

Bleifreie Bariumtitanat-basierte PTC-Keramiken: Herstellung, Charakterisierung und mikrostrukturelle Optimierung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

Dissertation

von

Swen Subotić M. Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 29.07.2025
Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Günter Schell
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler

Kurzfassung

PTC-Heizer (PTC – engl.: positive temperature coefficient) werden als vom Antriebssystem unabhängige Heizsysteme zur Temperierung des Fahrgastinnenraumes im Automobil genutzt. Sie spielen nicht nur eine Rolle in der E-Mobilität, sondern auch bei fossil betriebenen Kraftfahrzeugen, bei denen die betriebsbedingt anfallende Abwärme beispielsweise beim Kaltstart nicht ausreicht, um die Fahrgastkabine und ggf. die Windschutzscheibe zu beheizen. Bei E-Fahrzeugen fällt generell zu wenig Abwärme an, so dass Heizkonzepte auf die Energieversorgung über die Fahrzeugbatterie angewiesen sind, was sich negativ auf die Reichweite auswirkt, weshalb eine effiziente Ressourcennutzung im Vordergrund steht. Untersuchungen von Kim et al. [1] legen aus Effizienzgründen gar eine Kombination aus PTC-Heizer und Wärmepumpe nahe. Bei Umgebungstemperaturen unterhalb 0 °C sollten die Systeme zusammenarbeiten, während bei tieferen Umgebungstemperaturen, vorzugsweise unterhalb -10 °C, ein alleiniger Heizbetrieb über PTC-Heizer anzustreben ist. Aktuell bestehen nahezu alle PTC-Heizer im Automobil aus einer Bariumtitannat-Keramik mit einem Bleianteil von bis zu 60 Mol%. Aufgrund der toxikologischen Eigenschaften bleihaltiger Verbindungen hat die EU eine Richtlinie RoHS (Restriction of Hazardous Substances) verabschiedet, die zu einer gezielten Dezimierung des Bleianteils bzw., wenn möglich, dem vollständigen Ausschluss von Blei führen soll. Derzeit gibt es potenzielle Ersatzkandidaten, aber damit wurden die gewünschten Arbeitstemperaturen von > 150 °C noch nicht erreicht und es bestehen massive Probleme bei der Herstellung, so dass gegenwärtig bleihaltige Keramiken für PTC-Anwendungen alternativlos sind.

Das Ziel vorliegender Arbeit besteht darin, die Grundlagen der PTC-Herstellung an dem Materialsystem Bariumtitannat herauszuarbeiten und diese auf die bleifreien Mischkristallsysteme BTN (90 Mol% Bariumtitannat und 10 Mol% Bismutnatriumtitannat) und BTK (90 Mol% Bariumtitannat und 10 Mol% Bismutkaliumtitannat) zu übertragen. Randbedingung ist, dass die zu entwickelnden, bleifreien PTC-Keramiken eine Arbeitstemperatur bzw. Curie-Temperatur größer 150 °C erzielen. Die jeweiligen Materialsysteme werden mit der Mischoxidroute hergestellt. Dabei werden die aus Metalloxiden, -carbonaten und -dicarbonaten bestehenden Ausgangspulver mischgemahlen, wodurch feines, homogenes Pulver entsteht. Dieses wird einer Wärmebehandlung, der sogenannten Kalzination, unterzogen, damit eine vollständige Umwandlung in die Perowskit-Struktur erfolgt. Nach der Trockenformgebung erfolgt die Sinterung, bei der weitere Festkörperreaktionen stattfinden und im Resultat ein dichtes Keramikbauteil erhalten wird. Dieses wird umfassend mikrostrukturell und elektrisch charakterisiert.

Die PTC-Eigenschaften bzw. die aus der elektrischen Messung resultierende Widerstands-Temperatur-Kurve liefert eine näherungsweise Abschätzung der Curie-Temperatur. Daraus resultiert die Arbeitstemperatur, die allerdings, abhängig von der Steigung des PTC-Sprunges, eine Diskrepanz zur tatsächlichen Curie-Temperatur aufweisen kann. Ein weiteres Standardverfahren zur Bestimmung der Curie-Temperatur für Ferroelektrika ist die temperaturabhängige Messung der Kapazität. Dieses Verfahren stößt für PTC-Anwendungen an seine Grenzen und kann insbesondere bei Phasenübergängen zweiter Ordnung zu einer hohen Abweichung führen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit eine Methode entwickelt, die die Bestimmung der Curie-Temperatur bis auf 2 °C genau ermöglicht. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass diese ordnungsunabhängige Bestimmungen ermöglicht, was in vorliegender Arbeit vorgestellt wird.

Abstract

PTC heaters (positive temperature coefficient) are used as heating systems independent of the drive system to control the temperature of the passenger compartment in cars. They not only play a role in e-mobility, but also in fossil-fueled vehicles, where the waste heat generated during operation is not sufficient to heat the passenger compartment during a cold start, for example, or to ensure a clear view at the start if the windshield is fogged up or even iced over. Electric vehicles generally generate too little waste heat, so heating concepts are dependent on the energy supply from the vehicle battery, which has a negative impact on the range, which is why efficient use of resources is a priority. Studies by Kim et al [1] even suggest a combination of PTC heater and heat pump for efficiency reasons. At ambient temperatures below 0 °C, the systems should work together, while at lower ambient temperatures, preferably below -10°C, the aim should be to use PTC heaters for heating alone. At present, almost all PTC heaters in cars are made of a barium titanate ceramic with a lead content of up to 60 Mol%. Due to its toxicological properties, the EU has adopted a RoHS (Restriction of Hazardous Substances) directive, which is intended to lead to a targeted decimation of the lead content or complete exclusion, if possible. There are currently possible replacement candidates, but the desired working temperatures of > 150 °C have not yet been achieved and there are massive problems in production, so that there is currently no alternative to lead-containing ceramics for PTC applications.

The aim of the present work is to work out the fundamentals of PTC production using the barium titanate material system and to transfer these to the mixed system BTN (90 Mol% barium titanate and 10 Mol% bismuth sodium titanate) and BTK (90 Mol% barium titanate and 10 Mol% bismuth potassium titanate). The boundary condition is that the lead-free PTC ceramics to be developed achieve a working temperature or Curie temperature greater than 150 °C. The respective material systems are produced using the mixed oxide route. The starting powders consisting of metal oxides, carbonates and bicarbonates are mixed and ground to produce a fine, homogeneous powder. This is subjected to a heat treatment, known as calcination, to ensure complete conversion into the perovskite structure. Dry shaping is followed by sintering, during which further solid-state reactions take place, resulting in a dense ceramic component. This is characterized as far as possible microstructurally and electrically.

The PTC properties or the resistance-temperature curve resulting from the electrical measurement provide an approximate estimate of the Curie temperature. This results in the working temperature, which may, however, show a discrepancy to the actual Curie temperature depending on the gradient of the PTC step. Another standard method for determining the Curie temperature for ferroelectrics is the temperature-dependent measurement of the capacitance. This method reaches its limits for PTC applications and can lead to a high deviation, particularly in the case of second-order phase transitions. For this reason, a method is being developed in this work that enables the Curie temperature to be determined with an accuracy of up to 2 °C. A further advantage of this method is that it enables order-independent determinations, which is presented in this paper.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien (IAM-KWT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Mein aufrichtiger Dank gilt allen Personen, die durch ihre fachliche Unterstützung, konstruktiven Anregungen und ihr persönliches Engagement zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die mir die Möglichkeit gegeben haben, an diesem renommierten Institut tätig zu sein und mich fachlich wie persönlich weiterzuentwickeln.

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Professor** Dr.-Ing. Schell sowie Frau Dr. rer. nat. Bucharsky für die stets offene, fachlich fundierte und motivierende Begleitung dieser Arbeit. Ihre wertvollen Hinweise und der kontinuierliche wissenschaftliche Austausch haben wesentlich zur inhaltlichen Ausgestaltung beigetragen.

Ebenso danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für die kollegiale Zusammenarbeit, ihre Hilfsbereitschaft sowie das angenehme Arbeitsumfeld, das diese Forschungsarbeit erst möglich gemacht hat.

Für die freundliche Übernahme des Gutachtens sowie ihre wertvolle Zeit und Unterstützung möchte ich Frau Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler meinen herzlichen Dank aussprechen. Ihre Bereitschaft, meine Arbeit zu begutachten, weiß ich sehr zu schätzen.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Veit Hagenmeyer herzlich für die Übernahme des Vorsitzes der Disputation. Seine Bereitschaft, diese Aufgabe zu übernehmen, und sein Engagement im Rahmen der Verteidigung haben zum erfolgreichen Abschluss des Promotionsverfahrens beigetragen.

Mein herzlicher Dank gilt darüber hinaus meiner Familie sowie meinem Freundeskreis für die fortwährende Unterstützung, das Verständnis und den Rückhalt während des gesamten Arbeitsprozesses. Besonders danke ich jenen Wegbegleitern, deren Freundschaft im Laufe der Zeit zu familiärer Verbundenheit gewachsen ist.

Sollte an dieser Stelle jemand nicht namentlich erwähnt worden sein, so möge dies keinesfalls als Ausdruck mangelnder Wertschätzung verstanden werden. Jeder Beitrag wurde mit Dankbarkeit wahrgenommen und geschätzt.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract.....	ii
Danksagung	iii
Inhaltsverzeichnis	iv
Abbildungsverzeichnis	vi
Tabellenverzeichnis	xi
Abkürzungsverzeichnis.....	xiii
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	3
3 Grundlagen und Stand der Technik.....	5
3.1 Thermistoren.....	5
3.1.1 NTC-Widerstände	6
3.1.2 PTC-Widerstände.....	6
3.2 Kröger-Vink-Notation zur Beschreibung von Fehlstellen	12
3.2.1 Defektreaktion in Perowskiten.....	13
3.3 Das Modellsystem Bariumtitanat (BT).....	15
3.4 Bismut-Kalium-Titanat (BKT)	21
3.5 Bismut-Natrium-Titanat (BNT).....	22
4 Experimentelle Durchführung.....	25
4.1 Nomenklatur und Zusammensetzung	25
4.2 Materialsynthese.....	26
4.3 Eingesetzte Rohstoffe.....	27
4.4 Kalzination	28
4.5 Pulvercharakterisierung.....	28
4.5.1 Validierung der Kristallstruktur	28
4.5.2 Partikelgrößenanalyse.....	28
4.5.3 Rasterelektronenmikroskopie an Pulver	29
4.6 Akzeptordotierung.....	29
4.6.1 Herstellung der Akzeptorlösungen.....	29
4.6.2 Dotievorgang mittels Akzeptorlösung.....	30
4.7 Sinterung	31
4.8 Charakterisierung der gesinterten Proben	32
4.8.1 Dichtebestimmung	32
4.8.2 Elektrische Charakterisierung 4-Punkt PTC-Messungen.	33
4.8.3 Durchführung der Mikrostrukturanalyse	34
4.8.4 Temperaturabhängige Röntgendiffraktometrie.....	35
5 Ergebnisse	37
5.1 Modellsystem Bariumtitanat (BT).....	37

5.1.1	Pulversynthese und -charakterisierung	37
5.1.1	Elektrische Charakterisierung	39
5.1.2	Dichte der gesinterten Proben.....	43
5.1.3	Mikrostrukturentwicklung	44
5.2	Bi/Na Substitution von Ba in Bariumtitanat	48
5.2.1	Einfluss der Kalzinationstemperatur	48
5.2.2	Elektrische Charakterisierung gesinterter BTN-Proben	50
5.2.3	Mikrostruktur	52
5.2.4	Dichte gesinterter Proben.....	53
5.3	Bi/K Substitution von Ba in Bariumtitanat	54
5.3.1	Einfluss der Kalzinationstemperatur	54
5.3.1	Elektrische Charakterisierung	55
5.3.1	Mikrostruktur	56
5.3.2	Bestimmung der Curie-Temperatur	58
6	Diskussion	67
6.1	BT 67	
6.1.1	Herstellung über die Mischoxidroute	68
6.1.2	Charakterisierung der Proben.....	69
6.2	BTN 73	
6.2.1	Herstellung über die Mischoxidroute	73
6.2.2	Charakterisierung der Proben.....	73
6.3	Eigenschaften und Sinterverhalten von BTK	77
6.3.1	Herstellung über die Mischoxidroute	77
6.3.2	Charakterisierung der Proben.....	78
6.4	Bestimmung der Curie-Temperatur	81
7	Zusammenfassung	85
Literaturverzeichnis.....	87	
Wissenschaftliche Veröffentlichungen	95	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schemazeichnung spezifischer Widerstand über der Temperatur für einen Isolator, einen Heißleiter mit einem negativen Temperaturkoeffizienten (NTC) und einen Kaltleiter mit einem positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes (PTC).....	5
Abbildung 2: Hoppingleitung in halbleitenden Metalloxiden nach [8]	6
Abbildung 3: Anwendungen für PTC's nach [8].....	7
Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Widerstands-Temperatur-Kennlinie mit ihren charakteristischen Werten.....	8
Abbildung 5: Schematische Darstellung einer elektrischen Doppelschicht an der Korngrenze (Schottkybarriere). Hierin ist E_s die Elektronenfallen-Energie, E_f das Fermi Energieniveau, b ist die Breite und ϕ die Höhe der Potentialbarriere.....	9
Abbildung 6: Schematische Darstellung des umgekehrt proportionalen Verhaltens von relativer Permittivität zu spezifischem Widerstand	10
Abbildung 7: Polarisation ferroelektrischer Domänen an der Korngrenze. Dabei steht P_s für den Vektor der spontanen Polarisation. (Darstellung nach [13]).....	11
Abbildung 8: Vereinfachte Darstellung des Einflusses der Polarisation auf die Potentialbarriere unterhalb T_c (links) und oberhalb T_c . (rechts).....	12
Abbildung 9: Einführung in die Kröger-Vink Notation.....	12
Abbildung 10: Variation der Gitterparameter in Abhängigkeit der Temperatur [36]	15
Abbildung 11: Kristallstrukturen von Bariumtitanat: links: tetragonales Gitter bei Raumtemperatur, rechts: oberhalb der Curietemperatur kubische Struktur	16
Abbildung 12: Beispielhafte Ausbildung von Domänen, die sich als streifenförmige Bereiche zeigen [8].....	16
Abbildung 13 : Spezifischer Widerstandverlauf abhängig von der Nb Konzentration in BT [33,41,42]	17
Abbildung 14: Widerstand-Temperaturkurven von BTO; No.1 entspricht einer bariumreichen Probe und No. 3 entspricht einer titanreichen Probe. Die Sintertemperatur liegt einheitlich bei 1350 °C, die Haltezeiten wurden variiert [43]	18
Abbildung 15: Einfluss des Titanüberschusses auf den maximalen spezifischen Widerstand (ρ_{max}) und dessen Temperatur (T_{max}) nach [44].....	18
Abbildung 16: Abhängigkeit der Akzeptordotiermenge und des Dotierelementes auf die Höhe von T_{max} , also der Temperatur, bei der der Widerstand den höchsten Wert annimmt [45]	19
Abbildung 17: Abhängigkeit der Akzeptordotiermenge und des Elements auf den Korngrenzwiderstand [45]	20
Abbildung 18: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ von PTC-Keramik aus [8] nach [10].....	21
Abbildung 19: Gewichtszunahme an Luft von K_2CO_3 und $KHCO_3$ als Funktion der Zeit [56]	21

Abbildung 20: Schematische Darstellung der tetragonalen (a) und der rhomboedrischen (b) Kristallstruktur von BKT und BNT unterhalb T_c	22
Abbildung 21: Darstellung der verwedeten Materialsysteme: Molarenanteil x in Prozent an Bismut und Natrium für BTN bzw. Bismut und Kalium für BTK, alle Systeme enthalten 0,3 Mol% Niobium als Donator.	25
Abbildung 22: Erläuterung der in dieser Arbeit verwendeten Nomenklatur für die unterschiedlichen Materialsysteme.	26
Abbildung 23: Schematische Darstellung der Herstellung der Akzeptorlösung am Beispiel Manganacetat, a) Einwaage in ein Becherglas, b) Vollständiges Lösen mit deionisiertem Wasser, c) Konzentrationseinstellung durch Wasserzugabe bis zum geforderten Volumen.....	30
Abbildung 24: Schematische Darstellung des Dotiervorgangs mit den Akzeptorlösungen	30
Abbildung 25: Schematische Darstellung des zweiseitigen, uniaxialen Pressens mit schwebender Matrize und des dabei entstehenden Dichtegradienten; Angabe der Höhe der Pressdichte bezogen auf die Stelle der höchsten Dichte, die auf 100 % angesetzt ist.	31
Abbildung 26: Prozessführung der Sinterungen für die jeweiligen Materialsysteme. Links: Basisystem BT mit den beiden Sintertemperaturen 1300 °C und 1400 °C; Mitte: BKT mit einer Sintertemperatur von 1060 °C, die somit knapp unterhalb der Schmelztemperatur liegt; Rechts: Mischkristallreihe BTK_x mit einer linearen Anpassung der Sintertemperatur entsprechend der jeweiligen Mischung, beginnend von 1300 °C für $x = 0$ (entspricht BT) bis 1060 °C für $x = 100$ (entspricht BKT).....	32
Abbildung 27: Exemplarisches Schliffbild (Querschliff) einer kontaktierten PTC-Probe zur Darstellung der Elektrodendicke.	33
Abbildung 28: Prinzipskizze des PTC-Messaufbaus.....	34
Abbildung 29: Skizze des Trennvorganges und exemplarische Darstellung der eingebetteten Probe	34
Abbildung 30: Poliervorschrift für keramographische Schritte, orientiert an den Polierempfehlungen von QATM.	35
Abbildung 31: Schematische Darstellung der Probenpräparation für temperaturabhängige XRD-Proben	35
Abbildung 32: Prinzipelles Vorgehen bei einer temperaturabhängigen XRD-Messung; a) Hochtemperaturkammer HTK 1200N von Anton Paar; b) temperaturabhängig Messung der Probe; c) vergößerter Bereich zur besseren Darstellung des 002- und 200-Reflexe.	36
Abbildung 33: Röntgenographische Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten BT-Pulver: a) zeigt den Winkelbereich 2Θ von 15–95° b) zeigt den 2Θ Winkelbereich von 44–46°, der die charakteristischen 002- und 200-Reflexe beinhaltet.....	37
Abbildung 34: Widerstand-Temperaturkurven von unterschiedlich kalzinierten, aber allesamt bei 1300 °C gesinterten BT-Proben.....	39

Abbildung 35: Widerstand-Temperaturkurve von BT-Proben gesintert bei 1400 °C und mit unterschiedlichen Kalzinationstemperaturen (siehe Legende).....	40
Abbildung 36: Widerstand-Temperaturkurven von bei 1300 °C gesintertem, akzeptordotiertem Bariumtitannat (BTA). Die Kalzinationstemperaturen wurden von 950 °C in 50 °C Schritten auf 1200 °C erhöht.	41
Abbildung 37: Widerstand-Temperaturkurven von bei 1400 °C gesintertem, akzeptordotiertem Bariumtitannat (BTA). Die Kalzinationstemperaturen wurden von 950 °C in 50 °C Schritten auf 1200 °C erhöht.	42
Abbildung 38: Relative Dichte der bei 1300 °C und 1400 °C gesinterten BT-Proben in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur.	43
Abbildung 39: Mikrostruktur von bei 1300 °C für 3 h gesintertem Bariumtitant (BT). Die Unterschiede liegen in der jeweiligen Kalzinationstemperatur: a) 950 °C, b) 1050 °C, c) 1150 °C und d) 1200 °C. (Kalzinationsdauer 4 h).	44
Abbildung 40: Mikrostruktur von bei 1400 °C für 3 h gesintertem Bariumtitant (BT). Die Unterschiede liegen in der jeweiligen Kalzinationstemperatur: a) 950 °C, b) 1050 °C, c) 1150 °C und d) 1200 °C. (Kalzinationsdauer 4 h).	45
Abbildung 41: Mikrostruktur von Bariumtitant mit Akzeptor-Zugabe (BTA) gesintert bei einer Temperatur von 1300 °C/3 h, die Unterscheidung besteht in der Kazinationstemperatur a) 950 °C, b) 1050 °C, c) 1150 °C und d) 1200 °C jeweils für 4 h.....	46
Abbildung 42: Mikrostruktur von bei 1400 °C für 3 h gesintertem, akzeptordotiertem Bariumtitant (BTA). Die Unterschiede liegen in der jeweiligen Kazinationstemperatur: a) 950 °C, b) 1050 °C, c) 1150 °C und d) 1200 °C. (Kalzinationsdauer 4 h).	47
Abbildung 43: Röntgenographische Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten BTN-Pulver.....	48
Abbildung 44: Röntgenographische Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten BT-Pulver: Ausschnitt des 20- Winkelbereichs von 44–46° zur Darstellung der charakteristischen 002- und 200-Reflexpositionen.	49
Abbildung 45: Einfluss der Kalzinationstemperatur auf das auf das Ausgangspulver bezogene - Gewicht, dargestellt als „relatives Gewicht“ für BTN-Pulver. Zusätzlich ist die Presseignung der erhaltenen Pulver in in drei Bereiche eingeteilt, beginnend bei ausgezeichneter Pressbarkeit (Bereich I) über bedingt pressfähig (Bereich II) bis hin zu mangelnder Presseignung (Bereich III).	50
Abbildung 46: Widerstands-Temperaturkurven von gesintertem Barium-Bismut-Natrium-Titanat (BTN) bei 1400 °C.....	51
Abbildung 47: Mikrostruktur von BTN mit unterschiedlichen Klazinationstemperaturen gesintert bei 1400 °C für 3 h	52
Abbildung 48: Relative Dichte von BTN in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur, gesintert bei 1400 °C für 3 h.....	53
Abbildung 49: Röntgenographische Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten BTK-Pulver.	54

