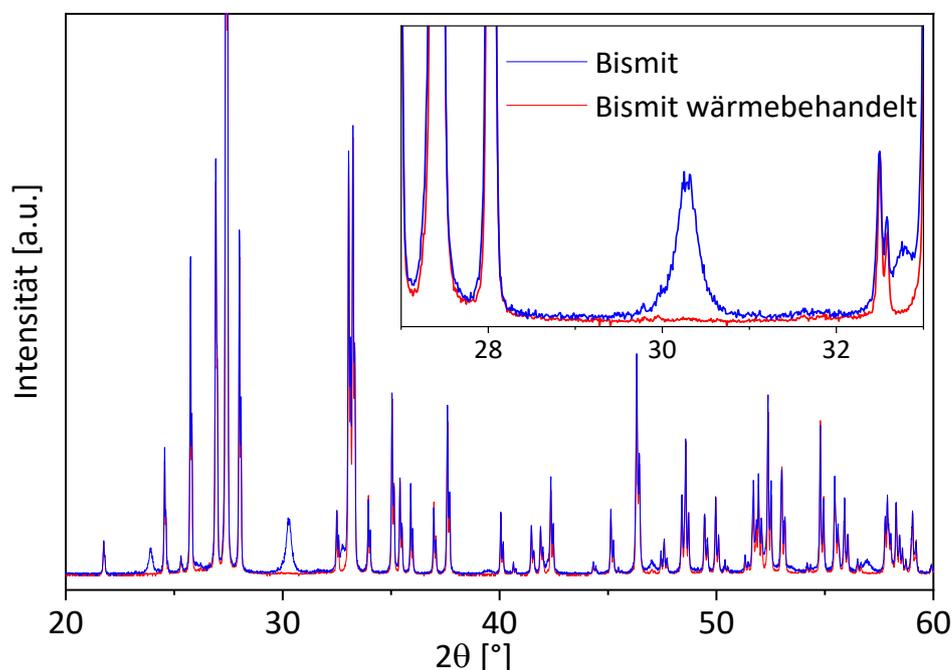


Abbildung 30: Pulverdiffraktogramm von Bismutoxid vor Wärmebehandlung (rote Linie) und danach (blaue Linie), verändert nach [121].

Diese Vermutung konnte mittels Rietfeldverfeinerung (Abbildung 31) verifiziert werden. Der Anteil der Carbonatphase beträgt laut Verfeinerung etwa 10 %. Mithilfe einer thermogravimetrischen Analyse konnte nachgewiesen werden, dass sich das Carbonat ab circa 380 °C zu zersetzen beginnt. Nach einer Wärmebehandlung bei 400 °C für 8 Stunden konnte kein Carbonat mehr im Pulver nachgewiesen werden.

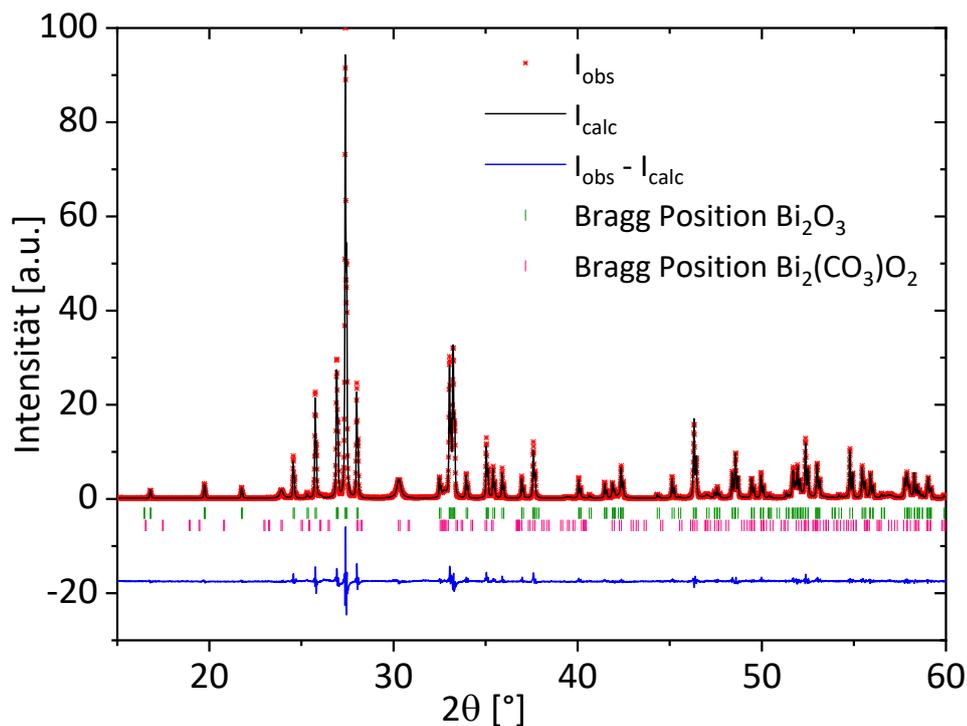


Abbildung 31: Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms vor der Wärmebehandlung, verändert nach [121]. I_{obs} zeigt das gemessene Diffraktogramm, I_{calc} gibt die Verfeinerung an, $I_{obs} - I_{calc}$ gibt die Differenz des gemessenen Diffraktogramms und der Verfeinerung an. Vertikale Striche unterhalb des Diffraktogramms zeigen die Reflexpositionen der jeweiligen Phase an.

4.2.2 Stöchiometrie und Sinteratmosphäre

Da der PTC-Effekt auf der Bewegung von Elektronen basiert, wurde der Fokus auf die Herstellung von Zusammensetzungen mit elektronischem Leitfähigkeitsmechanismus gelegt. Daher wurden die folgenden bismutreichen Zusammensetzungen $Bi_{0,505}Na_{0,5}TiO_3$ ($B_{0,505}NT$) und $Bi_{0,51}Na_{0,5}TiO_3$ ($B_{0,51}NT$) hinsichtlich mikrostruktureller und elektrischer Eigenschaften in Abhängigkeit der Sinteratmosphäre charakterisiert.

Abbildung 32 zeigt beispielhaft in Sauerstoff (links) und Luft (rechts) gesintertes Bismut-Natriumtitanat, welches bei jeweils 1200° C und einer Haltezeit von zwei Stunden gesintert wurde. Die in Sauerstoff gesinterten Bismut-Natriumtitanat Proben besitzen eine Dichte von 100 % und erscheinen transluzent. Bei Belichtung werden die transluzenten Proben vollständig durchleuchtet (Abbildung 32 links, kleines Bild). In Luft gesintert sind die Proben opak.



Abbildung 32: Beispielbilder von gesinterten BNT Proben in Sauerstoff (links) und in Luft (rechts) [121].

Abbildung 33 zeigt die Mikrostrukturen der in Sauerstoff (linke Spalte) und Luft (rechte Spalte) gesinterten Proben. Beim Vergleich der Mikrostrukturen weisen in Sauerstoff gesinterte Proben sehr dichte Mikrostrukturen auf, da keine Poren sichtbar sind. Die in Luft gesinterten Proben haben sichtbare Poren zwischen den Körnern. Dies erklärt den in Abbildung 32 gezeigten Unterschied: Da die gesinterten Proben in Sauerstoff keine Poren aufweisen, erscheinen sie transluzent. Die Korngröße bleibt für die jeweiligen Pulver bei Änderung des Sauerstoffpartialdrucks gleich.

Die Proben der Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,505}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ ($\text{B}_{0,505}\text{NT}$) sind phasenrein (Abbildung 33, a) und b)). In allen Proben der Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,51}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ ($\text{B}_{0,51}\text{NT}$) ist Sekundärphase vorhanden (Abbildung 33, c) und (Abbildung 33, d)), die je nach Sinteratmosphäre ein unterschiedliches Verhalten zeigt: In Sauerstoff gesintert liegt die Sekundärphase fein verteilt zwischen den Körnern vor (Abbildung 33, c), Pfeil), während die Sekundärphase der in Luft gesinterten Probe agglomeriert vorliegt (Abbildung 33, d), roter Pfeil). Aufgrund der sehr hellen Farbe der Sekundärphase lässt sich vermuten, dass es sich hierbei um eine bismutreiche Sekundärphase handelt.

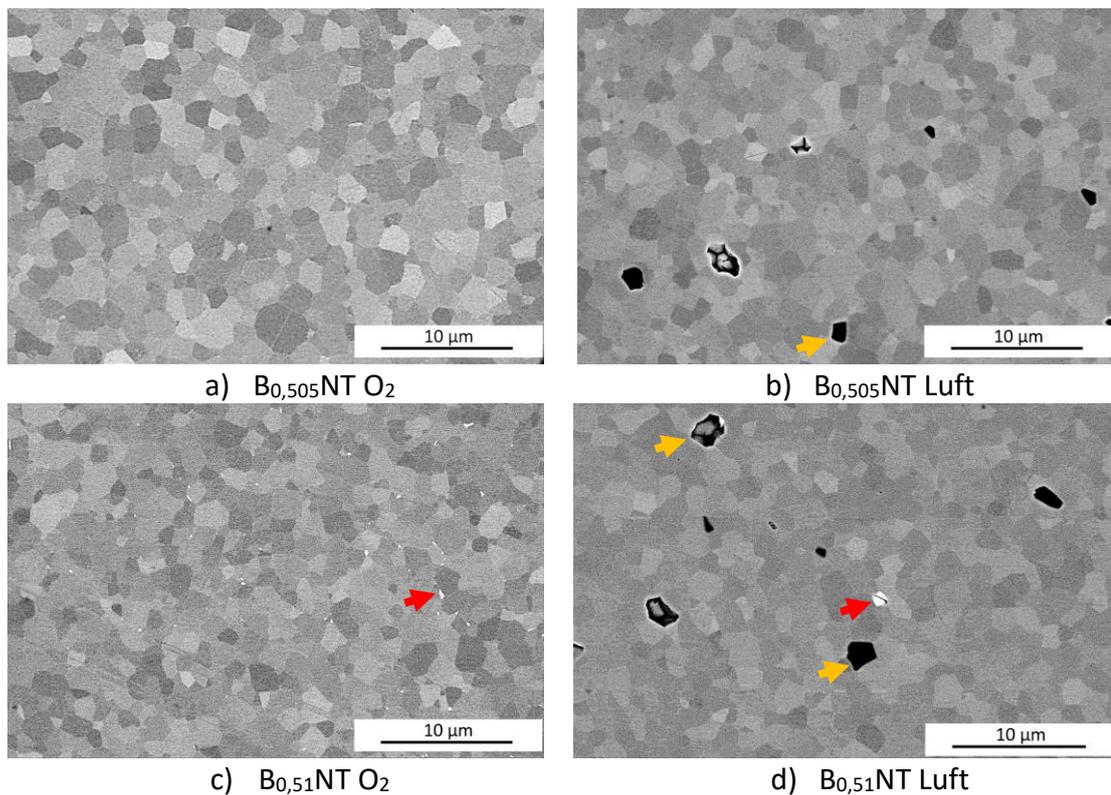


Abbildung 33: Bei 1200 °C in Sauerstoff (links) und Luft (rechts) gesinterte $B_{0,505}NT$ und $B_{0,51}NT$ Proben und jeweils zwei Stunden Haltezeit, verändert nach [121]. Rote Pfeile zeigen beispielhaft Sekundärphase, gelbe Pfeile zeigen beispielhaft Poren.

4.2.3 Kristallstruktur

In diesem Abschnitt werden die Proben aus Kapitel 4.2.2 hinsichtlich ihrer Kristallstruktur untersucht. Abbildung 34 zeigt die Röntgendiffraktogramme der in Sauerstoff gesinterten Proben in Reflektionsgeometrie. Abbildung 35 zeigt die Röntgendiffraktogramme der in Luft gesinterten Proben in Reflektionsgeometrie. Die Beugungsmuster wurden in den Q-Raum umgewandelt, um den Vergleich der Messungen bei verschiedenen Wellenlängen zu erleichtern. Die 111- und 200-Reflexe in den Diffraktogrammen der in Sauerstoff gesinterten Proben (Abbildung 34) zeigen eine deutliche Aufspaltung. Diese Aufspaltung kann jedoch auf Kupfer $K\alpha_1$ - und Kupfer $K\alpha_2$ -Strahlung zurückgeführt werden. Für beide Sinteratmosphären ist der 111-Reflex leicht verbreitert, was auf eine aus der Literatur bekannte rhomboedrische Symmetrie hinweist [122].

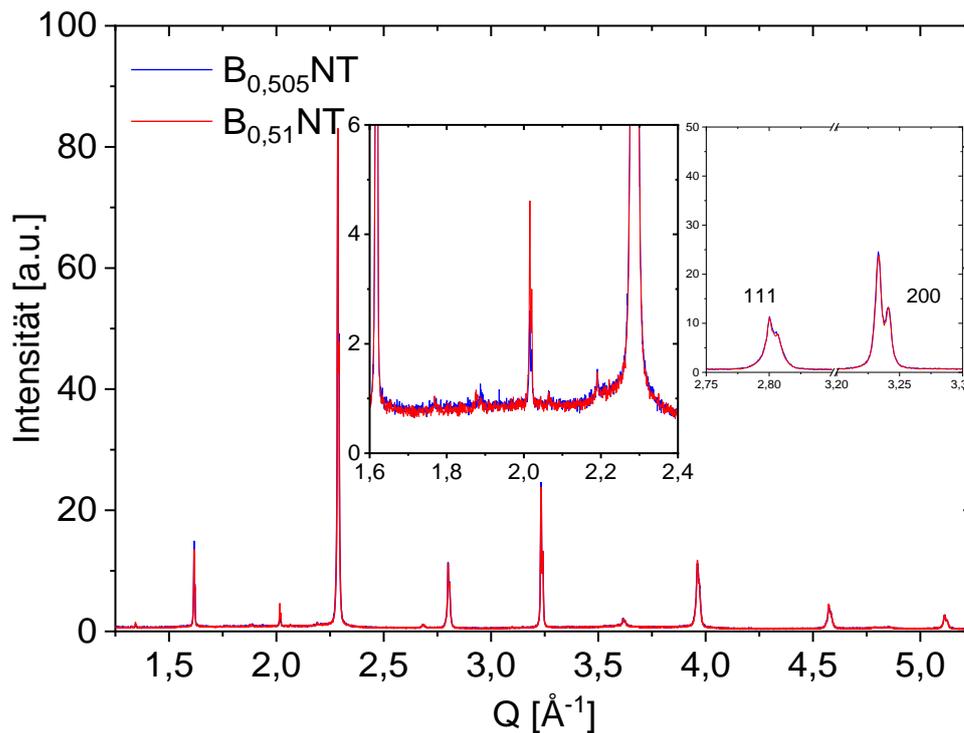


Abbildung 34: Röntgendiffraktogramme der gesinterten Proben in Sauerstoff, verändert nach [121]. Die Vergrößerung links zeigt die Sekundärphasenreflexe, die Vergrößerung rechts und die 111 und 200 Reflexe.

Die Vergrößerungen der Winkelbereiche zwischen $1,6$ und $2,4$ \AA^{-1} zeigen bei den in Sauerstoff (Abbildung 34, Vergrößerung links) als auch bei den in Luft gesinterten Proben (Abbildung 35, Vergrößerung links) kleine Spuren von Sekundärphase, wobei die Intensitäten der Sekundärphasenreflexe der in Sauerstoff gesinterten Proben etwas kleiner sind. Da die Diffraktogramme auf 100 normalisiert wurden, kann der Gehalt an Sekundärphase grob abgeschätzt werden und beträgt bei in Sauerstoff gesinterten Proben weniger als 1 % und bei in Luft gesinterten Proben unter 2 %.

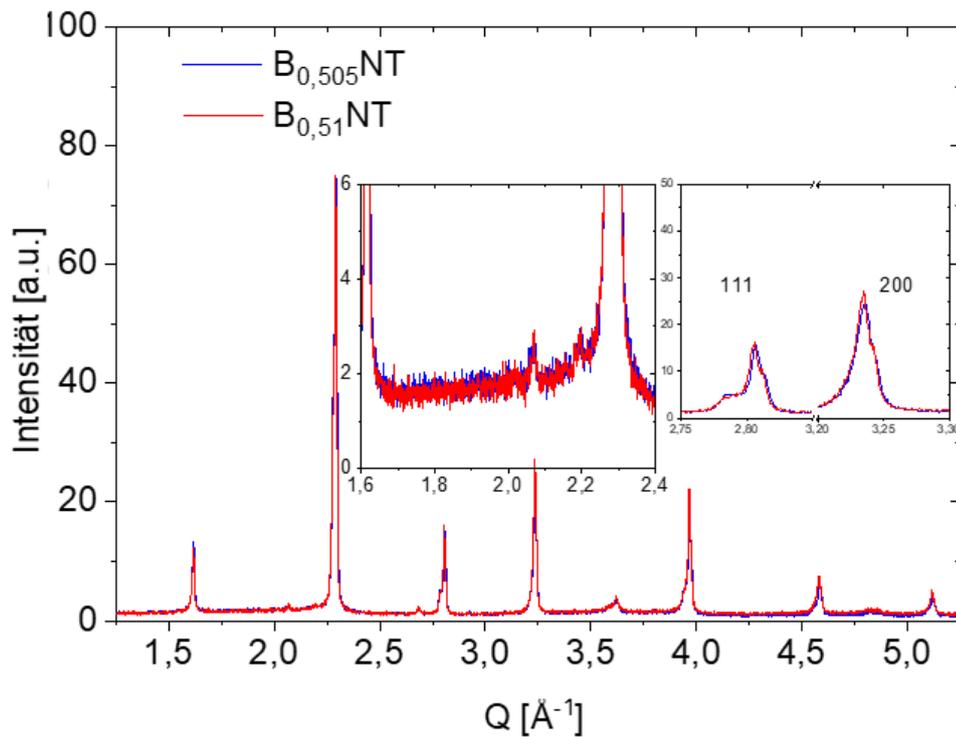


Abbildung 35: Röntgendiffraktogramme der gesinterten Proben in Luft, verändert nach [121]. Die Vergrößerungen zeigen die Sekundärphasenreflexe und die 111 und 200 Reflexe.

4.2.4 Elektrische Eigenschaften

Das Nyquistdiagramm der transluzenten $B_{0.505}NT$ -Probe (Abbildung 36) zeigt einen spezifischen elektrischen Widerstand von über $44 \text{ k}\Omega\text{cm}$ bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Raumtemperaturwiderstand ist dementsprechend höher, konnte aber aufgrund seines hohen elektrischen Widerstandes nicht bestimmt werden.

Da mit abnehmender Frequenz kein linear ansteigender Bereich im Niederfrequenzbereich existiert, deutet dies auf einen rein elektronischen Leitfähigkeitsmechanismus hin. Elektromotorische Kraftmessungen bestätigten diese Annahme, da $B_{0.505}NT$ eine Ionen­transportzahl von $t_{ion} \approx 0,05$ im Temperaturbereich zwischen $600 \text{ }^\circ\text{C}$ und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ aufweist. $B_{0.51}NT$ zeigt eine noch niedrigere Ionen­transportzahl zwischen $600 \text{ }^\circ\text{C}$ und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ($t_{ion} \approx 0,02$).

Das Nyquistdiagramm von $B_{0.51}NT$ ist vergleichbar mit dem in Abbildung 36 gezeigten Nyquistdiagramm von $B_{0.505}NT$ und unterscheidet sich durch einen insgesamt niedrigeren spezifischen Widerstand, der bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ etwa $18 \text{ k}\Omega\text{cm}$ aufweist.

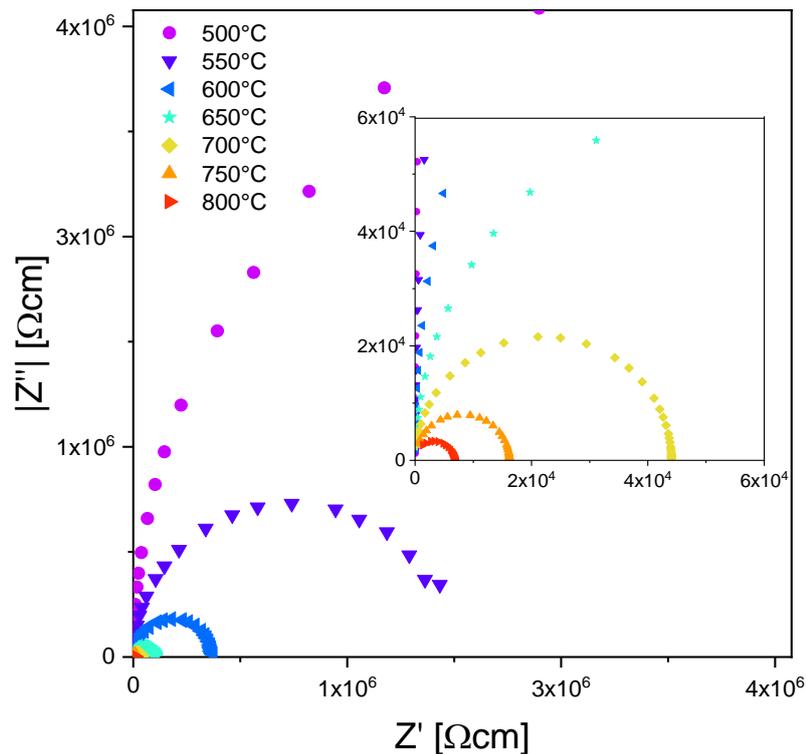


Abbildung 36: Nyquistdiagramm von $B_{0,505}NT$ [121]. Die unterschiedlichen Farben zeigen die Nyquistdiagramme bei Temperaturen von 500 °C bis 800 °C.

Abbildung 37 zeigt die Permittivität (gestrichelte Linie) und den dielektrischen Verlust (durchgezogene Linie) von $B_{0,505}NT$ (rot) und $B_{0,51}NT$ (blau) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Frequenz von 1 MHz. Der dielektrische Verlust ist bei beiden Proben bis zu einer Temperatur von etwa 500 °C annähernd gleich und liegt deutlich unter 0,1 im gesamten gemessenen Temperaturbereich bis 650 °C. Der dielektrische Verlust von $B_{0,505}NT$ ist von etwa 260 °C bis etwa 600 °C niedriger als 0,02. Ab einer Temperatur von 540 °C steigt der dielektrische Verlust von $B_{0,51}NT$ etwas steiler an als der von $B_{0,505}NT$.

Hinsichtlich Permittivität zeigen beide Proben ebenfalls ähnliche Verläufe. Lediglich in der Höhe und die Lage der maximalen Permittivität unterscheiden sich die beiden Proben etwas: die maximale Permittivität von $B_{0,505}NT$ beträgt $\epsilon_r = 2905$ bei einer Temperatur von etwa 325 °C, während $B_{0,51}NT$ ein Maximum von $\epsilon_r = 2745$ bei etwa 330 °C besitzt.

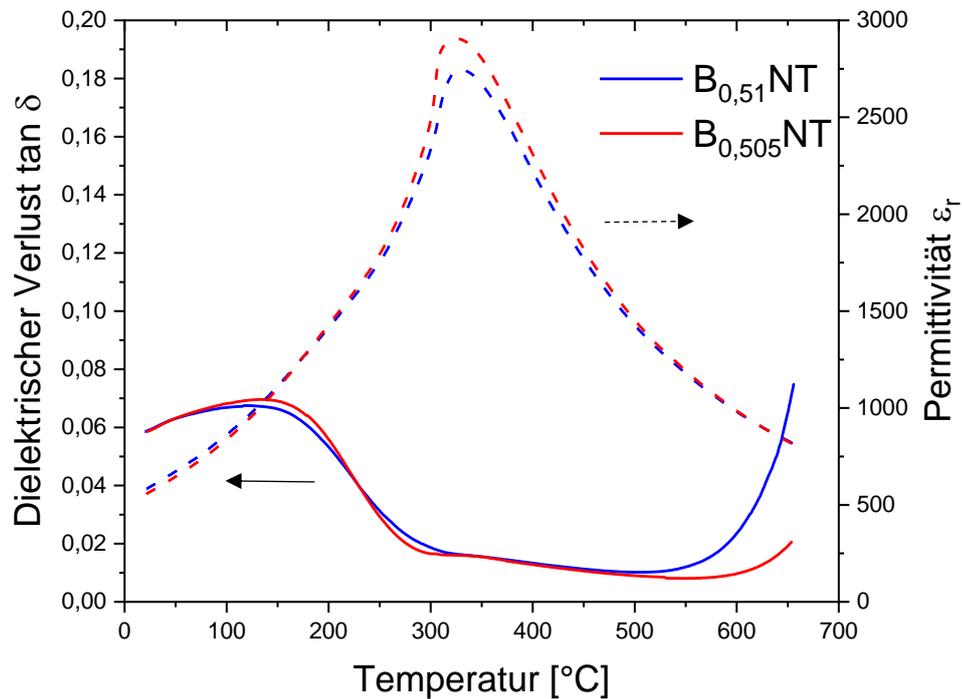


Abbildung 37: Permittivität und dielektrischer Verlust bei 1 MHz von B_{0.51}NT (blau) und B_{0.505}NT (rot), verändert nach [121]. Gestrichelte Linien zeigen die Permittivität, durchgezogene Linien zeigen den dielektrischen Verlust.

Abbildung 38 zeigt die elektrische Leitfähigkeit von B_{0.505}NT in einem Arrhenius-Diagramm. B_{0.505}NT liegt im Bereich der Bismut-Natriumtitanate mit Bismutüberschuss beziehungsweise Natriumdefizit und besitzt einen hohen elektrischen Widerstand, also isolierende Eigenschaften und elektronischen Leitfähigkeitsmechanismus. Die Aktivierungsenergie (E_a) der B_{0.505}NT-Probe liegt mit etwa 2,2 eV geringfügig über den höchsten veröffentlichten Werten (1,7 eV [75]).

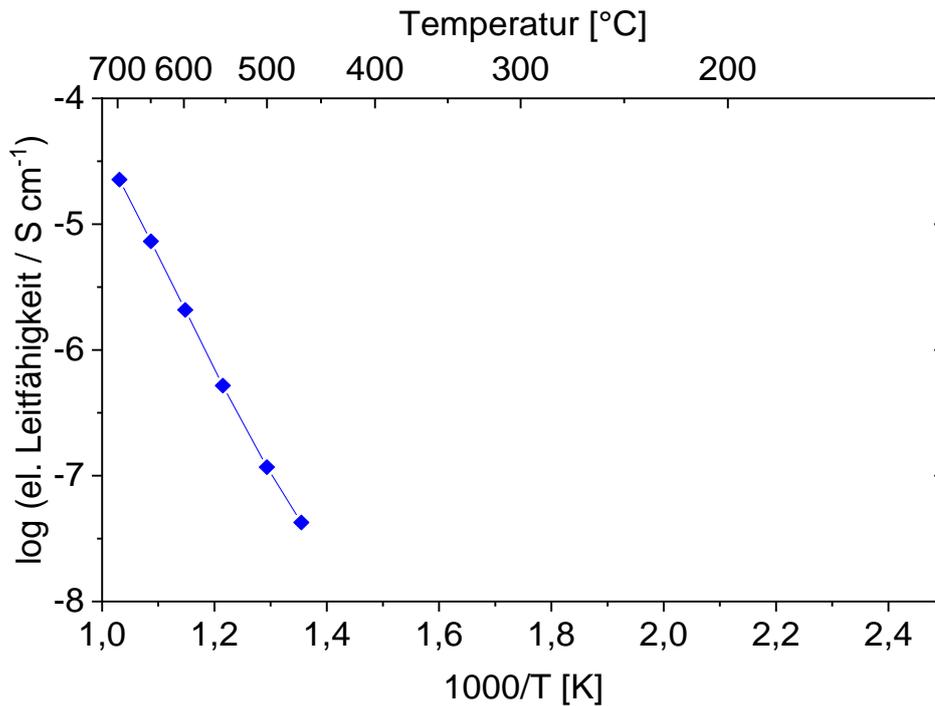


Abbildung 38: Arrheniusdiagramm der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten von $B_{0,505}NT$.

4.3 Bariumtitanat-Bismut-Natriumtitanat

In den letzten beiden Kapiteln wurden die einzelnen Komponenten Bariumtitanat und Bismut-Natriumtitanat behandelt und der Einfluss verschiedener Parameter auf mikrostrukturelle und elektrische Eigenschaften untersucht. In diesem Kapitel wird nun untersucht, wie sich die Kombination der beiden zuvor einzeln betrachteten Materialsysteme in Abhängigkeit verschiedener Parameter verhält. Zunächst werden Mischungs- und Kalzinationsmethoden der vier möglichen Permutationen von BT-BNT mikrostrukturell und elektrisch charakterisiert. Im Anschluss wird der Einfluss des Anteils an Bismut-Natriumtitanat und verschiedener Sinteratmosphären untersucht.

Um die Komplexität zu verringern und so wenige Parameter wie möglich gleichzeitig zu variieren, wurden für die nachfolgenden Untersuchungen jeweils eine Zusammensetzung aus den bisher hergestellten Bariumtitanaten und eine aus den Bismut-Natriumtitanaten ausgewählt. Die Auswahl erfolgte aufgrund der in den Abschnitten 4.1.2 bis 4.1.5 sowie 4.2.2 bis 4.2.4 beschriebenen strukturellen und elektrischen Eigenschaften.

Bei Impedanzmessungen stellte sich heraus, dass lanthandotierte Bariumtitanat-Bismut-Natriumtitanat (BT-BNT) Proben ionische Leitfähigkeit besaßen, niobdotierte BT-BNT Proben hingegen wiesen keine ionische, sondern nur elektronische Leitfähigkeit auf. Daher wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit nur noch niobdotiertes Bariumtitanat

betrachtet. Für die nachfolgenden Versuche wurden bariumreiches Bariumtitanat mit 0,2 mol% Niobdotierung ($\text{BT}_{0,2\text{Nb}}^{\text{Ba}}$) und Bismut-Natriumtitanat ($\text{B}_{0,505}\text{NT}$) verwendet.