Abbildung 50: Röntgenografische Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten BTK-Pulver: Ausschnitt des 20-Winkelbereichs von 44,5–46 ° zur Darstellung der charakteristischen 002- und 200-Reflexpositionen.....	55
Abbildung 51: Widerstands- Temperaturkurven von bei 1300 °C (schwarz) bzw. bei 1400 °C gesintertem BTK (grün).....	56
Abbildung 52: Übersichtsaufnahmen der Mikrostrukturen von a) 9.5BTK13 und b) 9.5BTK14 .	56
Abbildung 53: Mikrostrukturen von a) 9.5BTK13 und b) 9.5BTK14; vergrößert.....	57
Abbildung 54: : XRD-Daten der bei 950 °C für 4 Stunden kalzinierten BTK_x -Pulver. Dargestellt sind in neongrün die Reflexlagen von BT als Referenz. Die Bezeichnung BTK_x mit $x = 0$ bis $x = 100$ steht für die Mischkristallreihe aus Bariumtitanat (BT; für $x = 0$) bis hin zu Bismutkaliumtitannat (BKT, für $x = 100$).	58
Abbildung 55: XRD-Daten der bei 950 °C für vier Stunden kalzinierten BTK_x -Pulver. Dargestellt ist der 20-Winkelbereich um die charakteristischen 002- und 200-Reflexe. Zur besseren Veranschaulichung sind die Reflexlagen für BKT (schwarze Striche) und BT (grüne Striche) eingezeichnet. Deutlich erkennbar ist eine Verschiebung dieser Reflexe zu größeren Winkeln.	59
Abbildung 56: REM-Aufnahmen der bei 950 °C kalzinierten BTK_x -Pulver: a) $x = 100$ (entspricht BKT), b) $x = 60$, c) $x = 40$ und d) $x = 20$; x jeweils in Mol%.....	60
Abbildung 57: Relative Dichte der Mischkristallreihe BTK_x von $x = 0$ (BT) bis hin zu $x = 100$ (BKT).	61
Abbildung 58: LCR-Messung bei 1 kHz zur Bestimmung der Curie-Temperatur.....	62
Abbildung 59: Links werden die Konturplots der 002- und 200-Reflexe der temperaturabhängigen XRD -Messdaten gezeigt; rechts die zugehörigen Gitterparameter aus der Rietveld Verfeinerung. Die Curie-Temperaturen (T_c) sind aus den Verfeinerungsdaten nach der MCM-Methode bestimmt und zur Visualisierung in die Ergebnisse aus dem 2D-Röntgen-Pulverdiffraktogrammen (linke Teilbilder) eingezeichnet.....	64
Abbildung 60: Ergebnisvergleich zu den ermittelten Curie-Temperaturen T_c der BTK_x -Reihe: Bestimmung von T_c über die entwickelte MCM-Methode (grün) und über die Messungen zur relativen Permittivität (schwarz). Die Reinsysteme BT (BTK_x mit $x = 0$) und BKT (BTK_x mit $x = 100$) sind ebenfalls angegeben.	65
Abbildung 61: Übersicht der Einflussfaktoren auf die PTC-Eigenschaften in Abhängigkeit der jeweiligen Prozessschritte.	67
Abbildung 62: Untersuchung der Leitfähigkeit abhängig von der Stöchiometrie von BNT in Arrehenius-Darstellung. Die unterschiedlichen Steigungen deuten auf verschiedene Leitungsmechanismen hin; Li et al.[75].....	75
Abbildung 63: Untersuchung der Leitfähigkeit abhängig von der Donator Dotierung ($(Bi_{0,5}Na_{0,5}Ti_{1-x}Nb_xO_3)$, Li et al.[98]	76
Abbildung 64: Gitterparameter aus Röntgenbeugungsdaten der kalzinierten Pulver von BTK... .	78
Abbildung 65: Vergleich der PTC-Kurven der Systeme BTN und BTK, jeweils kalziniert bei 950 °C für 4 h und gesintert bei 1400 °C für 3 h.....	79
Abbildung 66: Schematische Darstellung der Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung sowie der Definition der maximalen Krümmung.....	81

Abbildung 67: Rietveld-Verfeinerung an den Reflexpositionen 002 (hellgrün) und 200 (dunkelgrün): a) BT und b) BKT bei Raumtemperatur, mit Y_{obs} als den Messdaten und Y_{cal} als den berechneten Daten für eine tetragonale Kristallstruktur.	82
Abbildung 68: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter a , basierend auf den Verfeinerungsergebnissen für (a) BT und (b) BKT.	83
Abbildung 69: Fit mittels Sigmoidalfunktion zur Beschreibung der temperaturabhängigen Gitterparameterp für a) BT und b) BKT.	83

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beispiele für einige häufig vorkommende Gitterdefekte in Bariumtitanat	13
Tabelle 2: Hergestellte Zusammensetzungen von BTK_x : Es wird eine Mischkristallreihe von BT ($BTK_{x=0}$) zu BKT ($BTK_{x=100}$) untersucht.	27
Tabelle 3: Herstellerangaben der verwendeten Ausgangspulver	28
Tabelle 4: Medianwerte (d_{50}) aus Laserbeugungsdaten der BTK_x Pulver.....	60

Abkürzungsverzeichnis

PTC	Positive Temperature Coefficient
RoHS	Restriction of Hazardous Substances
BT	Bariumtitanat
BNT	Bismutnatriumtitanat
BKT	Bismutkaliumtitanat
BTN	Bariumbismutnatriumtitanat
BTK	Bariumbismutkaliumtitanat
KNN	Kaliumnatriumniobat
NTC	Negative Temperature Coefficient
RTW	Raumtemperaturwiderstand
T _c	Curie-Temperatur
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
MCM	Maximum Curvature Methode

1 Einleitung

Europa hat sich zum Ziel gesetzt, im Rahmen des sogenannten Europäischen Grünen Deals als erster Kontinent klimaneutral zu werden. Dafür hat die EU-Kommission konkrete Vorschläge zur Senkung der Netto-Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2030 um 55 % gegenüber dem Referenzjahr 1990 erarbeitet, die auf eine neue Klima-, Energie-, Verkehrs- und Steuerpolitik setzen [2]. Jetzt sind die Mitgliedstaaten gefordert, die Maßnahmen national umzusetzen, was auf vielfältigen Ebenen zu Herausforderungen führt. Deutschland hat sich als Unterzeichner des Abkommens von Paris, welches die Erderwärmung im Vergleich zum vorindustriellen Niveau auf deutlich unter 2 °C, möglichst auf maximal 1,5 °C, begrenzen möchte, noch ambitioniertere Ziele gesteckt [3]. Eine Folge daraus ist, den Einsatz fossiler Energieträger durch den Einsatz erneuerbarer Energien zu substituieren. Außerdem müssen Fortschritte bei der Energieeffizienz erzielt werden. Für den Individualverkehr bedeutet dies einen Übergang von Verbrennern hin zur Elektrifizierung des Antriebsstrangs. Auf den ersten Blick mag es unbedeutend erscheinen, aber damit geht ein wesentliches Merkmal von Verbrennern verloren, nämlich die ständig verfügbare Abwärme aus der motorischen Verbrennung. Folglich müssen neue Konzepte zur Temperierung gefunden werden, welche bedarfsgerecht eingesetzt werden und somit maßgeblich zur Effizienz beitragen.

Die Regelung einer angemessenen Raumtemperatur ist ein entscheidender Faktor für das thermische Komfortempfinden des Menschen. Dieses beeinflusst nachweislich die emotionale Stabilität und trägt im Kontext des Straßenverkehrs zu einer erhöhten Sicherheit bei. Dennoch müssen für eine möglichst komfortable und sichere Reise in einem Automobil mehrere Komponenten zusammenspielen. Neben dem körperlichen Befinden sind technische Erfordernisse entscheidend, auch banal klingende Umstände, wie eine freie Sicht oder das Vertrauen, das gewünschte Fahrziel dank ausreichender Reichweite unkompliziert zu erreichen. Besonders bei winterlichen Temperauren rückt dabei das Heizsystem in den Vordergrund, da dieses den Komfort sowohl direkt als auch indirekt beeinflusst. Es gibt mehrere Möglichkeiten ein Heizsystem zu designen, wobei insbesondere dann, wenn Abwärme aus dem Antrieb als alleinige Wärmequelle unzureichend ist, sehr häufig auf PTC-Heizer zurückgegriffen wird. Besonders im Fall der Elektromobilität ist eine strombetriebene Wärmequelle unabdingbar. Betrachtet man die Effizienz solcher Systeme, bieten sich bei speziellen Szenarien Kombilösungen aus PTC-Heizer und Wärmepumpe an [1]. Derzeitige PTC-Heizer bestehen aus Bariumtitanat mit einer Zugabe von Blei mit einem signifikanten Mengenanteil von bis zu 60 Mol%. Diese Bleizugabe erfolgt deshalb, um die Arbeitstemperatur der Keramik auf einen für automobile Heizanwendungen sinnvollen Temperaturbereich anzuheben. Allerdings geht damit eine nicht zu vernachlässigende Problematik einher, da Blei giftig und entsprechend umweltschädlich ist. Daher verabschiedete die EU die RoHS-Richtlinie (Restriction of Hazardous Substances), die die Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten beschränkt und die Verwendung sowie das Inverkehrbringen von Gefahrstoffen in Elektrogeräten und elektronischen Bauelementen regelt. Im Kontext aktueller PTC-Heizer bedeutet dies, dass diese zukünftig ohne Beimengungen von Blei werden auskommen müssen. Bislang gelten noch gewisse Ausnahmeregelungen, wenn aus wissenschaftlicher Sicht derzeit kein adäquater Ersatz möglich ist. Dennoch steigt der Bedarf an Alternativen, insbesondere im Bereich der E-Mobilität, da hier ein Massenmarkt adressiert wird, wodurch auch kleinste Mengen pro Fahrzeug zu einer hohen Gesamtbelastung werden können. Dies zeigt auf, dass in diesem Bereich dringlichst alternative Materialien und entsprechende Konzepte gefunden werden müssen, wobei die gewünschten Anforderungen an die Keramik hoch sind und das System sehr sensitiv auf Herstellungsparameter und äußere Einflüsse reagiert, was die Komplexität der Aufgabe unterstreicht.

Bisherige Forschungen im Bereich der Bleisubstitution perowskitischer Keramiken zielen eher in Richtung Sensor- und Aktoranwendungen. Hier wurde gezeigt, dass zwar neuartige Materialsysteme synthetisiert werden können, diese aber den Anforderungen nicht genügen, um bleihaltige Materialien adäquat zu ersetzen. Beispielsweise werden die Dehnungswerte, ausgedrückt über den d_{33} , bei weitem nicht erreicht [4,5]. Ein weiteres Problem bleifreier Systeme liegt bei deren Herstellung, da zum einem der niedrige Dampfdruck der Ausgangsstoffe herausfordernd ist und generell die Stabilität solcher Verbindungen oftmals leidet, beispielsweise bei Kalium-Natrium-Niobat (KNN) hinsichtlich des Kontaktes mit Wasser. Dies wird umso kritischer, je länger die Zeiträume sind, in denen das Material eingesetzt bzw. eine gewisse Beständigkeit gefordert ist. Insofern gibt es aktuell zwei Haupthemmisse hinsichtlich der Bleisubstitution, nämlich die Erfüllung der Spezifikationen hinsichtlich ihrer technischen Eignung einerseits und die Aufrechterhaltung derer über längere Zeiträume. Letzteres wird bislang kaum adressiert, da die Erfüllung der technischen Anforderungen noch nicht erreicht ist.

In dieser Arbeit sollen die Einflüsse der Herstellungsparameter am System Bariumtitanat untersucht werden und eine zielführende Herstellungsroute etabliert werden. Diese soll auf zwei aussichtsreiche Materialsysteme übertragen werden. Dafür werden die beiden Systeme Bismutnatriumtitanat (BNT) und Bismutkaliumtitanat (BKT) betrachtet, wobei diese auch als Mischkristallsystem gemeinsam mit Bariumtitanat in Frage kommen, was letztlich zur Erweiterung der Materialien auf Bariumbismutnatriumtitanat und Bariumbismutkaliumtitanat führt. Dafür muss der Zusammenhang aus Synthese, Konsolidierung und ausgebildeter Eigenschaften erarbeitet werden, der ein Verständnis der Materialsysteme hinsichtlich dem zugesagten Einsatzzweck als PTC-Heizer erlaubt.

2 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung leitet sich direkt durch die von der EU eingeführten Richtlinie RoHS bezüglich der Vermeidung schädlicher Substanzen ab, was im Kontext von Funktionskeramiken eine Substitution von Blei bedeutet. Die Relevanz dieser Aufgabe nimmt auch deshalb zu, da durch den Hochlauf der Elektromobilität ein wachsender Bedarf an bleifreien Funktionskeramiken besteht. Die Einsatzgebiete derartiger Materialien sind vielfältig, da sie z.B. als PTC-Heizer, Sensoren und Aktoren Verwendung finden. Bisherige bleifreie PTC-Heizer erreichen eine Arbeitstemperatur von ca. 120 °C [6], was im Wesentlichen der Eigenschaft einer reinen Bariumtitanatkeramik entspricht. Jedoch wird für eine mögliche, spätere Anwendung als elektrischer Zuheizer im Automobil eine Arbeitstemperatur bzw. Curie-Temperatur von mindestens 150 °C benötigt. Zudem soll der PTC-Heizer einen Widerstandshub von 2–3 Größenordnungen besitzen. Für die geforderte Substitution von Blei gibt es eine Vielzahl an diskutierten Kandidaten, wobei die beiden aus wissenschaftlicher Sicht vielversprechendsten Keramiken in dieser Arbeit untersucht werden sollen. Dafür soll am Basissystem Bariumtitanat ein Grundverständnis dahingehend erarbeitet werden, dass ein Zusammenhang aus Herstellungsparametern auf die PTC-Eigenschaften erarbeitet wird. Dies soll die Grundlage bilden, um die herzstellenden Mischkristallsysteme Bariumbismutnatriumtitanat und Bariumbismutkaliumtitanat hinsichtlich ihrer Eignung als PTC-Materialien herzustellen und zu verstehen. Dafür werden die hergestellten Materialien prozessbegleitend und im gesinterten Zustand umfassend charakterisiert.

3 Grundlagen und Stand der Technik

Wichtige Funktionsprinzipien, die für das Verständnis der Arbeit erforderlich sind, werden im Folgenden vorgestellt und bilden die Basis zur Diskussion der erzielten Ergebnisse. Beginnend werden Thermistoren behandelt, bevor auf Bariumtitanat als geeigneter Kaltleiter und dessen Variation der Curie-Temperatur übergegangen wird. Da die Erhöhung der Curie-Temperatur ein zentrales Anforderungskriterium darstellt, werden die beiden bleifreien Kandidaten Bismutkaliumtitannat und Bismutnatriumtitannat näher betrachtet. Beide Materialien sind aus zwei Gründen besonders gut geeignet: Zum einen besitzen sie jeweils eine Curie-Temperatur größer als 300 °C und zum anderen können sie einen Mischkristall mit Bariumtitannat bilden.

3.1 Thermistoren

Die Bezeichnung Thermistor ist aus den englischen Wörtern thermally sensitive resistor gebildet und von vielen Sprachen übernommen [7]. Thermistoren gehören zu den nichtlinearen Widerständen und werden in Heißleiter mit einem negativen Temperaturkoeffizienten (NTC-Widerstände) und Kaltleiter mit einem positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes (PTC-Widerstände) unterschieden [8].

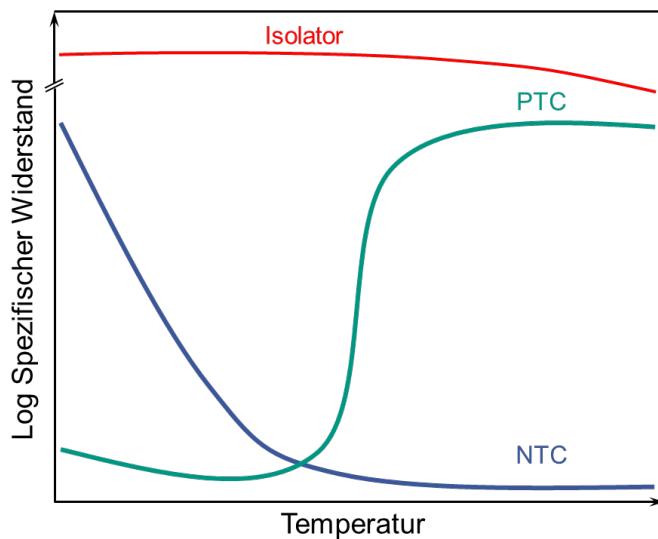


Abbildung 1: Schemazeichnung spezifischer Widerstand über der Temperatur für einen Isolator, einen Heißleiter mit einem negativen Temperaturkoeffizienten (NTC) und einen Kaltleiter mit einem positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes (PTC)

Mit der Bezeichnung Heißleiter soll zum Ausdruck gebracht werden, dass ein solcher Leiter im heißen Zustand erheblich besser leitet als im kalten, d.h., dass seine elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur wächst bzw. sein Widerstand fällt [7]. Gegenbegriff dazu ist der sogenannte Kaltleiter, der im kalten Zustand erheblich besser als im heißen Zustand leitet. In Abbildung 1 sind für beide Thermistoren der spezifische Widerstand logarithmisch über der Temperatur aufgetragen, was entsprechend als PTC- oder NTC-Kurve bezeichnet wird.

3.1.1 NTC-Widerstände

NTC-Widerstände finden insbesondere als Temperatursensoren Verwendung. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass sie einen hohen Betrag des Temperaturkoeffizienten aufweisen (vgl. 3.1.2.2), was es ermöglicht, mit geringem schaltungstechnischem Aufwand eine genaue Temperaturmessung vorzunehmen. In einer Gegenüberstellung mit resistiven Temperatursensoren, welche aus metallischen Werkstoffen gefertigt wurden, weisen sie ein günstigeres Signal-Rausch-Verhältnis auf. Halbleiter bestehen aus polykristallinen (keramischen) Halbleitermaterialien. Meist handelt es sich um Metalloxide der Übergangsmetalle, die im Spinellgitter ($A^{[4]}[B^{[6]}]_2O_4$) oder im inversen Spinellgitter ($A^{[4]}[B^{[6]}A^{[6]}]O_4$) kristallisieren. Diese Zusammensetzungen weisen meistens einen stark ionischen Bindungscharakter auf. Im Gegensatz zu anderen Ionenkristallen (z.B. NaCl), bei denen der Bandabstand groß ist, d.h. die Bindungselektronen fest an die jeweiligen Ionen gebunden sind, können die Übergangsmetalle aufgrund der nicht aufgefüllten 3d-Schalen verschiedene Wertigkeiten annehmen (siehe Abbildung 2 [7,8]).

Elemente:	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Wertigkeiten:		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
		+3	+3	+3	+3	+3	+3	
		+4	+4	+4	+4			
				+5				

Thermisch aktivierte Hopping-Leitung durch Valenzaustausch

Abbildung 2: Hoppingleitung in halbleitenden Metalloxiden nach [8]

Der Platzwechsel des Elektrons wird als Valenzaustausch (Hopping-Mechanismus) bezeichnet, wobei die Elektronen im Gegensatz zu Metallen und Elementhalbleitern an den Übergangsmetallionen lokalisiert sind. Durch Aufnahme thermischer Energie ist es ihnen jedoch möglich, die Potentialbarriere zum nächsten Übergangsmetallion zu überwinden. Eine detailliertere Beschreibung von NTCs findet sich in den folgenden Quellen[7–10].

3.1.2 PTC-Widerstände

PTC-Widerstände oder Kaltleiter sind Bauelemente, die einen mit der Temperatur ansteigenden spezifischen Widerstand aufweisen. Beispielsweise zeigen viele Metalle eine PTC-Charakteristik, allerdings mit einem geringen Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstands α_p von weniger als 1 %/K. Keramische PTC-Widerstände können demgegenüber in einem beschränkten Temperaturbereich Koeffizienten von über 100 %/K erreichen [10].

PTC-Elemente werden in verschiedenen Anwendungsbereichen eingesetzt und in drei Hauptgruppen untergliedert: Sensoren, Regler und Heizer; dargestellt in Abbildung 3.



Abbildung 3: Anwendungen für PTC's nach [8]

Kaltleiter erfüllen Überstromschutz und Übertemperaturschutz. Im kalten Zustand sind sie niederohmig und bei Erwärmung werden sie nahezu sprungartig hochohmig. Als Überstromschutz wird der PTC-Thermistor in Serie mit der zu schützenden Last geschaltet. Bei Überströmen oder Übertemperatur wird der Kaltleiter sehr hochohmig und begrenzt so kritische Ströme auf ungefährliche Werte. Da der Kaltleiter wie eine selbstrückstellende Sicherung funktioniert, ist er klassischen Schmelzsicherungen überlegen. Wenn der Fehler behoben ist, kühlt er ab, wird niederohmig und erfüllt seine volle Schutzfunktion wieder, ohne ausgetauscht werden zu müssen. Kleinere Elektromotoren, Ausgangsstufen kleinerer Verstärker und vieles mehr lassen sich so kostengünstig gegen Überstrom schützen, ohne dass aufwendig Sicherungen gewechselt oder rückgestellt werden müssen [11].

Die Funktion als Heizer wird vielmals in der Automobilindustrie eingesetzt, beispielsweise für das Enteisen der Scheibe oder das Heizen des Fahrgastraumes, da dies aufgrund des Verzichtes auf eine externe Regelung kostengünstig ist. PTC-Heizer sind somit auf Grund ihrer Materialeigenschaften selbstregulierend und wirken dem Überhitzen entgegen.

3.1.2.1 Die Widerstands-Temperatur-Kennlinie

Für die Beschreibung von PTCs wird die Widerstands-Temperatur-Kennlinie genutzt, um deren Eigenschaften zu veranschaulichen, wie in Abbildung 4 dargestellt und nachfolgend hinsichtlich charakteristischer Werte näher erläutert wird.

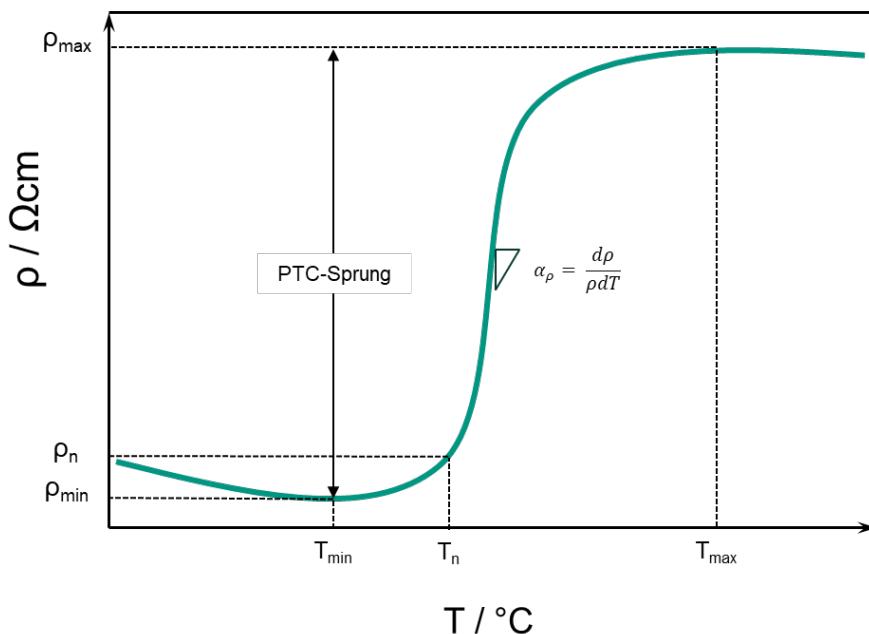


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Widerstands-Temperatur-Kennlinie mit ihren charakteristischen Werten

Die Kurve durchläuft zwei Extremwerte ρ_{\max} und ρ_{\min} , deren Verhältnis als PTC-Sprung oder Widerstandshub bezeichnet wird und ein wichtiges Qualitätsmerkmal für Kaltleiter darstellt. Dieser Sprung kann über sechs Größenordnungen betragen. Das Gebiet zwischen den Extremwerten des Widerstandes wird als eigentlicher PTC-Bereich bezeichnet und ist zur Charakterisierung eines Kaltleiters essenziell. Aus diesem Bereich kann näherungsweise auf die Curie-Temperatur geschlossen werden, die allerdings nicht direkt aus dem Diagramm abgelesen werden kann. Diese Näherung wird als Bezugs- oder Nenntemperatur T_N bezeichnet und wird an die Stelle gelegt, die dem doppelten Wert von ρ_{\min} zugeordnet werden kann. Weiterhin wird zur Beschreibung die Steigung der Kurve innerhalb des PTC-Bereiches herangezogen, welche mit dem Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes α_{ρ} gleichgesetzt wird. Diese kann grafisch oder über die Ableitung des Widerstandes nach der Temperatur bestimmt werden [7]. Somit kann die gesamte Widerstands-Temperaturkurve in drei Bereiche eingeteilt werden. Alles links vom PTC-Bereich wird als Kaltleiterbereich bezeichnet, der vom Raumtemperaturwiderstand bis etwa zur Curie-Temperatur reicht, während alles rechts im Diagramm - ab T_{\max} beginnend - dem Bereich III zugeordnet wird, der typischerweise NTC-Verhalten zeigt.

Der Widerstand zeigt neben einer Temperaturabhängigkeit auch eine Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Spannung. Dieser Varistor-Effekt kann in dieser Arbeit vernachlässigt werden, da die angelegten Spannungen die Feldstärke von 10 V/cm nicht überschreiten [7].

3.1.2.2 Die Theorie des Kaltleitereffektes

Das etablierteste Modell zur Erklärung des PTC-Verhaltens in Donator dotiertem Bariumtitanat ist als Heywang-Jonker-Modell bekannt, das von Heywang [12] entwickelt und von Jonker [13] erweitert wurde.

Nach diesem Modell existiert entlang der Korngrenze von Bariumtitannat eine elektronenbindende Schicht, die sogenannte Akzeptor-Zustände schafft, siehe Abbildung 5 [14]. Die von den Akzeptoren an der Korngrenze gebundenen Elektronen sind dem Modell nach ursprünglich Leitungselektronen, die zur Kompen-
sation der Grenzflächenladung benötigt werden. Da somit einige Elektronen an die Akzeptoren gebunden sind und daher nicht mehr als Leitungselektronen zur Verfügung stehen, entsteht eine positive Raumla-
dungszone, die eben um diese Leitungselektronen verarmt ist. Dies führt zu einer Elektronenverarmungs-
schicht mit einer Dicke b . Die Korngrenze stellt in diesem Fall eine Potentialbarriere der Höhe ϕ dar und
wird mit folgender Gleichung beschrieben.

$$\phi = \frac{e^2 N_s^2}{8 \epsilon_0 \epsilon_{gb} N_d} \quad (3.1)$$

Dabei entspricht e der Ladung eines Elektrons, N_s ist die Konzentration der an der Korngrenze gebundenen Elektronen, ϵ_0 entspricht der Permittivität des Vakuums, ϵ_{gb} ist die Permittivität der Raumladungszone an der Korngrenze und N_d ist die Ladungsträgerkonzentration.

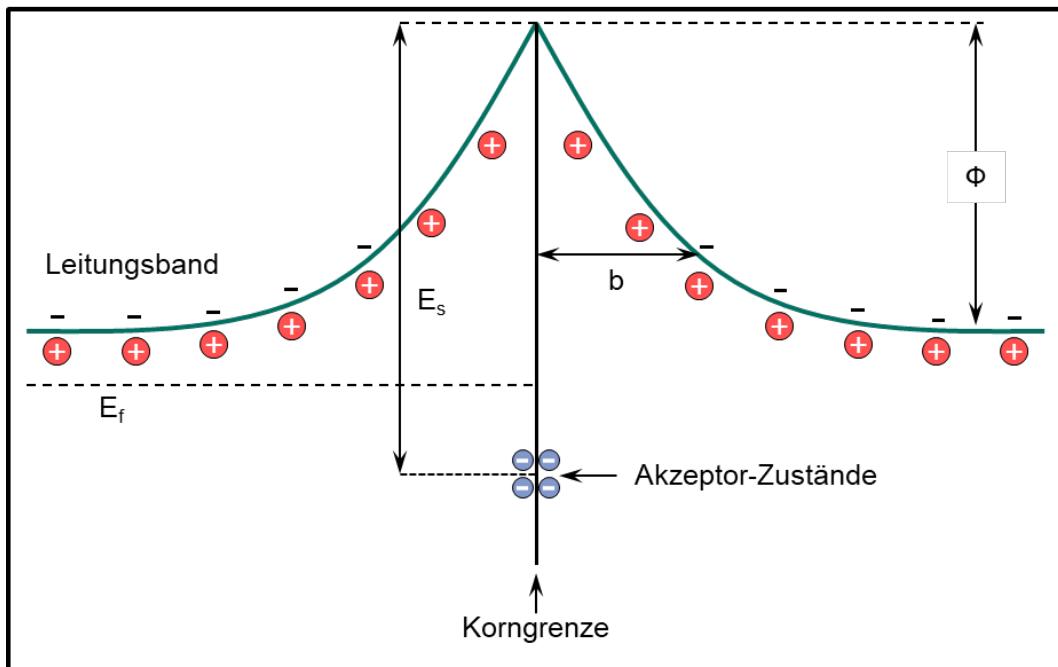


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer elektrischen Doppelschicht an der Korngrenze (Schottkybarriere). Hierin ist E_s die Elektronenfallen-Energie, E_f das Fermi Energieniveau, b ist die Breite und ϕ die Höhe der Potentialbarriere.

In Gleichung (3.1) wird Zusammenhang zwischen der umgekehrten Proportionalität der Barrierefuge zur Permittivität gezeigt. Ebenfalls beeinflusst die Höhe der Potentialbarriere ϕ den spezifischen Wider-
stand ρ wie folgt.

$$\rho \sim \exp \frac{\phi}{kT} \quad (3.2)$$

Dabei entspricht k der Boltzmann-Konstanten und T der Temperatur.

Die relative Permittivität spielt auch eine entscheidende Rolle für das PTC -Verhalten, also für den überproportionalen Anstieg des Widerstandes. Für diesen Anstieg ist es notwendig, dass die relative Permittivität überproportional stark abfällt, was schematisch in Abbildung 6 dargestellt ist. Aufgrund des gelgenden Curie-Weiss-Gesetzes ist dies oberhalb von T_c der Fall.

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad (3.3)$$

Die Permittivität ε_r wird dabei beschrieben als Quotient aus der Curie-Konstanten $C = 1,5 \cdot 10^5$ K und der Differenz zwischen der aktuellen Temperatur T und Curie-Weiss-Temperatur T_0 ($T_0 = 388$ K), siehe Gleichung (3.3). Dieser Annahme wurde von Ihrig und Puschert rechnerisch bestätigt [15].

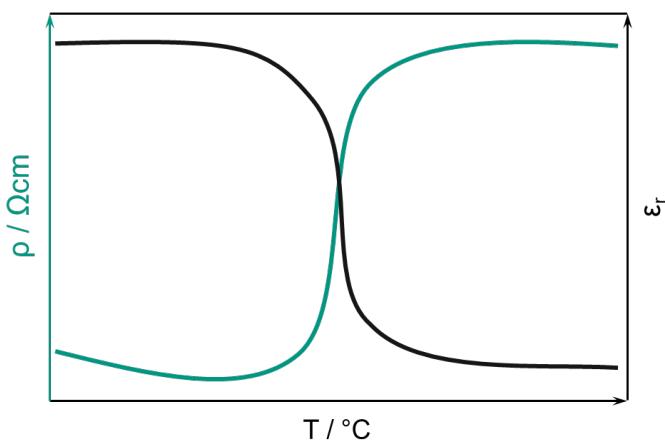


Abbildung 6: Schematische Darstellung des umgekehrt proportionalen Verhaltens von relativer Permittivität zu spezifischem Widerstand

G.H. Jonker erweitert das Modell von W. Heywang durch eine Erklärung für den geringen spezifischen Widerstand unterhalb der Curie-Temperatur. Unterhalb der Curie-Temperatur bilden sich bei ferroelektrischen Materialien Domänen mit spontaner Polarisierung P_s entlang der tetragonalen Achse im Kristall aus.

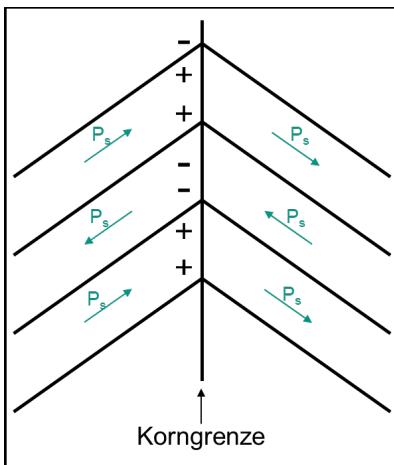


Abbildung 7: Polarisation ferroelektrischer Domänen an der Korngrenze. Dabei steht P_s für den Vektor der spontanen Polarisation. (Darstellung nach [13])

Die Richtung der Polarisation unterscheidet sich von Domäne zu Domäne, wie in Abbildung 7 dargestellt. Treffen zwei Kristalle mit unterschiedlicher Ausrichtung aufeinander, so unterscheiden sich auch die Polarisationen [13]. Durch den Unterschied der Normalenvektoren der Polarisation entsteht eine Oberflächenladung an der Korngrenze. Ungefähr 50 % der Korngrenzflächen besitzen negative Oberflächenladungen. Dadurch sinkt die Potentialbarriere bzw. kann sogar komplett verschwinden, was den niedrigen spezifischen Widerstand bei Temperaturen unterhalb T_c erklärt. Führt das Aufeinandertreffen unterschiedlich orientierter Domänen an den Korngrenzen zu höheren Widerständen, spielt dies keine bedeutende Rolle mehr, wenn die zugehörigen Potentialbarrieren verschwinden oder zumindest hinreichend niedrig sind.

Abbildung 7 zeigt weiterhin, dass die wechselnde Richtung der Domänen zu einem Muster aus abwechselnd positiv und negativ geladenen Korngrenzschichten führt. Im Fall einer Kompensation durch eine negative Oberflächenladung wird die Verarmungsschicht zu einem gewissen Grad aufgefüllt. Somit sinkt die Potentialbarriere ab. Umgekehrt steigt diese für positive Oberflächenladungen an. Dies kommt bei PTCs jedoch kaum zum Tragen, denn da die leicht beweglichen Elektronen den Weg des geringsten Widerstandes nehmen, überqueren sie die Potentialbarriere an Stellen günstig orientierter Polarisationen und senken somit die Potentialbarriere. Beim Überschreiten von T_c , rechts in Abbildung 8 dargestellt, verschwindet die Polarisation und damit die Kompensation der Potentialbarriere.

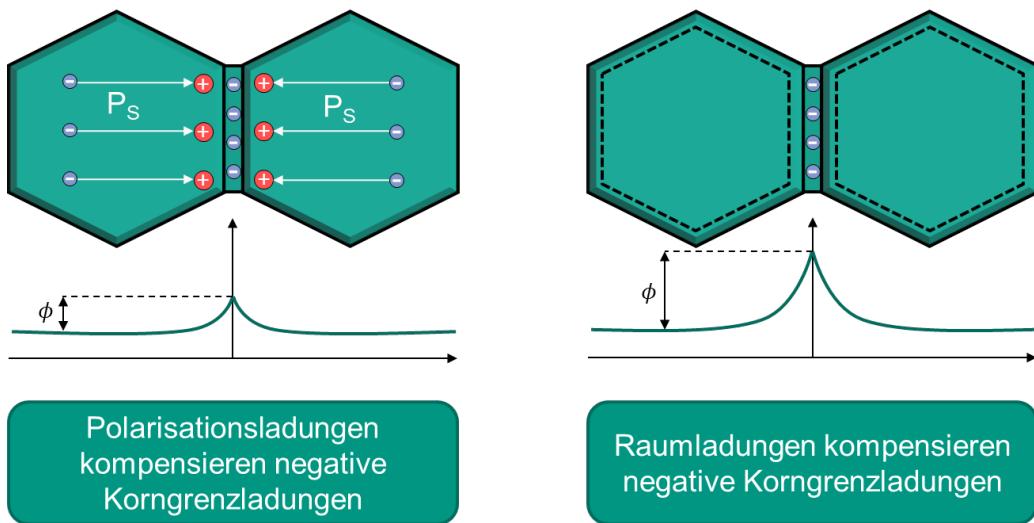


Abbildung 8: Vereinfachte Darstellung des Einflusses der Polarisation auf die Potentialbarriere unterhalb T_c (links) und oberhalb T_c (rechts).

Diese Theorie wurde experimentell von Huybrechts et al. unterstützt [16]. Mit Hilfe des Heywang-Jonker-Modells kann die PTC-Kennlinie oberhalb der ferroelektrischen Curie-Temperatur von Donator dotiertem Bariumtitanat modelliert werden, welches von Brozozowski und Castro [17] sowie Zubair und Leach [18] anhand von experimentell ermittelten Permittivitätsdaten erfolgreich verifiziert wurde.

Eine rechnerische Auseinandersetzung sowie eine ausführliche Diskussion verschiedener Modelle sind in den Veröffentlichungen [12,13,19–21], sowie in der Literaturoauswertung von Y.L. Chen und S.F. Yang [14] und Huybrechts et al.[22] zu finden.

3.2 Kröger-Vink-Notation zur Beschreibung von Fehlstellen

Die Kröger-Vink-Notation beinhaltet eine Reihe von Konventionen, die verwendet werden, um elektrische Ladungen und Gitterpositionen von Punktdefektspezies in Kristallen zu beschreiben. Sie ist besonders nützlich für ionische Kristalle und für die Beschreibung verschiedener Defektreaktionen. Diese Notation wurde von Ferdinand Anne Kröger und Hendrik Jan Vink vorgeschlagen [23].

Die Notation folgt dem Schema



Abbildung 9: Einführung in die Kröger-Vink Notation

Dabei bezeichnet M die Spezies. Dies können Atome (z.B. Ba, Ti, O, Bi, Na, Nb, Mn, Ca), Leerstellen V bzw. v (da V auch das Symbol für Vanadium ist), Zwischengitteratome i , Elektronen e oder Elektronenlöcher h sein.

S bezeichnet den Gitterplatz, den die Spezies besetzt. Zum Beispiel könnte die Spezies Ca einen Ba-Platz besetzen. In diesem Fall würde M durch Ca und S durch Ba ersetzt werden. Kationenplätze werden üblicherweise durch die Symbole C oder M (für Metall) dargestellt, während Anionenplätze meist durch A oder X dargestellt werden.

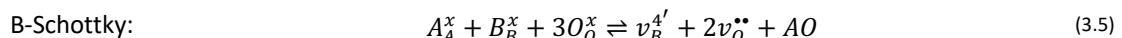
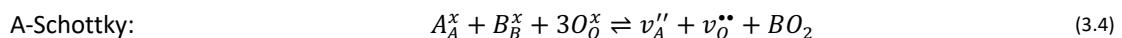
C entspricht der elektronischen Ladung der Spezies relativ zu dem Platz, den sie besetzt. Die Ladung der Spezies ergibt sich aus der Differenz der Ladungen des aktuellen Platzes zur ursprünglichen Ladung des Platzes. Um das vorherige Beispiel fortzusetzen, ergibt sich für ein Kalziumion auf einem Bariumplatz bei gleicher Ionenwertigkeit die Differenz Null. Um eine Nullladung anzudeuten, wird ein x verwendet. Durch einen Punkt (•) wird eine positive Ladung angezeigt, wobei Punkte mehrere Punkte eine entsprechend höhere Ladung anzeigen. Für negative Ladungen, die mittels eines Strichs beschrieben werden ('), ist die Notation analog[24,25].

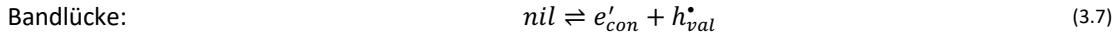
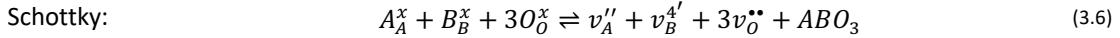
Tabelle 1: Beispiele für einige häufig vorkommende Gitterdefekte in Bariumtitanat

Kröger-Vink-Symbole	Beschreibung des Gitterdefektes
Ba_{Ba}^x	
Ti_{Ti}^x	Regelmäßig besetzte Gitterposition ohne elektrische Ladung
O_O^x	
Nb_{Ti}^{\bullet}	Einfach geladenes Nb-Donator-Ion auf Ti-Platz
$Fe_{Ti}^{'}$	Einfach geladenes Fe-Akzeptor-Ion auf der Ti-Stelle
$Mn_{Ti}^{''}$	Zweifach geladenes Mn-Akzeptor-Ion auf der Ti-Stelle
$V_{Ti}^{4'}$	Vierfach geladene Ti-Leerstelle
$V_O^{\bullet\bullet}$	Zweifach geladene O-Leerstelle

3.2.1 Defektreaktion in Perowskiten

Die Defektchemie von undotiertem und dotiertem SrTiO_3 und BaTiO_3 ist in der Literatur gut beschrieben [26–29]. Aus defektchemischer Sicht wird SrTiO_3 häufig als Modellsystem für die gesamte Klasse perowskitartiger Titanate, wie die ferroelektrische Verbindung BaTiO_3 , betrachtet. Die Erdalkalielelemente Ba und Sr besitzen beide die gleiche Elektronenkonfiguration der äußeren Elektronenschale und verhalten sich daher chemisch ähnlich. Im Gegensatz zu BaTiO_3 ist SrTiO_3 bei Raumtemperatur jedoch paraelektrisch, so dass eine Wechselwirkung der ferroelektrischen spontanen Polarisation mit der elektronischen oder ionischen Leitung vernachlässigt werden kann. Im Folgenden wird die Defektchemie von akzeptor- und donatordotiertem BaTiO_3 beschrieben. Zu Beginn werden intrinsische Reaktionen im Zusammenhang mit Gitterfehlern in BaTiO_3 beschrieben, die als Schottky-Defekte bekannt sind und bei denen Paare von Leerstellen auftreten.





Die in Gleichung (3.4), (3.5) und (3.6) dargestellten, intrinsischen Schottky-Defekte sind wichtige Defektspezies in BaTiO₃. Weiterhin denkbare Defekte sind intrinsische Frenkel-Defekte, die hier allerdings wegen der zu geringen Größe der Zwischengitterplätze nicht weiter berücksichtigt werden [30]. Der Vollständigkeit halber beschreibt Gleichung (3.7) die Bildung eines Exzitonenpaares im Valenz- und Leitungsband.

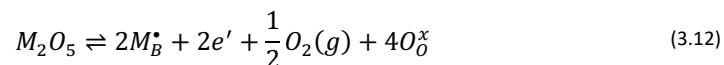
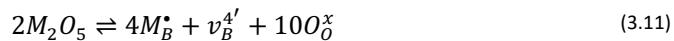
Eine weitere Möglichkeit zur Veränderung der Defektsituation erfolgt über Prozessparameter, die als extrinsische Defekte bezeichnet werden. Ein Beispiel hierfür ist die Veränderung der Sauerstoffkonzentration bei der Sinterung, was bei entsprechend geringen Sauerstoffpartialdrücken zur Ausbildung von Sauerstoffleerstellen gemäß nachfolgender Gleichung führt.



Gleichung (3.8) beschreibt das dynamische Gleichgewicht des Sauerstoffpartialgitters mit der Atmosphäre bzw. dem Sauerstoff der Umgebung. Somit kann eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für die Entstehung von Sauerstoffleerstellen gefolgt werden. Sowohl der Sauerstoffpartialdruck als auch die Temperatur beeinflussen die Redox-Gleichgewichte der beteiligten Ionen. Ba²⁺ als auch O²⁻ neigen weder zur Reduktion noch zur Oxidation, während hingegen Ti⁴⁺ unter entsprechenden Bedingungen reduziert werden kann [31], siehe Gleichung (3.9).



Eine weitere Methode der extrinsischen Defektkontrolle, das sogenannte Dotieren, ist von großer industrieller Bedeutung und beruht auf der Substitution ursprünglicher Ionen durch Fremdatome mit isovalenter oder aliovalenter Wertigkeiten. Betrachtet werden wiederum nur die Schottky-Defekte. Die Dotierung des B⁴⁺-Platzes mit einem M⁵⁺ Kation hat einen Einfluss auf die defektkchemische (elektronische) Struktur des Materials. Dabei sind verschiedene defektkchemische Reaktionen denkbar:



Die erste Möglichkeit, beschrieben in Gleichung (3.10), zeigt die Kompensation mit einer A-Platzleerstelle. Die zweite Möglichkeit ist die Kompensation mit einer B-Platz Leerstelle (3.11). Als dritte Möglichkeit ist die Kompensation durch Abgabe von Sauerstoff an die Atmosphäre (3.12) denkbar. Diese Möglichkeiten bestehen ebenfalls für den A-Platz und erfolgen analog zu (3.10), (3.11) und (3.12). Die Dotierung mit verschiedenen Metallionen, welche Akzeptor-Charakter haben, sind in der Literatur gut beschrieben [31,32].