4.3.1 Mischungs- und Kalzinationsmethoden

Um den Einfluss der Mischungs- und Kalzinationsmethoden der Pulver auf mikrostrukturelle und elektrische Eigenschaften zu untersuchen, wurde jeweils ein Bariumtitanat Pulver und ein Bismut-Natriumtitanat Pulver der in Kapitel 4.3 genannten Kompositionen hergestellt. Die Mischungen aus kalzinierten ($\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$), unkalzinierten ($\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$) und die beiden Mischformen $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ und $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ wurden, wie in Kapitel 3 beschrieben, hergestellt. Um die Komplexität der Untersuchung zu reduzieren, wurden alle Pulver mit einem Mischungsverhältnis von 80 mol% Bariumtitanat und 20 mol% Bismut-Natriumtitanat hergestellt. Alle BT-BNT Proben wurden bei 1250 °C mit einer Haltezeit von einer Stunde in Sauerstoff gesintert.

Abbildung 39 zeigt die Röntgendiffraktogramme der vier Pulver. Die Vergrößerung zeigt die charakteristischen 111- und 200-Reflexe. Die Pulver lassen sich in zwei Gruppen klassifizieren, die jeweils vom Zustand des Bariumtitanats bei der Mischung der Pulver abhängig ist: Wurde Bariumtitanat in kalziniertem Zustand zur Herstellung von BT-BNT verwendet, so lassen sich im Pulverdiffraktogramm Reflexe von Bismut-Natriumtitanat finden (Abbildung 39, grün und blaue Diffraktogramme). Wurde Bariumtitanat in unkalziniertem Zustand eingemischt, so sind die fertigen BT-BNT Pulver phasenrein, zeigen allerdings in den 111- und 200-Reflexen leichte Asymmetrien und sind zu höheren Winkeln verschoben (Abbildung 39, gelb und rote Diffraktogramme).

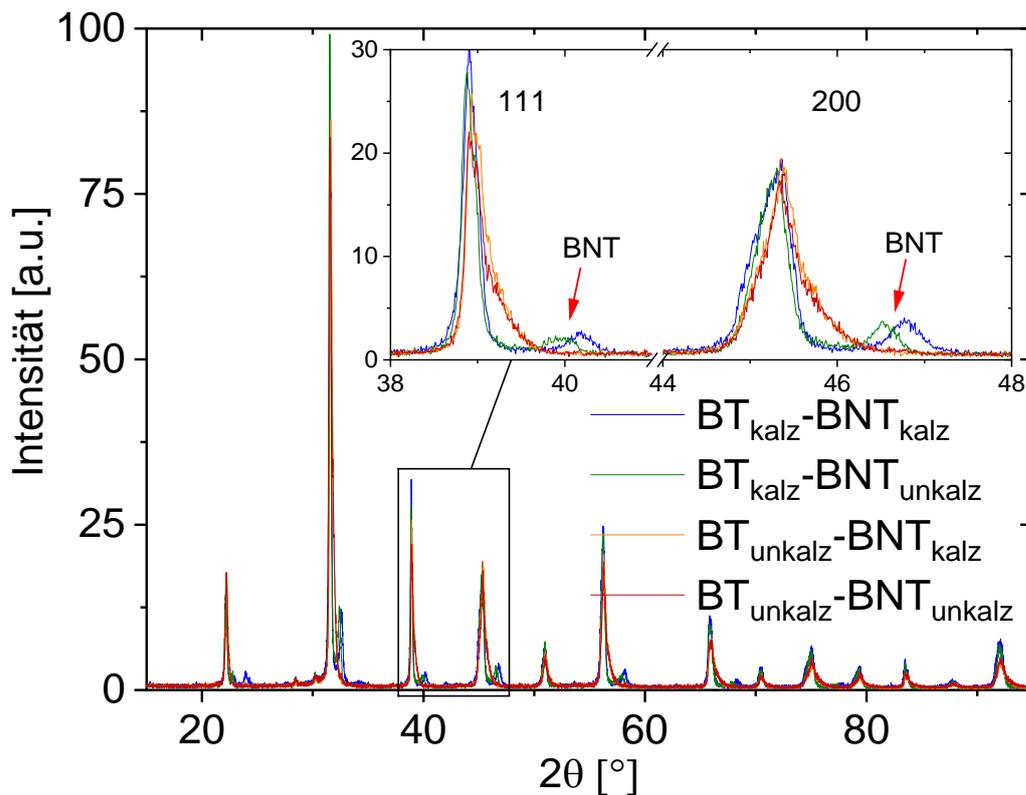


Abbildung 39: Röntgendiffraktogramme der fertig kalzinierten und gesiebten $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ (blau), $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ (grün), $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ (gelb) und $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ (rot) Pulver.

Abbildung 40 zeigt die Mikrostrukturaufnahmen der gesinterten Proben. Zunächst ist zu erkennen, dass alle Proben Dichten von über 90 % besitzen. Weiterhin sind alle Proben homogen und haben eine feinkörnige Mikrostruktur im Bereich von etwa 1 bis 2 μm . Allerdings zeigen Mikrostrukturen von $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ Sekundärphase (Abbildung 40, b), Ausschnitt), während die anderen drei Mikrostrukturen frei von Sekundärphase zu sein scheinen.

In $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ (Abbildung 40, c) und $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ (Abbildung 40, d)) sind einige wenige Poren zu erkennen (gelbe Pfeile). Die Dichte von $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ beträgt etwa 91 %, die Dichte von $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ beträgt etwa 96 %. $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ (Abbildung 40, a) und $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ (Abbildung 40, b)) erscheinen porenfrei, allerdings befinden sich bei $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ vereinzelt größere Poren (Abbildung 40, a), Ausschnitt) zwischen den porenfreien Bereichen kleiner Körner. Die Dichte von $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ beträgt etwa 95 %. $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ hat mit etwa 98 % die höchste Dichte. Generell scheint die Porosität tendenziell höher, wenn mindestens eins der beiden Ausgangspulver unkalziniert in die Mischung einging.

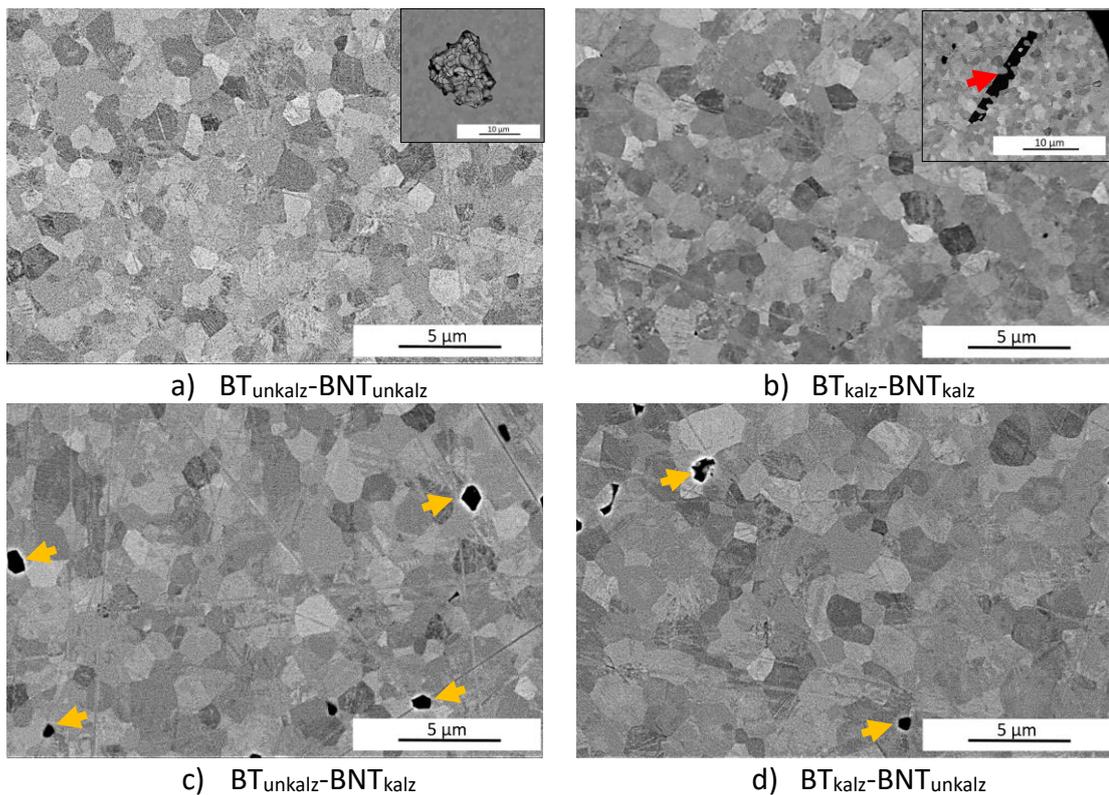


Abbildung 40: Mikrostrukturaufnahmen der BT-BNT Proben a) $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$, b) $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$, c) $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ und d) $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$. bei einer Sinter Temperatur von 1250 °C und einer Haltezeit von zwei Stunden in Sauerstoff gesintert. Die gelben Pfeile zeigen beispielhaft Poren, der rote Pfeil zeigt Sekundärphase. Der Ausschnitt in a) zeigt beispielhaft eine große Pore, der Ausschnitt in b) zeigt beispielhaft Sekundärphase.

Mittels Röntgenbeugung (Abbildung 41) kann zunächst die Phasenreinheit aller Proben angenommen werden, da keine Sekundärphasenreflexe zu erkennen sind. Die Sekundärphase in $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ muss dementsprechend unterhalb der Detektionsgrenze liegen. Bei Vergrößerung der 111-, 002- und 200-Reflexe (Abbildung 41, Vergrößerung), lassen sich Unterschiede erkennen. Die beiden Proben, bei denen die Bismut-Natriumtitanat-Komponente kalziniert in das BT-BNT Pulver einging ($BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ und $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$) zeigen im 111-Reflex und besonders im 200-Reflex eine niedrigere Intensität als die Proben, bei denen die unkalzinierte Bismut-Natriumtitanat-Komponente in das BT-BNT Pulver einging. Zudem ist bei $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ die Reflexposition beim 111-Reflex zu niedrigeren Winkeln verschoben, der 002-Reflex ist leicht verbreitert und der 200-Reflex ebenso leicht zu niedrigeren Winkeln verschoben. Der Reflex selbst ist schmaler.

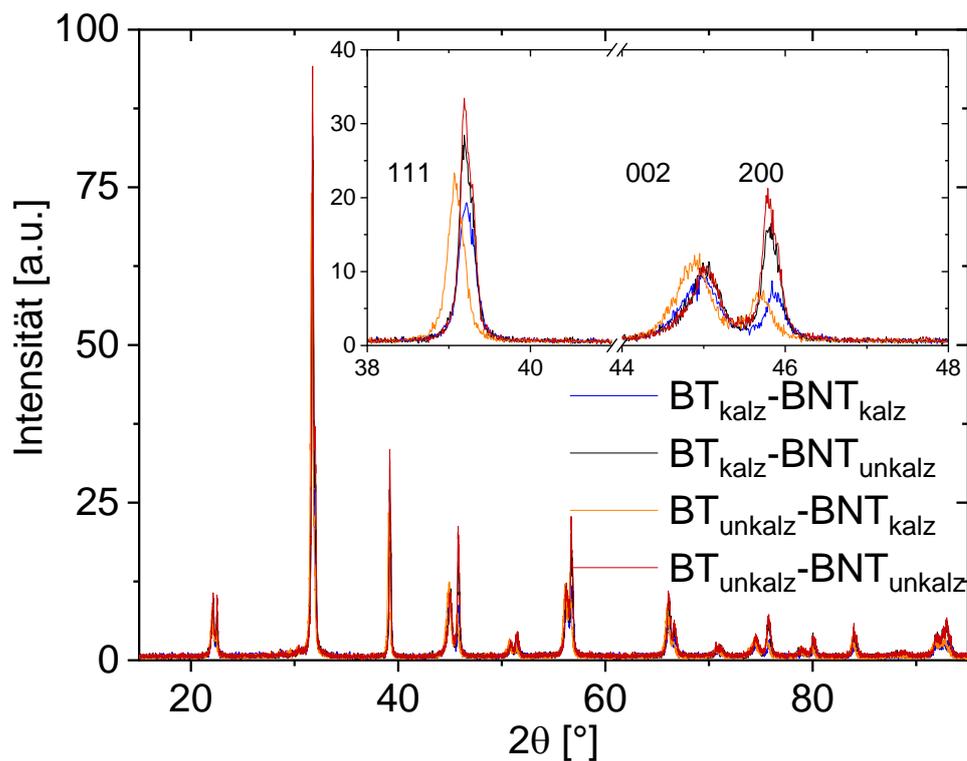


Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme der gesinterten Probenoberflächen von $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ (blau), $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ (grün), $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ (gelb) und $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ (rot). Die Vergrößerung zeigt die charakteristischen 111-, 002- und 200-Reflexe.

Zur Untersuchung des Bulks wurden hoch energetische Synchrotronmessungen der gesinterten Proben in Transmissionsgeometrie durchgeführt (Abbildung 42), um intergranulare Eigenspannungseffekte zu entfernen. Es ist zu erkennen, dass alle gesinterten Proben hinsichtlich der Kristallstruktur ähnlich erscheinen. Unterschiede hinsichtlich der Größe der Reflexaufspaltung des 200- und 002-Reflexes lassen sich nicht erkennen. Die Reflexe von $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ sind zu leicht größeren Winkeln verschoben.

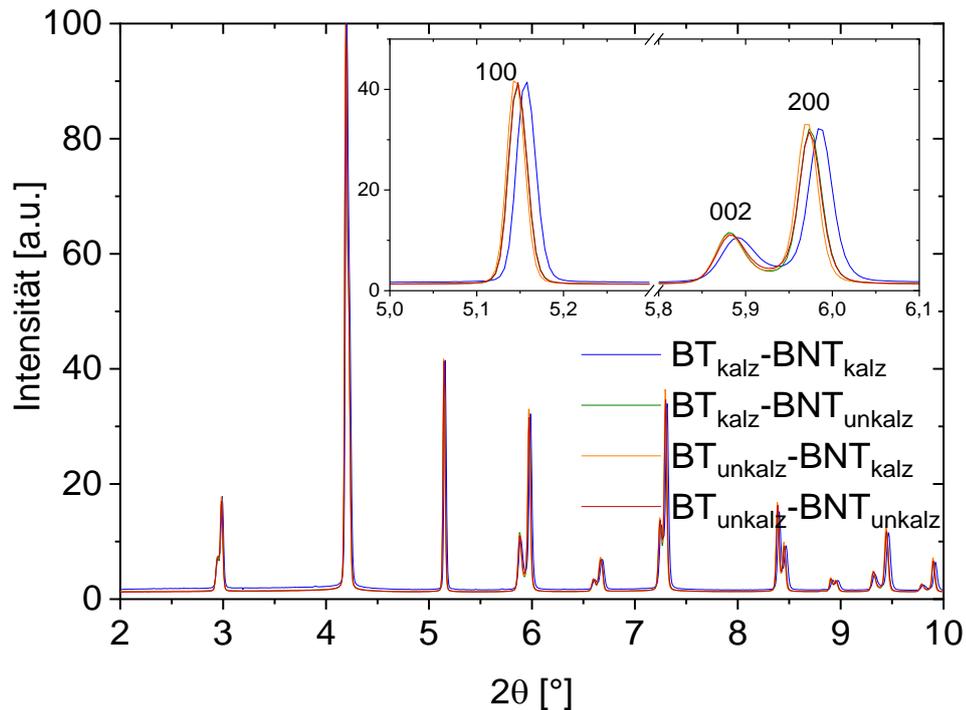


Abbildung 42: Synchrotron Röntgenmessungen zur Messung des Bulks von $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ (blau), $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ (grün), $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ (gelb) und $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ (rot). Die Vergrößerung zeigt die charakteristischen 111-, 002- und 200-Reflexe.

Abbildung 43 zeigt die um den Geometrieinfluss korrigierten Nyquistdiagramme der gesinterten Proben aus Abbildung 40 bei 500 °C. Auf der Abszisse ist der Realteil Z' aufgetragen, die Ordinate zeigt den Imaginärteil Z'' . Hier zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Proben: Bei $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ (blau) ist ein kleiner erster Halbkreis zu erkennen, der nicht ganz ausgebildet ist, da er mit sinkender Frequenz in einen größeren Halbkreis übergeht. $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ (grün) zeigt ein ähnliches Verhalten: Es ist ein kleiner Halbkreis zu erkennen, der sich jedoch weniger deutlich abzeichnet und bereits früher zu einem großen, zweiten Halbkreis übergeht. $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ (gelb) zeigt zwei fast gleich große Halbkreise, die gut voneinander unterschieden werden können. $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ (rot) zeigt im Gegensatz zu den anderen drei Proben nur einen einzigen Halbkreis (Abbildung 43, Ausschnitt), der erst mit einer anderen Skalierung zu erkennen ist. Der spezifische elektrische Widerstand ist deutlich höher als bei den anderen drei Proben. $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ hat den kleinsten Gesamtwiderstand, gefolgt von $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$, $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ und $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ besitzt den größten Gesamtwiderstand.

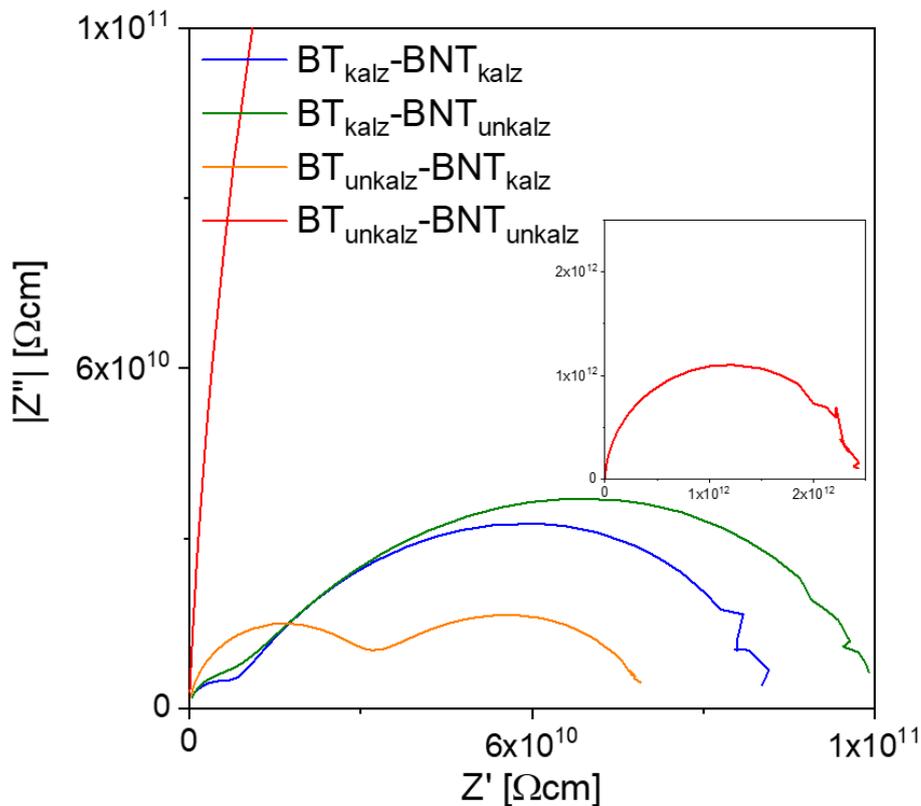


Abbildung 43: Nyquistdiagramme der BT-BNT Proben gemessen bei 500 °C zeigen $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ (blaue Linie), $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (grüne Linie), $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ (gelbe Linie) und $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (rote Linie). Das kleine Diagramm rechts zeigt den gesamten Halbkreis von $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ bei anderer Skalierung.

Abbildung 44 zeigt den Imaginärteil Z'' und den elektrischen Modulus M'' in Abhängigkeit der Frequenz beispielhaft für die Proben $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ und $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ bei 500 °C. $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ zeigt sowohl im M'' - als auch Z'' -Diagramm einen Peak bei derselben Frequenz (Abbildung 44, links). Daher repräsentieren die Z'' - und M'' -Peaks die gleiche elektrisch aktive Komponente. Der Pfeil in Abbildung 44, links zeigt eine ganz leichte Schulter bei einer Frequenz von etwa 10^5 Hz im Z'' -Diagramm. $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ hingegen zeigt zwei unterscheidbare Peaks: einen Peak im Z'' -Diagramm und einen zweiten im M'' -Diagramm bei verschiedenen Frequenzen. Die Z'' -Kurve zeigt auch eine kleine Schulter bei der Frequenz, an der sich der M'' -Peak befindet (Abbildung 44, rechts) und stellt somit die gleiche elektrisch aktive Komponente wie M'' dar. Dies zeigt, dass $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ zwei elektrisch aktive Komponenten hat und daher elektrisch inhomogener ist als $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$. Der niederfrequente Z'' -Peak repräsentiert die Komponente mit dem höheren elektrischen Widerstand. Der M'' -Peak und die Z'' -Schulter stellen eine Komponente mit einer niedrigeren Kapazität und einem geringeren spezifischen Widerstand dar. Der M'' -Peak hat eine Kapazität von 1 nF.

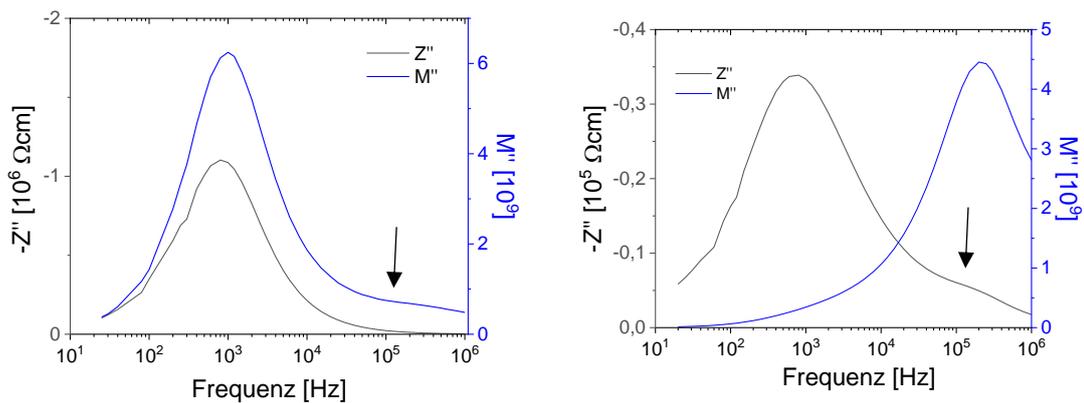


Abbildung 44: Z'' - und M'' -Diagramme von $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (links) und $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (rechts) bei 500 °C . Blaue Linien zeigen die M'' -Diagramme, schwarze Linien die Z'' -Diagramme. Die schwarzen Pfeile zeigen die Schultern in den M'' - und Z'' -Kurven.

Abbildung 45, links zeigt die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur in einem Arrhenius-Diagramm. Die Punkte zeigen die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten, der durch die großen Z'' -Peaks bestimmten Komponenten. Die Dreiecke zeigen die Leitfähigkeiten, der durch die M'' -Peaks bestimmten Komponenten. $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (rot) weist nur eine einzige Gerade auf, die aus dem elektrischen Modulus M'' bestimmt wurde, da der elektrische Widerstand dieser Probe zu hoch war und nicht bestimmt werden konnte. Die anderen drei Proben haben jeweils mindestens zwei elektrisch aktive Komponenten, die in diesem Diagramm durch die unterschiedlichen Symbole dargestellt sind. Die Daten der Z'' -Diagramme (Abbildung 45, Kreise) von $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ (blau), $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (grün) und $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ (gelb) verlaufen hinsichtlich Steigung und Lage sehr ähnlich und haben somit auch ähnliche Aktivierungsenergien. Die M'' -Kurven zeigen signifikante Unterschiede und scheinen für hohe Temperaturen zu konvergieren. Auch die beiden Kurven von $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ verlaufen hinsichtlich Steigung und Lage ähnlich. Die beiden Leitfähigkeitskurven von $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ weisen dagegen unterschiedliche Steigungen auf. Mit steigender Temperatur nähern sich die M'' - und Z'' -Kurven einander an. Die Leitfähigkeitskurven von $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ verlaufen für hohe Temperaturen nahe nebeneinander. Zwischen 300 °C und 450 °C ändert sich die Steigung der M'' -Kurve und für niedrige Temperaturen ist sie ähnlich zur M'' -Kurve von $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$.

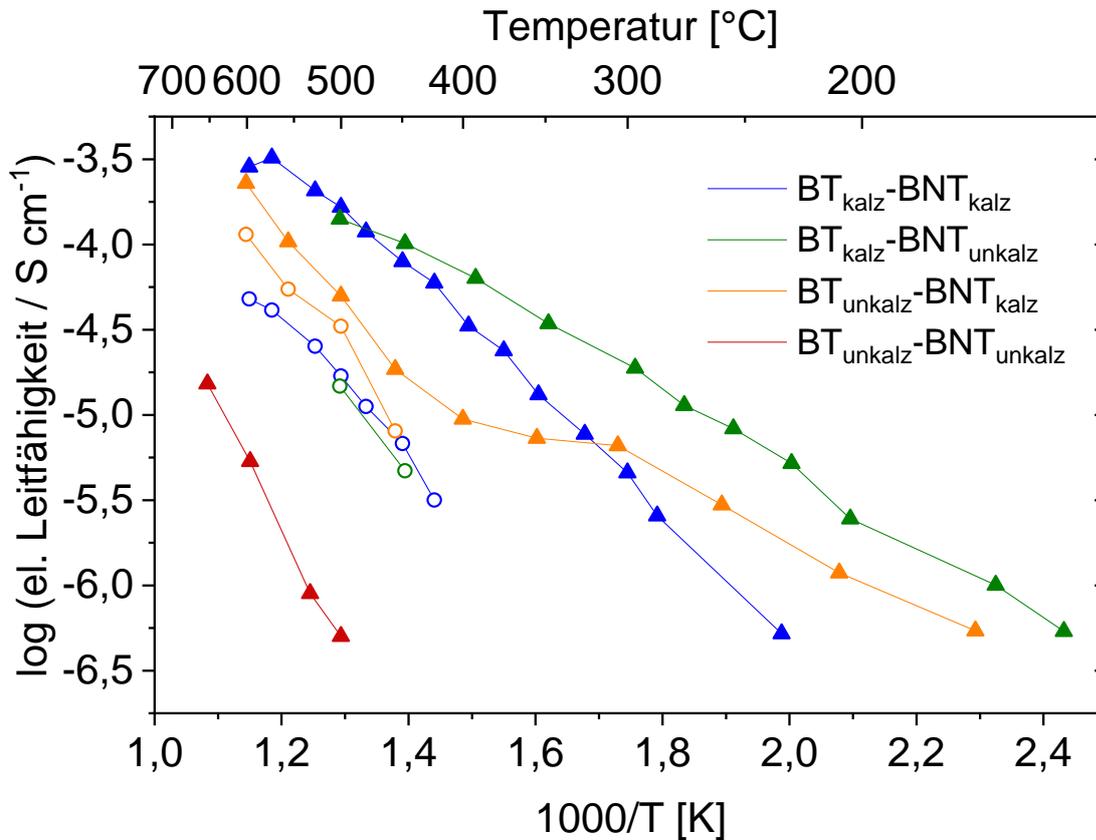


Abbildung 45: Arrhenius-Diagramme von $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ (blau), $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (grün), $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ (gelb) und $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (rot). Die Dreiecke zeigen die mithilfe der M'' -Peaks berechneten Leitfähigkeiten, die Kreise zeigen die Leitfähigkeiten der durch die Z'' -Peaks berechneten elektrisch aktiven Komponenten.

Abbildung 46 zeigt den dielektrischen Verlust und die Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur bei 1 MHz. $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ zeigt den kleinsten dielektrischen Verlust von weniger als 0,08 bis 550 °C. Da die Messungen aus technischen Gründen nur bis 550 °C durchgeführt wurden, konnte die Schwellentemperatur von Werten über 0,2 nicht abgeschätzt werden. $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ zeigt ein ähnliches Verhalten bis etwa 250 °C. Darüber steigt der dielektrische Verlust mit steigender Temperatur kontinuierlich an und überschreitet bei etwa 400 °C einen Wert von 0,2. $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ und $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ zeigen beide einen deutlich höheren dielektrischen Verlust. $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ und $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ überschreiten 0,2 bei etwa 300 °C.

Die Permittivitäten zeigen für $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ und $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ niedrigere Werte im Vergleich zu $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ und $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$. Immer wenn eine Komponente kalziniert und die andere nicht kalziniert ist, sind der dielektrische Verlust und die Permittivität

signifikant höher im Vergleich zu Proben, bei denen entweder beide oder keine der Komponenten kalziniert wurde. Zudem zeigen $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ (Abbildung 46, blau) und $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (Abbildung 46, grün) leicht verbreiterte Peaks.