3.3 Das Modellsystem Bariumtitanat (BT)

Bariumtitanat (BT) kommt aufgrund herausragender Eigenschaften in verschiedensten Anwendungen zum Einsatz, zum Beispiel bei Vielschichtkondensatoren mit hoher Permittivität und niedrigem Verlustfaktor, PTC-Thermistoren, nicht linearen Widerständen, in der Elektrooptik und in der Sensorik [33,34]. BT ist chemisch sowie mechanisch sehr stabil und kristallisiert in der Perowskit-Struktur der Form ABO_3 [35]. Auf dem A-Platz sitzen Barium-Ionen, Ba^{2+} , den B-Platz nehmen Titan-Ionen, Ti^{4+} , ein und die Sauerstoff-Ionen O^{2-} besetzen jeweils die Zentren der Seitenflächen der Elementarzelle und bilden ein Sauerstoffoktaeder [34]. Die Kristallstruktur und damit die Gitterparameter von Bariumtitanat sind temperaturabhängig, wie in Abbildung 10 gezeigt wird.

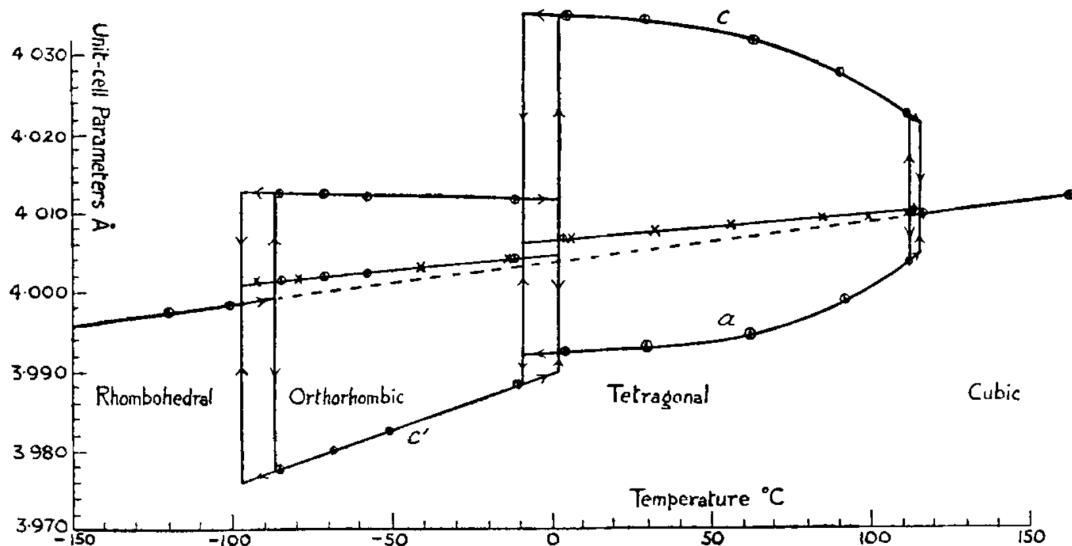


Abbildung 10: Variation der Gitterparameter in Abhängigkeit der Temperatur [36]

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wird der Temperaturbereich zwischen 20°C und 400°C berücksichtigt, weshalb die tetragonale und kubische Form im Vordergrund stehen, die in Abbildung 11 genauer betrachtet sind. Von Raumtemperatur bis 120°C liegt BT in der ferroelektrischen, tetragonalen Kristallstruktur vor. Die Phasenumwandlung und somit der Wechsel zur paraelektrischen, kubischen Struktur findet bei der Curie-Temperatur statt, die in diesem System bei $120\text{--}130^{\circ}\text{C}$, liegt [37–39]. J. Nowotny und M. Rekas bestimmten einen Wert von 120°C für T_C [29] und A. Sagdeo et al. haben einen Wert von 130°C für T_C bestimmt [40]. Die in [29] beschriebene Zugabe von Donator-Dotierstoffen kann zu einer Reduzierung der Curie-Temperatur führen, was zu Abweichungen der in der Literatur genannten Curie-Temperaturen führt.

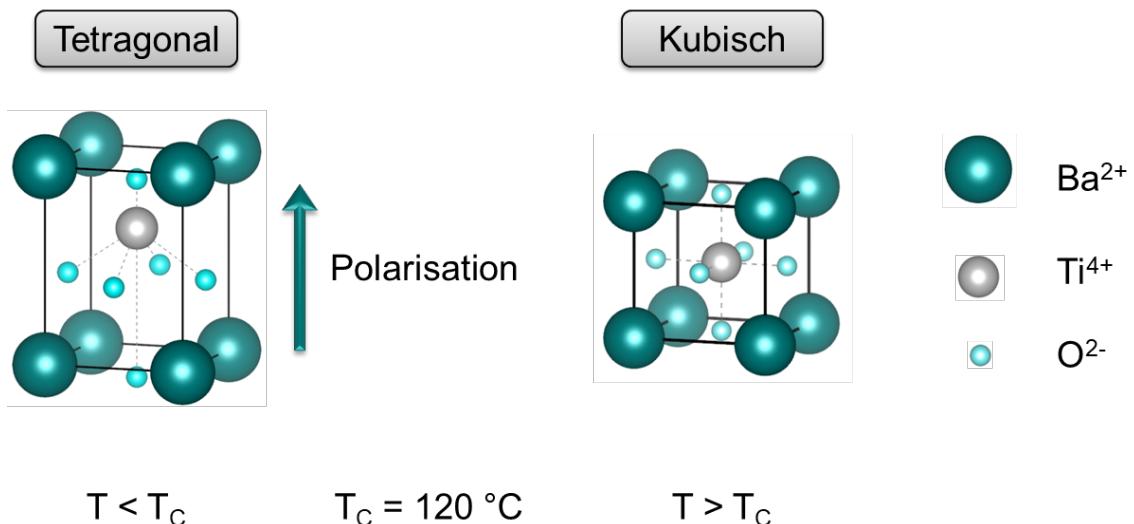


Abbildung 11: Kristallstrukturen von Bariumtitanat: links: tetragonales Gitter bei Raumtemperatur, rechts: oberhalb der Curie-Temperatur kubische Struktur

Bei der Phasenumwandlung von der kubischen in die tetragonale Phase entsteht eine verzerrte Perowskit-Struktur. Ausgehend von der kubischen Elementarzelle verlängert sich die c-Achse, weshalb die Kationen Ba^{2+} verschoben und Ti^{4+} in die eine, die Anionen O^{2-} in die entgegengesetzte Richtung ausgelenkt werden, wie in Abbildung 11 links zu erkennen ist. Aufgrund der Verschiebung der Ionen fällt der positive und der negative Ladungsschwerpunkt nicht mehr zusammen, und es bildet sich eine spontane Polarisation bzw. ein Dipolmoment aus. Benachbarte Dipole beeinflussen sich gegenseitig. Das elektrische Feld von einigen zufällig gleichausgerichteten Dipolen reicht aus, um den Dipol einer benachbarten Elementarzelle umzukehren, also das vormals zentrale Ti^{4+} -Ion in eine andere, energetisch günstige Gleichgewichtslage zu bringen. So bilden sich große Kristallbereiche mit gleich orientierten Dipolen, die als Domänen bezeichnet werden. In einem ferroelektrischen Kristall liegen Domänen unterschiedlicher Polarisationsrichtungen vor, wie in Abbildung 12 zu erkennen ist [8].

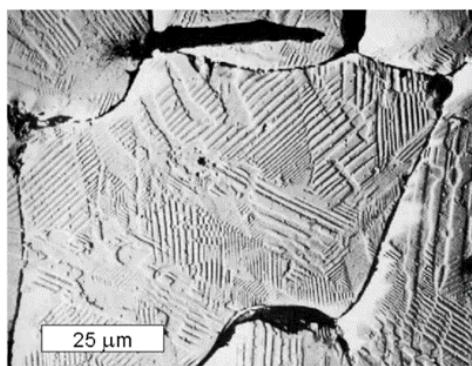


Abbildung 12: Beispielhafte Ausbildung von Domänen, die sich als streifenförmige Bereiche zeigen [8]

Reines, an Luft gesintertes BT ist bei Raumtemperatur ein isolierendes Material und es kann kein PTC-Verhalten beobachtet werden. Eine Dotierung mit verschiedenen Donatoren, wie dreiwertige Ionen (z.B. La^{3+} , Sb^{3+} und Y^{3+}), die die Ba^{2+} -Stelle ersetzen, oder fünfwertige Ionen (z.B. Sb^{5+} , Nb^{5+} und Ta^{5+}), die die

Ti^{4+} -Stelle bei relativ geringer Dotierung ersetzen, führen dazu, dass das ursprünglich isolierende Material halbleitende Eigenschaften aufweist [29]. Wenn der Donator-Gehalt allerdings eine kritische Konzentration überschreitet (ca. 1 Mol%) kann BT erneut Isolatorverhalten, wie in Abbildung 13 dargestellt, zeigen.

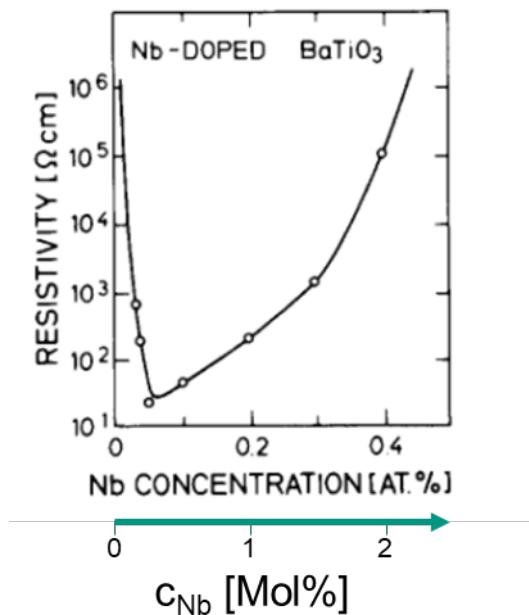


Abbildung 13 : Spezifischer Widerstandverlauf abhängig von der Nb Konzentration in BT [33,41,42]

Die Wahl der richtigen Donator-Konzentration ist essenziell für das Widerstandsverhalten einer BT-Keramik. Für diese Arbeit wurde anhand der Daten von Nowotny, Rekas und Kahn et al. ein Nb-Gehalt von 0,3 Mol% gewählt, welcher dem Widerstandsminimum in Abbildung 13 entspricht.

Hinsichtlich einer PTC-Eignung ist desweitern das A/B -Verhältnis, also die Stöchiometrie entscheidend. Die Autoren Lin und Hu [43] untersuchten den Einfluss der Stöchiometrie in BT und stellten Zusammensetzungen mit Barium-Überschuss (No. 1, obere Kurvenschar in Abb. 14) und Titan-Überschuss (No. 3, untere Kurvenschar Abbildung 14) her, deren Widerstandsverhalten in Abbildung 14 dargestellt ist. Dort ist ersichtlich, dass es zwingend notwendig ist, einen Überschuss an Titan in der Stöchiometrie einzustellen, um BT mit PTC-Eigenschaften herzustellen.

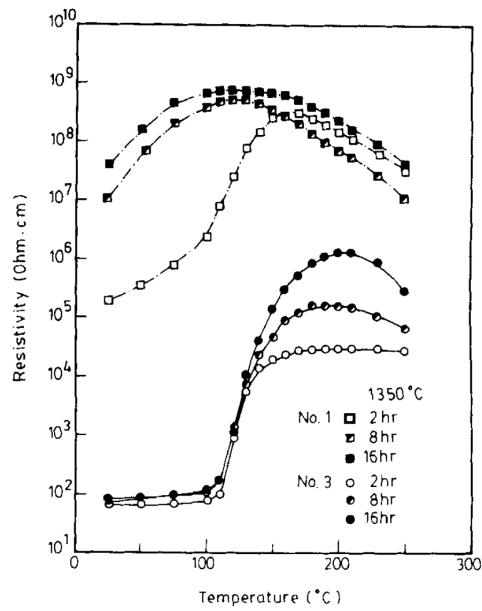


Abbildung 14: Widerstand-Temperaturkurven von BTO; No. 1 entspricht einer bariumreichen Probe und No. 3 entspricht einer titanreichen Probe. Die Sintertemperatur liegt einheitlich bei 1350 °C, die Haltezeiten wurden variiert [43]

Neben der exakten Stöchiometrie hat die Menge des Titanüberschusses ebenso Einfluss auf die PTC-Eigenschaften der Keramik, was nachfolgend in Abbildung 15 verdeutlicht wird.

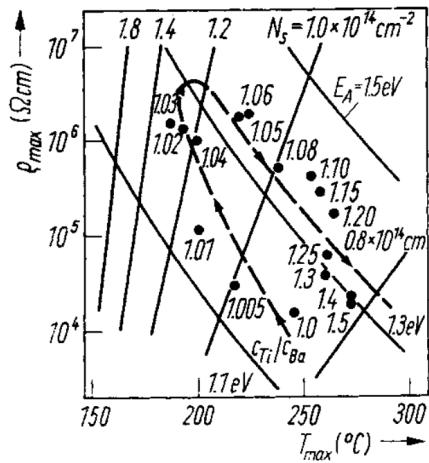


Abbildung 15: Einfluss des Titanüberschusses auf den maximalen spezifischen Widerstand (ρ_{\max}) und dessen Temperatur (T_{\max}) nach [44].

Ihrig beschreibt in [44] das Titan zu Barium Verhältnis und stellt dies in Abhängigkeit des maximalen spezifischen Widerstandes ρ_{\max} und der zugehörigen Temperatur T_{\max} in Abbildung 15 dar. Dabei können zwei Informationen herausgearbeitet werden: Erstens, können die höchsten Werte für $\rho_{\max} > 10^6 \Omega\text{cm}$ im Verhältnisbereich $c_{\text{Ti}}/c_{\text{Ba}} = 1,04\text{--}1,06$ erreicht werden. Zweitens ist eine kleinstmögliche Temperatur nötig, um einen steilen Sprung zu erreichen. Es versteht sich von selbst, dass die Untergrenze bei der Phasenumwandlung, folglich bei der Curie-Temperatur, liegt. Aus der Steilheit des Sprungs folgt weiterhin, dass

der Übergang von ferroelektrischem zu paraelektrischem Verhalten genau in diesem Temperaturbereich stattfindet. Aus diesen Überlegungen wurde für vorliegende Arbeit, nach Ihrig [44], ein Wert von 1,02 für das Verhältnis $c_{\text{Ti}}/c_{\text{Ba}}$ gewählt.

Um zusätzlich die Sprunghöhe zu beeinflussen, können Akzeptorkombinationen gewählt werden. Besonders eignen sich Übergangsmetalle aus der 3d-Unterschale wie V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn.

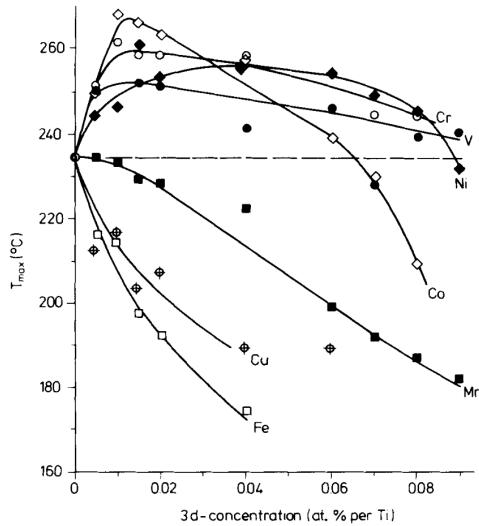


Abbildung 16: Abhängigkeit der Akzeptordotiermenge und des Dotierelementes auf die Höhe von T_{max} , also der Temperatur, bei der der Widerstand den höchsten Wert annimmt [45]

In Abbildung 16 wird der Einfluss der 3d Elementkonzentration auf T_{max} gezeigt. Es wird deutlich, dass bestimmte Elemente, wie z.B. Co, Ni, V und Cr, den Wert von T_{max} erhöhen. Unter der Annahme, dass die Curie-Temperatur bekannt und von dieser Dotierzugabe nahezu unbeeinflusst ist, führt eine Änderung von T_{max} folglich zu einer erhöhten Steilheit bei Annäherung an T_{C} und entsprechend einer Abnahme der Steilheit bei einer T_{max} -Erhöhung. Da ein möglichst steiler Sprung erwünscht ist, sollte T_{max} möglichst nahe bei T_{C} liegen. Aus den in Abbildung 16 dargestellten Ergebnissen folgt daher, dass mittels Dotierelementen -wie Fe, Cu und Mn - T_{max} über weite Bereiche eingestellt werden kann, wobei eine Fe-Konzentrationsvariation den größten Einfluss auf T_{max} zeigt. Dabei wird stets davon ausgegangen, dass die Zugabe der geringen Akzeptorkonzentrationen nahezu keinen Einfluss auf T_{C} hat, wodurch T_{C} im Falle einer Akzeptordotierung als konstant angenommen werden kann und somit sich T_{max} durch Zugaben von Fe, Cu und Mn der T_{C} annähert.

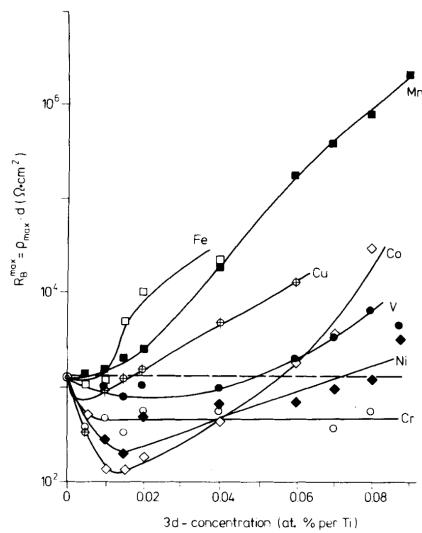


Abbildung 17: Abhängigkeit der Akzeptordotiermenge und des Elements auf den Korngrenzwiderstand [45]

Bislang wurde dargestellt, dass durch eine Variation von Dotierungselement und -konzentration das generelle Widerstandsverhalten eingestellt werden kann. Auf das Gefüge bezogen, ist jedoch eine Unterscheidung von Korninnerem und Korngrenze nötig, weshalb in Abbildung 17 direkt der Korngrenzwiderstand adressiert wird. Den größten Einfluss auf den Korngrenzwiderstand hat das Element Mangan (Mn), wie in Abbildung 17 dargestellt. Nach Ihrig wurde festgestellt, dass mit Mn die höchsten Akzeptorniveaus an den Korngrenzen gebildet werden, was erklärt, warum dieser Dotierstoff die bevorzugte Wahl für eine zusätzliche Dotierung in den Anwendungsbereichen geworden ist, in denen das Erreichen hoher maximaler Widerstände eine der Prioritäten ist [45]. Folglich wäre eine Kombination aus Fe und Mn, wie von Mächler et al. [46] untersucht, empfehlenswert. Dabei wurde festgestellt, dass mit einer Menge von 0,02 Mol% Fe und 0,04 Mol% bezogen auf den Titanplatz die besten Eigenschaften, also maximale Sprunghöhe bei gleichzeitig steilem Anstieg des Sprunges, erreicht werden. Neben der Steilheit und den erzielbaren Widerstandswerten ist die Lage des Sprungs, also die die Curie-Temperatur von zentraler Bedeutung, da diese den Arbeitsbereich dieser Materialien definiert. Einflussmöglichkeiten hierauf werden im nächsten Teilkapitel vorgestellt.

Undotiertes BT besitzt eine Curie-Temperatur von ca. 130 °C. Diese kann je nach Anwendung bzw. benötigter Arbeitstemperatur durch gezielte Substitution im Kristallgitter mit Fremdatomen in gewissen Bereichen angepasst werden. In Abbildung 18 wird in Abhängigkeit des Substitutionsgehalts von Strontium (Sr) bzw. Blei (Pb) der Verlauf des spezifischen Widerstandes über der Temperatur dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass die Curie-Temperatur, mit schwarzen Pfeilen angedeutet, mit steigendem Sr-Gehalt sinkt bzw. mit steigendem Pb-Gehalt ansteigt. Für die Anwendung als PTC-Heizer sind meist Arbeitstemperaturen von T_c von 150–200 °C erwünscht, weshalb üblicherweise die Curie-Temperatur erhöht werden soll. Aktuell wird dies durch eine Substitution mit Blei von bis zu 20 Mol% realisiert. Um der EU-Richtlinie 2011/65/EU, RoHS (Restriction of Hazardous Substances), gerecht zu werden, müssen Alternativen gefunden werden. Zwei potenzielle Kandidaten zum Verzicht auf Blei werden in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt.

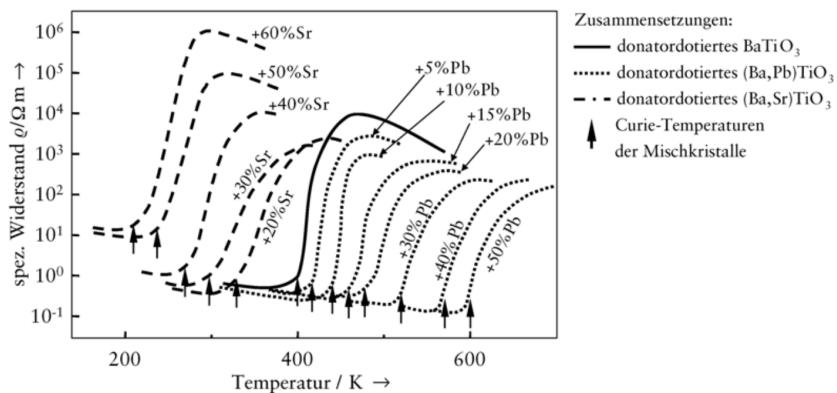


Abbildung 18: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ von PTC-Keramik aus [8] nach [10]

3.4 Bismut-Kalium-Titanat (BKT)

Bismut-Kalium-Titanat, BKT, ist eine bleifreie, ferroelektrische Keramik mit Perowskitstruktur und folglich der Summenformel ABO_3 . Den A-Platz teilen sich Bismut- und Kalium-Ionen im Verhältnis 50:50. Auf dem B-Platz befindet sich das Titan-Ion. Bei Raumtemperatur liegt BKT, wie Bariumtitanat auch, in einer tetragonalen Kristallstruktur vor, siehe Abbildung 20. Bei dieser Zusammensetzung weist BKT eine Curie-Temperatur von 380 °C auf [47]. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt eine Änderung der Kristallstruktur von tetragonal zu kubisch und entsprechend erfolgt ein Wechsel von ferroelektrischem zu paraelektrischem Verhalten.