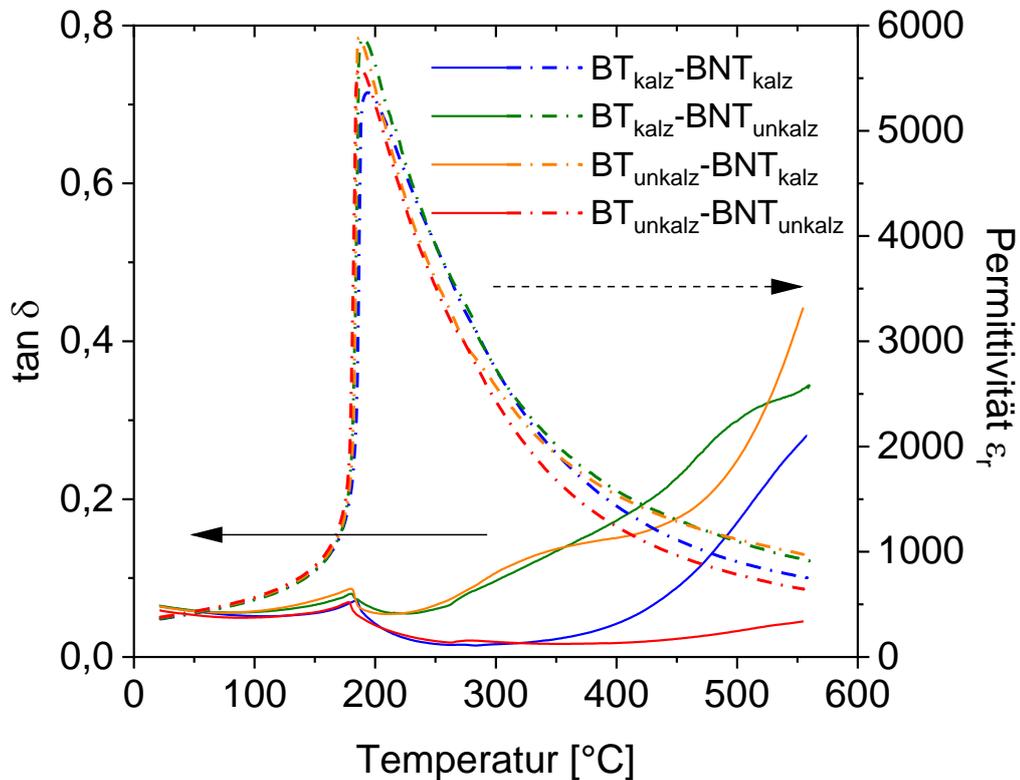


Abbildung 46: Permittivität und dielektrischer Verlust von $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ (blau), $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (grün), $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ (gelb) und $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (rot). Die gestrichelten Linien zeigen die Permittivitäten, die durchgezogenen Linien zeigen die dielektrischen Verluste jeweils in Abhängigkeit der Temperatur.

Um zu überprüfen, ob die elektrischen Inhomogenitäten auf chemische Inhomogenitäten zurückzuführen sind, wurden RTEM- in Kombination mit EDXS-Analysen durchgeführt. In $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$, der Probe mit der höchsten Leitfähigkeit, zeigt das RTEM-Bild (Abbildung 47, a)) keinen ausgeprägten Kontrast und ein feines Domänenmuster im Korn unten rechts. Eine entsprechende EDXS-Karte zeigt jedoch eine Segregation von Barium und Bismut in den Körnern (Abbildung 47, b)). Während Bismut im Inneren der Körner angereichert ist, ist Barium um die Korngrenzen herum angereichert. Abbildung 47, d) zeigt das Linienprofil der EDXS-Messung über die segregierten Bereiche hinweg (rote Linie) und zeigt, dass das Ausmaß der Segregation nur wenige Atomprozent beträgt. Dies zeigt, dass $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$, die Probe mit den höchsten Inhomogenitäten, eine

Core-Shell-Struktur mit einem schwachen chemischen Gradienten von Bismut und Barium aufweist. Abbildung 47, c) zeigt die Niobverteilung im dargestellten Bereich. Das Niob ist fein und gleichmäßig verteilt, eine Segregation ist nicht zu erkennen.

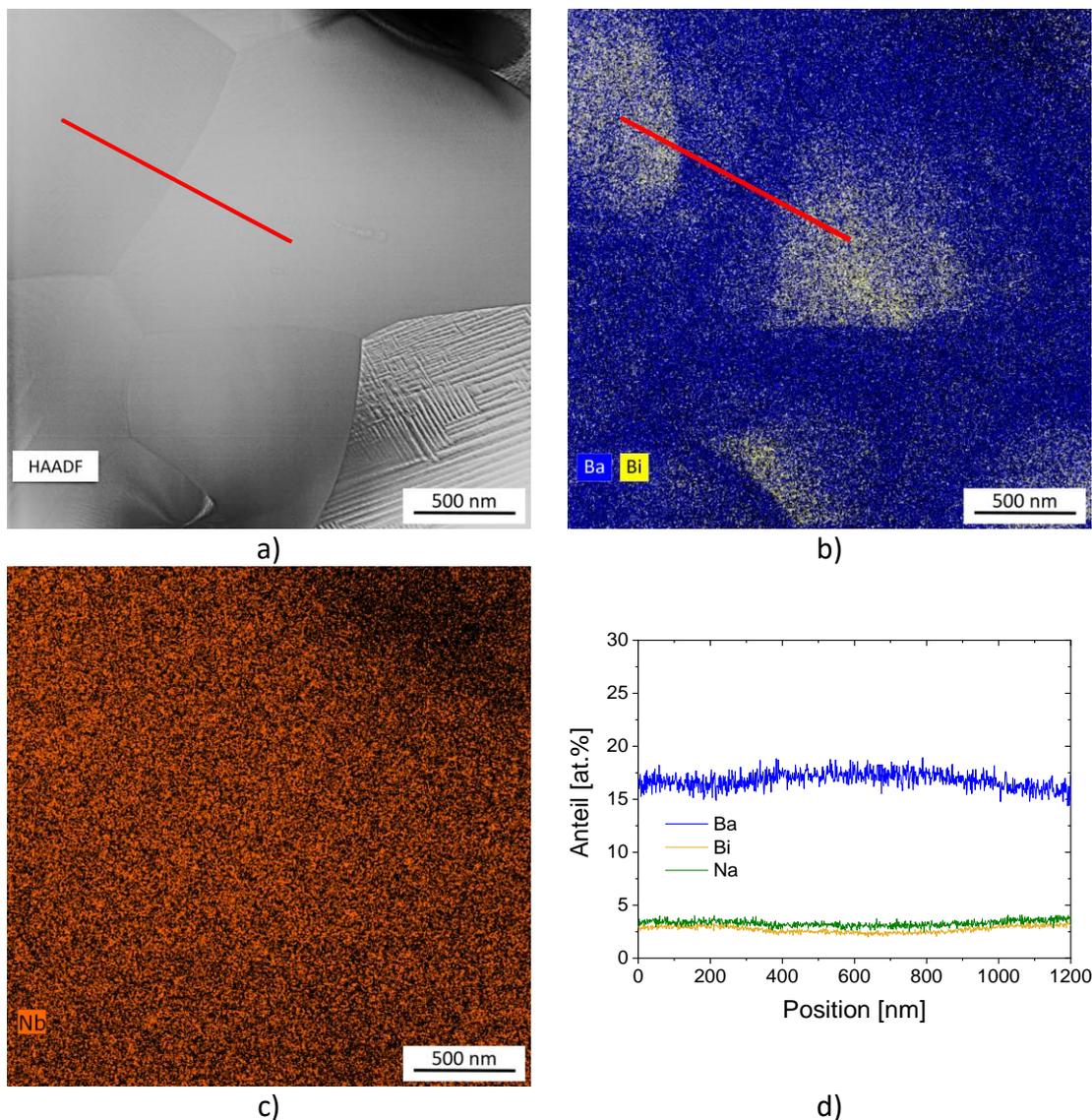


Abbildung 47: a) RTEM-Bild, b) EDXS-Bild mit Barium- und Bismutverteilung, c) EDXS-Bild mit Niobverteilung und d) Linienprofil der EDXS-Messungen von $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$.

Eine RTEM/EDXS-Untersuchung der lokalen Struktur und Mikrochemie von $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ zeigt eine im allgemeinen homogene Mikrostruktur und chemisch homogene Verteilung (Abbildung 48, a)). In einigen Bereichen können jedoch ausgeprägte chemische Inhomogenitäten gefunden werden (Abbildung 48, b)). Diese Bereiche weisen einen Bismut- und Natriummangel ohne Korrelation zur Mikrostruktur auf. Abbildung 48, d) zeigt das Linienprofil der EDXS-Messung über die segregierten Bereiche hinweg (rote Linie) und zeigt, dass das Ausmaß der Segregation nur wenige Atomprozent beträgt. Das

Ausmaß der chemischen Inhomogenität ist ähnlich dem, was in $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ gefunden wurde, tritt jedoch weniger häufig auf. Tatsächlich waren die beiden Regionen in Abbildung 48 die einzigen Beobachtungen in der gesamten $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ -Lamelle. Abbildung 48, c) zeigt die Niobverteilung im dargestellten Bereich. Das Niob ist fein und gleichmäßig verteilt, eine Segregation ist nicht zu erkennen.

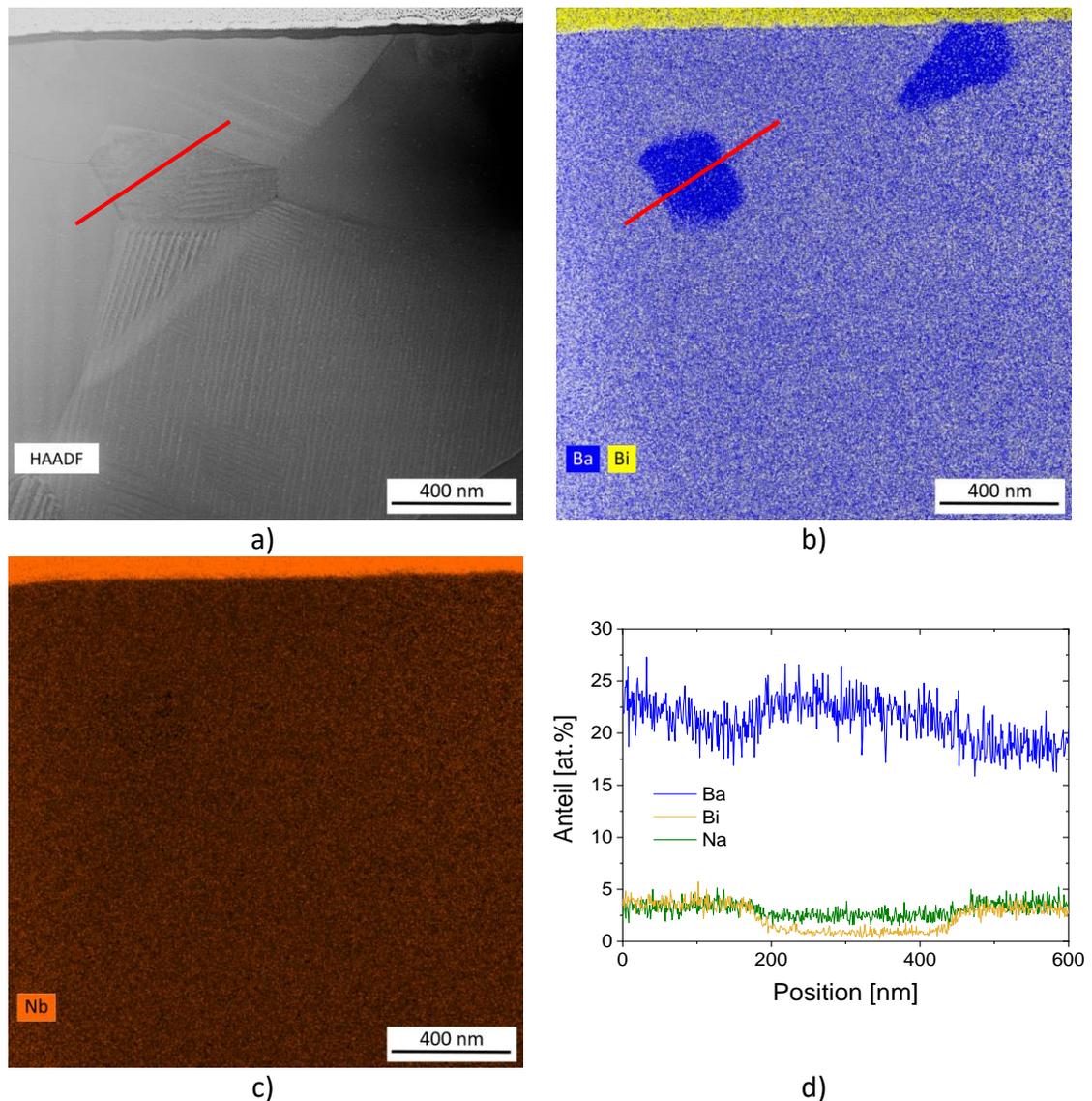


Abbildung 48: a) RTEM-Bild, b) EDXS-Bild mit Barium- und Bismutverteilung, c) EDXS-Bild mit Niobverteilung und d) Linienprofil der EDXS-Messungen von $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$.

Am elektrisch homogensten erscheint die $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ Probe mit nur einer elektrisch aktiven Komponente. Die Mikrostruktur in der RTEM-Bildgebung erscheint homogen (Abbildung 49, a)). Es können jedoch wieder kleine Segregationen gefunden werden (Abbildung 49, b)). Hier ist die Größe der Segregationen deutlich kleiner und kommt seltener vor als bei $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$. Abbildung 49, c) zeigt die Niobverteilung im dargestellten

Bereich. Das Niob ist fein und gleichmäßig verteilt, eine Segregation ist nicht zu erkennen.

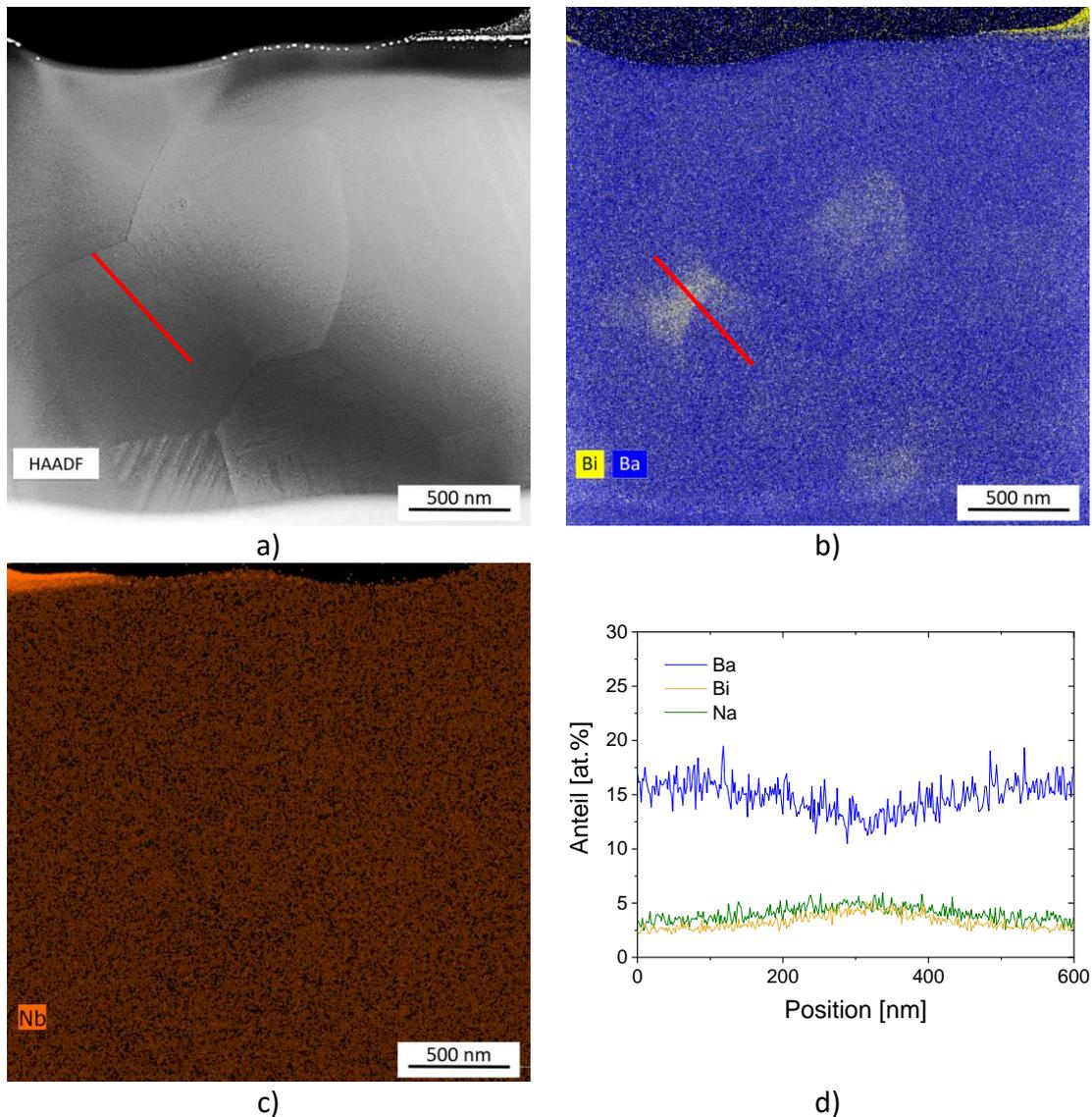


Abbildung 49: a) RTEM-Bild, b) EDXS-Bild mit Barium- und Bismutverteilung, c) EDXS-Bild mit Niobverteilung und d) Linienprofil der EDXS-Messungen von $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$.

Bei genauerer Betrachtung, konnten in der $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ Probe jedoch vereinzelte Segregationen an Korngrenzen aufgezeigt werden. Abbildung 50 links zeigt eine solche Korngrenze. An der Korngrenze segregiert Bismut, wie im Linienprofil (Abbildung 50, rechts) zu erkennen, während Barium an der Korngrenze verarmt ist. Natrium hingegen zeigt keinerlei Änderung der Verteilung zwischen Korn und Korngrenze. Titan- und Niobgehalte sind über die gesamte Korngrenze stabil. Die Breite dieser chemischen Inhomogenität beträgt weniger als 10 nm. Bei allen anderen Proben konnte keine Segregation an den Korngrenzen festgestellt werden.

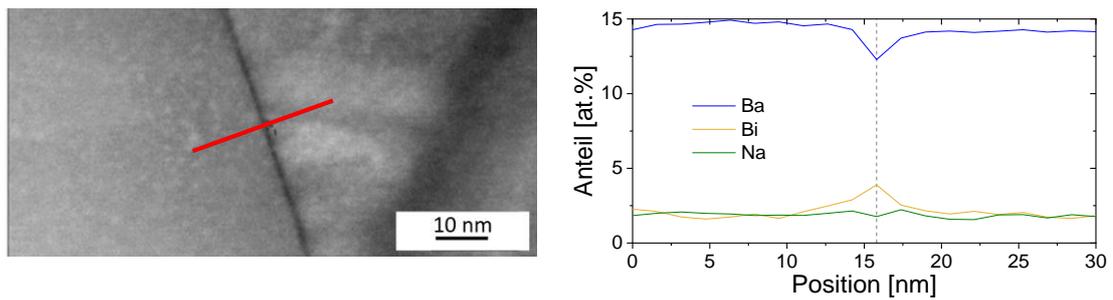


Abbildung 50: STEM HAADF Aufnahme einer segregierten Korngrenze von $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ (links) und der dazugehörige Linienscan (rechts).

Hinsichtlich mittlerer Korngröße sind alle vier BT-BNT Permutationen vergleichbar (Abbildung 40). $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ und $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ besitzen allerdings im Vergleich zu $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ und $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ homogenere Mikrostrukturen. $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ besitzt den niedrigsten Gesamtwiderstand bei 500 °C (Abbildung 44), die höchste Permittivität und die größten dielektrischen Verluste und wurde daher zur weiteren Verwendung ausgewählt.

4.3.2 Stöchiometrie

Um den Einfluss der Stöchiometrie auf die mikrostrukturellen Eigenschaften bestimmen zu können, wurde ein weiteres Pulver mit der Herstellungsmethode analog zu $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{kalz}}$ hergestellt, allerdings mit dem titanreichen Bariumtitanat $\text{BaTi}_{1,003}\text{Nb}_{0,002}\text{O}_3$ ($\text{BT}^{\text{Ti}}_{0,2\text{Nb}}$) aus Kapitel 4.1.4.

Abbildung 51 zeigt die Röntgendiffraktogramme der gesinterten Proben des bariumreichen ($\text{BT}^{\text{Ba}}\text{-BNT}$, blau) und des titanreichen ($\text{BT}^{\text{Ti}}\text{-BNT}$, rot) BT-BNT. Bei beiden Proben sind keine Sekundärphasenreflexe zu erkennen. Die Vergrößerung in Abbildung 51 zeigt die charakteristischen 111-, 002- und 200-Reflexe. Die Reflexpositionen und auch die Intensitäten der beiden Diffraktogramme sind fast identisch. Die Reflexaufspaltung des 200-Reflexes von $\text{BT}^{\text{Ba}}\text{-BNT}$ ist etwas größer als die von $\text{BT}^{\text{Ti}}\text{-BNT}$.

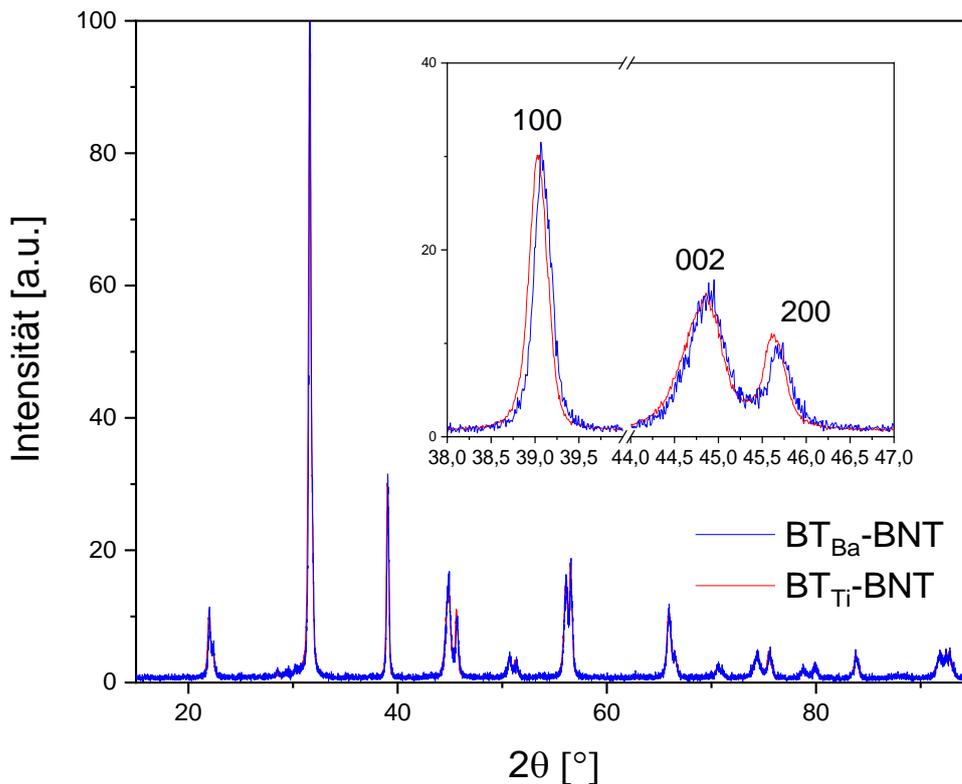


Abbildung 51: Röntgendiffraktogramme von $\text{BT}^{\text{Ba}}\text{-BNT}$ (blau) und $\text{BT}^{\text{Ti}}\text{-BNT}$ (rot). Die Vergrößerung rechts zeigt die 111-, 002- und 200-Reflexe.

Abbildung 52 zeigt die Mikrostrukturaufnahmen von $\text{BT}^{\text{Ba}}\text{-BNT}$ und $\text{BT}^{\text{Ti}}\text{-BNT}$ aus Abbildung 51. Hier ist ein leicht unterschiedliches Bild zu beobachten: $\text{BT}^{\text{Ba}}\text{-BNT}$ hat eine höhere Porosität, während bei $\text{BT}^{\text{Ti}}\text{-BNT}$ Sekundärphase (Abbildung 52, rechts, rote Pfeile) zu erkennen ist. Diese Sekundärphase ist jedoch nicht durch Sekundärphasenreflexe im Röntgendiffraktogramm zu detektieren. Auch die Korngröße ist unterschiedlich: $\text{BT}^{\text{Ti}}\text{-BNT}$ besitzt eine kleinere Korngröße als $\text{BT}^{\text{Ba}}\text{-BNT}$.

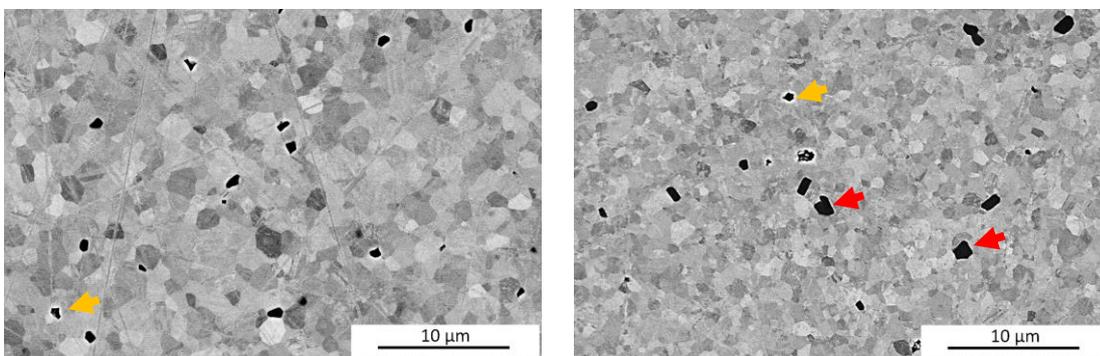


Abbildung 52: Mikrostrukturaufnahmen der BT-BNT Proben mit Bariumüberschuss $\text{BT}^{\text{Ba}}\text{-BNT}$ (links) und Titanüberschuss $\text{BT}^{\text{Ti}}\text{-BNT}$ (rechts). Gelbe Pfeile zeigen beispielhaft Poren, rote Pfeile zeigen Sekundärphase.

4.3.3 Anteil an Bismut-Natriumtitanat

Um zu untersuchen, welchen Einfluss ein zunehmender Anteil an Bismut-Natriumtitanat auf die mikrostrukturellen Eigenschaften und die Curietemperatur besitzt, wurden folgende Proben hergestellt: $(1-x)\text{BT}-x\text{BNT}$ mit $x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ und $0,6$ Bismut-Natriumtitanat, die analog zur Herstellungsmethode von $\text{BT}_{\text{unkalz}}-\text{BNT}_{\text{kalz}}$ hergestellt wurden. Hierbei ist zu beachten, dass nur Bariumtitanat dotiert wurde und damit der Anteil an Niob mit zunehmendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat abnimmt. Alle Proben wurden bei 1250 °C mit einer Haltezeit von einer Stunde in Sauerstoff gesintert. Nachfolgend werden die Proben mit BT-BNT_x bezeichnet.

Abbildung 53 zeigt die Mikrostrukturaufnahmen aller BT-BNT_x Proben. Alle Proben besitzen eine feinkörnige und dichte Matrix. $\text{BT-BNT}_{0,2}$ besitzt eine Dichte von 98 %, die anderen BT-BNT_x Proben haben eine Dichte von 97 %. Die mittlere Korngröße von $\text{BT-BNT}_{0,2}$ ist mit knapp unter $1\text{ }\mu\text{m}$ am kleinsten, während die mittlere Korngröße von $\text{BT-BNT}_{0,6}$ mit etwa $1,5\text{ }\mu\text{m}$ am größten ist. Mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat nimmt die mittlere Korngröße tendenziell zu. In vielen Körnern der $\text{BT-BNT}_{0,6}$ Probe sind Domänen zu erkennen, die sich durch ein Streifenmuster erkennen lassen. (Abbildung 53, e), blauer Pfeil). Aber auch in allen anderen BT-BNT_x Proben sind Domänenstrukturen zu erkennen (Abbildung 53, blaue Pfeile).

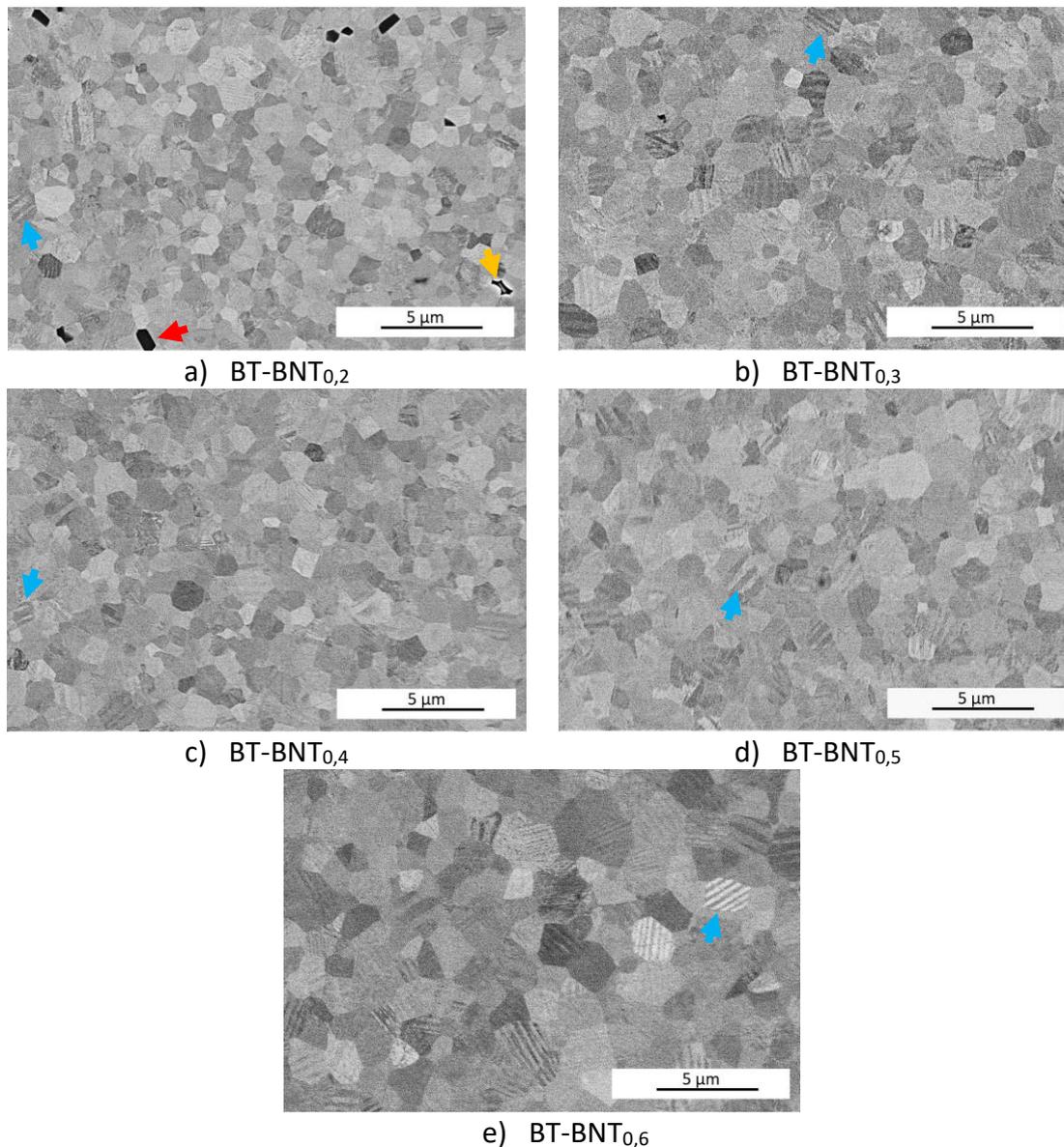


Abbildung 53: Mikrostrukturaufnahmen von BT-BNT in Abhängigkeit vom Anteil an Bismut-Natriumtitanat für a) BT-BNT_{0,2}, b) BT-BNT_{0,3}, c) BT-BNT_{0,4}, d) BT-BNT_{0,5} und e) BT-BNT_{0,6}. Der rote Pfeil zeigt Sekundärphase, die blauen Pfeile zeigen beispielhaft Körner mit ausgeprägter Domänenstruktur. Der gelbe Pfeil zeigt eine Pore.