BKT kann über verschiedene Herstellungsmethoden synthetisiert werden, wobei eine Sol-Gel-Route, wie beispielsweise von Hou et al. beschrieben [48] und eine Mischoxidroute am verbreitetsten sind. Bei der Mischoxidroute gibt es wiederum zwei populäre Herangehensweisen, die sich vornehmlich in der eingesetzten Kaliumquelle unterscheiden. So wird entweder Kaliumcarbonat (K_2CO_3) [49–51], oder Kaliumhydrogencarbonat ($KHCO_3$) [52–54] als Ausgangspulver verwendet. Matsubara et al. [55] beschreiben die Herstellung eines Niobats, dem $(K, Na)NbO_3(KNN)$, mit der Kaliumquelle $KHCO_3$ während Nagata et al. [56] zur Herstellung von Kaliumniobaten (KN) K_2CO_3 verwenden und dabei auf die hygrokopischen Eigenschaften dieses Precursors verweisen, was Abbildung 19 verdeutlicht. Dies stellt eine potenzielle Fehlerquelle bei der Einwaage dar, was mit einer gewissen Streuung der Stöchiometrie verbunden sein kann, wodurch die Reproduzierbarkeit leidet.

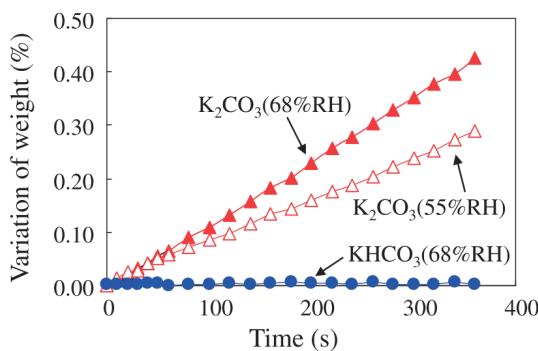


Abbildung 19: Gewichtszunahme an Luft von K_2CO_3 und $KHCO_3$ als Funktion der Zeit [56]

Neben der passenden Wahl der Ausgangsstoffe wird die Herstellung als solches als herausfordernd beschrieben. Dabei spielt das Abdampfen der Komponenten Kalium und Bismut eine große Rolle. Die Verflüchtigung der Komponenten wird als einer der Hauptgründe für die schlechte Sinterbarkeit von BKT-Keramiken angeführt [48,57–59]. Darüber hinaus hat BKT eine Schmelztemperatur von 1070 °C [60], welche die Sintertemperatur begrenzt. Folglich kann die Verdichtungsproblematik nicht durch eine Erhöhung der Sintertemperatur verbessert werden. Übliche Sintertemperaturen für BKT sind 1040–1060 °C [47–49,53,60,61].

3.5 Bismut-Natrium-Titanat (BNT)

Bismut-Natrium-Titanat, BNT, auch als Natrium Bismut Titanat, NBT, bezeichnet ([62,63]) wurde 1960 von G. A. Smolensky erstmalig beschrieben. Interessant ist dabei die hohe Curie-Temperatur von $T_C = 320$ °C [64]. Die genaue Kristallstruktur von BNT bei Raumtemperatur war jahrelang umstritten. So wurden beispielsweise Untersuchungen an Einkristallen durchgeführt, die eine rhomboedrische Kristallstruktur aufweisen [65]. Gorfman und Thomas ordneten hochaufgelösten Röntgendiffraktionsdaten eines Einkristalls von BNT eine monokline Phase zu, da dies die höchste Übereinstimmung ergab [66]. Aksel et al. fanden in gesintertem, polykristallinen BNT-Pulver eine monokline Kristallstruktur vor, während kalziniertes Pulver eine rhomboedrische Kristallstruktur aufzeigte [67]. Yoneda et al. beschreiben die Verschiebung von Bi-Ionen aus ihrer Ausgangsposition und stellen fest, dass diese von der Sintertemperatur abhängt. Hohe Sintertemperaturen, die in Verbindung mit Abdampfungen von Bismut stehen, führen zur Ausbildung eines monoklinen Gitters, das ohne Abdampfungen als rhomboedrisch festgestellt wird [68]. In vorliegender Arbeit wurde polykristallines BNT hergestellt und sowohl das Pulver als auch die gesinterten Proben zeigen eine rhomboedrische Kristallstruktur, die schematisch in Abbildung 20 b) dargestellt ist.

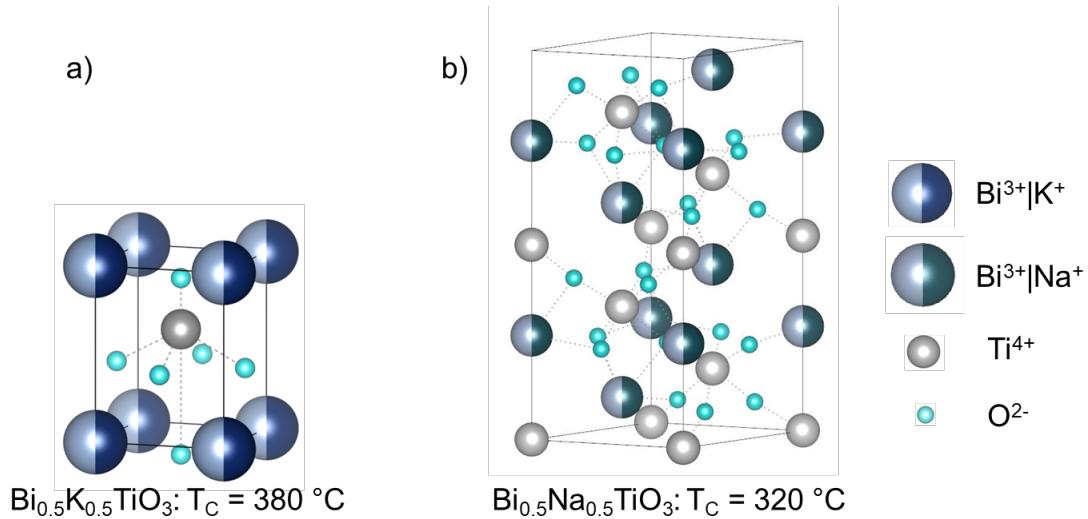


Abbildung 20: Schematische Darstellung der tetragonalen (a) und der rhomboedrischen (b) Kristallstruktur von BKT und BNT unterhalb T_C

Suchanicz und Ptak konnten ein diffuses Phasenübergangverhalten bei reinem BNT beobachten, welches sie experimentell mit permittivitäts- und pyroelektrischen Messungen nachweisen [63]. In den Untersuchungen von Hiruma et al. konnte das Auftreten eines diffusen Übergangs bei reinen BKT-Proben

nachgewiesen werden [60]. In Bezug auf den vorliegenden, diffusen Phasenübergang von reinem BKT und BNT kann folglich von einem Phasenübergang zweiter Ordnung ausgegangen werden. Des Weiteren sind Auswirkungen dieses Phasenübergangs der zweiten Ordnung auf die Bestimmung bzw. Verlässlichkeit der Curie-Temperaturbestimmung zu erwarten. Für das weitere Vorgehen in dieser Arbeit ist die tatsächliche Kristallstruktur von BNT von untergeordneter Bedeutung, wie von Takenaka et al. [69] dargelegt. Bei einem Wert von ca. 5 Mol% an BT in BNT bildet sich eine tetragonale Struktur aus, während bei Werten kleiner als 5 Mol% BT in BNT eine rhomboedrische Kristallstruktur vorherrscht. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Mischkristalle betrachtet, die einen höheren Anteil als 5 Mol% BT in BNT aufweisen.

Die Herstellung von BNT ist vergleichbar zu BKT. Auch hier gibt es verschiedene Varianten, aber in dieser Arbeit wird sich ausschließlich mit der Mischoxidroute beschäftigt. Die bereits beschriebene Problematik hinsichtlich einer geeigneten Kaliumquelle lässt sich bei BNT auch auf Natrium übertragen, da auch hier das hygrokopische Verhalten eine exakte Einwaage erschwert [69–75]. Aus diesem Grund wird in vorliegender Arbeit auf Natriumhydrogencarbonat zurückgegriffen.

Übliche Kalzinations- bzw. Sintertemperaturen liegen in Bereich von 800-1000 °C [70,76,77] bzw. 1150-1350 °C [69–75]. Auch hier gilt, dass Na_2O und Bi_2O_3 leicht flüchtig sind, was in [78] und im Review von Reichmann et al. beschrieben ist [79].

4 Experimentelle Durchführung

In dieser Arbeit soll Bariumtitanat (BT) mit PTC-Eigenschaften hergestellt werden. Zudem soll eine Erhöhung der Curie-Temperatur von ca. 120 °C auf ca. 150 °C erreicht werden. Dazu wurden zwei potenzielle Kandidaten ausgesucht: Bismutnatriumtitanat (BNT) und Bismutkaliumtitanat (BKT). Beide Systeme bilden mit Bariumtitanat einen Mischkristall. Wegen der Annahme einer linearen Mischbarkeit wurde jeweils die Zugabe von BNT und BKT für das Erreichen einer $T_C = 150$ °C mit der Mischungsregel berechnet. Resultierend wurden jeweils 10 Mol% BNT bzw. 10 Mol% BKT zu BT hinzugegeben, um eine Curie-Temperatur größer 150 °C zu erreichen. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde der Einfluss verschiedener Zusammensetzungen auf das Sprungverhalten hinsichtlich Lage und Höhe analysiert. Zu diesem Zweck wurden grundlegende Experimente an BT durchgeführt. Im Anschluss erfolgt eine Übertragung auf die Mischkristallsysteme $\text{Ba}_{0,9}(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,1}\text{Nb}_{0,003}\text{TiO}_{3+\delta}$ (BNT) und $\text{Ba}_{0,9}(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,1}\text{Nb}_{0,003}\text{TiO}_{3+\delta}$ (BTK).

Zusätzlich wird eine Donatordotierung des BTK_x Mischkristallsystems ($\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})_x\text{Nb}_{0,003}\text{Ti}_{1,017}\text{O}_{3+\delta}$) mit Niob durchgeführt, wobei der Gehalt an Bismut-Kalium variiert wird, um einerseits die Curie-Temperatur zu variieren und andererseits, um eine neue Methodik zur Bestimmung der Curie-Temperatur zu entwickeln. Alle Materialsysteme werden über die Mischoxidroute hergestellt und sind in Abbildung 21 schematisch dargestellt.

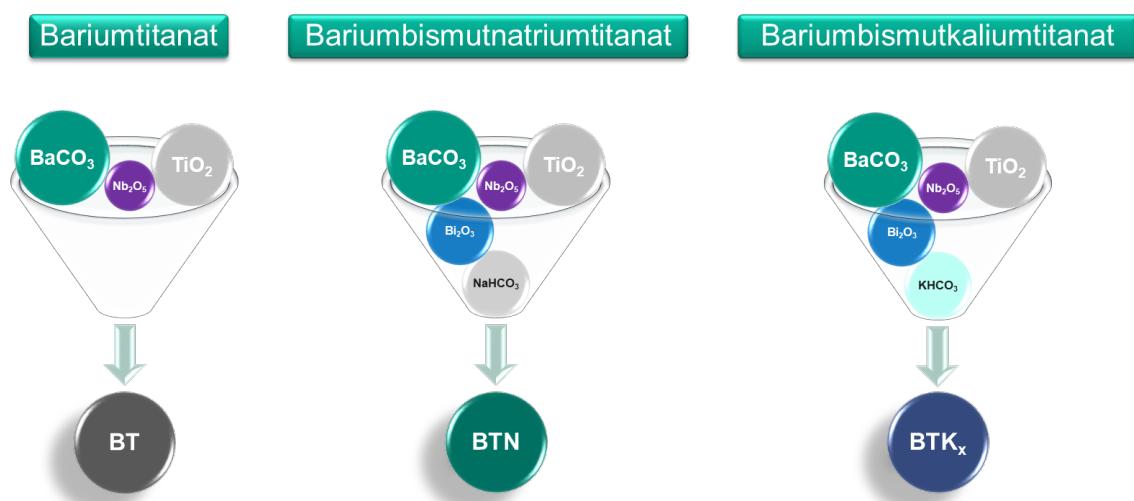


Abbildung 21: Darstellung der verwendeten Materialsysteme: Molarenanteil x in Prozent an Bismut und Natrium für BNT bzw. Bismut und Kalium für BTK, alle Systeme enthalten 0,3 Mol% Niobium als Donator.

4.1 Nomenklatur und Zusammensetzung

In dieser Arbeit wird eine Nomenklatur eingeführt, um Pulver und Proben zu Klassifizieren. Dabei wird, wie in Abbildung 22 gezeigt, folgendermaßen vorgegangen: Die Kalzinationstemperatur steht an erster Stelle und wird als hundertstel angegeben. Beispielhaft bedeutet 9BT14, dass eine Kalzination bei 900 °C

durchgeführt wurde. BT ist die Abkürzung für ein Nb-dotiertes Bariumtitanat mit der in Gleichung (4.1) dargestellten Zusammensetzung. Am Ende steht die Sintertemperatur, die ebenfalls als hundertstel angegeben wird, also in diesem Beispiel 1400 °C. Konstant bleiben für alle Proben die Kalzinationsdauer von 4 h und die Sinterdauer von 3 h. Dieses BT-Grundsystem kann um eine Akzeptorzugabe aus Mangan (Mn) und Eisen (Fe), wie in Kapitel 4.6 beschrieben, erweitert werden. Hinsichtlich der Nomenklatur bedeutet dies, dass zusätzlich der Buchstabe „A“ vor die Sintertemperatur geschrieben wird. Der Akzeptorgehalt ist ebenfalls konstant (X %) und wird vor der Sinterung zugegeben. Desweitern gibt es die Benennung der beiden Mischkristallsysteme¹ Bariumbismutnatriumtitanat und Bariumbismutkaliumtitanat. Hierzu wird die Erweiterung der Nomenklatur um ein N bzw. K mit tiefgestellter Zahl gewählt, welches unmittelbar nach BT erfolgt. N und K stehen für Natrium bzw. Kalium, jeweils in Kombination mit Bismut. Die dabei angegebene Zahl gibt den Natrium/Bismut bzw. Kalium/Bismut-Gehalt in Mol% an. Ein Beispiel ist 9BTK₂₀14, was bedeutet, dass die Zusammensetzung aus BT (inkl. Donator) und zusätzlich 20 Mol% an Kalium/Bismut bei 900 °C kalziniert und anschließend bei 1400 °C gesintert wurde. Für Zusammensetzungen mit 10 Mol% Substituierung kann es vereinfachend weggelassen werden 9BTK₁₀14 = 9BTK14. Dies trifft vor allem auf die BTN-Systeme zu, die ausschließlich mit 10 Mol% BNT substituiert wurden.

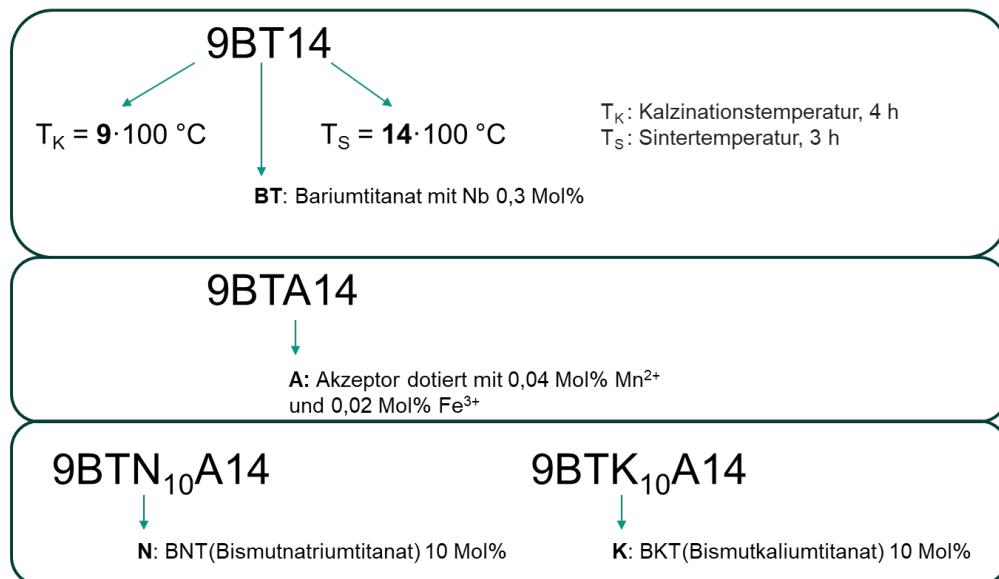


Abbildung 22: Erläuterung der in dieser Arbeit verwendeten Nomenklatur für die unterschiedlichen Materialsysteme.

4.2 Materialsynthese

Die Materialsynthese erfolgt über die Mischoxidroute. Dabei werden die Ausgangspulver vorzugsweise als Oxide oder Carbonate bzw. Bicarbonate mischgemahlen und anschließend kalziniert, zu Grünkörper verpresst und an Luft gesintert.

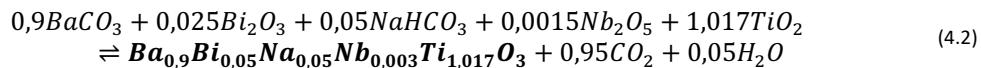
¹ Das Mischsystem Bariumbismuthnatriumtitanat, hier mit BTN bezeichnet, kann als Verbindung aus den beiden Systemen Bariumtitanat (BT) und Bismuthnatriumtitanat (BNT) aufgefasst werden. Analoges gilt bei der Substitution von Natrium durch Kalium.

Das in dieser Arbeit als Basisystem verwendete, niobdotierte Bariumtitanat (BT) lässt sich wie folgt darstellen:



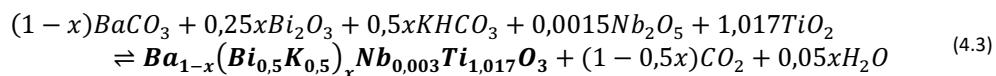
Dabei wird ein konstanter Niobium Gehalt von 0,3 Mol% zugegeben. Zudem wird das A/B Verhältnis auf 0,98 festgelegt, wobei der Niobgehalt auf dem B-Platz mitberücksichtigt wird. Die Rohstoffe werden entsprechend der jeweiligen Stöchiometrie auf eine Ansatzmenge von 180 g eingewogen und anschließend in einem Polyamidbecher unter Zugabe von ZrO₂-Mahlkugeln (Behältervolumen V = 560 cm³, 1200 g Mahlkugeln mit 2 mm Durchmesser) in Isopropanol bei einer Rührgeschwindigkeit von 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) für 4 h attritiert. Dabei wird das Ausgangspulver gemahlen und homogenisiert. Die entstandene Suspension wird von den Mahlkugeln getrennt und in einem Rotationsverdampfer getrocknet. Anschließend wird das erhaltene Pulver in einem Trockenschrank bei 60 °C unter Vakuum für mindestens 24 h getrocknet, mit einer Maschenweite von 180 µm gesiebt und in PE-Behälter abgefüllt.

Das verwendete BTN, als Mischsystem aus BT und BNT, folgt der Stöchiometrie



Dabei werden 10 Mol% durch BNT substituiert, somit entsteht ein Mischkristall aus 90 Mol% Bariumtitanat und 10 Mol% Bismutnatriumtitanat.

Das zweite Mischkristallsystem BTK_x, als Mischsystem aus BT und BKT, wird in der Zusammensetzung variiert, siehe Tabelle 2. Das BTK_x wird mit folgender Stöchiometrie



hergestellt. Dabei entspricht x Werten von 0-100 Mol%.

Tabelle 2: Hergestellte Zusammensetzungen von BTK_x: Es wird eine Mischkristallreihe von BT (BTK_{x=0}) zu BKT (BTK_{x=100}) untersucht.

Hergestellte Zusammensetzungen von BTK _x x in Mol%								
0	2	4	10	20	40	60	80	100

Die Synthese der Mischkristallsysteme nach der Mischoxidroute erfolgt analog zur Beschreibung von BT.

4.3 Eingesetzte Rohstoffe

Die Herstellerangaben zu den jeweiligen Ausgangspulvern werden in Tabelle 3 aufgelistet. Für die Herstellung von Bariumtitanat (BT) wurden die Ausgangspulver BaCO₃ und TiO₂ verwendet. Um eine elektrische Leitfähigkeit in BT zu erzeugen, wurde zusätzlich Nb₂O₅ zugegeben. Zur Erhöhung der Curie-Temperatur wurde ein Teil des A-Platzes, der normalerweise mit Barium besetzt ist, durch Bi/Na im Mischkristallsystem BTN und durch Bi/K im Mischkristallsystem BTK substituiert. Als Natriumquelle dient Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃) während für Kalium Kaliumhydrogencarbonat (KHCO₃) verwendet wird. Bismut(III)-oxid (Bi₂O₃) wird als Bismutquelle eingesetzt. Die verwendeten Pulver sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Herstellerangaben der verwendeten Ausgangspulver

	BaCO ₃	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃	NaHCO ₃	KHCO ₃
CAS-Nummer	513-77-9	1317-80-2	1313-96-8	1304-76-3	144-55-8	298-14-6
Hersteller	ChemPur	Sigma Aldrich	ChemPur	Sigma Aldrich	ChemPur	Merck KGaA
Reinheit	99,999 %	≥ 99,9 %	≥ 99,5 %	≥ 99,9 %	99,5 %	≥ 99,5 %

4.4 Kalzination

Um die Perowskitstruktur zu bilden, werden die mischgemahlenen Ausgangspulver kalziniert. Die dafür verwendeten Tiegel bestehen aus Aluminiumoxid. Das jeweilige Pulvergemisch wird in 50 °C-Schritten im Temperaturbereich von 800 °C bis 1200 °C kalziniert. Dabei beträgt die Aufheiz- und Abkühlrate jeweils 5 °C pro Minute bei einer Haltezeit von 4 h. Die Versuche werden in einem Muffelofen der Firma Nabertherm durchgeführt.

Analog zur Kalzination des BT-Ausgangspulvers wurde auch das BTN-Ausgangspulver behandelt. Die Kalzination des BTK-Ausgangspulvers beginnt bei 750 °C. Die Temperatur wird in 50 °C-Schritten für jedes Pulvergemisch erhöht, bis die maximale Kalzinationstemperatur von 1000 °C erreicht ist.

4.5 Pulvercharakterisierung

Die hergestellten Pulver werden hinsichtlich ihrer Phasenausbildung, Partikelgrößenverteilung und Morphologie charakterisiert. Die hierfür eingesetzten Analysemethoden werden nachfolgend beschrieben.