Sekundärphase konnte in allen BT-BNT_x Proben beobachtet werden. Abbildung 54 zeigt Mikrostrukturaufnahmen der Sekundärphase beispielhaft für BT-BNT_{0,2} und BT-BNT_{0,6}. Bei BT-BNT_{0,2} ist die Sekundärphase relativ gleichmäßig verteilt und liegt klein und kompakt vor. Mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat bilden sich zunehmend feine dendritenförmige Netzwerke an Sekundärphase, wie in Abbildung 54, rechts zu erkennen ist.

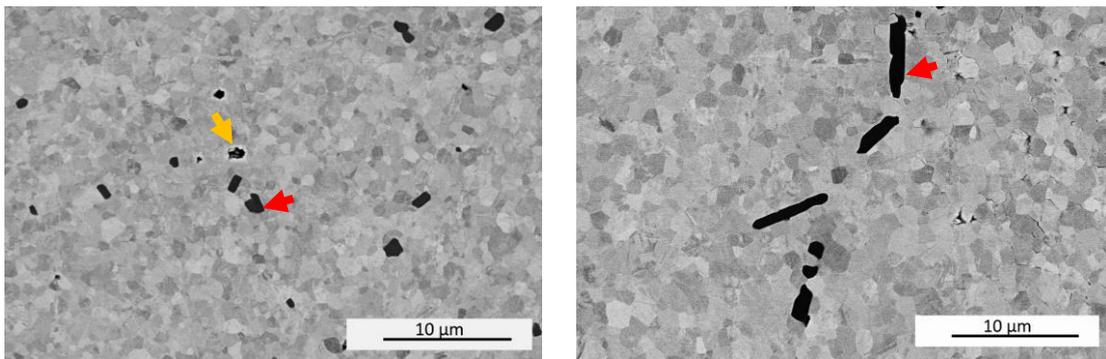


Abbildung 54: Mikrostruktur von BT-BNT_{0,2} (links) und BT-BNT_{0,6} (rechts) repräsentativ für alle in Sauerstoff gesinterten BT-BNT_x Proben. Rote Pfeile zeigen Sekundärphase, der gelbe Pfeil zeigt beispielhaft eine Pore.

Zur Bestimmung der Curietemperatur wurden temperaturabhängige Röntgenmessungen durchgeführt. Die Curietemperatur ist definiert als die Temperatur, bei der ein Phasenübergang von ferroelektrisch zu paraelektrisch stattfindet. Die ferroelektrische, tetragonale Phase ist gekennzeichnet durch eine Reflexauspaltung des 200-Reflexes. Die Reflexaufspaltung wandelt sich beim Erreichen der Curietemperatur in einen einzelnen Reflex der kubischen Phase um. Abbildung 55 zeigt Ausschnitte der Höhenprofile der temperaturabhängigen 200-Reflexe der Röntgendiffraktogramme von BT-BNT_x. In allen Röntgendiffraktogrammen ist eine Reflexaufspaltung unterhalb der Curietemperatur zu erkennen. Mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat kann ein zunehmend diffuser Phasenübergang beobachtet werden: Die Reflexbreite des 002-Reflexes (Abbildung 55, jeweils linker Reflex) steigt, während die Schärfe dieses Reflexes abnimmt. Aufgrund des zunehmend diffusen Phasenübergangs wird die exakte Bestimmung der Curietemperatur mit zunehmendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat schwieriger. Zur Bestimmung der Curietemperatur wurde daher die Temperatur ausgewählt, ab der der kubische Reflex oberhalb der Curietemperatur die stärkste Intensität besitzt (Abbildung 55, schwarzer Pfeil). Dieser Punkt deckt sich recht gut mit dem Verschwinden des 002-Reflexes. Daraus ergeben sich folgende Curietemperaturen: BT-BNT_{0,2} besitzt eine Curietemperatur von knapp oberhalb von 175 °C, BT-BNT_{0,3} liegt etwa 15 °C bis 20 °C darüber. Die Curietemperatur von BT-BNT_{0,4} ist vergleichbar mit der von BT-BNT_{0,3}. BT-BNT_{0,5} hat mit knapp 200 °C die höchste Curietemperatur und BT-BNT_{0,6} besitzt die zweithöchste Curietemperatur mit 190 °C bis 195 °C.

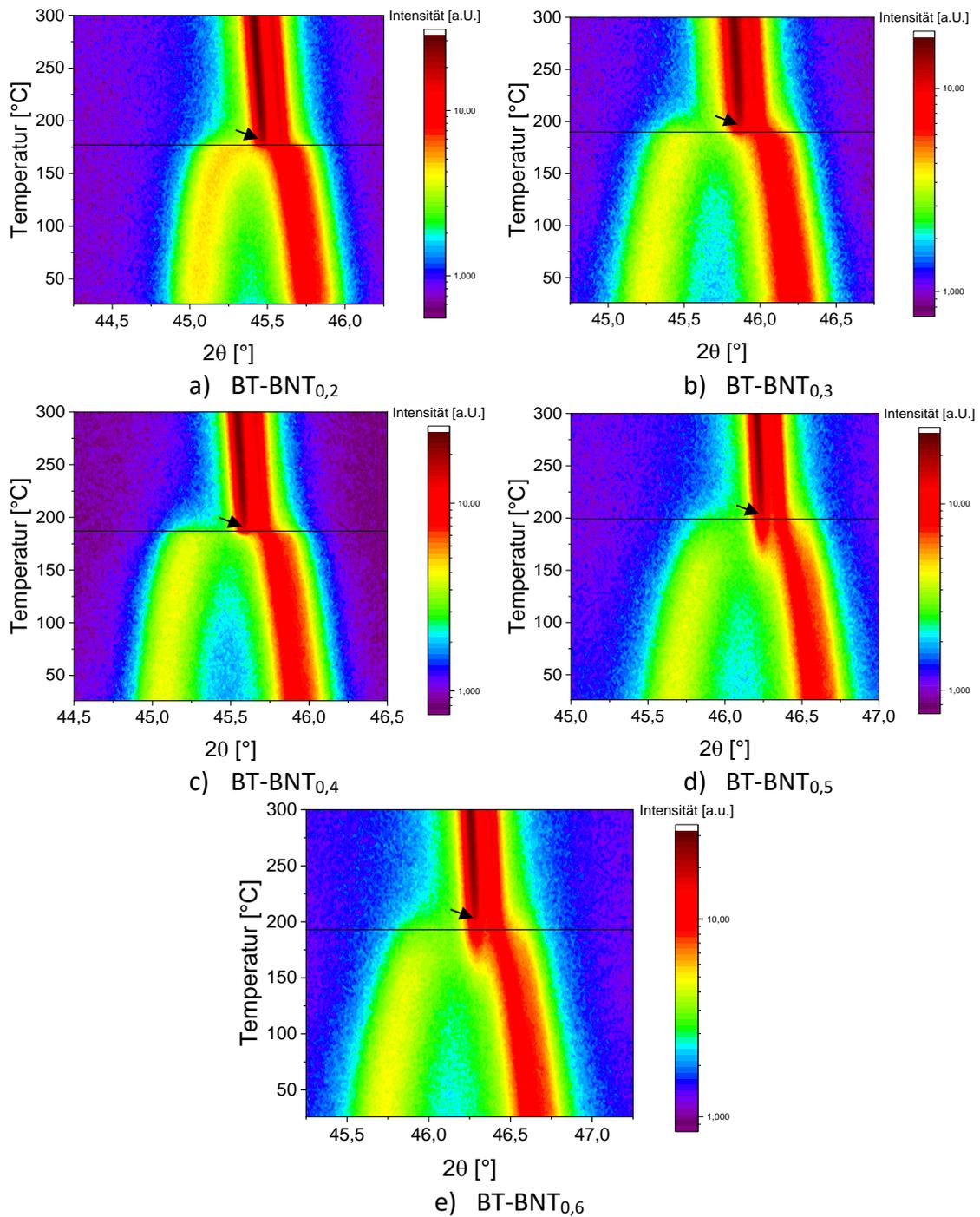


Abbildung 55: Höhenprofile der temperaturabhängigen Röntgendiffraktogramme des charakteristischen 200-Reflexes von a) BT-BNT_{0,2}, b) BT-BNT_{0,3}, c) BT-BNT_{0,4}, d) BT-BNT_{0,5} und e) BT-BNT_{0,6}. Die schwarzen Pfeile markieren die Stellen der Höhenprofile, die zur Bestimmung der Curietemperaturen verwendet wurden.

Abbildung 56 zeigt eine Übersicht der Synchrotronmessungen aller BT-BNT_x Proben. Alle Proben erscheinen phasenrein.

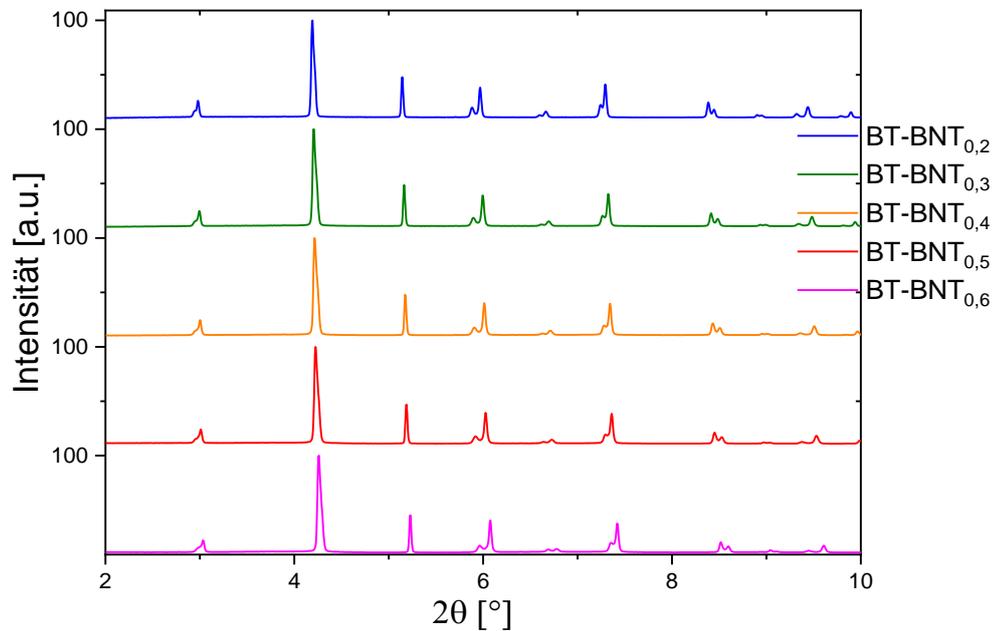


Abbildung 56: Synchrotronmessungen der in Sauerstoff gesinterten Proben BT-BNT_{0,2} (blau), BT-BNT_{0,3} (grün), BT-BNT_{0,4} (gelb), BT-BNT_{0,5} (rot) und BT-BNT_{0,6} (lila) in einem Winkelbereich von 2° bis 10° 2θ.

Betrachtet man die Vergrößerungen des Untergrundes der BT-BNT_x Proben (Abbildung 57) ist keine Sekundärphase zu erkennen.

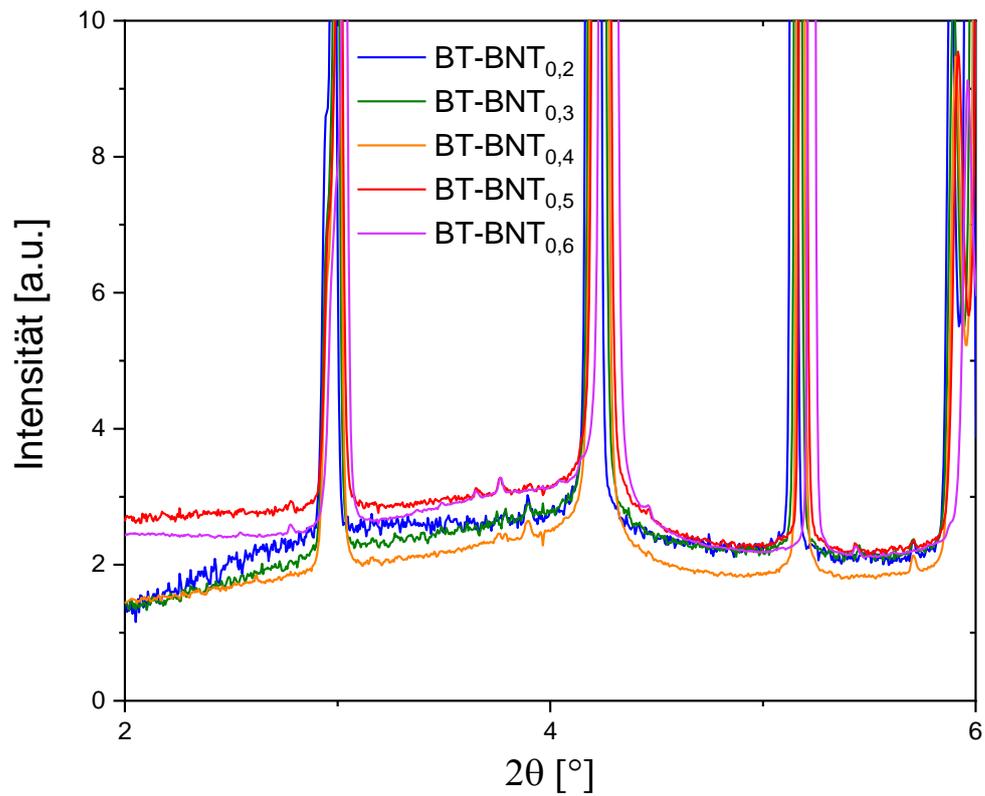


Abbildung 57: Vergrößerung der Synchrotronmessungen der in Sauerstoff gesinterten Proben BT-BNT_{0,2} (blau), BT-BNT_{0,3} (grün), BT-BNT_{0,4} (gelb), BT-BNT_{0,5} (rot) und BT-BNT_{0,6} (lila) in einem Winkelbereich von 2° bis 6° 2θ.

Abbildung 58 zeigt die Vergrößerungen der charakteristischen 111-, 002- und 200-Reflexe von BT-BNT_x. Es ist zu erkennen, dass sich alle Reflexe mit zunehmendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat zu höheren Winkeln verschieben. Alle Proben zeigen eine deutliche Reflexaufspaltung des 200 Reflexes. Diese nimmt mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat zu. Der 002-Reflex verbreitert sich zunehmend mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat.

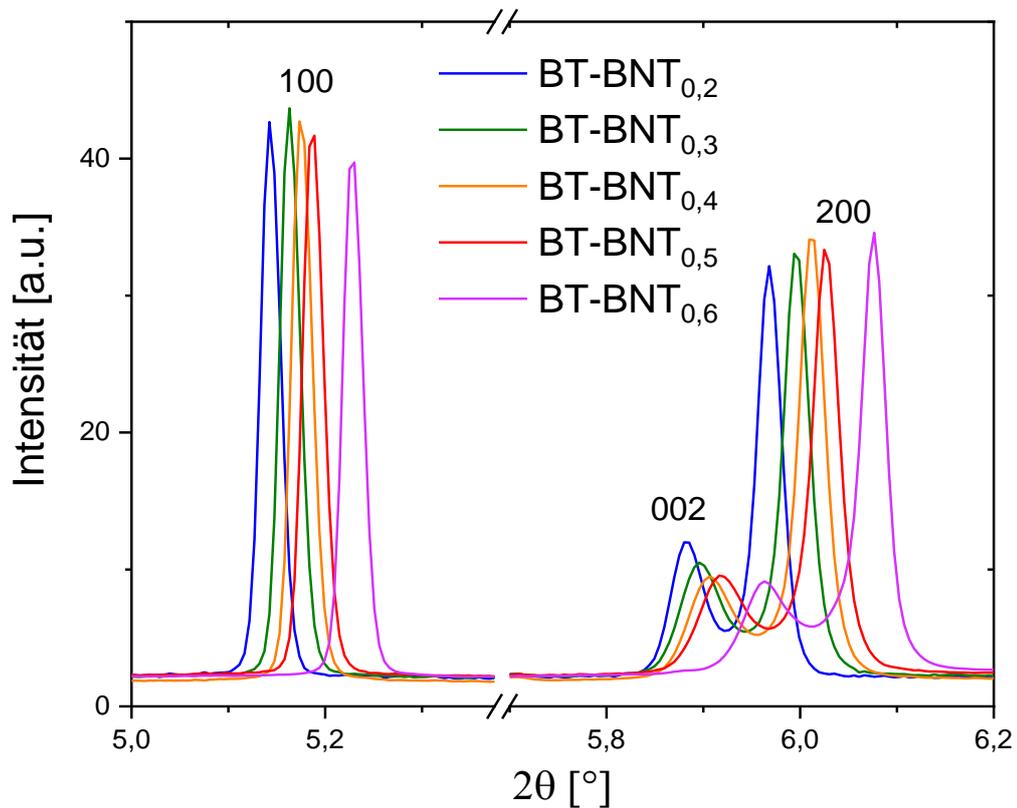


Abbildung 58: Vergrößerung der Synchrotronmessungen der charakteristischen 111-, 002- und 200-Reflexe der in Sauerstoff gesinterten Proben BT-BNT_{0,2} (blau), BT-BNT_{0,3} (grün), BT-BNT_{0,4} (gelb), BT-BNT_{0,5} (rot) und BT-BNT_{0,6} (lila).

4.3.4 Sinteratmosphäre

Um den Einfluss der Sinteratmosphäre auf die mikrostrukturellen Eigenschaften zu untersuchen, wurden zusätzlich zu den in Sauerstoff gesinterten BT-BNT_x Proben aus Abschnitt 4.3.3, weitere BT-BNT_x Proben in Luft und in Stickstoff untersucht. Gesintert wurden diese ebenfalls bei 1250 °C und einer Stunde Haltezeit.

Abbildung 59 zeigt beispielhaft Übersichtsbilder der gesinterten BT-BNT_{0,2} und BT-BNT_{0,5} Proben. Ein Einfluss der Sinteratmosphäre auf den Anteil der Sekundärphase in BT-BNT_{0,2} ist nicht vorhanden (Abbildung 59, a) und b)). Es ist eine Zunahme der Porosität mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck zu erkennen.

Für BT-BNT_{0,5} (Abbildung 59, c) und d)) ist der Einfluss der Sinteratmosphäre bereits deutlicher zu erkennen. Die Sekundärphase liegt zunächst dendritenförmig vor. Mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck vergrößert und verbreitert sich die Sekundärphase zunehmend und schließt kleine Körner in sich ein (Abbildung 54). Die Porosität nimmt ebenfalls zu. Die Mikrostrukturen von BT-BNT_{0,3} und BT-BNT_{0,4} sind optisch sehr ähnlich zu den Mikrostrukturen von BT-BNT_{0,5}.

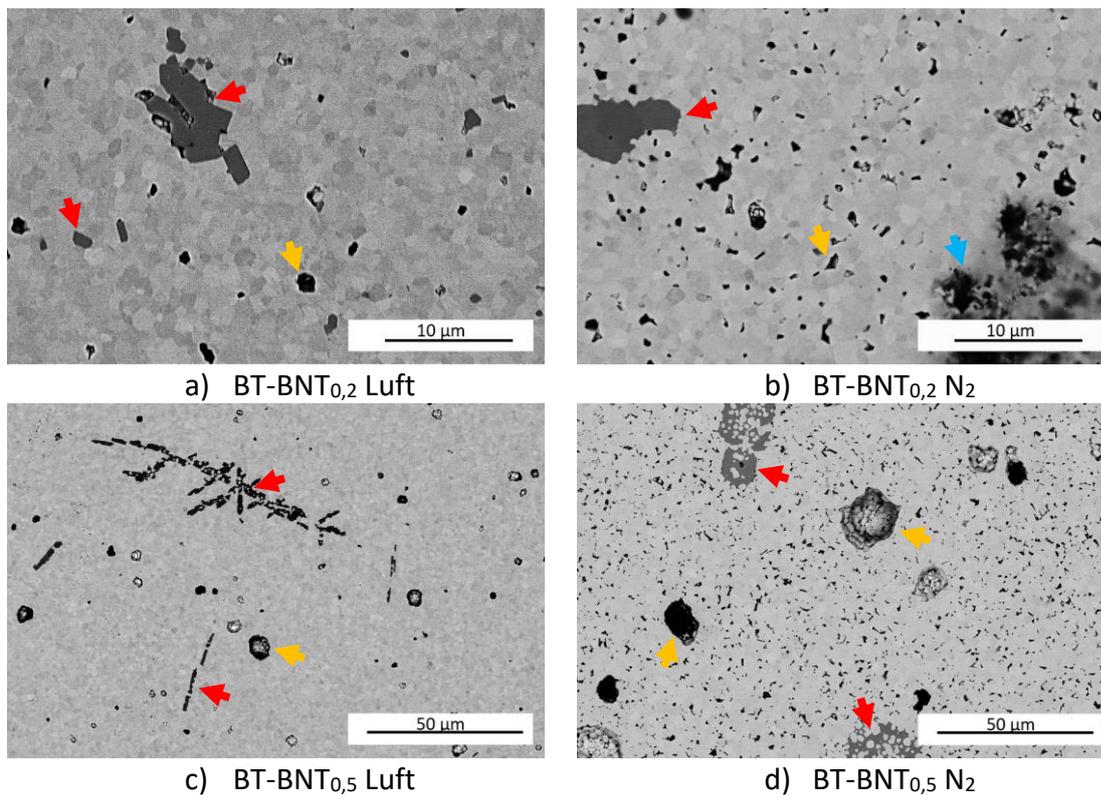


Abbildung 59: Übersichtsbilder der BT-BNT_{0,2} Proben in a) Luft und b) Stickstoff sowie der BT-BNT_{0,5} Proben in c) Luft und d) Stickstoff gesintert. Rote Pfeile zeigen beispielhaft Sekundärphasenbereiche, gelbe Pfeile zeigen beispielhaft Poren und der blaue Pfeil Verunreinigungen auf der Probenoberfläche.

Abbildung 60, links zeigt ein Übersichtsbild von BT-BNT_{0,6} in Stickstoff gesintert. Es ist zu erkennen, dass die Sekundärphasenbereiche (Abbildung 60, links) im Vergleich zu den Sekundärphasenbereichen der BT-BNT_{0,5} Proben (Abbildung 59, d)) deutlich breiter und großflächiger sind. Abbildung 60, rechts zeigt, dass es sich bei einem Teil der dunklen Bereiche nicht um Poren, sondern um eine zweite Sekundärphase anderer Zusammensetzung handelt.

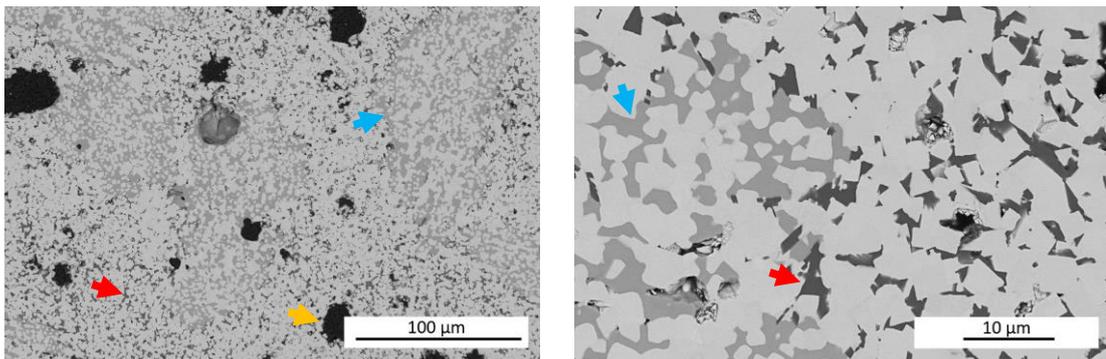


Abbildung 60: Übersichtsbilder der BT-BNT_{0,6} Proben in Stickstoff gesintert in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen: Sekundärphasenverteilung (links) und zwei verschieden farbige Sekundärphasen und vereinzelt Poren zwischen den Körnern (rechts). Der gelbe Pfeil zeigt beispielhaft eine Pore, der rote und der blaue Pfeil zeigen jeweils Sekundärphasen unterschiedlicher Zusammensetzungen.

Abbildung 61 zeigt die Dichteverläufe für alle BT-BNT_x Proben bei verschiedenen Sinteratmosphären. Es ist zu erkennen, dass die in Sauerstoff (schwarze Quadrate) und Luft (blaue Kreise) gesinterten Proben eine höhere Dichte aufweisen und mit zunehmendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat relativ konstant bleiben. Die Dichten der in Stickstoff gesinterten Proben (rote Dreiecke) sind generell niedriger als die Dichten der in Luft und Sauerstoff gesinterten Proben. Mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat nimmt die Dichte bei den in Stickstoff und Luft gesinterten BT-BNT_x tendenziell ab. Die Dichte der in Sauerstoff gesinterten BT-BNT_x scheint jedoch tendenziell konstant zu bleiben.

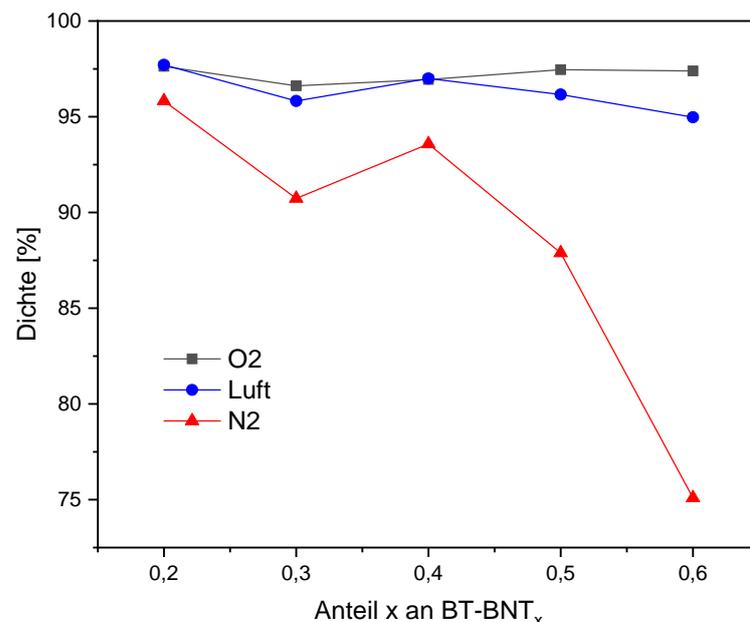


Abbildung 61: Dichteverlauf für BT-BNT_x gesintert in Sauerstoff (schwarze Quadrate), Luft (blaue Kreise) und Stickstoff (rote Dreiecke).

Abbildung 62 zeigt die Synchrotronmessungen von $\text{BT-BNT}_{0,2}$ gesintert in unterschiedlichen Sinteratmosphären. Die Vergrößerung links in Abbildung 62 zeigt den Untergrund der Messungen im Bereich bis etwa $5^\circ 2\theta$. Sekundärphasenreflexe sind keine zu erkennen. Die Vergrößerung in Abbildung 62 rechts zeigt die charakteristischen 111-, 002- und 200-Reflexe. Die Diffraktogramme der in Sauerstoff und Stickstoff gesinterten $\text{BT-BNT}_{0,2}$ Proben sind fast identisch, während sich das in Luft gesinterte $\text{BT-BNT}_{0,2}$ deutlich von den anderen beiden unterscheidet. Die Reflexe der in Sauerstoff und Stickstoff gesinterten $\text{BT-BNT}_{0,2}$ sind zu höheren Winkeln verschoben. Weiterhin ist eine deutliche Reflexaufspaltung des 200-Reflexes zu erkennen, wohingegen das in Luft gesinterte $\text{BT-BNT}_{0,2}$ keine Reflexaufspaltung, sondern eine ausgeprägte Schulter zeigt.

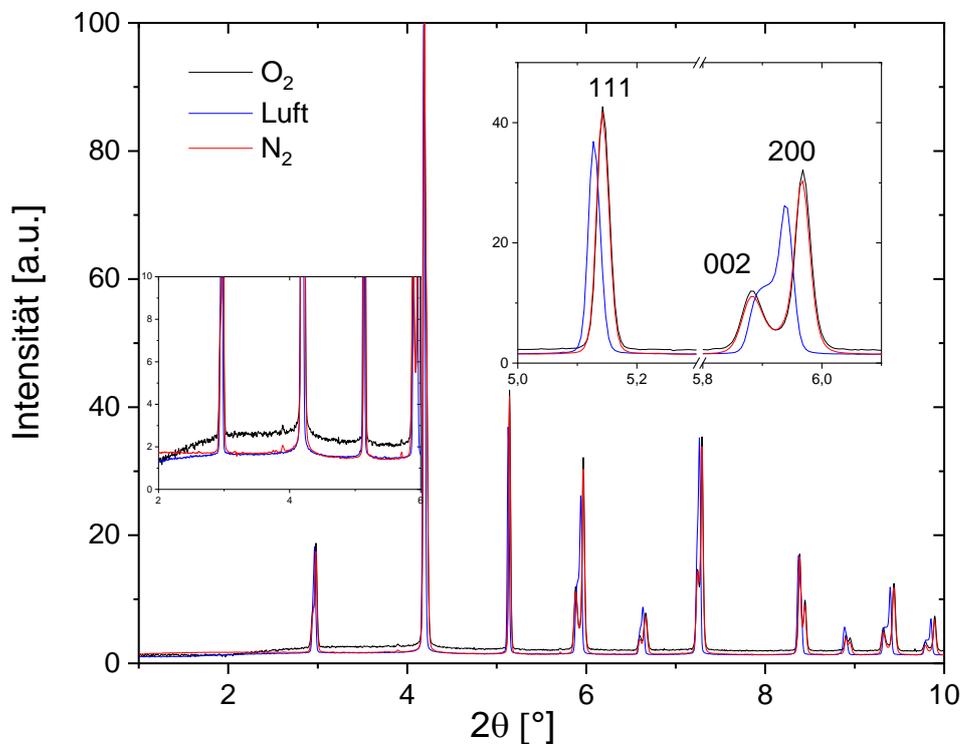


Abbildung 62: Synchrotronmessungen von $\text{BT-BNT}_{0,2}$ bei Sauerstoff (schwarze Linie), Luft (blaue Linie) und Stickstoff (rote Linie). Die Vergrößerung links zeigt eventuell vorhandene Sekundärphasenreflexe, die Vergrößerung rechts zeigt die charakteristischen 111-, 002- und 200-Reflexe.

Abbildung 63 zeigt die Synchrotronmessungen der in verschiedenen Atmosphären gesinterten BT-BNT_{0,4} Proben. Die Vergrößerung links in Abbildung 63 zeigt Sekundärphasenreflexe. Die in Stickstoff gesinterte Probe zeigt deutliche Sekundärphasenreflexe, während in der in Sauerstoff und in Luft gesinterten Proben keine Sekundärphasenreflexe erkennbar sind. Bei BT-BNT_{0,4} sind die Reflexe der in Sauerstoff und in Luft gesinterten Proben fast identisch. Sie unterscheiden sich lediglich in der Reflexbreite und -höhe des 002-Reflexes: Die in Sauerstoff gesinterte Probe besitzt einen etwas breiteren 002-Reflex als die in Luft gesinterte Probe. Die 111- und 200-Reflexe der in Stickstoff gesinterte Probe sind zu höheren Winkeln verschoben, während sich die Reflexposition des 002-Reflexes nicht verändert hat. Die in Stickstoff gesinterte Probe hat den schmalsten 002-Reflex, aber die größte Reflexaufspaltung des 002- und 200-Reflexes.

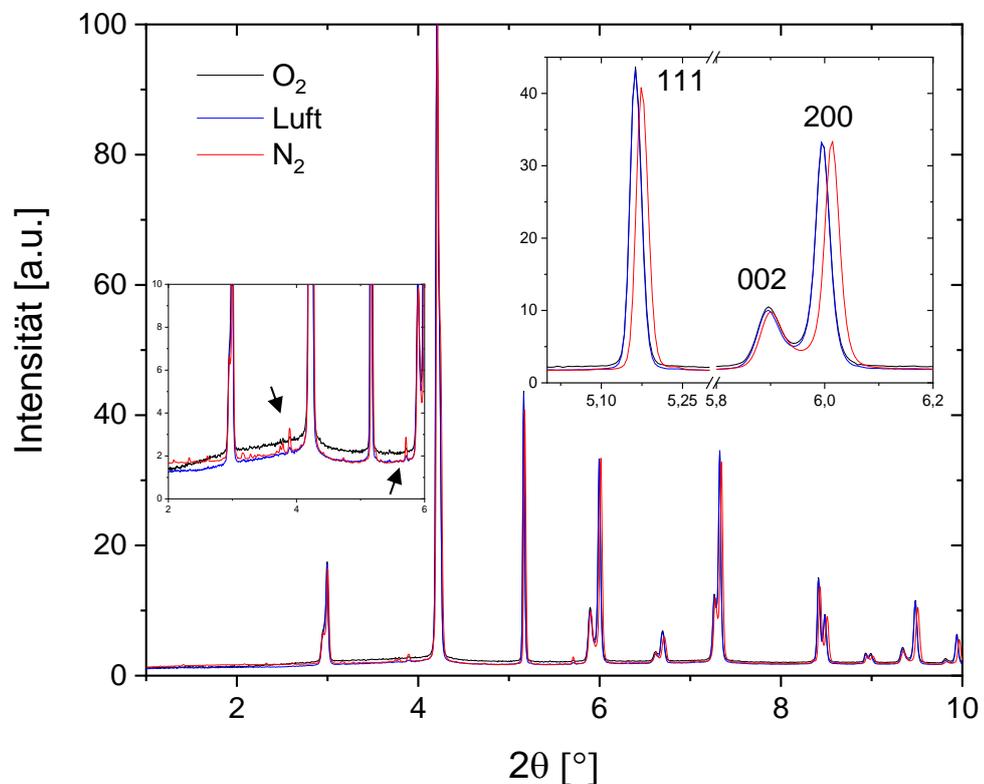


Abbildung 63: Synchrotronmessungen von BT-BNT_{0,4} bei Sauerstoff (schwarze Linie), Luft (blaue Linie) und Stickstoff (rote Linie). Die Vergrößerung links zeigt eventuell vorhandene Sekundärphasenreflexe, die Vergrößerung rechts zeigt die charakteristischen 111-, 002- und 200-Reflexe. Schwarze Pfeile zeigen beispielhaft Sekundärphasenreflexe.

Abbildung 64 zeigt die Synchrotronmessungen der in verschiedenen Atmosphären gesinterten BT-BNT_{0,6} Proben. In der Vergrößerung links in Abbildung 64 sind Sekundärphasenreflexe der in Stickstoff gesinterten Probe zu erkennen. Die Reflexpositionen der in Sauerstoff, Luft und Stickstoff gesinterten Proben sind fast identisch. Der 002-Reflex der in Stickstoff gesinterten Probe ist zu etwas kleineren Winkeln verschoben und besitzt den schmalsten 002-Reflex, zeigt aber eine große und ausgeprägte Reflexaufspaltung zwischen dem 002- und dem 200-Reflex.

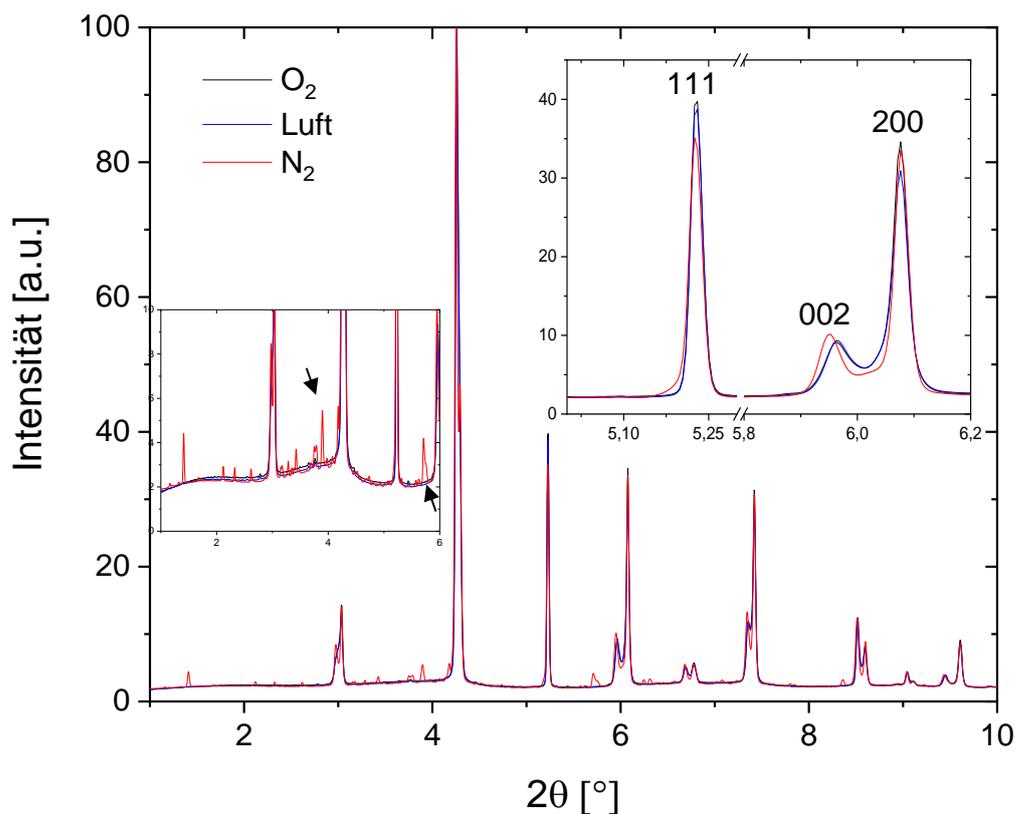


Abbildung 64: Synchrotronmessungen von BT-BNT_{0,6} bei Sauerstoff (schwarze Linie), Luft (blaue Linie) und Stickstoff (rote Linie). Die Vergrößerung links zeigt eventuell vorhandene Sekundärphasenreflexe, die Vergrößerung rechts zeigt die charakteristischen 111-, 002- und 200-Reflexe. Schwarze Pfeile zeigen beispielhaft Sekundärphasenreflexe.

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse diskutiert.

5.1 Einfluss der Rohstoffauswahl und -vorbehandlung auf die Pulversynthese

Bariumtitanat

Bei der Pulverherstellung von Bariumtitanat mittels Mischoxid-Verfahren hängt die maximale Primärpartikelgröße, die zerkleinert werden kann, neben dem Energieeintrag und der Art der Mahlmaschine vom Durchmesser der Mahlkugeln ab. Sie erfolgt in der Regel mit kleinen Mahlkugeln, um die Partikelgröße zu reduzieren. Die Pulver wurden in dieser Arbeit mit 2 mm großen Kugeln in einem Attritor gemahlen. Bei den in Kapitel 4.1.1 gezeigten, großen massiven Partikeln im Bariumcarbonat von Alfa Aesar war es nicht möglich, diese mit den 2 mm großen Mahlkugeln ausreichend zu zerkleinern. Selbst in einem vorbehandelnden Prozessschritt bei dem das Bariumcarbonat in einer Planetenmühle mit 10 mm großen Kugeln gemahlen wurde, konnten die massiven Partikel nicht ausreichend zerkleinert werden. Daraus ergeben sich zwei Fehlerquellen: Zum einen gehen einige der sehr großen Partikel während des Siebprozesses verloren, die im späteren Kalzinationsprozess fehlen. Zum anderen sind die massiven Partikel zu groß und massiv, um eine vollständige Diffusion zu gewährleisten, die für die Kalzination notwendig ist. Da sich Bariumoxid an der Oberfläche bildet, ist anzunehmen, dass das Barium im Inneren des massiven Partikels während der Kalzination vollständig zurückbleibt und nicht in das Titangitter diffundieren kann. Dieser Anteil an Barium fehlt dann im kalzinierten Pulver und verändert die Stöchiometrie zusätzlich. Daraus resultiert ein nicht systematisches Bariumdefizit und eine Reproduzierbarkeit ist unmöglich.

Da es sich bei den massiven Partikeln ebenfalls um Bariumcarbonat handelt, ist eine Röntgenanalyse zur Untersuchung auf Sekundärphasen nicht ausreichend. Mikrostrukturaufnahmen der Pulver allein reichen allerdings auch nicht aus, da so eventuelle Verunreinigungen nicht erkannt werden können. Daher ist eine Kombination aus beiden Charakterisierungsmethoden notwendig.

Bismut-Natriumtitanat

Bei der Herstellung von Bismut-Natriumtitanat sind Schwierigkeiten, wie die Hygroskopie des Natriumcarbonates bereits bekannt. Um diesen Faktor bei der Handhabung von Natriumcarbonat zu beseitigen, wurde Natriumhydrogencarbonat, als natriumhaltige

Komponente, bei der Bismut-Natriumtitanat Herstellung verwendet (Kapitel 4.2.1). Dies verringert die mögliche Anzahl an Fehlerquellen bei der Einwaage. Da Natriumhydrogencarbonat bereits mit Wasser gesättigt ist, ist es nicht hygroskopisch und kann genauso, wie die anderen Rohstoffe gehandhabt werden. Natriumhydrogencarbonat spaltet sich bei etwa 270 °C in Natriumcarbonat, Kohlendioxid und Wasser und geht in die Kalzination als Natriumcarbonat ein.

Aber auch Bismutoxid (Bi_2O_3) wurde in dieser Arbeit als ein kritischer Rohstoff identifiziert und muss vor der Verwendung genau überprüft werden (Kapitel 4.2.1). Die im Ausgangspulver vorhandene Carbonatphase ($\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$) hat im Vergleich zum Bismutoxid ein 12 % höheres Molgewicht. Je größer der Anteil an Carbonatphase im Ausgangsstoff, desto weniger Bismut wird im gemischten Bismut-Natriumtitanat-Pulver vorhanden sein als vermeintlich eingewogen. Bei einem Carbonatanteil von 10 % liegt der Fehler bei etwa 0,6 %, was beispielsweise eine Änderung von $\text{Bi}_{0,505}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ zu $\text{Bi}_{0,499}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ zur Folge hätte.

Da jedoch besonders das Bismut- zu Natriumverhältnis eine sehr wichtige Rolle spielt und bereits kleinere Abweichungen beispielsweise den Leitfähigkeitsmechanismus verändern können, ist eine genaue Einwaage unverzichtbar für die Reproduzierbarkeit der strukturellen und elektrischen Eigenschaften.

5.2 Einfluss des Herstellungsprozesses auf die mikrostrukturellen Eigenschaften

Dieses Kapitel befasst sich mit dem Einfluss der Herstellungsmethoden, der Stöchiometrie und der Sinteratmosphäre auf die strukturellen Eigenschaften von Bariumtitanat, Bismut-Natriumtitanat und BT-BNT.

5.2.1 Einfluss der Herstellungsmethode auf die Homogenisierung von BT-BNT

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.3.1 zeigen, dass sich sowohl mikrostrukturelle als auch elektrische Eigenschaften der hergestellten BT-BNT Proben unterscheiden, je nachdem, welche Herstellungsmethode verwendet wurde. Aber bereits anhand der kalzinierten Pulver kann ein Unterschied der Herstellungsmethoden beobachtet werden: Wenn Bariumtitanat kalziniert in das BT-BNT Pulvergemisch eingeht, ist die Bismut-Natriumtitanat-Phase nach der abschließenden Kalzination deutlich von der Bariumtitanat-Phase getrennt. Wenn Bariumtitanat unkalziniert in das Pulvergemisch eingeht, zeigt sich eine Reflexasymmetrie, die auf eine begonnene, jedoch nicht abgeschlossene Kalzination

schließen lässt (Kapitel 4.3.1, Abbildung 39). Dies ist nicht verwunderlich, da undotiertes Bariumtitanat bei Temperaturen zwischen 900 °C und 1000 °C kalziniert wird. Da die gemischten Pulver jedoch nur bei 800 °C kalziniert wurden, ist die Aktivierungsenergie für die vollständige Kalzination nicht ausreichend. Die Tatsache, dass sich die Bismut-Natriumtitanat-Reflexe in Richtung der Bariumtitanat-Reflexe bewegen (Kapitel 4.3.1, Abbildung 39), weist auf eine Änderung der Gitterparameter hin. Dies kann durch die Diffusion von Bariumionen in das Bismut-Natriumtitanat Gitter erklärt werden.

$BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ scheint hinsichtlich der Reflexpositionen von den anderen untersuchten Mischungen abzuweichen (Kapitel 4.3.1, Abbildung 41). Ursache für diese Beobachtung könnten eine Nullpunktverschiebung sowie Texturierung, Spannungszustände oder andere Anisotropien an der Oberfläche sein.

Die niedrigeren Intensitäten in den 111- und 200-Reflexen der gesinterten Probenoberfläche der BT - BNT Proben (Kapitel 4.3.1, Abbildung 41), bei denen das Bismut-Natriumtitanat-Pulver vorher kalziniert wurde, können nur Oberflächenphänomene sein, da die Synchrotronmessungen der Bulks (Kapitel 4.3.1, Abbildung 42) diese Intensitätsunterschiede nicht zeigen. Einziger Unterschied ist die leichte Verschiebung der $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ Probe zu höheren Winkeln, die auf eine höhere Dichte hindeutet.

Die Ergebnisse der Synchrotronmessungen zur Charakterisierung des Bulks (Kapitel 4.3.1, Abbildung 42) zeigen also, dass alle Proben sehr ähnliche Kristallstrukturen besitzen. Auch die Reflexaufspaltungen der 200- und 002-Reflexe sind vergleichbar, was auf eine ähnliche tetragonale Verzerrung und ebenso ähnliche Curietemperatur im Bulk hindeutet. Es ist also anzunehmen, dass während des Sinterprozesses Diffusionsprozesse ablaufen, die die Unterschiede der Pulver ausgleichen.

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.3.1 zeigen, dass, trotz der nicht vollständigen Vermischung beider Komponenten bei der Kalzination, sehr ähnliche Kristallstrukturen erzeugt werden. Das bedeutet, dass eine niedrige Kalzinationstemperatur ausreicht, um diese Strukturen herzustellen, was aufgrund der Abdampfproblematik von Bismut von Vorteil ist.

Betrachtet man die EDXS-Bilder der Niobverteilung in den gesinterten Proben der vier Pulvermischungen (Kapitel 4.3.1, Abbildung 47 bis 49, c)), fällt auf, dass sie gleichmäßig verteilt vorliegt. Niob scheint also sehr diffusionsfreudig und mobil zu sein und kann nahezu problemlos durch die Gitter diffundieren. Wäre dies nicht der Fall, so wäre das Niob lokal angereichert beziehungsweise an anderen Stellen verarmt. Allerdings ist anzumerken, dass dies nur für Niob bestätigt werden kann, welches vor der abschließenden Kalzination hinzugegeben wurde. Sowohl die mikrostrukturellen, als auch die elektrischen Eigenschaften können sich unterscheiden, je nachdem, ob der Dotierstoff vor oder nach

der Kalzination zugegeben wurde [12]. Es ist also aufgrund der guten Diffusion von Niob nicht nötig beide Komponenten einzeln zu dotieren.

5.2.2 Einfluss der Stöchiometrie auf Kornwachstum und Sekundärphasenbildung von BT und BT-BNT

Bariumtitanat

Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass sich die mikrostrukturellen Eigenschaften von Bariumtitanat mit der Stöchiometrie ändern. Vergleicht man die Ergebnisse der Mikrostrukturen von undotiertem Bariumtitanat dieser Arbeit (Kapitel 4.1.2, Abbildung 20 und 21) mit den beobachteten Ergebnissen anderer Studien, so fällt auf, dass sie sich unterscheiden: Beispielsweise wird für bariumreiches Bariumtitanat eine Korngröße von 5 bis 10 μm angegeben [22]. Diese Arbeit zeigt allerdings, dass sich die Mikrostrukturen bei unterschiedlichen Sintertemperaturen sehr stark unterscheiden können. Die in der Literatur angegebenen Korngrößen von 5 – 10 μm sind nur für niedrige Sintertemperaturen nachvollziehbar.

Von titanreichem und stöchiometrischem Bariumtitanat wird in der Literatur bereits von einer Wachstumsanomalie mit bimodalem Kornwachstum berichtet [28,30,31]. Dies konnte in dieser Arbeit ebenso bestätigt werden, wie das für titanreiches Bariumtitanat beschriebene stäbchenförmige Kornwachstum (Kapitel 4.1.2, Abbildung 20, a)). Der Bereich dieser Wachstumsanomalien beginnt in der Literatur bereits ab 1250 °C [28,30]. Für das titanreiche Bariumtitanat kann das ebenfalls bei einer Haltezeit von einer Stunde bestätigt werden. Allerdings wird in der Literatur von einigen sehr großen Körnern in einer Matrix aus sehr kleinen Körnern berichtet. Gerade im Vergleich zu den beiden anderen bei 1300 °C gesinterten Stöchiometrien sind doch relativ viele große, aber nicht sehr große Körner im Bereich von 50 μm vorhanden und nur vereinzelt Bereiche mit kleinen Körnern zu finden (Kapitel 4.1.2, Abbildung 21, a)). Das stöchiometrische Bariumtitanat wiederum besitzt bei 1250 °C und einer Haltezeit von einer Stunde eine unimodale Mikrostruktur (Kapitel 4.1.2, Abbildung 20, c)). Eine Wachstumsanomalie in bariumreichem Bariumtitanat wurde bisher nicht in der bekannten Literatur beschrieben [24,28]. Die Ergebnisse in dieser Arbeit zeigen jedoch deutlich eine bimodale Mikrostruktur bei einer Sintertemperatur von 1300 °C mit sehr großen Körnern im Bereich von 100 bis 150 μm und sehr großen Bereichen mit sehr kleinen Körnern (Kapitel 4.1.2, Abbildung 21, e)).

Auch bei den dotierten Bariumtitanaten ergeben sich Unterschiede bei unterschiedlichen Stöchiometrien. Abbildung 65 zeigt die Mikrostrukturen der bei 1250 °C gesinterten lanthandotierten Bariumtitanate und der bei 1300 °C gesinterten niobdotierten Bariumtitanate und einer Haltezeit von jeweils einer Stunde.

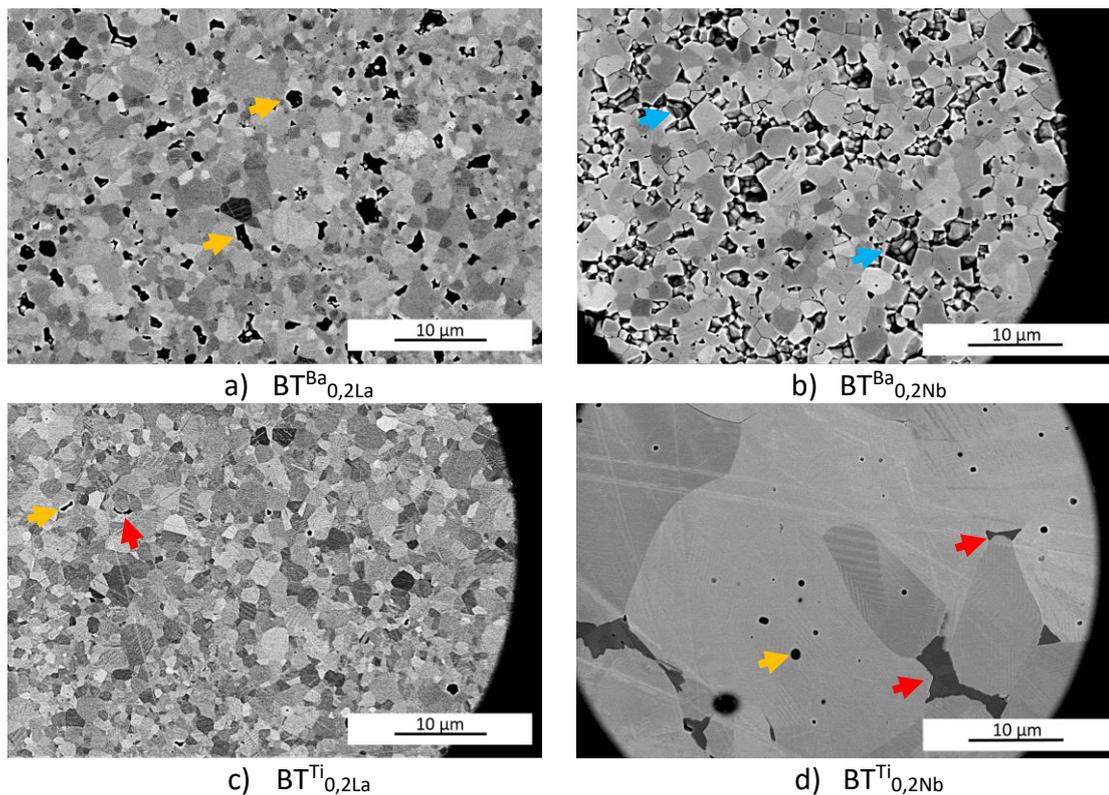


Abbildung 65: Vergleich der dotierten Bariumtitanate a) $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{La}}$, b) $\text{BT}^{\text{Ba}}_{0,2\text{Nb}}$, gesintert bei $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ und c) $\text{BT}^{\text{Ti}}_{0,2\text{La}}$, und d) $\text{BT}^{\text{Ti}}_{0,2\text{Nb}}$, gesintert bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ und jeweils einer Stunde Haltezeit. Die roten Pfeile markieren Sekundärphasenbereiche, die gelben Pfeile markieren beispielhaft Poren und die blauen Pfeile markieren Ausbrüche.

Beim direkten Vergleich der bariumreichen und titanreichen Bariumtitanate mit Lanthan- und Niobdotierung fällt auf, dass beide titanreichen Proben Sekundärphase enthalten (Abbildung 65, c), rote Pfeile), während in der bariumreichen Proben zwar teilweise höhere Porosität (Abbildung 65, a), gelbe Pfeile), jedoch keine Sekundärphase zu erkennen ist. Da sich die Mikrostrukturen der lanthandotierten Bariumtitanate nicht wesentlich voneinander unterscheiden, scheinen Unterschiede der Stöchiometrie bei der Mikrostrukturentwicklung von lanthandotiertem Bariumtitanat keine große Rolle zu spielen.

Dass die Stöchiometrie jedoch einen Einfluss auf die Mikrostruktur von undotiertem Bariumtitanat haben kann, zeigen die Mikrostrukturen der niobdotierten Bariumtitanate (Abbildung 65, b) und d)): Bariumreiches Bariumtitanat und titanreiches Bariumtitanat unterscheiden sich deutlich voneinander. Die titanreiche Probe besitzt eine deutlich größere Korngröße mit intragranularer Porosität (Abbildung 65, d), gelber Pfeil). Dies deutet auf abnormales Kornwachstum hin, bei dem die Poren überwachsen wurden. Weiterhin befindet sich Sekundärphase zwischen den Körnern (Abbildung 65, d), rote Pfeile). Die Korngrößen der bariumreichen Probe sind deutlich kleiner und die Mikrostruktur hat ein

homogeneres Erscheinungsbild. Bei den Besonderheiten der in Abbildung 65 gezeigten Mikrostruktur (Abbildung 65, b), blaue Pfeile) handelt es sich nicht um Porosität, da die Probe eine Dichte von über 98 % besitzt. Es handelt sich hierbei um Ausbrüche, bei denen Körner aus der Matrix herausgebrochen wurden. Aufgrund der deutlich kleineren Korngröße des bariumreichen niobdotierten Bariumtitanats im Vergleich zu dem titanreichen niobdotierten Bariumtitanat bei gleichen Sinterbedingungen, scheint bei einem Titanüberschuss die kornwachstumshemmende Wirkung der Dotierung weniger stark ausgeprägt zu sein als bei Bariumtitanat mit Bariumüberschuss. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Aktivierungsenergie für das Kornwachstum bei bariumreichen Bariumtitanat geringer ist als die Aktivierungsenergie des titanreichen Bariumtitanats.

In allen titanreichen, dotierten sowie undotierten Bariumtitanaten war ein höherer Anteil an Sekundärphase vorhanden, während in bariumreichen Bariumtitanaten keine oder nur ein sehr niedriger Anteil an Sekundärphasen zu erkennen war. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Löslichkeit von Barium bei Raumtemperatur im Bariumtitanatgitter generell größer ist als die von Titan. Auffällig war auch, dass Sekundärphase bevorzugt in bimodalen Mikrostrukturen beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die Sekundärphase durch das schnelle Kornwachstum und bimodalen Mikrostrukturen zu größeren Ansammlungen zusammengeschoben und dadurch besser sichtbar gemacht wird als bei feinkörnigen oder unimodalen Mikrostrukturen. Andererseits könnte auch das Auftreten der Sekundärphase das bimodale Kornwachstum begünstigen. Laut Phasendiagramm aus Abbildung 8, bildet sich eine Flüssigphase in titanreichem Bariumtitanat oberhalb von 1320 °C. Allerdings konnte in dieser Arbeit bereits ab einer Sintertemperatur von 1300 °C Sekundärphase beobachtet werden. Solch ein geringer Temperaturunterschied von 20 °C kann bereits durch zum Beispiel die Verwendung unterschiedlicher Ofenaufbauten zustande kommen, bei denen die regelnden Thermoelemente in unterschiedlichen Ofenbereichen sitzen. Auch ein fehlerhaftes oder altes Thermoelement kann zu solchen Unterschieden führen. Daher könnten sich die Proben, trotz der niedrigeren Sintertemperatur während des Sinterns, im Zweiphasengebiet befunden haben.

BT-BNT

Mit zunehmendem Anteil an weiteren Elementen, wie Bismut-Natriumtitanat, scheint der Einfluss der Stöchiometrie auf die mikrostrukturellen Eigenschaften von Bariumtitanat abzunehmen: Die bariumreichen und titanreichen BT-BNT Proben unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Röntgendiffraktogramme fast nicht voneinander (Kapitel 4.3.2, Abbildung 51). Die Korngröße erscheint bei titanreichem BT-BNT minimal kleiner, ein signifikanter Unterschied existiert allerdings nicht (Kapitel 4.3.2, Abbildung 52). Die Löslichkeit von Barium scheint bei BT-BNT ebenfalls größer zu sein, als die von Titan, da

auch hier nur in den Mikrostrukturen der titanreichen Proben Sekundärphase zu erkennen war (Kapitel 4.3.2, Abbildung 52). Röntgenografisch ist diese Sekundärphase jedoch nicht sichtbar (Kapitel 4.3.2, Abbildung 51). Das kann daran liegen, dass der Anteil der Sekundärphase unterhalb der Detektionsgrenze des Röntgengerätes liegt. Eine andere Möglichkeit wäre theoretisch, dass es sich bei der Sekundärphase um eine amorphe Struktur handeln könnte, da amorphe Phasen im Röntgengerät keine Reflexe zeigen.