4.5.1 Validierung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur der hergestellten Pulver wird mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Durch Röntgenstrahlbeugung am Kristallgitter wird für jede Probe ein charakteristisches Intensitätsmuster erhalten. Diese verschiedenen Intensitätsmuster werden mit der Datenbank PDF-2-Datenbank des ICSD („Inorganic Crystal Structure Database“) verglichen bzw. zugeordnet. Die Durchführung der Messungen erfolgt mit einem Gerät des Typs D8 ADVANCE der Firma BRUKER, Karlsruhe. Für die Messungen wird ein Winkelbereich von $2\theta = 15\text{--}95^\circ$ gewählt, der von der Messapparatur mit einer Schrittweite von 0,01° und einer Messdauer von 0,2 s pro Schritt abgefahren wird. Als Strahlenquelle wird Kupferstrahlung (Cu K- α) verwendet.

4.5.2 Partikelgrößenanalyse

Die Partikelgrößenanalyse erfolgt mit Laserbeugung (Particle Size Analyzer 1064, Cilas) Dafür werden die Pulver in deionisiertem Wasser dispergiert und vermessen. Zur besseren Dispergierung der Partikel kann

ein Rührwerk und Ultraschall zugeschaltet werden. Die Partikel interagieren mit dem Laserstrahl und es wird ein Beugungsmuster am Detektor gemessen, welches Rückschlüsse zur Partikelgrößenverteilung erlaubt. Als Lichtquelle werden zwei Diodenlaser mit 3 und 7 mW Leistung benutzt. Die Wellenlängen λ betragen 632 und 830 nm, wodurch ein großer Partikelgrößenbereich ohne Änderung an der Optik und ohne zusätzliche Kalibrierung erfasst werden kann. Aus dem Zusammenspiel von Geräteaufbau und Auswertungsalgorithmus ergibt sich für das hier benutzte Gerät ein Messbereich von 0,04–500 μm .

4.5.3 Rasterelektronenmikroskopie an Pulver

Die Partikel werden durch Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop des Typs Nova NanoSEM 450 der Firma FEI/Thermo Fischer (Eindhoven, Niederlande) hinsichtlich ihrer Morphologie und Partikelgrößenverteilung betrachtet. Dieses Mikroskop bietet die Möglichkeit, nichtleitende Proben auch ohne eine Bedämpfung mit einer dünnen leitfähigen Schicht zu untersuchen, ohne das Aufladungseffekte auftreten. Dazu wird in der Probenkammer ein Niedervakuum im Bereich von 0,1–1 bar durch Zufuhr von Wassermolekülen eingestellt. Die Wassermoleküle werden durch den Beschuss mit Elektronen ionisiert und neutralisieren so Oberflächenaufladungen. Für das Arbeiten im Niedervakuum stehen spezielle Detektoren zur Verfügung, wobei für die Untersuchungen ein RückstreuElektronendetektor (GAD) eingesetzt wurde. Für die Untersuchungen wird Pulver in Isopropanol dispergiert und anschließend auf einen REM-Probenträger aufpipettiert. Die Proben werden getrocknet und im Niedervakuum untersucht.

4.6 Akzeptordotierung

Zur exakten Einwaage der in Kleinstmengen zugegebenen Dotierungen wurden Lösungen der Dotierstoffe erstellt. Dabei werden die Akzeptoren Mn^{2+} und Fe^{3+} in Form von Manganacetat und Eisennitrat in deionisiertem Wasser gelöst. Vorteilhaft ist, dass bei bekannter Konzentration das zugegebene Volumen exakt bemessen werden kann und gleichzeitig die Verteilung der Dotierelemente homogen über die gesamte Pulvermenge erfolgt.

4.6.1 Herstellung der Akzeptorlösungen

Als Manganquelle wurde Manganacetat Tetrahydrat und als Eisenquelle wurde Eisennitrat Nonahydrat verwendet. Beide Salze wurden jeweils in deionisiertem Wasser gelöst und eine Konzentration von 0,2 Mol/l für Manganacetat und eine Konzentration von 0,1 Mol/l für Eisennitrat eingestellt. Die Herstellung wird am Beispiel von Manganacetat in Abbildung 23 dargestellt. Zuerst wird, wie in a) gezeigt, die entsprechende Menge an Manganacetat in ein Becherglas eingewogen. Anschließend wird, wie in b) dargestellt, das Salz vollständig in deionisiertem Wasser gelöst, verlustfrei in einen Messkolben überführt und der Messkolben mit einer Pasteurpipette bis exakt zur Eichmarke aufgefüllt. Die Auffüllung ist korrekt, wenn der untere Meniskus die Ringmarke tangiert, siehe c).

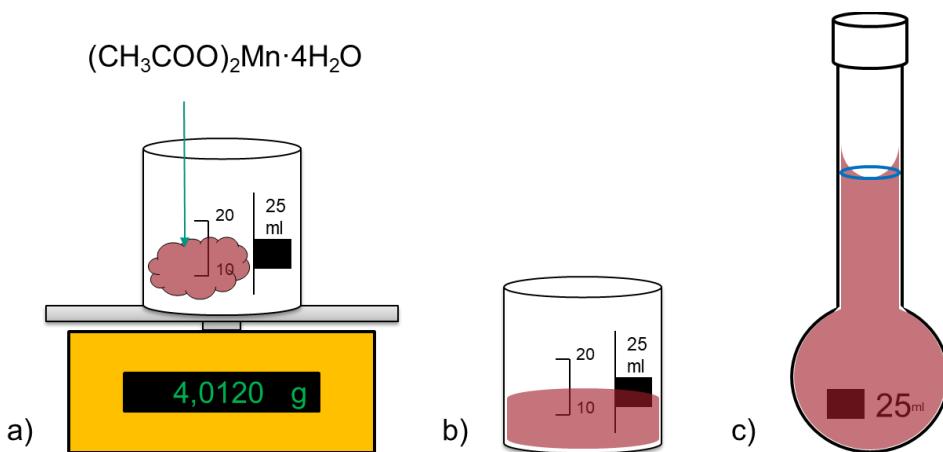


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Herstellung der Akzeptorlösung am Beispiel Manganacetat, a) Einwaage in ein Becherglas, b) Vollständiges Lösen mit deionisiertem Wasser, c) Konzentrationseinstellung durch Wasserzugabe bis zum geforderten Volumen

4.6.2 Dotievorgang mittels Akzeptorlösung

Für den Dotievorgang können Mengen bis minimal 10 g an kalziniertem Pulver mit den Akzeptoren Mn^{2+} und Fe^{3+} dotiert werden. Gewählt wurde ein Stoffmengenanteil von 0,04 Mol% Mangan und 0,02 Mol% Eisen. Das Homogenisieren fand in einer dual-asymmetrischen Zentrifuge (DAC 700.2 VAC-P, Hauschild Engineering) statt. Für den Mischvorgang wird eine hochviskose Suspension benötigt, da der Energieeintrag über Scherkräfte erfolgt.

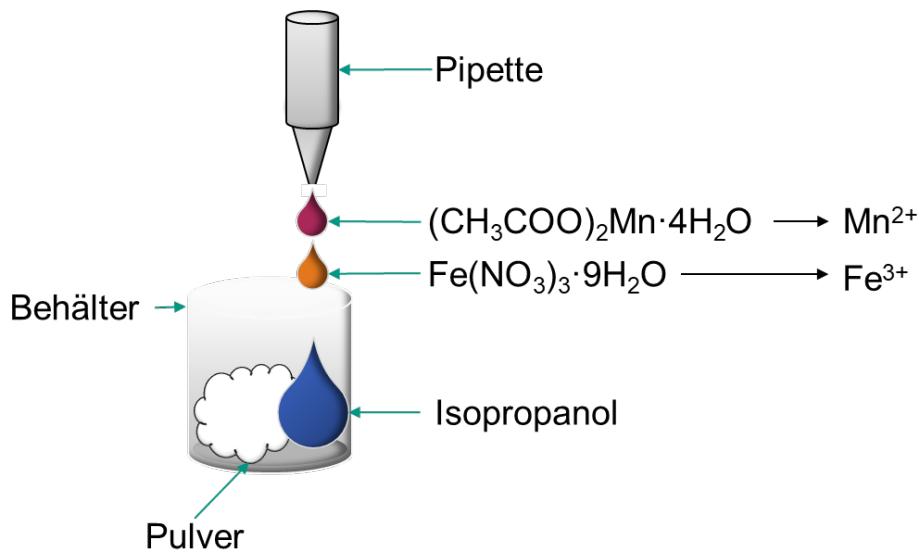


Abbildung 24: Schematische Darstellung des Dotievorgangs mit den Akzeptorlösungen

In einen Behälter mit 75 ml Volumen wird zuerst 14 g des Pulvers eingewogen, wie in Abbildung 24 gezeigt, bevor 5 ml Isopropanol zugegeben werden. Anschließend wird jeweils das gleiche Volumen an Mn- und Fe-Lösung hinzugefügt. Eine erste Homogenisierung erfolgt für 30 s bei 900 U/min und erlaubt,

ggf. die Konsistenz durch Zugabe kleiner Mengen an Isopropanol anzupassen. Anschließend wird die Drehzahl auf 2100 U/min erhöht und in Schritten zu 5 min für insgesamt 15 min vermischt. Die homogenisierte Suspension wird für 24 h im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet. Das getrocknete Pulver wird mit einer Maschenweite von 180 µm gesiebt und steht für die weitere Prozessierung zur Verfügung. Vorteil dieses Homogenisierungsverfahren ist, dass beim Kalzinieren entstandene Agglomerate aufgebrochen werden ohne, dass es der Zugabe von Mahlkörpern bedarf. Daher wurden auch Pulver ohne Akzeptor-Zugabe diesem Homogenisierungsschritt unterzogen.

4.7 Sinterung

Aus allen hergestellten Pulvern werden über beidseitiges, uniaxiales Pressen und anschließendes kalt-isostatisches Nachverdichten Tabletten hergestellt, die anschließend an Luft gesintert werden.

Die Grünkörper werden in einer zylindrischen Metallmatrize mit einem Durchmesser von 12 mm bei einem Druck von 10 MPa beidseitig uniaxial vorgepresst, siehe Abbildung 25. Dieser Vorgang wird mit einer zwei Säulen Laborpresse manuell (PW) der Firma Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden, Deutschland durchgeführt. Anschließend wird kaltisostatisch bei 400 MPa für 30 s nachverdichtet mit einer 4-Säulen KIP-Laborpressen elektro-hydraulisch (KIP-E) der Firma Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden, Deutschland. Dabei werden jeweils 0,8 g Pulver pro Tablette verwendet.

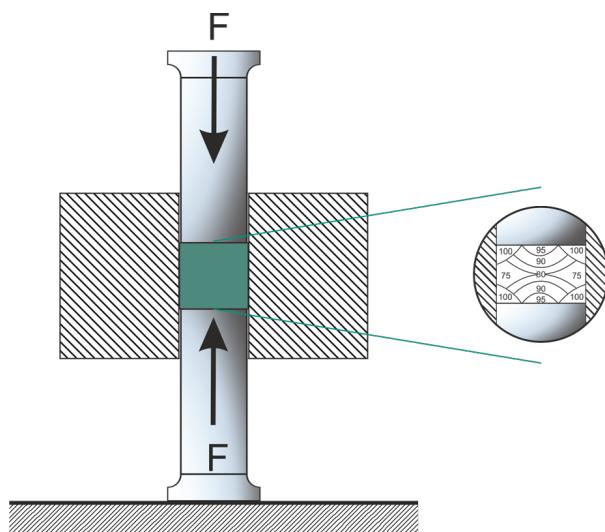


Abbildung 25: Schematische Darstellung des zweiseitigen, uniaxialen Pressens mit schwebender Matrize und des dabei entstehenden Dichtegradienten; Angabe der Höhe der Pressdichte bezogen auf die Stelle der höchsten Dichte, die auf 100 % angesetzt ist.

Die hergestellten Grünkörper werden im nächsten Schritt gesintert. Für die Sinterung der jeweiligen Proben wird ein Horizontalofen des Typs HTRH 70-600/17 (Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Neuhausen) verwendet. Dieser wird mit Umgebungsluft betrieben. Die Proben werden zur Vermeidung von Tiegelreaktionen auf Platindraht in einem Al_2O_3 Tiegel gesintert. Aufheizrate und Abkühlrate betragen bei allen Ofenfahrten 5 K/min mit einer Haltezeit von drei Stunden. Die Sintertemperatur wird für die einzelnen Materialsysteme variiert, siehe Abbildung 26.

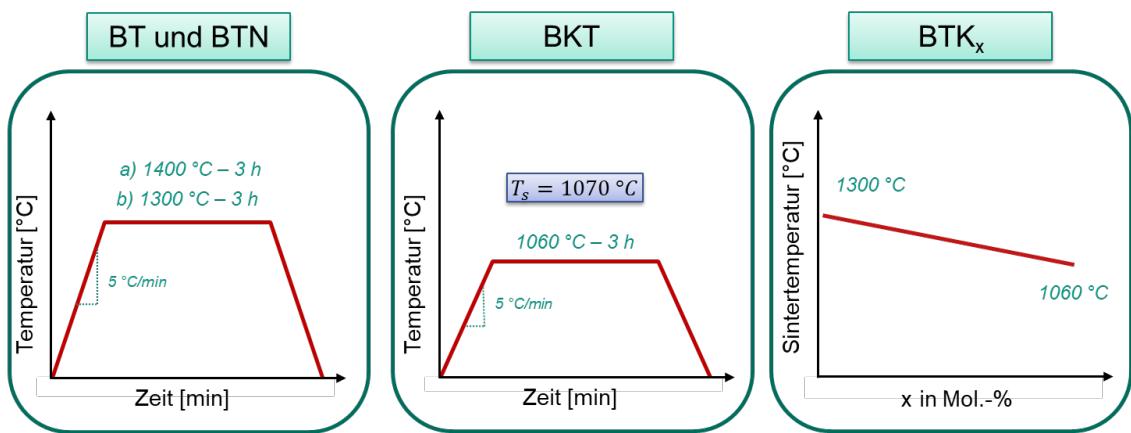


Abbildung 26: Prozessführung der Sinterungen für die jeweiligen Materialsysteme. Links: Basissystem BT mit den beiden Sintertemperaturen 1300 °C und 1400 °C; Mitte: BKT mit einer Sintertemperatur von 1060 °C, die somit knapp unterhalb der Schmelztemperatur liegt; Rechts: Mischkristallreihe BTK_x mit einer linearen Anpassung der Sintertemperatur entsprechend der jeweiligen Mischung, beginnend von 1300 °C für x = 0 (entspricht BT) bis 1060 °C für x = 100 (entspricht BKT).

Die Prozessführung der Sinterung ist in Abbildung 26 dargestellt und wird im Folgenden beschrieben: Für Bariumtitanat wurden als Sintertemperaturen 1300 °C und 1400 °C gewählt, was somit knapp unterhalb bzw. oberhalb der Bildung einer Schmelzphase (ca. 1320 °C siehe [80]) liegt. Analog zu BT wurde BTN gesintert. BKT wird in dieser Arbeit ausschließlich knapp unterhalb der Schmelztemperatur $T_s = 1070 \text{ °C}$ bei 1060 °C gesintert. Das Mischsystem aus BT und BKT wird im BT:BKT-Gehalt variiert, weshalb die Sintertemperatur entsprechend der jeweiligen Verhältnisse angepasst wird.

4.8 Charakterisierung der gesinterten Proben

In diesem Kapitel werden die jeweiligen Charakterisierungsmethoden sowie die dazugehörige Probenpräparation für die einzelnen Methoden beschrieben. Die Ausgangprobe ist jeweils eine Tablette mit einem Durchmesser von ca. 10 mm und einer Dicke von ca. 2 mm.

4.8.1 Dichtebestimmung

Die Bestimmung der Dichte erfolgt nach dem archimedischen Prinzip [81]. Dabei wird das Gewicht der Probe im trockenen Zustand m_{trocken} , im feuchten Zustand m_{feucht} und das Auftriebsgewicht m_{Auftrieb} in deionisiertem Wasser gemessen. Für die Dichte des Wassers wurde ein Wert von $\rho_{\text{Wasser}} = 1 \text{ g/cm}^3$ bei Raumtemperatur angenommen. Somit kann unter Verwendung folgender Formel die Dichte der gesinterten Proben bestimmt werden.

$$\rho = \frac{m_{\text{trocken}}}{m_{\text{feucht}} - m_{\text{Auftrieb}}} \cdot \rho_{\text{Wasser}} \quad (4.4)$$

Als Bewertungsgröße der Dichte wird in dieser Arbeit die relative Dichte ρ_{rel} herangezogen, welche wie folgt bestimmt wird.

$$\rho_{rel} = \frac{\rho}{\rho_{theor}} \quad (4.5)$$

Dabei entspricht die relative Dichte dem Quotienten aus absoluter Dichte ρ und der theoretischen Dichte ρ_{theor} . Die theoretische Dichte wurde der ICSD- Datenbank entnommen.

4.8.2 Elektrische Charakterisierung 4-Punkt PTC-Messungen.

Für die Kontaktierung einer PTC-Probe werden Elektroden benötigt. Hierfür eignen sich verschiedene Materialien und Verfahren. In dieser Arbeit wurde eine Aluminiumpaste der Firma Gwent gewählt. Dafür wurden die jeweiligen Stirnseiten planparallel zueinander geschliffen und mit steigender SiC-Körnung von 800–4000 poliert. Die Proben werden anschließend mit Isopropanol im Ultraschallbecken gereinigt und an Luft getrocknet. Die Paste wird mit einem Pinsel auf eine Stirnseite aufgebracht und im Ofen mit einer Heizrate von 5 K/min bei 600 °C ohne Haltezeit und einer Abkühlrate von 5 K/min eingebrannt. Nach dem Abkühlen kann die andere Stirnseite gleichermaßen kontaktiert werden. In Abbildung 27 wird exemplarisch die Schichtdicke der Elektrode dargestellt, diese beträgt ca. 200 µm.

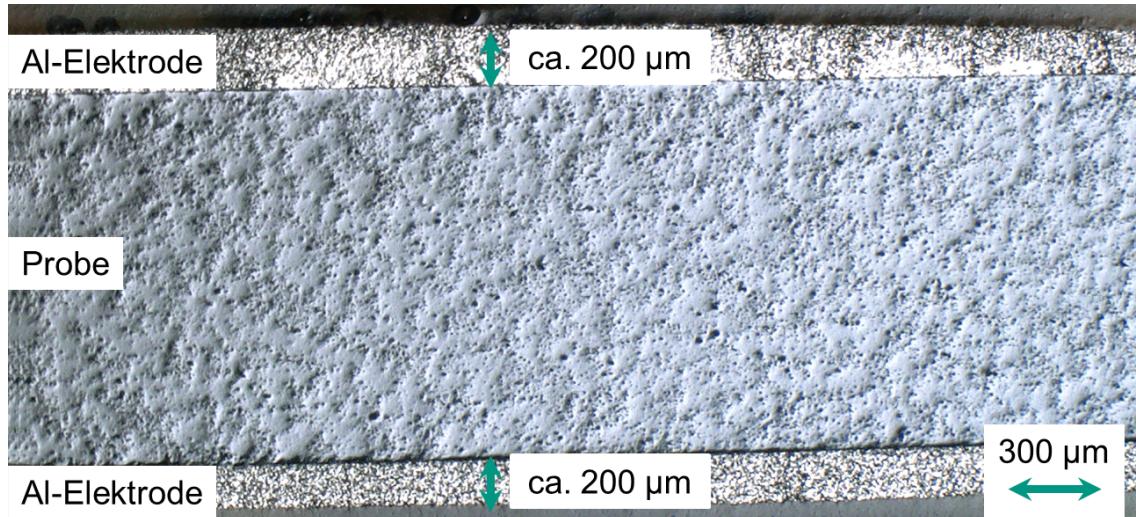


Abbildung 27: Exemplarisches Schliffbild (Querschliff) einer kontaktierten PTC-Probe zur Darstellung der Elektrodendicke.

Die PTC-Messung wird als Vierleitermessung, siehe Abbildung 28, durchgeführt. Dabei wird durch die Probe, die für temperaturabhängige Messungen in einen Ofen (Nabertherm, Muffelofen) eingebracht ist, ein Strom geleitet (Stromstärke einstellbar zwischen $1e^{-9}$ A bis $100e^{-3}$ A) und währenddessen der Spannungsabfall an der Probe gemessen. Der Stromfluss wird dabei so begrenzt, dass der Spannungsfall im Fenster von 1–5 V liegt, wodurch eine nahezu konstante Spannung erzielt wird und der Varistor-Effekt vernachlässigt werden kann. Des Weiteren erfolgt die Untersuchung mittels eines Pulstrom-Verfahrens. Dabei wird die zu analysierende Probe wiederholt für einen Zeitraum von 0,5–1 s mit einem elektrischen Strom beaufschlagt, während die dabei auftretende Spannung gemessen wird. Durch diese Vorgehensweise wird eine dauerhafte Bestromung vermieden, welche eine Erhitzung der Probe zur Folge hätte. Stattdessen erfolgt eine kontrollierte Temperaturregulierung über den Ofen. Die Messung speichert alle 3 s Messdaten zu Strom, Spannung und Temperatur. Letztere wird mit dem Probenthermoelement Typ S gemessen, das sich in unmittelbarer Nähe zur Probe befindet. Für die Durchführung werden als

Spannungsmessgerät ein Keithley 2000 (Keithley Instruments, Ohio, USA) und als Stromquelle die Keithley 220 (Keithley Instruments, Ohio, USA) verwendet. Der Ofen wird bei der Messung auf eine Temperatur von 400 °C mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute aufgeheizt. Anschließend wird die Zieltemperatur 1 h gehalten, um sicher zu gehen, dass Probenkammer und Probe homogen erwärmt sind. Um Einflüsse der stromdurchflossenen Heizer auf den Messaufbau auszuschließen, wird der Ofen während der Messung stromlos geschaltet. Ein dadurch bedingter Temperaturrückgang ist aufgrund der Kürze der Messung und der hohen Ofenisolation kaum feststellbar.