5.2.3 Einfluss der Sinteratmosphäre auf optische und mikrostrukturelle Eigenschaften von BNT und BT-BNT

Bismut-Natriumtitanat

Die Ergebnisse zu den in unterschiedlichen Atmosphären gesinterten Bismut-Natriumtitanat Proben (Kapitel 4.2.2, Abbildung 33) zeigen eindrucksvoll den Einfluss, den die Sinteratmosphäre haben kann: Durch Erhöhen des Sauerstoffpartialdrucks der Sinteratmosphäre konnten transluzente Proben hergestellt werden, während die in Luft gesinterten Proben opak waren. Der Unterschied dieser optischen Eigenschaften resultiert aus einer porenfreien homogenen Mikrostruktur des transluzenten Bismut-Natriumtitanats während beim opaken Bismut-Natriumtitanat noch ein Anteil an Poren im Kristallgitter vorhanden ist. Da die in Luft und Sauerstoff gesinterten Proben aus identischen Chargen stammen und auch die Probenvorbereitung gleich war, kann nur der unterschiedliche Sauerstoffpartialdruck der Ursprung für die unterschiedlichen makroskopischen optischen Eigenschaften sein.

Auf einen Einfluss der Sinteratmosphäre auf die Bildung einer Sekundärphase gibt es keinen Hinweis, da die Sekundärphase unabhängig von der Sinteratmosphäre ausschließlich in $B_{0,51}NT$, der Probe mit dem höchsten Bismutüberschuss, vorhanden ist. Allerdings hat die Sinteratmosphäre einen Einfluss darauf, wie die Sekundärphase im gesinterten Material vorliegt: in Sauerstoff gesintert liegt sie fein verteilt vor, wohingegen sie in Luft gesintert agglomeriert vorliegt (Kapitel 4.2.2, Abbildung 51, c) und d)).

Die Kristallstruktur der transluzenten Bismut-Natriumtitanat Probe zeigt eine pseudokubische Struktur (Kapitel 4.2.3, Abbildung 34). Oberflächenempfindliche Beugungsexperimente in Reflektionsgeometrie (Kapitel 4.2.3, Abbildung 34) weisen darauf hin, dass starke Verzerrungen oder Phasenkoexistenzen das Ergebnis von Sauerstoffleerstellen, anderen Defekten oder stöchiometrischen Schwankungen sein können. Da Sauerstoffleerstellen größer sind als ein Sauerstoffion [123], fördert die Bildung von Sauerstoffleerstellen in der Nähe der Oberfläche die Entstehung von Verzerrungen. Wenn die Zusammensetzung inhomogen ist, können geringfügige Änderungen der Stöchiometrie zur Entstehung von tetragonalen oder rhomboedrischen Verzerrungen führen [124]. Da die

Materialien und Verarbeitungsparameter bis auf einen reduzierten Sauerstoffpartialdruck identisch sind, könnte eine zunehmende Umwandlung der Ti^{4+} - in Ti^{3+} -Zustände der Ursprung für die Bildung von Sauerstoffleerstellen in der Nähe der Oberfläche der in Luft gesinterten Proben sein.

BT-BNT

Auch BT-BNT Proben zeigen einen ähnlichen Einfluss der Sinteratmosphäre auf die optischen Eigenschaften (Kapitel 5.2.3, Abbildung 66). Mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck sinkt die Dichte der Proben, was anhand der Beispielbilder aus Abbildung 66 veranschaulicht werden kann. Die in Sauerstoff gesinterte Probe (Abbildung 66, links) ist nahezu transluzent, was auf eine quasi porenfreie Mikrostruktur hindeutet, während die in Luft gesinterte Probe (Abbildung 66, Mitte) opak ist. Die in Stickstoff gesinterte Probe (Abbildung 66, rechts) ist weiß und ist auf der Auflagefläche im Durchmesser verbreitert, als wäre sie beim Sintern leicht aufgeschmolzen.



Abbildung 66: Beispielbilder von in Sauerstoff (links), Luft (mitte) und Stickstoff (rechts) gesinterten BT-BNT Proben.

Mikrostrukturaufnahmen zeigen, dass der Anteil an Sekundärphase und die Porosität mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck zunehmen (Kapitel 4.3.4, Abbildung 59). Die Diffraktogramme der Synchrotronmessungen von $BT-BNT_{0,4}$ und $BT-BNT_{0,6}$ (Kapitel 4.3.4, Abbildung 63 und 64) der in Luft und Sauerstoff gesinterten Proben besitzen jeweils fast identische Beugungsmuster, während die in Stickstoff gesinterten Proben jeweils eine größere Reflexaufspaltung zwischen den 002- und 200-Reflexen aufweisen. Dies deutet auf eine größer werdende tetragonale Verzerrung bei sinkendem Sauerstoffpartialdruck hin. Dies könnte mit der zunehmenden Porosität beziehungsweise Sekundärphase zusammenhängen: Durch unterschiedliche mechanische Eigenschaften von Poren und Flüssigphase während des Sinterns, können sich Körner im kornfreien Raum ausdehnen beziehungsweise die flüssige Sekundärphase zusammenschieben. Dies könnte dazu führen, dass Körner hinsichtlich ihrer Ausdehnungsmöglichkeiten we-

niger beschränkt sind und sich so ein größeres c/a -Verhältnis einstellen kann im Gegensatz zu den dichten Mikrostrukturen bei den in Sauerstoff und Luft gesinterten Proben, bei denen die Körner sich gegenseitig an der Ausdehnung hindern.

5.2.4 Einfluss der Herstellungsparameter und Sinteratmosphäre auf die Evaporation von Bismut in BNT und BT-BNT

Bismut-Natriumtitanat

Bei der Herstellung von Bismut-Natriumtitanat ist vor allem das Abdampfen von Bismut problematisch. Bereits während der Kalzination ist ein Abdampfen, vor allem bei höheren Kalzinationstemperaturen oder zweistufigen Kalzinationsprozessen, wahrscheinlich. Da in dieser Arbeit bei einer sehr niedrigen Kalzinationstemperatur von 605 °C kalziniert wurde, ist vermutlich vergleichsweise wenig Bismut bei der Pulverherstellung abgedampft. Beim Sintern wurden in dieser Arbeit höhere Temperaturen, als in der Literatur angegeben [71,77,80] verwendet. Auch wurde kein Pulverbett benutzt, um das Abdampfen von Bismut zu verhindern, wie es Hiruma et al. praktizieren [80].

Trotz dieser Sinterbedingungen konnte eine bismutreiche Sekundärphase in der Komposition $B_{0,51}NT$ mittels Rasterelektronenmikroskopie detektiert werden (Kapitel 4.2.2, Abbildung 33), die Li et al. bei gleicher Komposition nur durch Transmissionselektronenmikroskopie nachweisen konnten [125]. Vermutlich liegt der Anteil an bismutreicher Sekundärphase in der $B_{0,51}NT$ Probe dieser Arbeit höher als bei Li et al. [125]. Dadurch konnte die Sekundärphase mittels Rasterelektronenmikroskopie, einer Charakterisierungsmethode mit einer geringeren Sensitivität als die der Transmissionselektronenmikroskopie, detektiert werden.

Da bei Li et al. die Rohstoffe vor der Verwendung bei 400 °C getrocknet wurden [125], liegt der Unterschied zum einen in der in dieser Arbeit verwendeten niedrigeren Kalzinationstemperatur und zum Anderen in der Sinteratmosphäre. Daher liegt die Vermutung nahe, dass bei einem oder beiden der genannten Prozessschritte weniger Bismut abdampfte als bei Li et al. [125]. Da sich auch die Art, wie die Sekundärphase in Bismut-Natriumtitanat vorliegt mit unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck ändert, scheint ein genereller Einfluss der Sinteratmosphäre auf die Sekundärphase wahrscheinlich.

BT-BNT

Betrachtet man die bei verschiedenen Sinteratmosphären gesinterten unterschiedlich farbigen BT-BNT Proben (Kapitel 5.2.3, Abbildung 66), erhärtet sich die im vorherigen Absatz getroffene Annahme, dass der Sauerstoffpartialdruck Einfluss auf die Sekundärphase besitzt. Bei $BT-BNT_{0,6}$, der Probe mit dem höchsten Anteil an Bismut-Natriumtita-

nat, ist eine deutliche Zunahme der Sekundärphase mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck zu erkennen. Dies könnte auf eine Zunahme der Bismutevaporation mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck hindeuten: Die in Stickstoff gesinterte Probe in Abbildung 66 besitzt nach dem Sintern eine weiße Farbe, die in höherem Sauerstoffpartialdruck gesinterten Proben jedoch eine gelbe Farbe. Dieser Farbunterschied lässt sich vermutlich auf das vermehrte Abdampfen von Bismut zurückführen, da Bismut für die Gelbfärbung der Pulver und Proben verantwortlich ist. Abbildung 67, c) zeigt einen Ausschnitt der in Stickstoff gesinterten BT-BNT_{0,6} Probe mit einer kubischen bis tetragonalen Kornmorphologie, während die in Sauerstoff (Abbildung 67, a)) und Luft (Abbildung 67, b)) gesinterten Körner sphärische Kornmorphologie besitzen. Laut Sittiketkron et al. und Zuo et al. ändert sich die Kornmorphologie in Bismut-Natriumtitanat mit zunehmendem A-Platzüberschuss von sphärisch zu kubischer Form bei in Luft gesinterten Proben [78,84]. Daher könnte die kubische bis tetragonale Kornmorphologie auch auf einen zunehmenden A-Platzüberschuss der in Stickstoff gesinterten BT-BNT_{0,6} Probe hindeuten. Allein durch das Abdampfen von Bismut lässt sich das Beobachtete jedoch nicht erklären, da sich so ein A-Platzdefizit einstellen würde. Es muss also noch ein anderer Prozess ablaufen, damit sich in den Körnern ein A-Platzüberschuss einstellen kann. Dies könnte mit dem zunehmenden Anteil an Sekundärphase mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck zusammenhängen und wird im nachfolgenden Abschnitt betrachtet (Kapitel 5.3). Da beim Sintern in Sauerstoff jedoch wenig bis kein Bismut abdampft, sorgt möglicherweise nicht das Bismutdefizit für Sauerstoffleerstellen, wie von Li et al. vorgeschlagen [88], sondern Sauerstoffleerstellen sorgen für ein Abdampfen von Bismut und erzeugen damit ein Bismutdefizit.

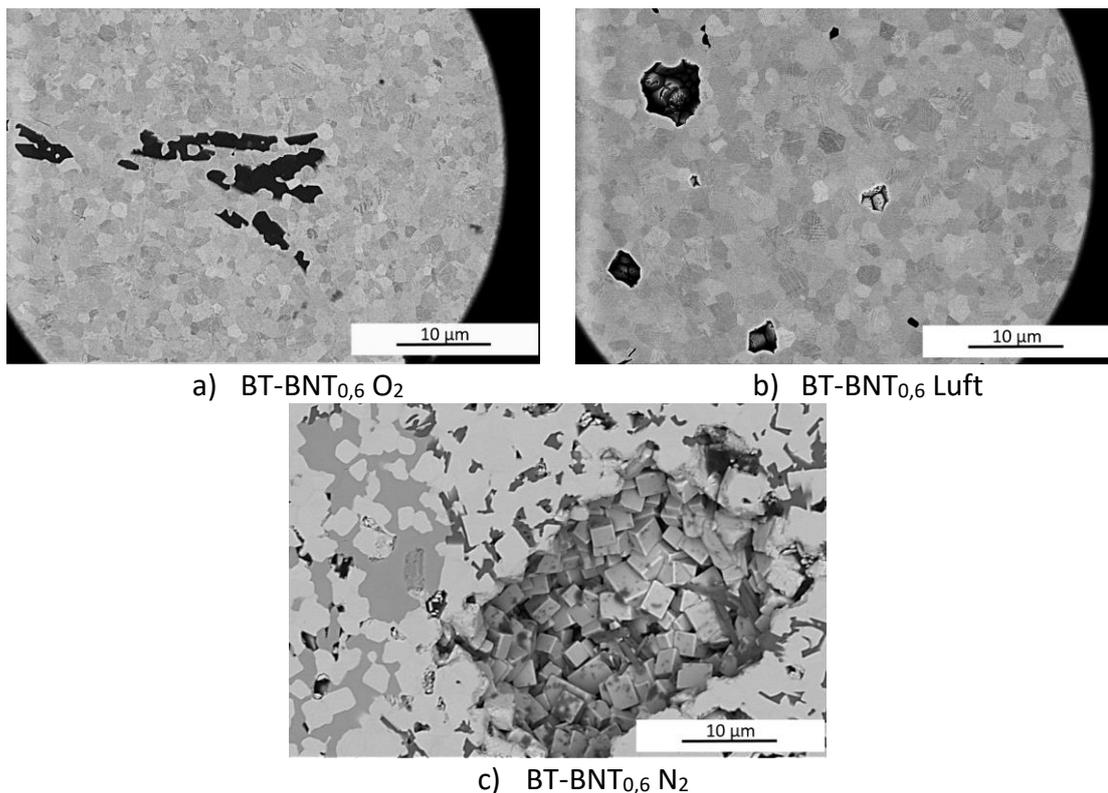


Abbildung 67: BT-BNT_{0,6} gesintert in a) Sauerstoff, b) Luft und c) Stickstoff bei 1250 °C und einer Stunde Haltezeit.

5.3 Zusammensetzung der Sekundärphase

Abbildung 68 zeigt den Untergrund der in Stickstoff gesinterten BT-BNT Proben. Es ist zu erkennen, dass der Anteil und die Anzahl an Sekundärphasenpeaks mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat zunimmt. Aufgrund der Anzahl der Sekundärphasenpeaks ist eine Strukturanalyse zur Identifikation der Sekundärphase kaum möglich. Die Sekundärphasenpeaks beginnen bei knapp über $1^\circ 2\theta$, was auf eine große Elementarzelle und eine komplexe oxidische Struktur hindeutet. Mikrostrukturaufnahmen der in Stickstoff gesinterten BT-BNT_{0,6} Probe (Kapitel 4.3.4, Abbildung 60) zeigen jedoch deutlich zwei Sekundärphasen. Daher ist die steigende Anzahl an Sekundärphasenreflexe zumindest bei BT-BNT_{0,6} durch mindestens eine weitere komplexe Sekundärphase zu erklären.

Da die Sekundärphasen in den Mikrostrukturaufnahmen dunkler sind als die Körner, ist die Anzahl an leichteren Elementen in den Sekundärphasen höher als in der verbleibenden Mikrostruktur. Es ist bekannt, dass nicht stöchiometrisches Bariumtitanat verschiedene komplexe oxidische Sekundärphasen bildet, wie beispielsweise Ba₆Ti₁₇O₄₀ [29]. Oberhalb einer Sintertemperatur von 1320 °C wird die Ba₆Ti₁₇O₄₀ Sekundärphase, die sich bei einem A-Platzdefizit bildet, zu einer Flüssigphase (Kapitel 2.2, Abbildung 8). Da

Bismut beim Sintern in Stickstoff abdampft und somit ein A-Platzdefizit entsteht, könnte es sich möglicherweise um diese titanreiche Sekundärphase handeln. Durch die zunehmende Separierung titanreicher Sekundärphasen würde sich auch der in Kapitel 5.2.4 vermutete zunehmende A-Platzüberschuss in den Körnern abschließend erklären lassen.

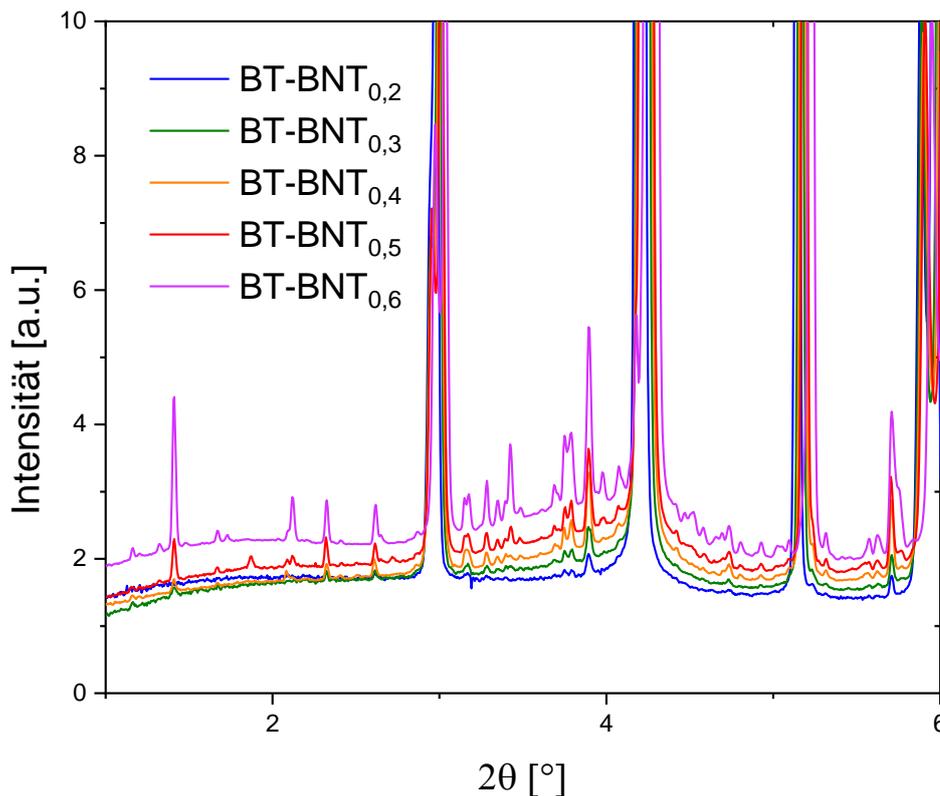


Abbildung 68: Vergrößerung der Synchrotronmessungen der in Stickstoff gesinterten Proben BT-BNT_{0,2} (blau), BT-BNT_{0,3} (grün), BT-BNT_{0,4} (gelb), BT-BNT_{0,5} (rot) und BT-BNT_{0,6} (lila) in einem Winkelbereich von 1° bis 6° 2θ.

Da Bismut- und Natriumionen die Bariumionen auf den A-Plätzen im Perowskit austauschen, ist es naheliegend anzunehmen, dass dies ebenso auf Sekundärphasen zutrifft und sich Sekundärphasen in BT-BNT aus unterschiedlichen Anteilen an Barium-, Natrium- und Bismutionen auf den A-Plätzen zusammensetzen können. Mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat sinkt die theoretisch benötigte Sintertemperatur (Kapitel 2.4.2, Abbildung 16). Daher ist es möglich, dass auch die eutektische Temperatur sinkt, die benötigt wird, um die Ba₆Ti₁₇O₄₀ Flüssigphase zu bilden.

Aufgrund der zunehmenden Evaporation von Bismut verschiebt sich die Zusammensetzung im Phasendiagramm vermutlich weiter auf die titanreiche Seite. Ab einem Anteil von etwa 66 mol% Titandioxid entsteht laut Phasendiagramm eine andere Sekundärphase,

nämlich BaTi_2O_5 (Kapitel 2.2.3, Abbildung 8). Diese Sekundärphase enthält eine deutlich geringere Anzahl an leichten Titan- und Sauerstoffionen und muss dementsprechend auf den gezeigten Mikrostrukturaufnahmen (Kapitel 4.3.4, Abbildung 60) heller sein als die $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ Sekundärphase. Daher kann angenommen werden, dass es sich bei der dunkleren der beiden Sekundärphasen um die im Bariumtitanat bekannte $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ Phase und bei der helleren Sekundärphase um eine BaTi_2O_5 Phase handelt. Diese Sekundärphasen werden vermutlich im BT-BNT Mischkristallsystem neben Bariumionen auch Natrium- und möglicherweise Bismutionen auf den A-Plätzen enthalten.

5.4 Einfluss des Anteils an BNT auf mikrostrukturelle Eigenschaften und Curietemperatur

Abbildung 69 zeigt die Abhängigkeit der mittleren Korngröße vom Anteil an Bismut-Natriumtitanat in BT-BNT. Mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat steigt die mittlere Korngröße tendenziell an. Dies liegt vermutlich daran, dass die Sinterteremperatur von allen BT-BNT Proben unabhängig vom Anteil an Bismut-Natriumtitanat $1250\text{ }^\circ\text{C}$ betrug, die theoretisch benötigte Sinterteremperatur mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat jedoch abnimmt (Kapitel 2.4.2, Abbildung 16).

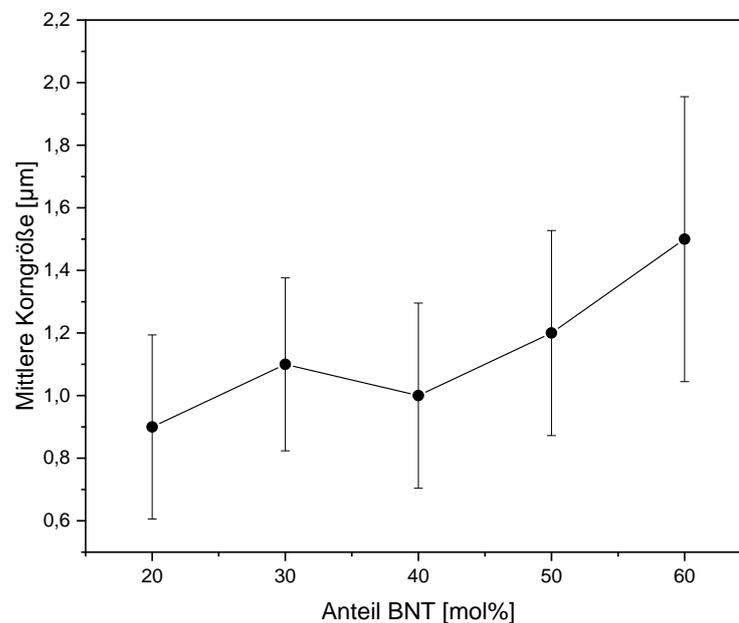


Abbildung 69: Mittlere Korngröße in Abhängigkeit des Anteils an Bismut-Natriumtitanat für in Sauerstoff gesintertes BT-BNT. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung vom Mittelwert der gemessenen Korndurchmesser an.

In den Ausschnitten der 111-, 002- und 200-Reflexe der Röntgendiffraktogramme (Kapitel 4.3.3, Abbildung 58) ist zu erkennen, dass sich die Reflexe der gesinterten BT-BNT Proben mit zunehmendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat zu höheren Winkeln verschieben. Diese Reflexverschiebung lässt sich durch kleiner werdende Elementarzellen erklären. Diese Verkleinerung findet vermutlich aufgrund der zunehmenden Substitution der vergleichsweise großen Bariumionen durch kleinere Natrium- und deutlich kleinere Bismutionen auf den A-Plätzen statt. Es ist ein leichter Trend zu erkennen, dass die Reflexaufspaltung des 200-Reflexes mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat größer wird, was auf eine größer werdende tetragonale Verzerrung schließen lässt. Da allerdings BT-BNT_{0,6} die größte tetragonale Verzerrung aufweist, die Curietemperatur jedoch bei diesem Anteil nicht den höchsten Wert besitzt, könnte ein Oberflächeneffekt für die unterschiedlich großen Verzerrungen verantwortlich sein, wie bereits für BT-BNT in dieser Arbeit in Kapitel 4.3.1 demonstriert wurde. Die zunehmende Verbreiterung des 002-Reflexes (Kapitel 4.3.3, Abbildung 58) könnte auf einen Domäneneffekt hindeuten: Durch Stauchungen der tetragonalen c-Achsen an Domänenwänden können Spannungen beziehungsweise Verzerrungen an den Domänenwänden entstehen. Weiterhin können Spannungen an Domänenwänden zunehmen, wenn Domänen schmaler werden: Die Anzahl an Domänenwänden und damit der Volumenanteil an gestauchten c-Achsen an den Domänenwänden steigt, wodurch der Anteil an Spannungen erhöht wird. Es ist bekannt, dass mit zunehmendem c/a-Verhältnis die Spannungen an Domänenwänden zunehmen [126]. Die zunehmende Verbreiterung des 002-Reflexes wird also aus einer Zunahme von Spannungszuständen und einer Erhöhung dieser an den Domänenwänden resultieren. Grundsätzlich würde sich dieser Effekt auch mit kleiner werdenden Korngrößen erklären lassen. Dass die Korngröße mit zunehmendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat jedoch konstant bleibt beziehungsweise zunimmt, widerspricht dieser Vermutung. Abgesehen davon, erscheint es, als wären die erkennbaren Domänen der BT-BNT_{0,6} Probe schmaler als die der anderen BT-BNT Proben (Kapitel 4.3.3, Abbildung 53, blaue Pfeile).

Abbildung 70 zeigt die Curietemperaturen der BT-BNT_x Proben in Abhängigkeit des Anteils an Bismut-Natriumtitanat. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Werten in der Literatur [108,110], sind die Werte der Curietemperaturen unterschiedlich.

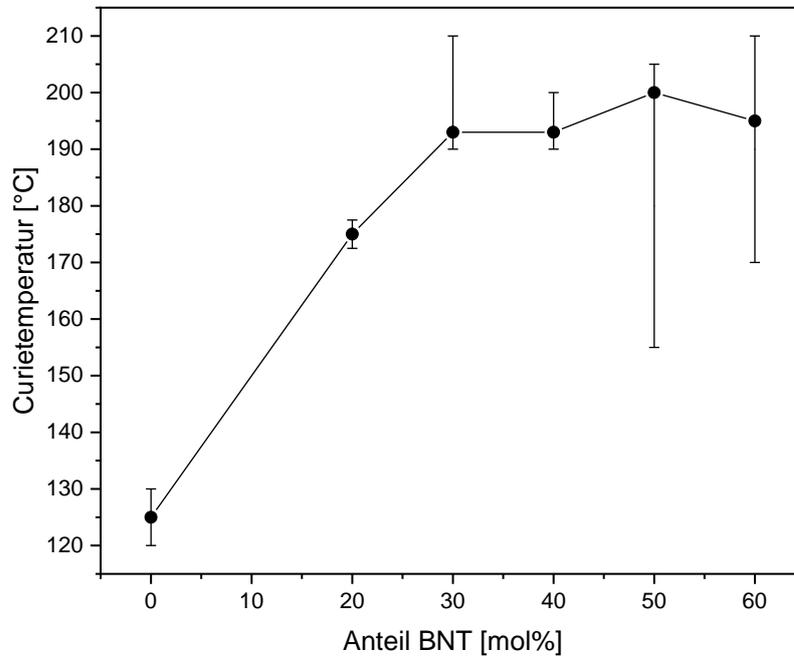


Abbildung 70: Curietemperatur in Abhängigkeit des Anteils an Bismut-Natriumtitanat in mol% mit zugehörigen Fehlerbalken. Der Wert der Curietemperatur von undotiertem Bariumtitanat wurde aus der Literatur übernommen [22].

Die in dieser Arbeit maximal erreichte Curietemperatur betrug etwa 200 °C bei einem Anteil von 50 % Bismut-Natriumtitanat und ist deutlich niedriger, als die maximal erreichbaren 230 °C, die von Takeda et al. angegeben wurde [110]. Betrachtet man die Röntgendiffraktogramme (Kapitel 4.3.3, Abbildung 58), ist zu erkennen, dass die Reflexbreiten mit steigendem Anteil an Bismut-Natriumtitanat zunehmen. Diese zunehmende Verbreiterung kann mit einem zunehmenden diffusen Phasenübergang korreliert werden, der durch den zunehmenden Einfluss der Relaxoreigenschaft des Bismut-Natriumtitanat induziert wird. Die breiten Reflexe deuten also auf eine zunehmende Unordnung hin. Durch die Zunahme dieses diffusen Phasenübergangs wird eine exakte Bestimmung der Curietemperatur mit steigendem Bismut-Natriumgehalt ungenauer, was auch aus den Fehlerbalken in Abbildung 70 ersichtlich ist. Dies ist, neben der Verwendung verschiedener Methoden zur Bestimmung der Curietemperatur, sicherlich auch ein Faktor, der die unterschiedlichen Werte der Curietemperaturen in der Literatur zumindest teilweise erklärt. Da nur der Einfluss des Anteils an Bismut-Natriumtitanat von BT_{unkalz}-BNT_{kalz} untersucht wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Herstellungsmethode auch einen Einfluss auf die Höhe der Curietemperatur haben könnte.

Dies zeigt, dass die Komplexität des Materialsystems BT-BNT hoch ist und weiterer Forschungsbedarf besteht.

5.5 Einfluss der Dotierung auf mikrostrukturelle und elektrische Eigenschaften von Bariumtitanat

Kapitel 4.1.3 zeigt, dass die Dotierung einen großen Einfluss auf das Kornwachstum und die Mikrostruktur haben kann. Mit lanthandotiertem Bariumtitanat lässt sich eine relativ hohe Dichte bei gleichzeitig kleineren Korngrößen, als bei undotiertem Bariumtitanat erzeugen. Je höher der Dotieranteil, desto kleiner bleiben die Körner und desto höher muss die Sintertemperatur gewählt werden, um eine hohe Dichte zu erreichen. Lanthan hemmt das Kornwachstum und unterdrückt bimodales Kornwachstum mit zunehmendem Lanthangehalt (Kapitel 4.1.3, Abbildung 23).

Bei niobdotiertem Bariumtitanat zeigt sich ein ähnlicher, wenn auch weniger ausgeprägter Einfluss des Dotieranteils auf die Mikrostruktur (Kapitel 4.1.3, Abbildung 24): Die Körner von $\text{BT}_{0,05\text{Nb}}$ besitzen bei einer Sintertemperatur von 1300 °C eine hohe Anzahl intragranularer Poren (Kapitel 4.1.3, Abbildung 24, a)). Dies deutet darauf hin, dass es sich hierbei um abnormal gewachsene Körner handelt. Da die resultierende Korngröße bei gleichen Sinterbedingungen im Vergleich zu undotiertem Bariumtitanat geringer ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Dotierung die Kornwachstumsgeschwindigkeit zunehmend verringert. Mit steigendem Niobanteil nehmen sowohl Korngröße als auch intragranulare Porosität ab (Kapitel 4.1.3, Abbildung 24). Da die Geschwindigkeit des Kornwachstums abnimmt, werden Poren nicht mehr überwachsen. Bei einem Prozent Niob besitzen die bei 1300 °C und 1350 °C bei jeweils einer Stunde Haltezeit gesinterte $\text{BT}^{\text{Ba}}_{1,0\text{Nb}}$ eine Dichte von 77 beziehungsweise 78 %. Das Kornwachstum wird also so stark gehemmt, dass die Verdichtung des Materials mit diesen Sinterparametern nicht abgeschlossen werden kann (Abbildung 71).