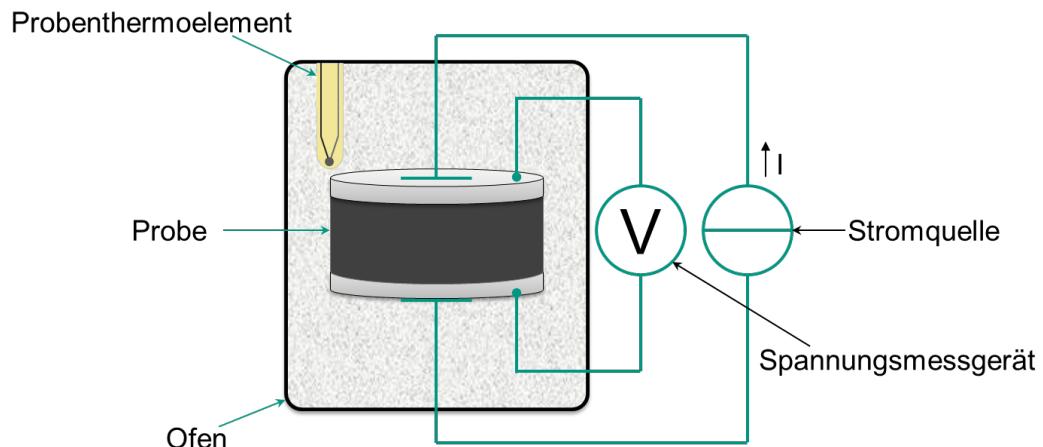


Abbildung 28: Prinzipskizze des PTC-Messaufbaus

4.8.3 Durchführung der Mikrostrukturanalyse

Zur Untersuchung der Mikrostruktur werden keramische Schritte hergestellt. Dazu werden die Tabletten mit einer Feintrennsäge (Typ Accutom-5, Struers GmbH, Willich) mittig getrennt und anschließend kalt eingebettet, siehe Abbildung 29. Im Anschluss werden die ausgehärteten, eingebetteten Proben geschliffen und poliert.

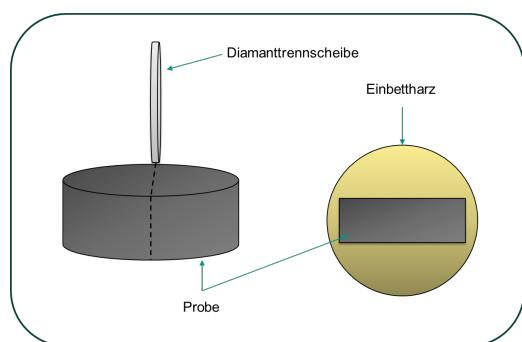


Abbildung 29: Skizze des Trennvorganges und exemplarische Darstellung der eingebetteten Probe

Die Proben werden zuerst mit einer metallgebundenen Diamantschleifscheibe mit einer Korngröße von 20 µm plan- und anschließend feingeschliffen. Die Polivorschrittfestigkeit beinhaltet die Schritte Schleifen wie zuvor beschrieben, dann drei Vorpoliervorschritte auf Tüchern mit Diamantsuspension der Korngröße von

15 µm, 9 µm und 6 µm, gefolgt von einem Polierschritt mit 3 µm sowie zwei Endpolierschritten mit 1 µm bzw. 0,25 µm Korngröße der Diamantsuspension. Poliert wird auf einer halbautomatischen Schleifmaschine (Saphir 550/Rubin 450, QATM, Mammelzen). Die Poliervorschrift ist detaillierter in Abbildung 30 dargestellt.

Schritt	Scheibe / Körnung	Schmiermittel	Umdrehung Scheibe [U/min]	Umdrehung Probenhalter [U/min]	Einzeldruck [N]	Dauer [min]
	Schleifen Diamant / 20 µm	Wasser	250-300	►► 100-150	30	Plan und Freischleifen
	Vorpolieren Alpha / 15 µm *	MetaDi Fluid	120-150	►► 80	35	5
	Vorpolieren Alpha 9 µm *	MetaDi Fluid	120-150	►► 80	30	5
	Vorpolieren Beta 6 µm *	MetaDi Fluid	120-150	►► 80	30	5
	Polieren Sigma 3 µm *	MetaDi Fluid	120-150	◀► 80	30	5
	Endpolieren Zeta 1 µm *	MetaDi Fluid	120-150	►► 80	25	8
	Endpolieren Zeta 0,25 µm *	MetaDi Fluid	120-150	◀► 80	25	8

* Diamantsuspensionen

►► Gleichtlauf

◀► Gegenlauf

Abbildung 30: Poliervorschrift für keramographische Schritte, orientiert an den Polierempfehlungen von QATM.

Die Gefügecharakterisierung der präparierten Proben erfolgt durch Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (Nova NanoSEM 450 der Firma FEI/Thermo Fischer). Dazu wird der GAD-Detektor im Niedervakuum (0,3 mbar) benutzt. Aufladungen können durch die Applikation einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre weitestgehend vermieden werden, weshalb auf das sonst übliche Sputtern verzichtet werden kann.

4.8.4 Temperaturabhängige Röntgendiffraktometrie

Für die Bestimmung der Curie-Temperatur werden die gesinterten Proben zerkleinert und anschließend gemörsert. Dadurch entsteht eine pulverähnliche Struktur, die Texturierungseffekte minimieren bzw. eliminieren soll. Die zerkleinerte Probe wird in einen Al_2O_3 -Probenhalter gefüllt und temperaturabhängig im Röntgendiffraktometer vermessen. Der Vorgang des Zerkleinerns und das Beladen des Probenhalters wird in Abbildung 31 dargestellt.

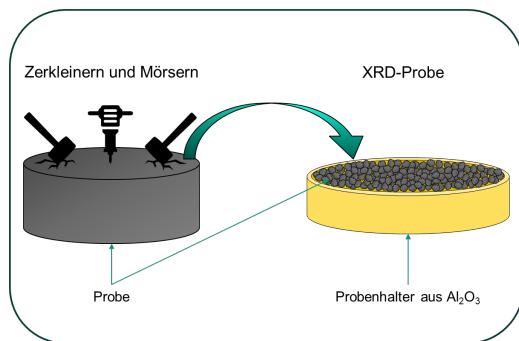


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Probenpräparation für temperaturabhängige XRD-Proben

Die Bestimmung der Curie-Temperatur wird mit Hilfe der temperaturabhängigen Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Die Messung erfolgt am Typ D8 ADVANCE der Firma Bruker mit einer Hochtemperaturkammer HTK 1200N der Firma Anton Paar, dargestellt in Abbildung 32 a). Die Temperaturführung für die Hochtemperaturkammer beginnt bei Raumtemperatur ($RT = 25^\circ\text{C}$) und wird schrittweise um 2°C auf 400°C erhöht. Die Probe BKT wird auf 550°C erwärmt, da sie die höchste Curie-Temperatur mit ca. 380°C besitzt und somit ein größerer Temperaturbereich vermessen wird. Zusätzlich wird bei jeder Zieltemperatur eine Haltezeit von 10 min gewählt, bevor eine Messung startet. Pro Temperaturschritt wird ein Diffraktogramm erstellt. Um die Gesamtzeit zu reduzieren, wird der Winkelbereich, den der Detektor abscannt, auf $2\theta = 43\text{--}48^\circ$ eingeschränkt, siehe Abbildung 32 b) und c). In diesem Bereich sind die charakteristischen Reflexe für die tetragonale Phase von ABO_3 -Perowskiten zu erwarten, was auch für die Mischkristallreihe BTK_x zu erwarten ist. In Abbildung 32 c) erkennt man die Reflexaufspaltung in 002- und 200-Reflexe bei Raumtemperatur. Beim Erreichen von T_c verschwindet der tetragonale Anteil des 002-Reflexes und es liegt ausschließlich die kubische Phase mit dem typischen 200-Reflex vor. Als weitere Messparameter werden eine Schrittweite von $0,01^\circ$ und eine Messdauer von $0,3\text{ s}$ pro Schritt gewählt.

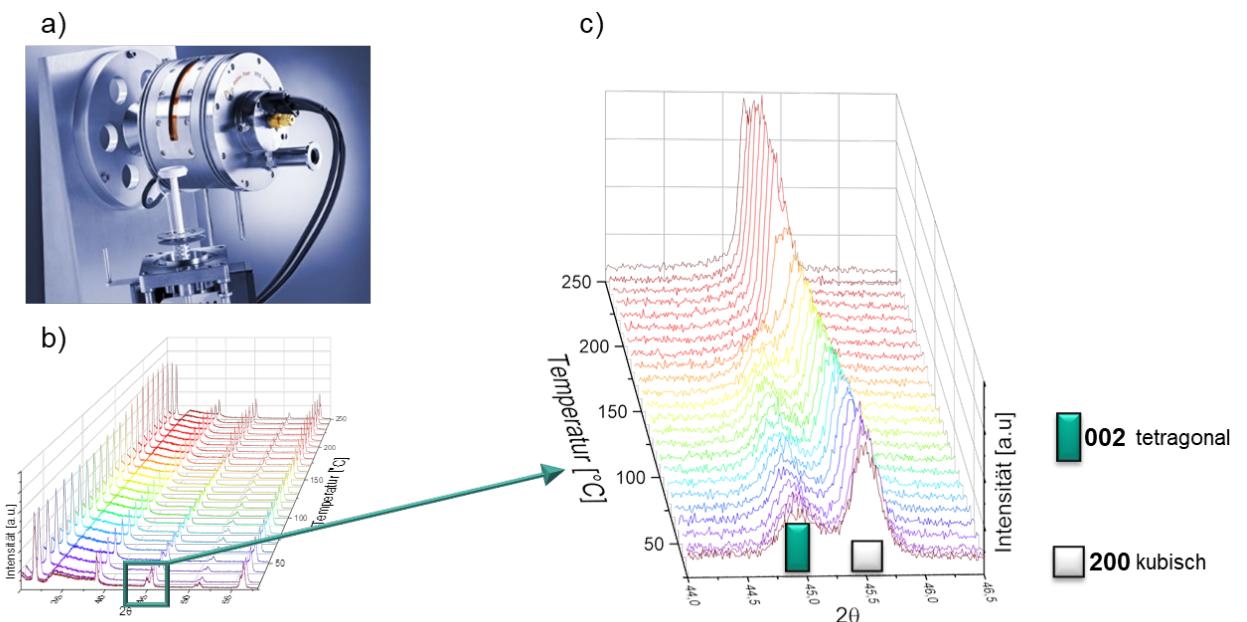


Abbildung 32: Prinzipielles Vorgehen bei einer temperaturabhängigen XRD-Messung; a) Hochtemperaturkammer HTK 1200N von Anton Paar; b) temperaturabhängig Messung der Probe; c) vergößerter Bereich zur besseren Darstellung des 002- und 200-Reflexes.

Um aus den Messdaten strukturelle Parameter zu extrahieren werden Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Dazu wird die Software FullProf [82] verwendet.

5 Ergebnisse

5.1 Modellsystem Bariumtitanat (BT)

In folgendem Abschnitt werden die in den einzelnen Untersuchungen erzielten Ergebnisse dargestellt. Dabei wird ein besonderer Fokus auf die Herstellung, die erzielte Mikrostruktur und die resultierenden elektrischen Eigenschaften in Form des temperaturabhängigen elektrischen Widerstandes gelegt. Eine übergeordnete Rolle kommt dabei dem Einfluss der Herstellung zu, da diese die Mikrostruktur und somit auch das elektrische Eigenschaftsprofil maßgeblich beeinflusst.

Das Grundsystem Bariumtitanat (BT) wurde, wie zuvor beschrieben, über die Mischoxidroute hergestellt. Im weiteren Verlauf werden die Ergebnisse zur Herstellung sowie die erzielten Materialcharakteristika dargestellt.

5.1.1 Pulversynthese und -charakterisierung

Die mischgemahlenen Pulver wurden nach einem Kalzinieren bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht und röntgenographisch charakterisiert. Die Ergebnisse zur Phasenanalyse sind in Abbildung 33 dargestellt. Dabei werden die gemessenen Intensitäten über den Winkelbereich 2θ aufgetragen.

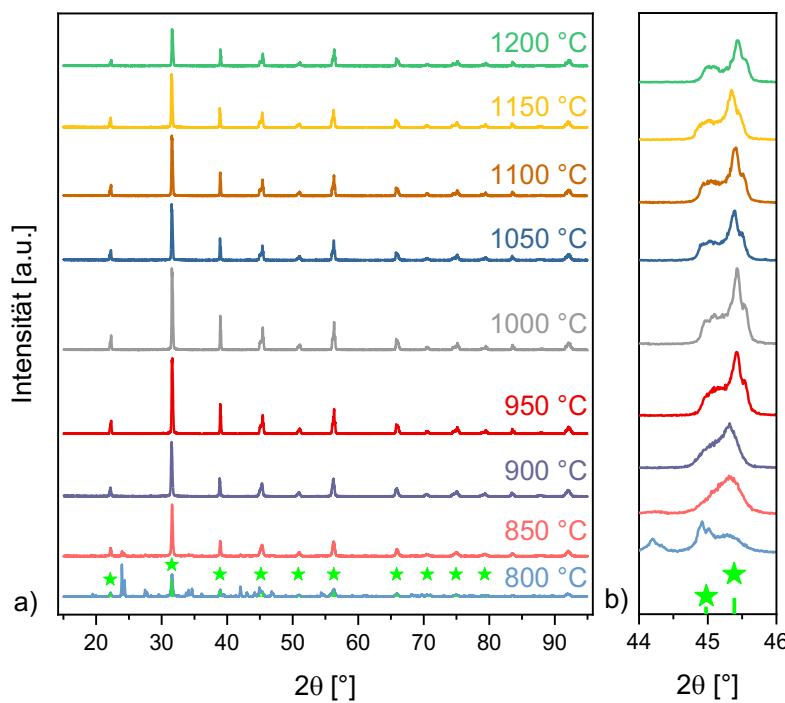


Abbildung 33: Röntgenographische Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten BT-Pulver: a) zeigt den Winkelbereich 2θ von 15–95° b) zeigt den 2θ Winkelbereich von 44–46°, der die charakteristischen 002- und 200-Reflexe beinhaltet.

Die Reflexlagen aus der PDF 01-090-6666 [83] sind anhand der eingezeichneten, grünen Sterne erkennbar. Die Kalzinierung erfolgte in 50 °C Schritten im Temperaturbereich von 800 °C bis 1200 °C. Dabei ist zu erkennen, dass die Pulver bei den beiden niedrigen Kalzinationstemperaturen von 800 °C und 850 °C Reflexpositionen zeigen, die von der Referenz abweichen. Dies wird besonders im Winkelbereich zwischen 20 und 30° deutlich. Ab einer Kalzinationstemperatur von 900 °C und einem Winkel 2θ von ca. 28° sind keine Fremdreflexe zu sehen. Aus der rechten Abbildung, Abb. 33b), wird ersichtlich, dass eine klare Aufspaltung der tetragonalen 002- und 200-Reflexe erst bei 950 °C vorliegt. Des Weiteren ist mit steigender Kalzinationstemperatur eine weitere Aufspaltung der Reflexe zu beobachten (der Abstand der Reflexpositionen nimmt zu).

5.1.1 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung erfolgt am Grundsystem Bariumtitanat (BT) und an BTA, also dem um eine Akzeptorzugabe aus Mangan und Fe erweiterten Grundsystem. Um den Einfluss der Akzeptorzugabe auf die PTC-Eigenschaften zu untersuchen, werden Widerstands-Temperaturkurven aufgenommen.

5.1.1.1 Bariumtitanat (BT)

Die Proben werden, wie in Abschnitt 4.8.2 vorgestellt, vermessen und die Ergebnisse werden in einem Widerstands-Temperaturdiagramm aufgetragen. Betrachtet werden die beiden Sintertemperaturen von 1300 °C und 1400 °C, wobei die zugrundeliegenden Pulver einer Kalzinationsreihe unterliegen.

Die Proben 9.5BT13 (rot) sowie 10.5BT13 (blau) zeigen einen Raumtemperaturwiderstand (RTW) von ca. 100 Ωcm. Die Proben 11.5BT13 (gelb) und 12BT13 (grün) haben einen RTW von ca. 2000 Ωcm. Die rote und die blaue Kurve zeigen einen PTC-Sprung bei etwa 120 °C, dieser ist jedoch in derselben Größenordnung wie bereits der RTW beider Proben und daher praktisch vernachlässigbar. Auch die gelbe bzw. die grüne Kurve zeigen kein wirkliches PTC-Verhalten, sondern deuten ein NTC-Verhalten an, also einen mit steigender Temperatur abnehmenden Widerstand.

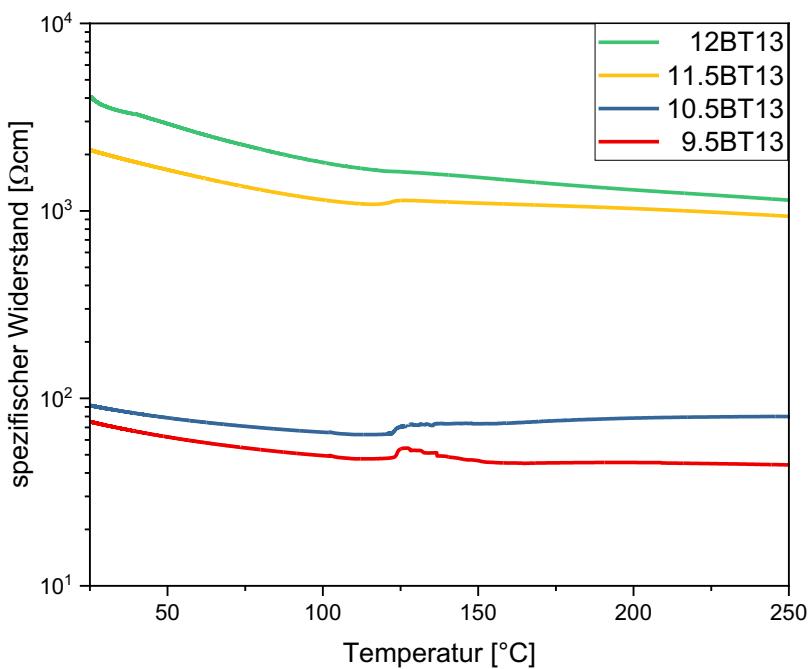


Abbildung 34: Widerstand-Temperaturkurven von unterschiedlich kalzinierten, aber allesamt bei 1300 °C gesinterten BT-Proben.

Die Widerstand-Temperaturkurven der bei 1400 °C gesinterten Proben sind in Abbildung 35 dargestellt. Der RTW der einzelnen Proben steigt mit steigender Kalzinationstemperatur von ca. 100 auf 1000 Ωcm.

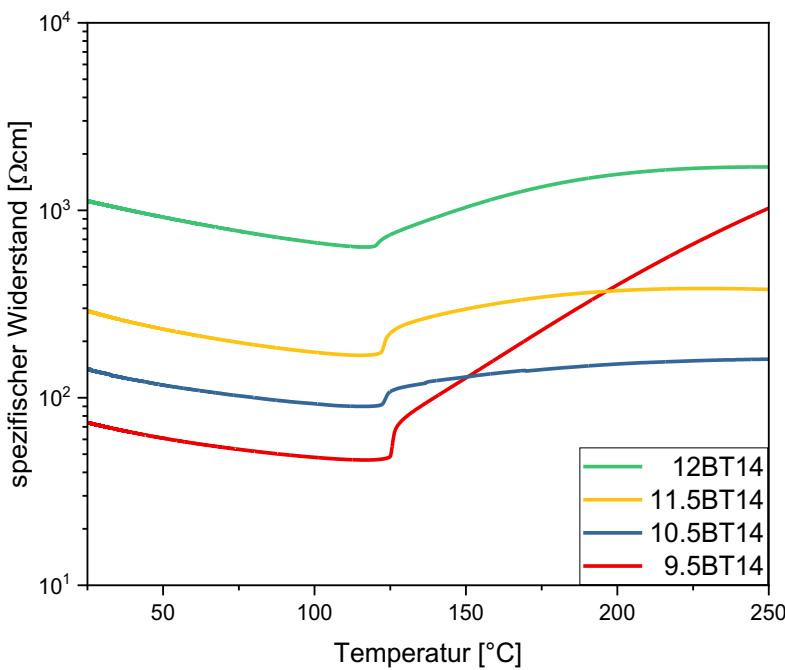


Abbildung 35: Widerstand-Temperaturkurve von BT-Proben gesintert bei 1400°C und mit unterschiedlichen Kalzinationstemperaturen (siehe Legende).

Alle Proben zeigen bis zur Curie-Temperatur, also bis ca. 120°C , ein NTC-Verhalten. Der PTC-Sprung ist mit einer knappen Größenordnung deutlich ausgeprägter als bei den bei 1300°C gesinterten Proben. Dabei zeigt die rote Kurve, also die im Vergleich niedrigste Kalzinationstemperatur von 950°C und höchste Sintertemperatur von 1400°C , den größten Widerstandshub. Eine weitere Auffälligkeit liegt in einem Widerstandsanstieg nach dem Sprung, der bei dieser Probe am größten ist. Somit steigt der Widerstand im Messbereich bis 250°C von ca. $100 \Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur auf $1000 \Omega\text{cm}$ an

5.1.1.2 Akzeptordotiertes Bariumtitanat (BTA)

Eine Akzeptorzugabe von Mn^{2+} und Fe^{3+} wurde mit dem Ziel verfolgt, den PTC-Sprung zu erhöhen. Diese BTA-Proben besitzen einen konstanten Anteil an Mangan und Eisen, der, wie in Kapitel 4.6.2 beschrieben, zum kalzinierten Pulver hinzugegeben wurde. Da die Modifikation des PTC-Sprungs im Vordergrund steht, werden nun im Anschluss an die elektrische Charakterisierung der BT-Proben die akzeptordotierten Varianten vorgestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit werden zunächst die Ergebnisse der bei 1300°C gesinterten Proben gezeigt, bevor auf die bei 1400°C gesinterten Proben übergegangen wird.

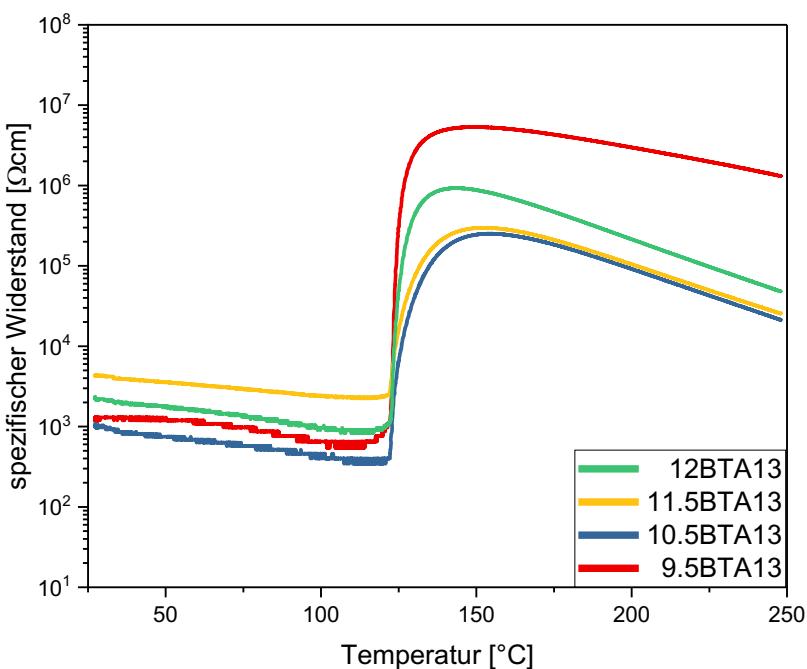


Abbildung 36: Widerstand-Temperaturkurven von bei 1300 °C gesintertem, akzeptordotiertem Bariumtitanat (BTA). Die Kalzinationstemperaturen wurden von 950 °C in 50 °C Schritten auf 1200 °C erhöht.