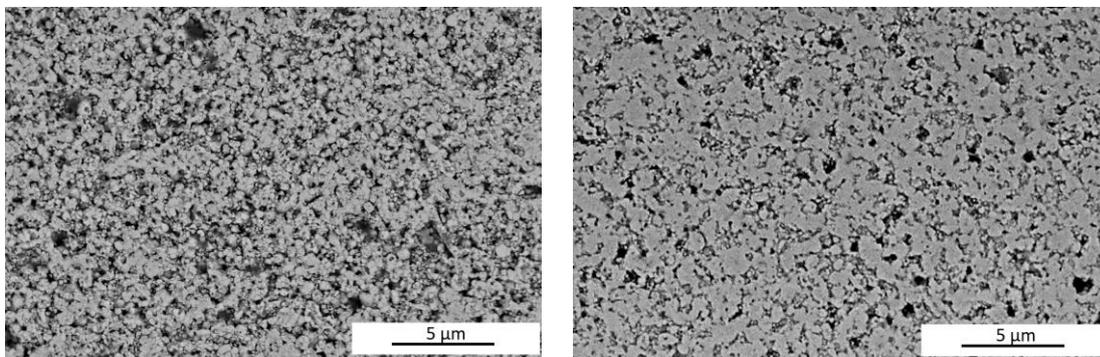


Abbildung 71: Mikrostrukturen der niobdotierten bariumreichen Bariumtitanate $\text{BT}^{\text{Ba}}_{1,0\text{Nb}}$ bei 1300 °C (links) und 1350 °C (rechts) gesintert mit einer Stunde Haltezeit.

Für niobdotiertes und lanthandotiertes Bariumtitanat konnten sowohl leitfähige titanreiche als auch leitfähige bariumreiche Proben hergestellt werden (Kapitel 4.1.5, Abbildung 27). Aufgrund der bereits in Kapitel 4.1.5 beschriebenen messtechnischen Unsicherheiten kann nur eine grobe Abschätzung über die Höhe der elektrischen Widerstände der verschiedenen Proben gegeben werden. Welche elektrisch aktive Komponente allerdings für die insgesamt hohen oder niedrigen elektrischen Widerstände verantwortlich ist, bleibt mit dieser Messmethode ungeklärt. Um spezifische elektrische Eigenschaften entwickeln zu können, ist es jedoch von großer Bedeutung, ob ein hoher elektrischer Widerstand durch beispielsweise Körner, Korngrenzen oder Elektroden verursacht wird.

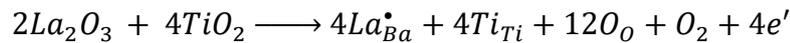
Da die Streuung der elektrischen Widerstandswerte bei gleicher Art und Menge der Dotierung mit nur wenigen Ωcm über $10^6 \Omega\text{cm}$ bis hin zu vollständig isolierenden elektrischen Eigenschaften reicht, müssen Sinterparameter und Mikrostruktur einen signifikanten Einfluss auf den elektrischen Widerstand besitzen. Die bei höheren Temperaturen gesinterten Proben besitzen in der Regel einen geringeren elektrischen Widerstand und damit eine höhere Leitfähigkeit als die bei niedrigeren Temperaturen gesinterten Proben. Diese höhere Gesamtleitfähigkeit ist vermutlich auf die größere Korngröße beziehungsweise den niedrigeren Anteil an resistiveren Korngrenzen im Bulk zurückzuführen. Da die mittels Impedanzmessung untersuchten Proben sehr hohe Kornleitfähigkeiten, jedoch trotzdem teilweise hohe bis sehr hohe elektrische Gesamtwiderstände besaßen, lässt dies auf Korngrenzen mit hohen elektrischen Widerständen schließen.

Aufgrund der Beobachtung, dass dotiertes bariumreiches Bariumtitanat keine oder nur sehr wenig Sekundärphase aufweist (Kapitel 4.1.4, Abbildung 26), könnte man annehmen, dass der vorherrschende Defektmechanismus die Bildung von Titanleerstellen ist und damit der Überschuss an Barium ausgeglichen wird, wie es in der defektchemischen Gleichung von Smyth und Chan (Kapitel 2.2.4) dargestellt ist [43]:



Da Titanleerstellen im Atomgitter relativ unbeweglich sind und so elektrisch isolierende Proben erzeugt werden [46], zumindest jedoch die Körner der dotierten Bariumtitanate eine hohe Leitfähigkeit aufweisen, erscheint diese Erklärung jedoch unplausibel. Die Leitfähigkeit könnte durch eine zunehmende Umwandlung der Ti^{4+} - in Ti^{3+} -Zustände und eine damit zusammenhängende Bildung von Sauerstoffleerstellen erfolgen. Andererseits wäre auch der von Morrison et al. vorgeschlagene Defektmechanismus (Kapitel 2.2.4) der Entstehung von freien Elektronen durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen [47] plausibel.

Laut Smyth und Chan tritt dieser Fall bei stöchiometrischem Bariumtitanat auf [43]:



Weiter wird vermutet, dass Titanleerstellen dazu beitragen, dass der Ausbau von Sauerstoff aus dem Gitter vereinfacht wird. Dies würde wiederum die niedrigeren spezifischen Widerstände der bariumreichen lanthandotierten Bariumtitanate erklären: da durch das Fehlen von Titan im Gitter bereits Titanleerstellen vorhanden sind, wird der Ausbau von Sauerstoffleerstellen begünstigt. Dadurch können sich Sauerstoffleerstellen bilden, obwohl in reiner Sauerstoffatmosphäre gesintert wurde. Dadurch wären neben Titanleerstellen auch durch Sauerstoffleerstellen erzeugte freie Elektronen vorhanden, die die Leitfähigkeit erhöhen:



5.6 Einfluss der Herstellungsmethode auf die elektrischen Eigenschaften von BNT und BT-BNT

Bismut-Natriumtitanat

Die im Arrhenius-Diagramm (Kapitel 4.2.4, Abbildung 38) gezeigte Aktivierungsenergie der Leitfähigkeitswerte von $B_{0,505}NT$ mit einem Wert von etwa 2,2 eV ist vergleichbar zu anderen bismutreichen, elektronisch isolierenden Bismut-Natriumtitanat-Proben, liegt jedoch um fast 30 % über den höchsten veröffentlichten Werten von 1,7 eV [75]. Dies ist vermutlich auf eine Kombination aus dem geringen Bismutverlust durch die sorgfältige Pulverherstellung, der niedrigen Kalzinationstemperatur und dem Sintern in reiner Sauerstoffatmosphäre zurückzuführen. Durch die Sauerstoffatmosphäre beim Sintern werden Sauerstoffleerstellen und ein Abdampfen von Bismut unterdrückt. Dies führt dazu, dass der ionische Leitfähigkeitsmechanismus effektiv unterdrückt wird, was zu besseren elektrisch isolierenden Eigenschaften führt. Durch das Sintern in Sauerstoff konnten zusätzlich makroskopisch transluzente Proben mit sehr hohen Dichten hergestellt werden (Kapitel 4.2.2, Abbildung 32). Poren sind nicht nur mikrostrukturelle und mechanische, sondern auch elektrische Defekte. Sie können zu elektrischen Kurzschlüssen und zum Versagen der Komponente führen [127]. Infolgedessen ist eine porenfreie Mikrostruktur weniger anfällig für ein Materialversagen während der Anwendung.

BT-BNT

Die stark unterschiedlichen Verläufe der Nyquistdiagramme, der mit unterschiedlichen Herstellungs- beziehungsweise Kalzinationsmethoden hergestellten BT-BNT Proben (Kapitel 4.3.1, Abbildung 43) zeigen, dass ein deutlicher Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften existiert:

Da jeder Halbkreis in einem Nyquistdiagramm eine elektrisch aktive Komponente darstellt, ist klar, dass $BT_{\text{kalz}}\text{-}BNT_{\text{kalz}}$, $BT_{\text{unkalz}}\text{-}BNT_{\text{kalz}}$ und $BT_{\text{kalz}}\text{-}BNT_{\text{unkalz}}$ jeweils mindestens zwei elektrisch aktive Komponenten besitzen. Bei $BT_{\text{unkalz}}\text{-}BNT_{\text{unkalz}}$ trägt allerdings nur eine Komponente zu den elektrischen Eigenschaften bei. Aufgrund der ähnlichen Größe der beiden Halbkreise in $BT_{\text{unkalz}}\text{-}BNT_{\text{kalz}}$ folgt, dass beide elektrisch aktiven Komponenten fast gleichermaßen zum elektrischen Widerstand beitragen, da der Durchmesser des Halbkreises eines Nyquistdiagramms direkt den elektrischen Widerstand anzeigt.

Bei genauerer Betrachtung der M'' - als auch Z'' -Diagramme von $BT_{\text{unkalz}}\text{-}BNT_{\text{unkalz}}$ und $BT_{\text{kalz}}\text{-}BNT_{\text{unkalz}}$ zeigt sich, dass die vollständig unkalzinierte Mischung eine elektrisch homogenere Mikrostruktur besitzt als $BT_{\text{kalz}}\text{-}BNT_{\text{unkalz}}$, da die M'' - und Z'' -Diagramme von $BT_{\text{unkalz}}\text{-}BNT_{\text{unkalz}}$ in ihrem Verlauf deutlich ähnlicher sind. Allerdings zeigen die M'' -Diagramme beider Proben jeweils eine kleine Schulter, was auf Segregation oder andere chemische Inhomogenitäten mit unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften hindeuten könnte. Da diese Schultern eine Kapazität von 1 nF besitzen, repräsentiert diese elektrisch aktive Komponente den ferroelektrischen Bulk. Diese Annahme konnte für $BT_{\text{unkalz}}\text{-}BNT_{\text{kalz}}$ und $BT_{\text{kalz}}\text{-}BNT_{\text{unkalz}}$ durch das charakteristische Curie-Weiss Verhalten der Körner (Kapitel 2.1.3) oberhalb der Curietemperatur bestätigt werden (Abbildung 72, grüne und gelbe Dreiecke). Für $BT_{\text{kalz}}\text{-}BNT_{\text{kalz}}$ und $BT_{\text{unkalz}}\text{-}BNT_{\text{unkalz}}$ liegen für eine gesicherte Aussage nicht genug Datenpunkte vor. Da sich die vorhandenen Datenpunkte jedoch in ihrem Verlauf in Abhängigkeit der Temperatur als auch der Kapazität sehr ähneln, ist es wahrscheinlich, dass es sich bei den elektrisch aktiven Komponenten ebenso um die ferroelektrischen Körner handelt. Aus Abbildung 72 ist zudem ersichtlich, dass es sich bei den anderen elektrisch aktiven Komponenten (Abbildung 72, Kreise) nicht um ferroelektrische Bulkeffekte handelt, da sie kein Curie-Weiss Verhalten zeigen. Durch welches mikrostrukturelle Phänomen diese elektrisch aktive Komponente erzeugt wird, lässt sich mit den Untersuchungsmethoden dieser Arbeit nicht eindeutig feststellen, da sich die Bereiche der Kapazitäten verschiedener elektrisch aktiver Komponenten teilweise überschneiden.

Weiterhin ist zu erkennen, dass sich die Steigung der Kurve von $BT_{\text{unkalz}}\text{-}BNT_{\text{unkalz}}$ und der Schnittpunkt mit der x-Achse deutlich von den anderen BT-BNT Proben unterscheidet (Abbildung 72, gestrichelte Linien). Dies könnte darauf hindeuten, dass die Curietemperatur dieser Probe höher ist, als die der anderen. Betrachtet man allerdings die Maxima der Permittivitäten (Kapitel 4.3.1, Abbildung 46), so ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Dies deutet wiederum darauf hin, dass die Curietemperaturen alle in einem Bereich bei etwa 200 °C liegen. Daher ist es wahrscheinlicher, dass der lineare Fit aufgrund der wenigen vorhandenen Daten von $BT_{\text{unkalz}}\text{-}BNT_{\text{unkalz}}$ zu ungenau ist.

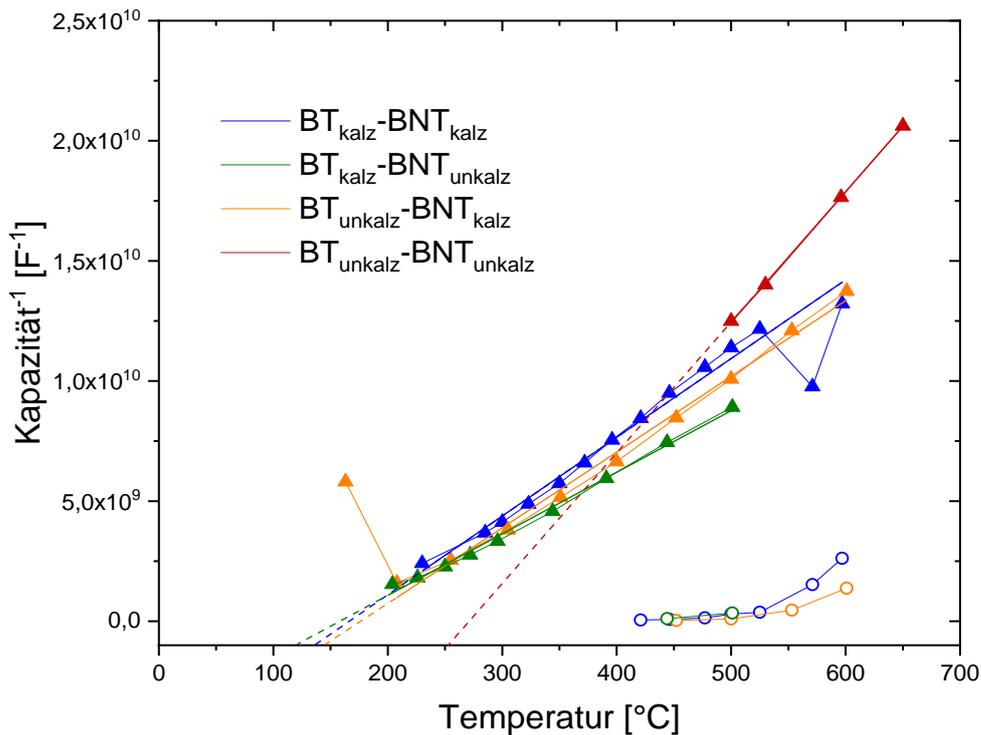


Abbildung 72: Reziproker Wert der Kapazität über der Temperatur aufgetragen für alle elektrisch aktiven Komponenten zeigt Curie-Weiss Verhalten. Die Dreiecke zeigen die elektrisch aktiven Komponenten, die mithilfe der Z'' -Peaks bestimmt wurden, die Kreise zeigen die elektrisch aktiven Komponenten, die mithilfe der M'' -Peaks bestimmt wurden. Die gestrichelten Linien zeigen die zugehörigen linearen Fits bis zum Schnittpunkt mit der x-Achse.

Da die Peakintensitäten der Z'' - und M'' -Diagramme für die verschiedenen Proben sehr unterschiedlich sind (Kapitel 4.3.1, Abbildung 44), werden die Werte logarithmisch aufgetragen. Abbildung 74 zeigt die Z'' -Peaks und Abbildung 74 die M'' -Peaks für alle Proben bei 500 °C gemessen. Wie bereits gezeigt, besitzt $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ nur einen einzigen Z'' - und M'' -Peak bei 10^3 Hz mit einer schwachen Schulter im M'' -Diagramm zu höheren Frequenzen hin. $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ und $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ zeigen jeweils einen Peak im Z'' -Diagramm mit einer zum M'' -Peak zugehörigen Schulter bei 10^3 Hz und einer kleinen zum Z'' -Peak zugehörigen Schulter im M'' -Diagramm bei $2 \cdot 10^5$ Hz. $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ zeigt ein ähnliches Verhalten wie $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ und $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$. Die Z'' - und M'' -Peaks sind jedoch zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Die Z'' -Schulter ist hier ein deutlich sichtbarer Peak und die M'' -Schulter ist fast nicht mehr sichtbar. Bei allen Proben beziehen sich die M'' -Schultern und die Z'' -Peaks, sowie die Z'' -Schultern und die M'' -Peaks jeweils auf dieselbe elektrisch aktive Komponente.

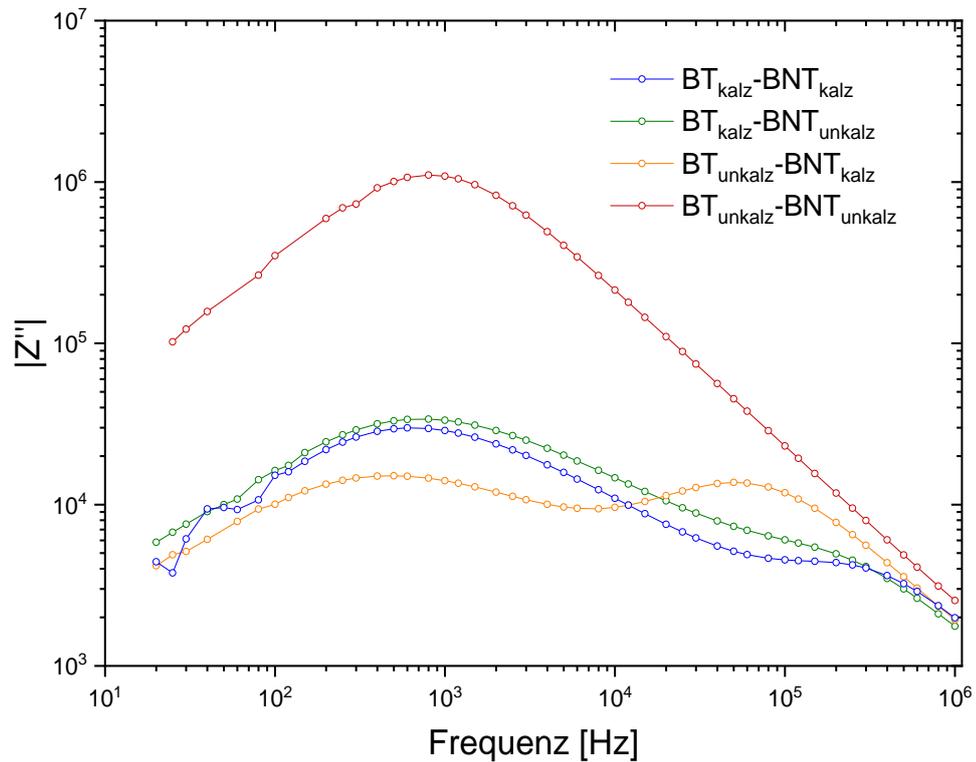


Abbildung 73: Logarithmische Darstellung der Z'' -Peaks von $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ (blau), $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (grün), $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ (gelb) und $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (rot) bei 500 °C.

Dieser Vergleich zeigt, dass $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$, $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ und $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ jeweils elektrische Inhomogenitäten mit zwei Komponenten aufweisen. $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ erscheint elektrisch homogen mit einer schwachen Schulter, die auf eine zweite elektrisch aktive Komponente hinweisen könnte. Diese Ergebnisse zeigen, dass alle Proben ähnliche elektrisch aktive Komponenten aufweisen. Ihre Eigenschaften variieren jedoch stark. Der Pfeil in Abbildung 74, unten zeigt an, dass sich der spezifische elektrische Widerstand einer elektrisch aktiven Komponente von $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$, $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ über $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ zu $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ zu höheren spezifischen elektrischen Widerständen verschiebt.

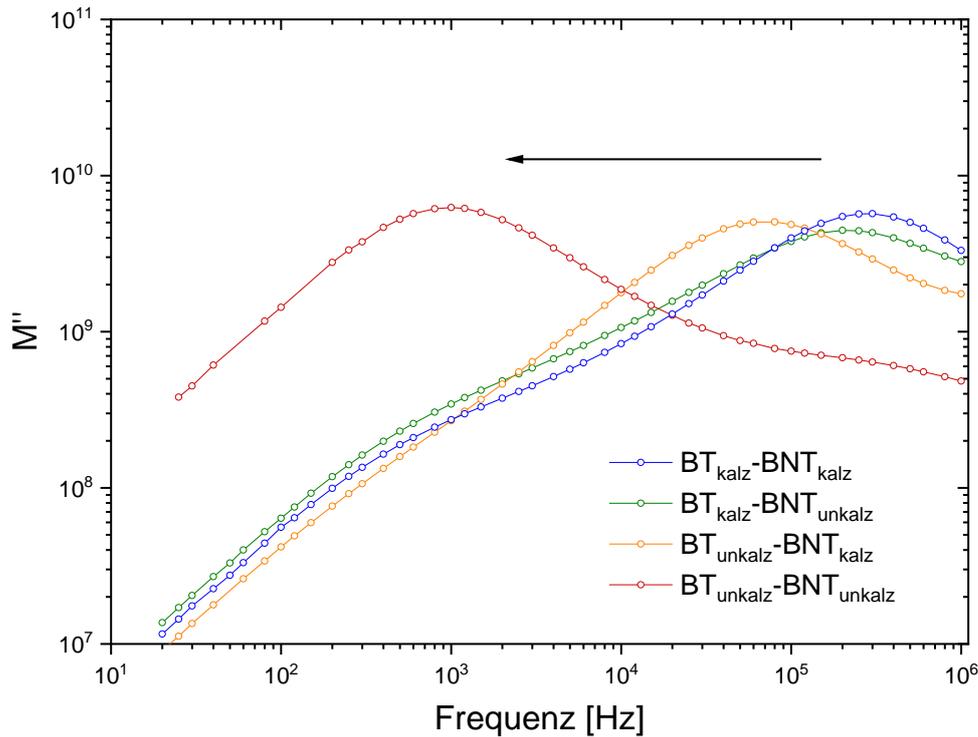


Abbildung 74: Logarithmische Darstellung der M'' -Peaks von $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ (blau), $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (grün), $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ (gelb) und $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ (rot) bei 500 °C gemessen.

Betrachtet man sich die Arrhenius-Diagramme der BT-BNT Proben, zeigen diese ebenfalls deutliche Unterschiede: die elektrisch aktiven unidentifizierten Komponenten (Kapitel 4.3.1, Abbildung 45, Kreise) von $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$, $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ und $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ besitzen eine ähnliche Steigung und liegen im Vergleich zu $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ relativ nahe beieinander. Dies weist darauf hin, dass das entsprechende Probenvolumen dieser Proben vergleichbare dielektrische Eigenschaften aufweist. Die Kurven, die den ferroelektrischen Körnern zugeordnet werden können (Kapitel 4.3.1, Abbildung 45, Dreiecke), zeigen hingegen signifikante Unterschiede und scheinen für hohe Temperaturen zu konvergieren. Die Steigungen der beiden Leitfähigkeitskurven von $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ ist relativ ähnlich. Dies weist darauf hin, dass beide Komponenten die gleiche Aktivierungsenergie, aber eine unterschiedliche Kapazität und einen unterschiedlichen spezifischen elektrischen Widerstand besitzen. Die Leitfähigkeitskurven für $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ weisen dagegen unterschiedliche Steigungen auf. Dies deutet auf unterschiedliche Aktivierungsenergien für die repräsentativen Probenvolumina hin. Die Leitfähigkeitskurven von $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{kalz}}$ besitzen bei hohen Temperaturen eine ähnliche Steigung und liegen nahe beieinander. Zwischen 300 °C und 450 °C ändert sich die Steigung der die ferroelektrischen Körner repräsentierenden Kurve. Dies deutet auf eine Änderung der Aktivierungsenergie hin.

Die hochinhomogenen Proben wie $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ besitzen höhere elektrische Leitfähigkeiten als die homogene Probe $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$. Dies ist vermutlich auf die chemischen Inhomogenitäten zurückzuführen: Da ein elektrischer Strom immer den Weg des geringsten Widerstandes nimmt, kann dieser statt durch die resistiven bismut- und natriumreichen Korninneren (Core), entlang der leitfähigen bariumreichen Schalen (Shell) fließen (Kapitel 4.3.1, Abbildung 75, links). $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$, die homogenste Probe mit nur geringen Inhomogenitäten, zeigt eine deutlich reduzierte Leitfähigkeit, da die halbleitende Wirkung von niobdotiertem Bariumtitanat durch den Gehalt an Bismut-Natrium abgeschwächt wird. Zusätzlich verringert hier ein Bariummangel an der Korngrenze die Leitfähigkeit (Kapitel 4.3.1, Abbildung 75, rechts) weiter. Durch die Bildung von Bariumleerstellen, werden Akzeptorzustände gebildet [14], was vermutlich zu einer Erhöhung der Potentialbarrieren an den Korngrenzen führt [32] (Kapitel 2.2.7).

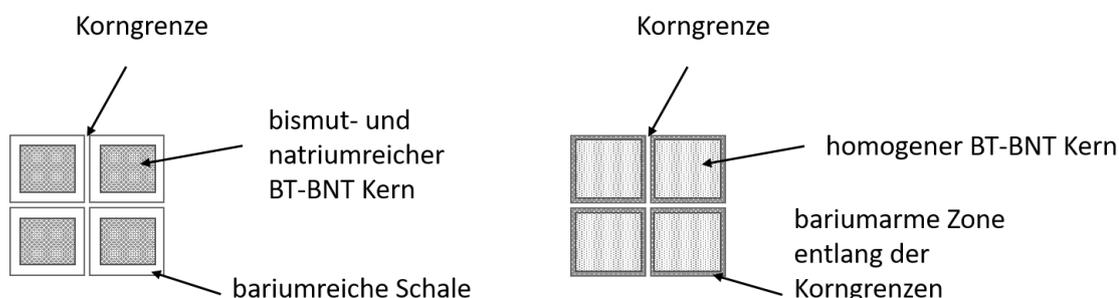


Abbildung 75: Schematische Zeichnung der Core-Shell Struktur von $BT_{\text{kalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ mit bismut- und natriumreichen Korninneren und bariumreichen Schalen (links), $BT_{\text{unkalz}}-BNT_{\text{unkalz}}$ mit homogenem BT-BNT Körnern und bariumarmer Randzonen entlang der Korngrenzen (rechts).

Die durch unterschiedliche Mischungs- und Kalzinationsmethoden eingebrachten verschiedenen Inhomogenitäten und Segregationen befinden sich in einer Größenordnung von wenigen at.%. Sie sind daher nur mit hochempfindlichen Methoden wie Transmissionselektronenmikroskopie und EDXS-Kartierung nachweisbar.

Trotz dieser schwachen Unterschiede hinsichtlich Inhomogenität und Segregation zeigt sich jedoch, dass die unterschiedlichen Misch- und Kalzinierungsverfahren die elektrischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen. Es zeigt sich auch, dass Proben aus unterschiedlichen Verarbeitungsverfahren nicht miteinander verglichen werden können. Dies erhöht auf der einen Seite die Komplexität der Materialentwicklung, eröffnet aber gleichzeitig neue Möglichkeiten, Materialien für spezielle Zwecke zu synthetisieren, ohne die chemische Zusammensetzung zu verändern.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf die mikrostrukturellen und elektrischen Eigenschaften von Bariumtitanat, Bismut-Natriumtitanat und dem komplexen Mischkristallsystem BT-BNT untersucht. Um den genauen Einfluss verschiedener Parameter auf die Eigenschaften zu untersuchen, wurde eine systematische Vorgehensweise gewählt, bei der möglichst nur ein Parameter variiert wurde. Um herauszufinden, warum in Literatur häufig von unterschiedlichen Beobachtungen berichtet wird, wurden Parameter und deren möglicher Einfluss auf die mikrostrukturellen und elektrischen Eigenschaften entlang der gesamten Herstellungskette untersucht. Begonnen wurde bei der Rohstoffauswahl und -charakterisierung von Bariumtitanat und Bismut-Natriumtitanat. Diese beiden Materialsysteme wurden zunächst unabhängig voneinander auf beispielsweise Änderungen der Stöchiometrie, der Dotierung oder der Sinteratmosphäre untersucht. Für Bismut-Natriumtitanat wurde Natriumcarbonat durch Natriumhydrogencarbonat ersetzt und ein angepasster Herstellungsprozess verwendet. Für BT-BNT wurde der Einfluss auf mikrostrukturelle und elektrische Eigenschaften auf unterschiedliche Mischungs- und Kalzinationsmethoden sowie der Einfluss der Sinteratmosphäre auf mikrostrukturelle Eigenschaften untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass eine genaue Kontrolle und Charakterisierung der Rohstoffe vor der Pulverherstellung essenziell sind. Da Fehler bei der Einwaage der unterschiedlichen Rohstoffe auf verschiedene Gründe zurückzuführen sind, war eine Kombination aus Röntgenanalyse, Rasterelektronenmikroskopie und thermogravimetrischer Analyse zur vollständigen Analyse der Rohstoffe unverzichtbar. Es konnten neben Natriumcarbonat auch Bariumcarbonat und Bismutoxid als kritische Rohstoffe bei der Pulversynthese identifiziert werden. Durch die Verwendung von Natriumhydrogencarbonat konnte die Handhabung und Fehleranfälligkeit des natriumhaltigen Rohstoffes deutlich verbessert und eine sorgfältige Einstellung der Stöchiometrie gewährleistet werden.

Um den Einfluss der Stöchiometrie auf die Mikrostruktur von undotiertem Bariumtitanat zu untersuchen, wurden drei Pulver unterschiedlicher Barium- zu Titanverhältnisse hergestellt. Es konnte gezeigt werden, dass undotiertes Bariumtitanat auf Änderungen der Stöchiometrie mit verändertem Kornwachstum reagiert. Auch eine, bisher nicht in der bekannten Literatur erwähnte, Wachstumsanomalie mit bimodalen Mikrostrukturen in bariumreichem Bariumtitanat bei einer Sintertemperatur von 1300 °C konnte identifiziert werden. Mit steigendem Anteil an Dotierung konnte bimodales Kornwachstum unterdrückt und das Kornwachstum verlangsamt werden, was in teilweise deutlich feineren Mikrostrukturen resultierte.

Der Einfluss der Stöchiometrie auf die Mikrostruktur und die elektrischen Eigenschaften wurde sowohl für 0,2 mol% Lanthan- als auch Niobdotierung untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass bei titanreicher Stöchiometrie des Bariumtitanates Sekundärphase in der Mikrostruktur vorlag, welche in den bariumreichen dotierten Bariumtitanaten nicht vorlag. Für lanthandotiertes Bariumtitanat konnte bis auf geringe Unterschiede hinsichtlich Porosität keine weiteren Unterschiede festgestellt werden. Niobdotiertes titanreiches Bariumtitanat hingegen zeigte eine deutlich gröbere Mikrostruktur als niobdotiertes bariumreiches Bariumtitanat. Durch Zugabe von Niob beziehungsweise Lanthan als Donatordotierung konnten elektrisch leitfähige Proben mit elektrischen Widerständen von nur wenigen Ωcm hergestellt werden.

Durch die akribische Überprüfung der Rohstoffe und einem verbesserten Pulverherstellungsprozess, konnte eine genaue Einwaage bei der Probenherstellung von Bismut-Natriumtitanat gewährleistet werden. Durch die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks während des Sinterns konnten hochdichte und transluzente Keramiken mit herausragenden dielektrischen Eigenschaften hergestellt werden. Diese sind auf das genaue Einstellen der Stöchiometrie zurückzuführen, bei dem nur ein geringer Bismutanteil verloren ging und sowohl Sauerstoff- als auch Bismutleerstellen unterdrückt werden konnten. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die in der Literatur oft beschriebene Bismutevaporation abhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist. Dadurch kann das unkontrollierte Abdampfen von Bismut während des Sinterns unterdrückt werden: Dadurch konnten hochdichte Proben hergestellt werden, die widerstandsfähiger gegen elektrische Kurzschlüsse sind und somit die Lebensdauer einer Funktionskeramik positiv beeinflussen können. Weiterhin können diese Erkenntnisse auch zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit genutzt werden.

Für das Mischkristallsystem BT-BNT wurden verschiedene Mischungs- und Kalzinationsmethoden miteinander verglichen. Die gesinterten Proben erschienen mit dem klassischen Portfolio von Charakterisierungstechniken wie Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie ähnlich und homogen. Die elektrische Charakterisierung enthüllte jedoch deutliche Unterschiede der elektrischen Eigenschaften der Proben unterschiedlicher Mischungs- und Kalzinationsmethoden. Mittels Impedanzspektroskopie und kombinierter STEM/EDXS konnten komplexe chemische Inhomogenitäten und Segregationen von nur wenigen at.% aufgedeckt werden. Während $\text{BT}_{\text{unkalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ zu homogenen Körnern, jedoch mit bariumarmer Zone an den Korngrenzen führt, ermöglicht $\text{BT}_{\text{kalz}}\text{-BNT}_{\text{unkalz}}$ die Erzeugung komplexer Core-Shell-Strukturen mit höherer Leitfähigkeit.

Diese Erkenntnis bringt einen neuen Faktor in das ohnehin schon komplexe Materialsystem BT-BNT. Allerdings eröffnet sie auch ein breiteres Anwendungsfeld und neue Möglichkeiten die elektrischen Eigenschaften von BT-BNT anzupassen und für spezifische Anwendungen zu optimieren. Insbesondere dürfen die unterschiedlichen Misch- und Kalzinationsmethoden von BT-BNT in zukünftigen wissenschaftlichen Forschungsarbeiten nicht vernachlässigt werden, wenn eine Vergleichbarkeit der elektrischen Eigenschaften gewährleistet werden soll.

Aufgrund der Vielzahl an Parametern, die einen möglichen Einfluss auf mikrostrukturelle und/oder elektrische Eigenschaften von BT-BNT haben können, konnten im Rahmen dieser Arbeit weder alle Einflussfaktoren ermittelt, noch untersucht werden. Weitere Einflussfaktoren sollten in zukünftigen Forschungsarbeiten thematisiert werden. Dadurch könnte ein weiterer Beitrag geschaffen werden, um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Literaturergebnissen zu schaffen und die Reproduzierbarkeit zu erhöhen. Weiterhin wäre es interessant zu untersuchen, ob und in welchem Umfang die Mischungs- und Kalzinationsmethode die Curietemperatur und die PTC-Eigenschaften beeinflusst.

Literaturverzeichnis

- [1] J. A. Moulson, J.M. Herbert, "Electroceramics: Materials, Properties and Applications", John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [2] S. Daly, "Automotive air conditioning and climate control systems", Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, Burlington, 2011.
- [3] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, "Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics", *Journal of the American Ceramic Society*. 92 (2009) 1153–1177.
- [4] T.R. Shrout, S.J. Zhang, "Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?", *Journal of Electroceramics*. 19 (2007) 113–126.
- [5] P.K. Panda, B. Sahoo, "PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review", *Ferroelectrics*. 474 (2015) 128–143.
- [6] A.J. Bell, O. Deubzer, "Lead-free piezoelectrics—The environmental and regulatory issues", *MRS Bulletin*. 43 (2018) 581–587.
- [7] J. Rödel, J.-F. Li, "Lead-free piezoceramics: Status and perspectives", *MRS Bulletin*. 43 (2018) 576–580.
- [8] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, "Phase Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - and $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ -Based Bismuth Perovskite Lead-Free Ferroelectric Ceramics", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 56 (2009) 1595–1612.
- [9] J. Rödel, K.G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic, "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application", *Journal of the European Ceramic Society*. 35 (2015) 1659–1681.
- [10] B.D. Stojanovic, C.R. Foschini, M.A. Zaghete, F.O.S. Veira, K.A. Peron, M. Cilense, J.A. Varela, "Size effect on structure and dielectric properties of Nb-doped barium titanate", *Journal of Materials Processing Technology*. 143–144 (2003) 802–806.
- [11] S. Chatterjee, B.D. Stojanovic, H.. Maiti, "Effect of additives and powder preparation techniques on PTCR properties of barium titanate", *Materials Chemistry and Physics*. 78 (2003) 702–710.
- [12] X. Zhao, W. Chen, L. Zhang, J. Gao, L. Zhong, "Effect of fabrication routes on the microstructure, the dielectric and ferroelectric properties of the Mn-doped BaTiO_3 ceramics", *Applied Physics A*. 118 (2015) 931–938.
- [13] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, "Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics", *Journal of Applied Physics*. 86 (1999) 6355–6366.
- [14] E. Ivers-Tiffée, W. von Münch, "Werkstoffe der Elektrotechnik", Teubner, Wiesbaden, 2007.
- [15] A.R. West, D.C. Sinclair, N. Hirose, "Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy", *Journal of Electroceramics*. 1 (1997) 65–71.
- [16] J.R. Macdonald, "Impedance spectroscopy", *Annals of Biomedical Engineering*. 20 (1992) 289–205.

- [17] G. Liu, S. Zhang, W. Jiang, W. Cao, "Losses in ferroelectric materials", *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 89 (2015) 1–48.
- [18] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy", *Advanced Materials*. 2 (1990) 132–138.
- [19] S. Marković, M. Miljković, Č. Jovalekić, S. Mentus, D. Uskoković, "Densification, Microstructure, and Electrical Properties of BaTiO₃ (BT) Ceramics Prepared from Ultrasonically De-Agglomerated BT Powders", *Materials and Manufacturing Processes*. 24 (2009) 1114–1123.
- [20] J.R. Barsoukov, E.; Macdonald, ed., "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005.
- [21] D.C. Sinclair, A.R. West; "Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance. *Journal of Applied Physics*. 66 (1989) 3850–3856.
- [22] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press Limited, London and New York, 1971.
- [23] T. Kozawa, A. Onda, K. Yanagisawa, "Accelerated formation of barium titanate by solid-state reaction in water vapour atmosphere", *Journal of the European Ceramic Society*. 29 (2009) 3259–3264.
- [24] M. Bäurer, S.-J. Shih, C. Bishop, M.P. Harmer, D. Cockayne, M.J. Hoffmann, "Abnormal grain growth in undoped strontium and barium titanate", *Acta Materialia*. 58 (2010) 290–300.
- [25] N.V. Dang, N.T. Dung, P.T. Phong, I.-J. Lee, "Effect of Fe³⁺ substitution on structural, optical and magnetic properties of barium titanate ceramics", *Physica B: Condensed Matter*. 457 (2015) 103–107.
- [26] R. Pithan, C., Hennings, D., Waser, "Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ Powders for MLCC", *International Journal of Applied Ceramic Technology Applied Ceramic*. 2 (2005) 1–14.
- [27] F.L. Kinnon, I. D., Tovey, L. S., Riley, "The Morphology of Barium Titanate Powders Produced by the Barium Carbonate-Titanium Dioxide Reaction", *Br. Ceram. Proc.* 52 (1993) 225–232.
- [28] Y.K. Cho, S.-J.L. Kang, D.Y. Yoon, "Dependence of Grain Growth and Grain-Boundary Structure on the Ba/Ti Ratio in BaTiO₃", *Journal of the American Ceramic Society*. 87 (2004) 119–124.
- [29] S. Lee, C.A. Randall, Z.-K. Liu, "Modified Phase Diagram for the Barium Oxide-Titanium Dioxide System for the Ferroelectric Barium Titanate", *Journal of the American Ceramic Society*. 90 (2007) 2589–2594.
- [30] M. Bäurer, M. Syha, D. Weygand, "Combined experimental and numerical study on the effective grain growth dynamics in highly anisotropic systems: Application to barium titanate", *Acta Materialia*. 61 (2013) 5664–5673.
- [31] D.F.K. Hennings, R. Janssen, P.J.L. Reynen, "Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate", *Journal of the American Ceramic Society*. 70 (1987) 23–27.
- [32] G.H. Jonker, "Some aspects of semiconducting barium titanate", *Solid State Electronics*. 7 (1964) 895–903.
- [33] F.D. Morrison, A.M. Coats, D.C. Sinclair, A.R. West, "Charge compensation mechanisms in La-doped BaTiO₃", *Journal of Electroceramics*. 6 (2001) 219–232.

- [34] J. Nowotny, M. Rekas, "Defect chemistry of BaTiO₃", *Solid State Ionics*. 49 (1991) 135–154.
- [35] A.T. Connelly, N.G., Damhus, T., Hartshorn, R.M., Hutton, "Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005", Royal Society of Chemistry, 2005.
- [36] D.M. Smyth, "Defect structure in perovskite titanates", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1 (1996) 692–697.
- [37] Y. Tsur, T.D. Dunbar, C.A. Randall, "Crystal and defect chemistry of rare earth cations in BaTiO₃", *Journal of Electroceramics*. 7 (2001) 25–34.
- [38] J. Baumard, P. Abelard, "An approach to the defect chemistry of barium titanate", *Solid State Ionics*. 12 (1984) 47–51.
- [39] H.Y. Lu, M.H. Lin, "Charge compensation mechanism in yttria-doped barium titanate", *Ceramics International*. 31 (2005) 989–997.
- [40] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova, "Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO₃", *Journal of the European Ceramic Society*. 20 (2000) 1997–2007.
- [41] M.S. Alkathy, K.K. Bokinala, K.C. James Raju, "Effect of Li and Bi co-substituted on structural and physical properties of BaTiO₃ ceramics", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 27 (2016) 3175–3181.
- [42] D. Wu, B. Fang, Q. Du, J. Ding, "Preparation and Properties of La and K Co-Doped BaTiO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics", *Ferroelectrics*. 432 (2012) 81–91.
- [43] N.-H. Chan, D.M. Smyth, "Defect Chemistry of Donor-Doped BaTiO₃", *Journal of the American Ceramic Society*. 67 (2006) 285–288.
- [44] Y.L. Chen, S.F. Yang, "PTCR effect in donor doped barium titanate: Review of compositions, microstructures, processing and properties", *Advances in Applied Ceramics*. 110 (2011) 257–269.
- [45] C.L. Freeman, J.A. Dawson, H.R. Chen, J.H. Harding, L. Bin Ben, D.C. Sinclair, "A new potential model for barium titanate and its implications for rare-earth doping", *Journal of Materials Chemistry*. 21 (2011) 4861–4868.
- [46] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, "Doping mechanisms and electrical properties of La-doped BaTiO₃ ceramics", *International Journal of Inorganic Materials*. 3 (2001) 1205–1210.
- [47] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, J.M.S. Skakle, A.R. West, "Novel Doping Mechanism for Very-High-Permittivity Barium Titanate Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*. 81 (2005) 1957–1960.
- [48] A. Ianculescu, Z.V. Mocanu, L.P. Curecheriu, L. Mitoseriu, L. Padurariu, R. Truşcă, "Dielectric and tunability properties of La-doped BaTiO₃ ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (2011) 10040–10049.
- [49] C.-J. Peng, H.-Y. Lu, "Compensation Effect in Semiconducting Barium Titanate", *Journal of the American Ceramic Society*. 71 (1988) C-44-C-46.
- [50] S.H. Yoon, K.H. Lee, H. Kim, "Effect of Acceptors on the Segregation of Donors in Niobium-Doped Barium Titanate Positive Temperature Coefficient Resistors", *Journal of the American Ceramic Society*. 83 (2000) 2463–2472.

- [51] L. Wu, M.-C. Chure, K.-K. Wu, W.-C. Chang, M.-J. Yang, W.-K. Liu, M.-J. Wu, "Dielectric properties of barium titanate ceramics with different materials powder size", *Ceramics International*. 35 (2009) 957–960.
- [52] K. Kinoshita, A. Yamaji, "Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics", *Journal of Applied Physics*. 47 (1976) 371–373.
- [53] A.C. Ianculescu, C.A. Vasilescu, M. Crisan, M. Raileanu, B.S. Vasile, M. Calugaru, D. Crisan, N. Dragan, L. Curecheriu, L. Mitoseriu, "Formation mechanism and characteristics of lanthanum-doped BaTiO₃ powders and ceramics prepared by the sol-gel process", *Materials Characterization*. 106 (2015) 195–207.
- [54] M.S. Silva, N.S. Ferreira, "Effects of La Doping on the Structural and Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics", *Advanced Materials Research*. 975 (2014) 36–41.
- [55] M.M. Vijatović, B.D. Stojanović, J.D. Bobić, T. Ramoska, P. Bowen, "Properties of lanthanum doped BaTiO₃ produced from nanopowders", *Ceramics International*. 36 (2010) 1817–1824.
- [56] B. Huybrechts, K. Ishizaki, M. Takata, "The positive temperature coefficient of resistivity in barium titanate", *Journal of Materials Science*. 30 (1995) 2463–2474.
- [57] W. Heywang, "Bariumtitanat als Sperrschichtbleiter", *Solid-State Electronics*. 3 (1961) 51–58.
- [58] G. Goodman, "Electrical Conduction Anomaly in Samarium-Doped Barium Titanate", *Journal of the American Ceramic Society*. 46 (1963) 48–54.
- [59] W. Preis, A. Bürgermeister, W. Sitte, P. Supancic, "Bulk and grain boundary resistivities of donor-doped barium titanate ceramics", *Solid State Ionics*. 173 (2004) 69–75.
- [60] I.P. Pronin, P.P. Syrnikov, V.A. Isupov, V.M. Egorov, N.V.Z. Zaitseva, "Peculiarities of phase transitions in sodium-bismuth titanate", *Ferroelectrics*. 25 (1980) 395–397.
- [61] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, "Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics", *Japanese Journal of Applied Physics*. 47 (2008) 3787–3801.
- [62] H. Takeda, W. Aoto, T. Shiosaki, "BaTiO₃–(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ solid-solution semiconducting ceramics with T_c >130°C", *Applied Physics Letters*. 87 (2005) 102104.
- [63] J. Suchanicz, W.S. Ptak, "On the phase transition in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃", *Ferroelectrics Letters Section*. 12 (1990) 71–78.
- [64] S. Gorfman, P.A. Thomas, "Evidence for a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃", *Journal of Applied Crystallography*. 43 (2010) 1409–1414.
- [65] E. Aksel, J.S. Forrester, J.L. Jones, P.A. Thomas, K. Page, M.R. Suchomel, "Monoclinic crystal structure of polycrystalline Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃", *Applied Physics Letters*. 98 (2011) 152901.
- [66] Y. Yoneda, H. Nagata, T. Takenaka, "Local structure analysis of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃", *Journal of the Korean Physical Society*. 66 (2015) 1339–1343.
- [67] B.N. Rao, R. Datta, S.S. Chandrashekar, D.K. Mishra, V. Sathe, A. Senyshyn, R. Ranjan, "Local structural disorder and its influence on the average global structure and polar properties in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃", *Physical Review B*. 88 (2013) 224103.

- [68] A. Herabut, A. Safari, "Effects of substitution in A- and B-site cations of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ", in: ISAF '96. Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, IEEE, 1996: pp. 775–778.
- [69] Y.S. Sung, J.M. Kim, J.H. Cho, T.K. Song, M.H. Kim, H.H. Chong, T.G. Park, D. Do, S.S. Kim, "Effects of Na nonstoichiometry in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{TiO}_3$ ceramics", *Applied Physics Letters*. 96 (2010) 022901.
- [70] H. Nagata, T. Takenaka, Effects of substitution on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free ferroelectrics, in: IISAF 2000. Proceedings of the 2000 12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 2000: pp. 45–51.
- [71] M. Naderer, T. Kainz, D. Schütz, K. Reichmann, "The influence of Ti-nonstoichiometry in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ", *Journal of the European Ceramic Society*. 34 (2014) 663–667.
- [72] E. Aksel, J.L. Jones, "Phase Formation of Sodium Bismuth Titanate Perovskite During Solid-State Processing", *Journal of the American Ceramic Society*. 93 (2010) 3012–3016.
- [73] A. Mahajan, H. Zhang, J. Wu, E. Venkata Ramana, C. Yu, N. V. Tarakina, M.J. Reece, H. Yan, "Effect of processing on the structures and properties of bismuth sodium titanate compounds", *Journal of Materials Research*. 36 (2021) 1195–1205.
- [74] L. Li, M. Li, H. Zhang, I.M. Reaney, 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*. 4 (2016) 5779–5786.
- [75] M. Li, H. Zhang, S.N. Cook, L. Li, J.A. Kilner, I.M. Reaney, 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*. 27 (2015) 629–634.
- [76] H. Nagata, S. Sato, Y. Hiruma, T. Takenaka, "Fabrication of Dense KNbO_3 Ceramics Derived from KHCO_3 as a Starting Material", *Applied Physics Express*. 5 (2012) 011502.
- [77] C. Kornpom, T. Udeye, T. Bongkarn, "The preparation of lead-free bismuth sodium titanate ceramics via the solid state combustion technique", *Integrated Ferroelectrics*. 177 (2017) 59–68.
- [78] R. Zuo, S. Su, Y. Wu, J. Fu, M. Wang, L. Li, "Influence of A-site nonstoichiometry on sintering, microstructure and electrical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics", *Materials Chemistry and Physics*. 110 (2008) 311–315.
- [79] X. Chen, J. Zeng, X. Yan, M. Zhou, P. Tang, T. Liang, W. Li, "Effects of Bi deficiency on the microstructural and conductive properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) perovskites", *Solid State Ionics*. 309 (2017) 152–162.
- [80] Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, "Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics", *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 084112.
- [81] F. Yang, P. Wu, D.C. Sinclair, "Enhanced bulk conductivity of A-site divalent acceptor-doped non-stoichiometric sodium bismuth titanate", *Solid State Ionics*. 299 (2017) 38–45.
- [82] J.R. Gomah-Petry, S. Said, "Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials", *Solid State Ionics*. 140 (2001) 381–394.
- [83] F. Yang, A.R. West, D.C. Sinclair, "Non-ohmic conduction in sodium bismuth titanate: the influence of oxide-ion conduction", *Physical Chemistry Chemical Physics*. 22 (2020) 20941–20950.

- [84] P. Sittiketkron, A. Klinbumrung, T. Bongkarn, "Influence of Excess Bi₂O₃ and Na₂CO₃ on Crystal Structure and Microstructure of Bismuth Sodium Titanate Ceramics", *Key Engineering Materials*. 474–476 (2011) 1711–1714.
- [85] Y.S. Sung, J.M. Kim, J.H. Cho, T.K. Song, M.H. Kim, T.G. Park, "Effects of Bi nonstoichiometry in (Bi_{0.5+x}Na)TiO₃ ceramics", *Applied Physics Letters*. 98 (2011) 2009–2012.
- [86] X.X. Wang, X.G. Tang, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, C.L. Choy, "Effect of excess Bi₂O₃ on the electrical properties and microstructure of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ceramics", *Applied Physics A*. 80 (2005) 1071–1075.
- [87] K. Reichmann, A. Feteira, M. Li, "Bismuth Sodium Titanate Based Materials for Piezoelectric Actuators", *Materials*. 8 (2015) 8467–8495.
- [88] M. Li, L. Li, J. Zang, D.C. Sinclair, "Donor-doping and reduced leakage current in Nb-doped Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃", *Applied Physics Letters*. 106 (2015) 102904.
- [89] H. Nagata, T. Takenaka, "Additive effects on electrical properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ferroelectric ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*. 21 (2001) 1299–1302.
- [90] Y.C. Guo, H.Q. Fan, J. Shi, "Effect of Nb and Mn Substitution on Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ Lead-Free Piezoceramics with Enhanced Electrical Properties", *Applied Mechanics and Materials*. 863 (2017) 8–14.
- [91] J. Huang, F. Zhu, D. Huang, B. Wang, T. Xu, X. Li, P. Fan, F. Xia, J. Xiao, H. Zhang, "Intermediate-temperature conductivity of B-site doped Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ -based lead-free ferroelectric ceramics", *Ceramics International*. 42 (2016) 16798–16803.
- [92] O. Khamman, "Phase Formation and Dielectric Properties of Ge Doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ Ceramics", *Ferroelectrics*. 458 (2014) 43–48.
- [93] R. Zuo, H. Wang, B. Ma, L. Li, "Effects of Nb⁵⁺ doping on sintering and electrical properties of lead-free (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ceramics", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 20 (2009) 1140–1143.
- [94] C. Sangsubun, "Effect of Nb addition on the microstructure of BNT ceramics", *Journal of the Korean Physical Society*. 65 (2014) 1604–1606.
- [95] N. Petnoi, P. Bomlai, S. Jiansirisomboon, A. Watcharapasorn, "Effects of Nb-doping on the microstructure and dielectric properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ceramics", *Ceramics International*. 39 (2013) S113–S117.
- [96] J.Y. Yi, J.-K. Lee, "Stabilized antiferroelectric phase in lanthanum-doped (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃", *Journal of Physics D: Applied Physics*. 44 (2011) 415302.
- [97] R. Cheng, Z. Xu, R. Chu, J. Hao, J. Du, W. Ji, G. Li, "Large piezoelectric effect in Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-based lead-free piezoceramics", *Ceramics International*. 41 (2015) 8119–8127.
- [98] K. Pengpat, S. Hanphimol, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, "Morphotropic phase boundary and electrical properties of lead-free bismuth sodium lanthanum titanate—barium titanate ceramics", *Journal of Electroceramics*. 16 (2006) 301–305.
- [99] W. Jo, J.E. Daniels, J.L. Jones, X. Tan, P.A. Thomas, D. Damjanovic, J. Rödel, "Evolving morphotropic phase boundary in lead-free (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃–BaTiO₃ piezoceramics", *Journal of Applied Physics*. 109 (2011) 014110.

- [100] N.H. Khansur, M. Hinterstein, Z. Wang, C. Groh, W. Jo, 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*. 107 (2015) 242902.
- [101] H.-I. Hsiang, L.-T. Mei, Y.-J. Chun, "Dielectric Properties and Microstructure of Nb-Co Codoped $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*. 92 (2009) 2768–2771.
- [102] Y. Sun, H. Liu, H. Hao, S. Zhang, L. Guo, Z. Yu, "Effect of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ on dielectric properties of BaTiO_3 based ceramics", *Ceramics International*. 38S (2012) S41–S44.
- [103] Z. Shen, X. Wang, L. Li, "Dielectric properties and microstructures of Ta-doped $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics for X9R applications", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 28 (2017) 3768–3773.
- [104] S.-F. Wang, Y.-F. Hsu, Y.-W. Hung, Y.-X. Liu, "Effect of Ta_2O_5 and Nb_2O_5 Dopants on the Stable Dielectric Properties of $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -Based Materials", *Applied Sciences*. 5 (2015) 1221–1234.
- [105] M.-L. Liu, D.-A. Yang, Y.-F. Qu, "Effect of sintering procedure on the resistivity of $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-x(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*. 508 (2010) 559–564.
- [106] M. Yang, Z. Peng, C. Wang, X. Fu, "Microstructure and electrical properties of $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{M}_{0.5})\text{TiO}_3$ (M=Li, Na, K, Rb) ceramics with positive temperature coefficient of resistivity", *Ceramics International*. 42 (2016) 17792–17797.
- [107] Y. Huang, L. Gao, Y. Hu, H. Du, "Compositional effects on the properties of $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-xBi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 18 (2007) 605–609.
- [108] L. Gao, Y. Huang, L. Liu, T. Liu, C. Liu, F. Zhou, X. Wan, "Crystal structure and properties of $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramic system", *Journal of Materials Science*. 43 (2008) 6267–6271.
- [109] L. Gao, Y. Huang, Y. Hu, H. Du, "Dielectric and ferroelectric properties of $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-xBi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics", *Ceramics International*. 33 (2007) 1041–1046.
- [110] H. Takeda, T. Shimada, Y. Katsuyama, T. Shiosaki, "Fabrication and operation limit of lead-free PTCR ceramics using $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ system", *Journal of Electroceramics*. 22 (2009) 263–269.
- [111] K. V. Lalitha, J. Koruza, J. Rödel, "Propensity for spontaneous relaxor-ferroelectric transition in quenched $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ compositions", *Applied Physics Letters*. 113 (2018) 252902.
- [112] C. Warangkanagool, "Properties and Phase Shift Structure of $(1-x)\text{BT-(x)BNT}$ Ceramics", *Key Engineering Materials*. 675–676 (2016) 615–618.
- [113] S.-L. Leng, W. Shi, G.-R. Li, L.-Y. Zheng, "Potential Barrier Behavior of $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ Positive Temperature Coefficient of Resistivity Ceramic", *Chinese Physics Letters*. 32 (2015) 047202.
- [114] I.-T. Seo, S. Steiner, T. Frömling, "The effect of A site non-stoichiometry on $0.94(\text{Na}_y\text{Bi}_x)\text{TiO}_3\text{-0.06BaTiO}_3$ ", *Journal of the European Ceramic Society*. 37 (2017) 1429–1436.
- [115] H. Li, J. Kang, F. Guo, Y. Qu, D. Yang, "Effect of the Nb_2O_5 content on electrical properties of lead-free $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics", *Ceramics International*. 39 (2013) 7589–7593.
- [116] Y. Sun, H. Liu, H. Hao, L. Zhang, S. Zhang, "The role of Co in the $\text{BaTiO}_3\text{-Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ based X9R ceramics", *Ceramics International*. 41 (2015) 931–939.

- [117] Y. Yuan, S.R. Zhang, X.H. Zhou, B. Tang, B. Li, "High-Temperature Capacitor Materials Based on Modified BaTiO₃", *Journal of Electronic Materials*. 38 (2009) 706–710.
- [118] M. Liu, Y. Qu, D. Yang, "Effect of Bi₂O₃ doping methods on the positive temperature coefficient property of Ba_{0.999}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.001}TiO₃ ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*. 503 (2010) 237–241.
- [119] Deutsches Institut für Normung e.V., 2016. DIN EN ISO 13383-1:2016: "Hochleistungskeramik - Mikrostrukturelle Charakterisierung - Teil 1: Bestimmung der Korngröße und der Korngrößenverteilung (ISO 13383-1:2012); Deutsche Fassung EN ISO 13383-1:2016". Berlin; Beuth Verlag, November 2016.
- [120] V. Kharton, "Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements I. The e.m.f. method", *Solid State Ionics*. 140 (2001) 381–394.
- [121] D.U. Seifert, L. Li, K.-Y. Lee, M.J. Hoffmann, D.C. Sinclair, M. Hinterstein, "Processing and properties of translucent bismuth sodium titanate ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*. 41 (2021) 1221–1229.
- [122] G.O. Jones, P.A. Thomas, "Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃", *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 58 (2002) 168–178.
- [123] P.T. Geiger, O. Clemens, N.H. Khansur, M. Hinterstein, M.G. Sahini, T. Grande, P. Tung, J.E. Daniels, K.G. Webber, "Nonlinear mechanical behaviour of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ – δ and in situ stress dependent synchrotron X-ray diffraction study", *Solid State Ionics*. 300 (2017) 106–113.
- [124] M. Hinterstein, L.A. Schmitt, M. Hoelzel, W. Jo, J. Rödel, H.J. Kleebe, M. Hoffman, "Cyclic electric field response of morphotropic Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-BaTiO₃ piezoceramics", *Applied Physics Letters*. 106 (2015) 222904.
- [125] M. Li, M.J. Pietrowski, R.A. De Souza, H. Zhang, I.M. Reaney, S.N. Cook, J.A. Kilner, D.C. Sinclair, "A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃", *Nature Materials*. 13 (2014) 31–35.
- [126] I. MacLaren, L.A. Schmitt, H. Fuess, H. Kungl, M.J. Hoffmann, "Experimental measurement of stress at a four-domain junction in lead zirconate titanate", *Journal of Applied Physics*. 97 (2005) 094102.
- [127] G. Dale, M. Strawhorne, D.C. Sinclair, J.S. Dean, "Finite element modeling on the effect of intra-granular porosity on the dielectric properties of BaTiO₃ MLCCs", *Journal of the American Ceramic Society*. 101 (2018) 1211–1220.