In Abbildung 36 werden die PTC-Kurven der bei 1300 °C gesinterten BTA-Proben dargestellt. Die Proben unterscheiden sich in ihrer Kalzinationstemperatur, die zwischen 950 °C und 1250 °C liegt. Im Anfangsbereich der PTC- Kurven, im Temperaturbereich von 25–125 °C, ist der Wert des spezifischen Widerstandes von der bei 1150 °C kalzinierten Probe (gelbe Kurve, Probe 11.5BTA13) am höchsten und der Widerstand der bei 1050 °C kalzinierten Probe (blaue Kurve, Probe 10.5BTA13) am niedrigsten. Der Wert des spezifischen Widerstandes befindet sich im Bereich von 10^3 bis 10^4 Ωcm. Im zweiten Bereich wird der Sprung des spezifischen Widerstandes betrachtet. Die Probe 11.5BTA13 (gelb) besitzt mit etwa zwei Größenordnungen den kleinsten Sprung, bzw. die kleinste Differenz von ρ_{\max} zu ρ_{\min} . Die Probe 10.5BTA13 (blau) hat mit einem Sprung von 2,5 Größenordnungen die nächsthöhere Differenz zwischen ρ_{\max} und ρ_{\min} . Die Probe 12BTA13 zeigt einen Sprung von drei Größenordnungen und 9.5BTA13 von vier Größenordnungen. Vergleicht man die Steigung der Kurven beim Widerstandssprung, ist ebenfalls ein Unterschied zu erkennen: Sowohl die gelbe als auch die blaue Kurve weisen eine geringe Steigung auf und zeigen ein Widerstandssmaximum bei rund 150 °C. Die grüne Kurve erreicht etwa 10 K früher ihr Widerstandssmaximum, das bei ca. 140 °C liegt und die rote Kurve liegt nochmals 10 K tiefer, bei ca. 130 °C. Für die Betrachtung des dritten Bereiches ist zu sehen, dass das NTC-Verhalten von 9.5BTA13 am geringsten ausgeprägt ist. Die anderen Kurven zeigen einen höheren Abfall des spezifischen Widerstandes mit steigender Temperatur als die 9.5BTA13 Probe, wobei das NTC-Verhalten sehr ähnlich zueinander ist.

Anschließend an die Ergebnisse bei einer Sinterung von 1300 °C werden folglich die Ergebnisse bei einer Sinterung von 1400 °C vorgestellt.

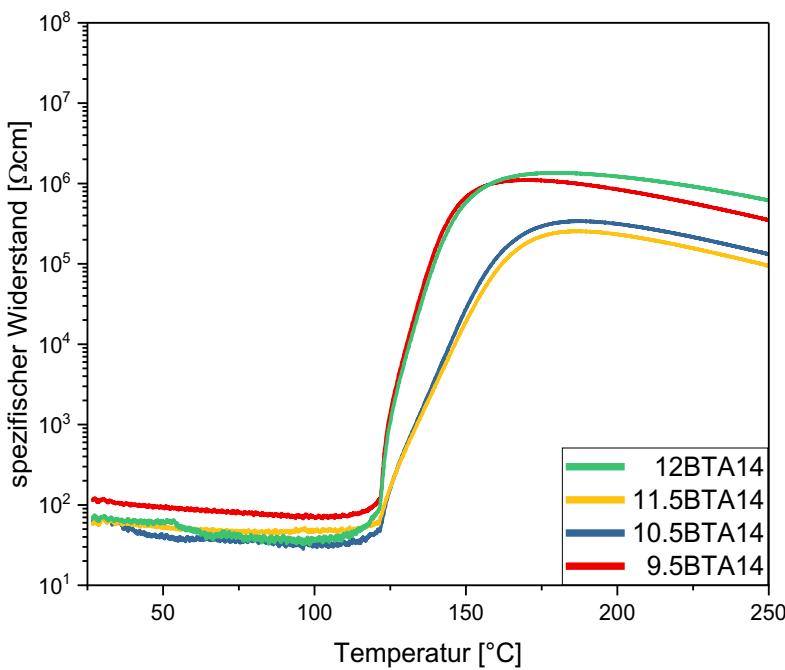


Abbildung 37: Widerstand-Temperaturkurven von bei 1400 °C gesintertem, akzeptordotiertem Bariumtitanat (BTA). Die Kalzinationstemperaturen wurden von 950 °C in 50 °C Schritten auf 1200 °C erhöht.

In Abbildung 37 ist der Verlauf des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur für bei 1400 °C gesinterte Proben dargestellt. Im ersten Bereich der PTC-Kurve, folglich in einem Temperaturbereich von 25 bis 125 °C, zeigen die Proben ein NTC-Verhalten. Die bei 950 °C kalzinierte und bei 1400 °C gesinterte Probe (9.5BTA14, rot) besitzt den höchsten RTW von ca. 100 Ωcm und gemeinsam mit der bei 1200 °C kalzinierten Probe den steilsten Widerstandsanstieg im Sprungbereich. Die anderen Proben besitzen einen niedrigeren RTW von ca. 60 Ωcm. Im zweiten Bereich, dem Sprungbereich des Widerstandes, zeigen jeweils zwei Proben ähnliches Verhalten: Die Proben 9.5BTA14 und 12BTA14 haben einen ähnlichen Verlauf des Sprunges sowie die Proben 10.5BTA14 und 11.5BTA14. Erstere zeigen eine Sprunghöhe von vier Größenordnungen des spezifischen Widerstandes, während letztere einen Sprung von ca. 3,5 Größenordnungen des spez. Widerstandes aufweisen. Die Steigung an der Sprungtemperatur der Proben 9.5BTA14 (rot) und 12BTA14 (grün) sind gegenüber 10.5BTA14 (blau) und 11.5BTA14 (gelb) steiler. Der maximale Widerstand wird bei ca. 160 °C erreicht, während das Probenpaar 10.5BTA14 und 11.5BTA14 den maximalen Widerstand erst bei 180 °C erreichen. Im dritten Bereich zeigen alle Proben ein NTC-Verhalten. Die Probe 12BTA14 (grün) zeigt das geringste NTC-Verhalten, mit steigender Temperatur nimmt der Widerstand am wenigsten ab. Alle anderen Proben zeigen eine vergleichbare Abnahme des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur.

5.1.2 Dichte der gesinterten Proben

Unter Anwendung des Prinzips von Archimedes wurden die absolute Dichte, Gleichung (4.4), und die relative Dichte, Gleichung (4.5), der gesinterten Proben bestimmt. Dazu wurde eine theoretische Dichte von $6,03 \text{ g/cm}^3$ aus der ICSD-Datenbank für Bariumtitannat (BT) entnommen. Im nachfolgenden Abschnitt sind die relativen Dichten der gesinterten Proben in Abbildung 38 dargestellt.

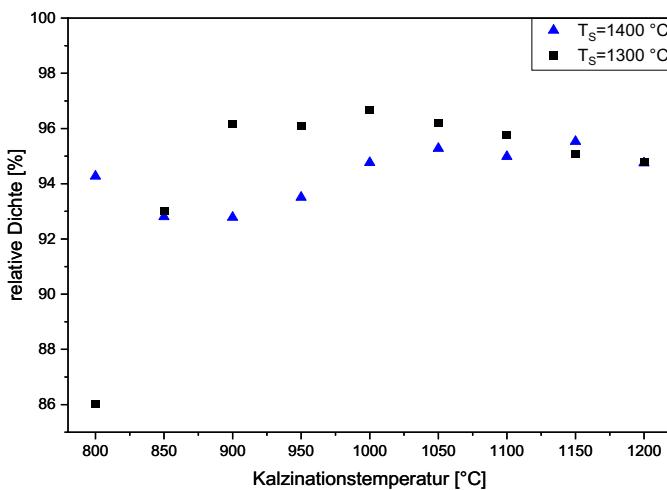


Abbildung 38: Relative Dichte der bei 1300 °C und 1400 °C gesinterten BT-Proben in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur.

Beginnend mit den schwarzen Datenpunkten (Sintertemperatur 1300 °C) ist eine Tendenz dahingehend zu erkennen, dass die relative Dichte von 86 % bei einer Kalzinationstemperatur von 800 °C auf 93 % (Kalzinationstemperatur 850 °C) prinzipiell mit steigender Kalzinationstemperatur ansteigt. Allerdings ergibt sich ab einer Kalzinationstemperatur von 900 °C eine Art Plateau von ca. 96 % relativer Dichte und ab 1000 °C gar eine Abnahme bis hin zur Kalzinationstemperatur von 1200 °C von ca. einem 1 Prozentpunkt.

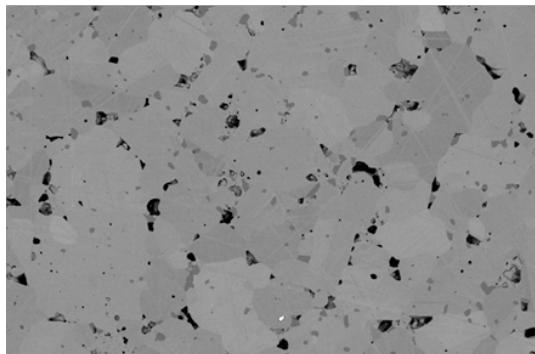
Für die Betrachtung der relativen Dichte bei einer Sintertemperatur von $T_s = 1400 \text{ °C}$ müssen die blauen Datenpunkte betrachtet werden. Dabei befindet sich der Wert der relative Dichte in einem Bereich von 93 % bis 95 %. Die hergestellten Proben der Kalzinationstemperaturen 850 °C , 900 °C und 950 °C liegen bei einer relativen Dichte von etwa 93 %, während die bei 1150 °C kalzinierte Proben mit etwa 96 % die höchste relative Dichte aufweisen. Auch in dieser Reihe zeigt sich, dass die höchste Kalzinationstemperatur zu einem Abfall der Sinterdichte führt.

5.1.3 Mikrostrukturentwicklung

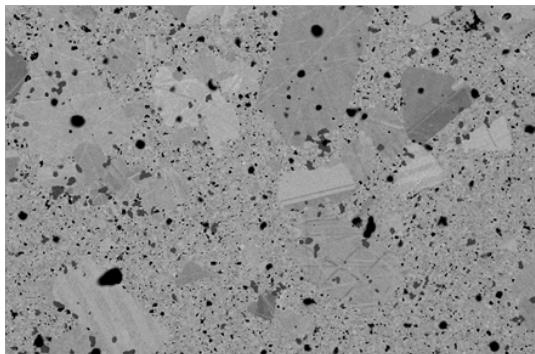
5.1.3.1 Bariumtitanat (BT)

In diesem Kapitel werden zu den bereits beschriebenen Kalzinationsreihen die bei einer Sinterungstemperatur von 1300 °C und 1400 °C ausgebildeten Gefüge ausgewählter, repräsentativer Proben vorgestellt.

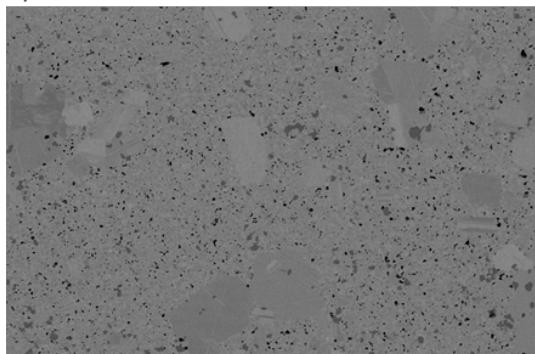
a) 9.5BT13



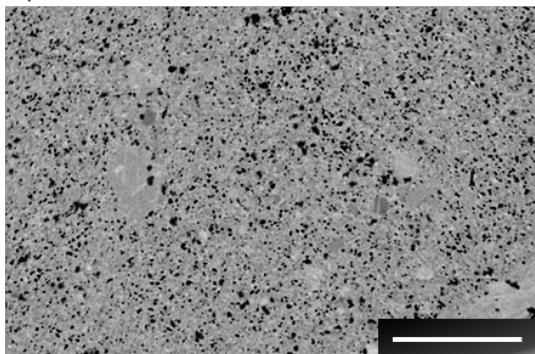
b) 10.5BT13



c) 11.5BT13



d) 12BT13



Sinterbedingung: 1300 °C / 3 h

50 μm

Abbildung 39: Mikrostruktur von bei 1300 °C für 3 h gesintertem Bariumtitanat (BT). Die Unterschiede liegen in der jeweiligen Kalzinationstemperatur: a) 950 °C, b) 1050 °C, c) 1150 °C und d) 1200 °C. (Kalzinationsdauer 4 h).

In Abbildung 39 werden die Gefüge von bei 1300 °C gesintertem Bariumtitanat (BT) gezeigt. Für die Kalzinationstemperatur von 950 °C, Abbildung 39 a), wird eine nahezu monomodale Korngrößenverteilung erhalten. Die mittlere Korngröße beträgt 25 μm und neben den Körnern sind an den Körngrenzen Poren, dunkel dargestellt, zu sehen. In den Tripelpunkten erkennt man Zwickel, die auf einen Überschuss an TiO_2 hindeuten. Die beiden Mikrostrukturen von b) 1050 °C und c) 1150 °C sind vergleichbar. Bei diesen beiden Kalzinationstemperaturen entsteht ein inhomogenes Gefüge aus Körnern größer 50 μm, mit intragranulären Poren und kleinen Körnern mit ca. 1 μm Korngröße. Bei einer Kalzinationstemperatur von d) 1200 °C ist das Gefüge am feinsten. Es besitzt die kleinste Korngröße (ca. 5 μm) und weist viele, homogen verteilte Poren auf.

Gefügeaufnahmen von Proben, die bei 1400 °C gesintert wurden und deren Ausgangspulver der oben beschriebenen Kalzinationsreihe entstammen, sind in Abbildung 40 gezeigt. Wiederum sind die Proben nach ihrer Kalzinationstemperatur benannt. Das bei 950 °C kalzinierte Pulver zeigt bei einer Sinterung von

1400 °C, siehe Abbildung 41 a), die mit Korngrößen größer als 50 µm und intragranularen Poren die größten Körner. Auch hier sind in den Tripelpunkten Zwickel zu erkennen. Die Korngröße nimmt mit steigender Kalzinationstemperatur ab. Intragranulare Poren sind ebenfalls ab einer Kalzinationstemperatur von 1050 °C, Abbildung 40 b), nicht mehr vorhanden. Ab einer Kalzinationstemperatur von 1050°C liegt die mittlere Korngröße bei nahezu 10 µm. In Abbildung 40 zeigen die Teilbilder b) und c) vergleichbare Mikrostrukturen. Bei einer Kalzinationstemperatur von 1200 °C zeigen sich die kleinsten Poren und eine monomodale Korngrößenverteilung mit Korngrößen zwischen ca. 3–10 µm.

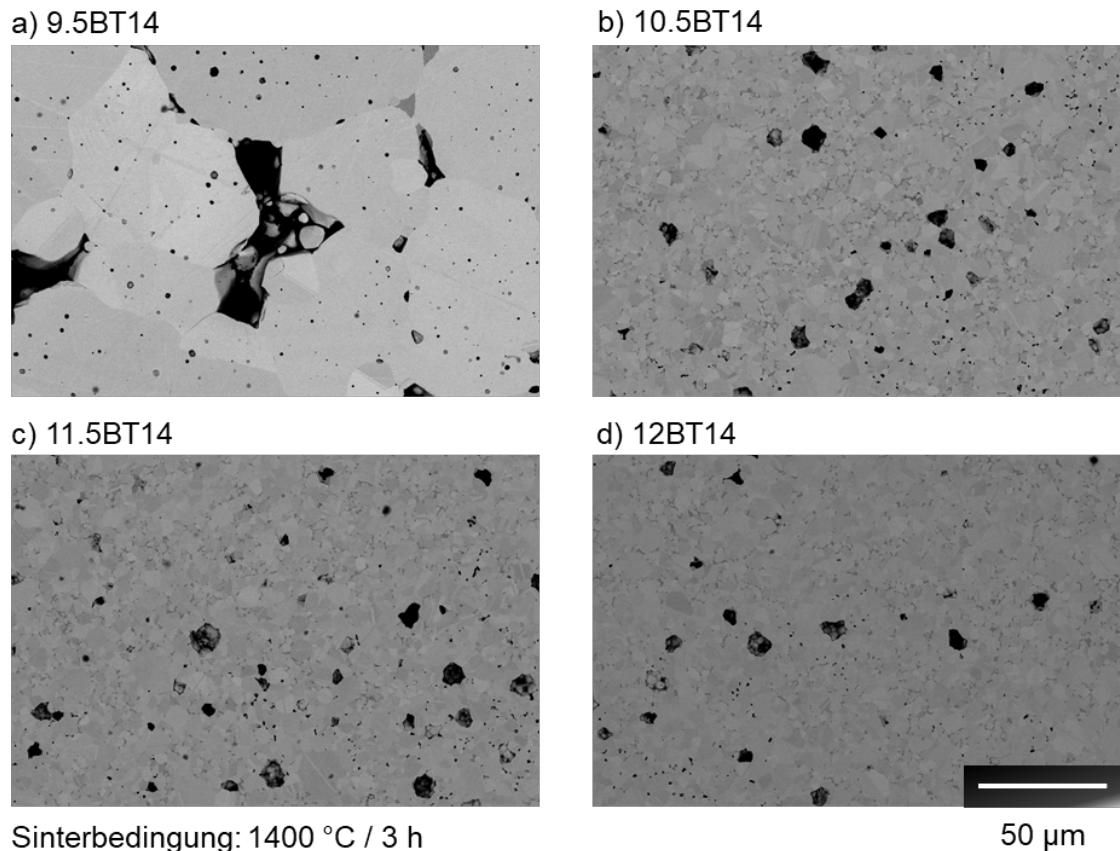


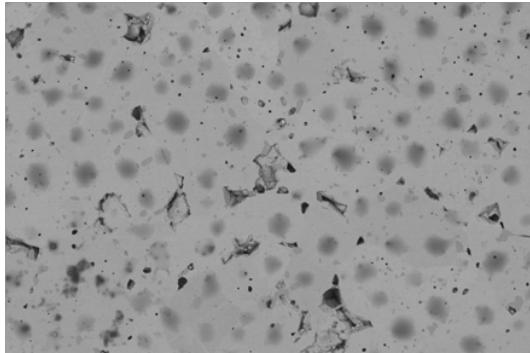
Abbildung 40: Mikrostruktur von bei 1400 °C für 3 h gesintertem Bariumtitanat (BT). Die Unterschiede liegen in der jeweiligen Kalzinationstemperatur: a) 950 °C, b) 1050 °C, c) 1150 °C und d) 1200 °C. (Kalzinationsdauer 4 h).

5.1.3.2 Akzeptordotiertes Bariumtitanat (BTA)

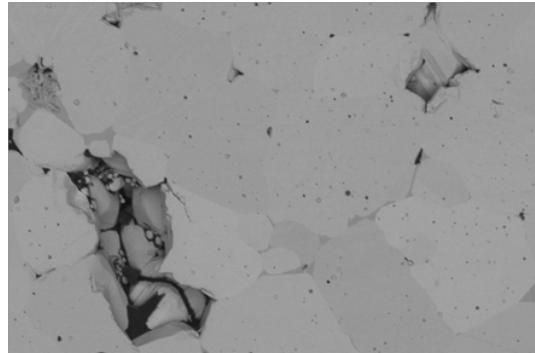
In diesem Kapitel wird akzeptordotiertes Bariumtitanat (BTA) untersucht. Die Gefügeaufnahmen der bei 1300 °C gesinterten Proben sind in Abbildung 41 in dargestellt. Die Anordnung ist vergleichbar zu den Aufnahmen bei BT, entsprechend steigt die Kalzinationstemperatur von Teilbild a) bis d). Bei einer Kalzinationstemperatur von 950 °C wird eine Korngröße im Bereich von 25–40 µm erhalten. Des Weiteren sind Poren sowohl an den Tripelpunkten als auch im Korninneren zu erkennen. Zudem scheint eine homogen verteilte Fremdphase vorhanden zu sein. Die größten Korngrößen aus dieser Reihe werden für die Kalzinationstemperatur von 1050 °C, Teilbild b), mit ca. 50 µm erreicht. Es sind wiederum Poren auch an den Korngrenzen und zusätzlich im Korninneren vorhanden. Eine mögliche Fremdphase erscheint an der Korngrenze verteilt. Erstmals deutlich bimodal wird die Korngrößenverteilung bei einer

Kalzinationstemperatur von 1150 °C und es zeigen sich kleine Körner im Bereich um 10 µm sowie große Körner um ca. 25 µm Korngröße.

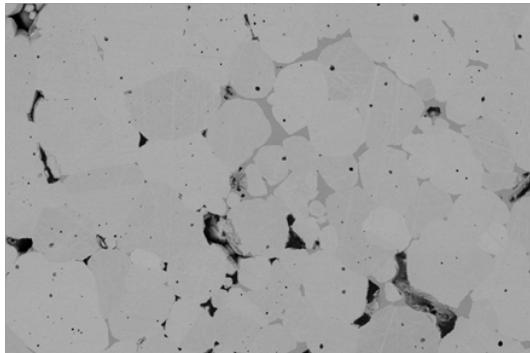
a) 9.5BTA13



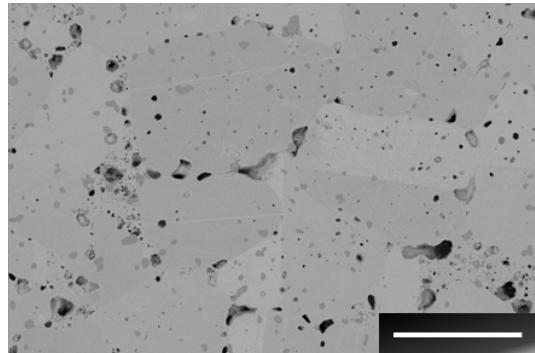
b) 10.5BTA13



c) 11.5BTA13



d) 12BTA13



Sinterbedingung: 1300 °C / 3 h

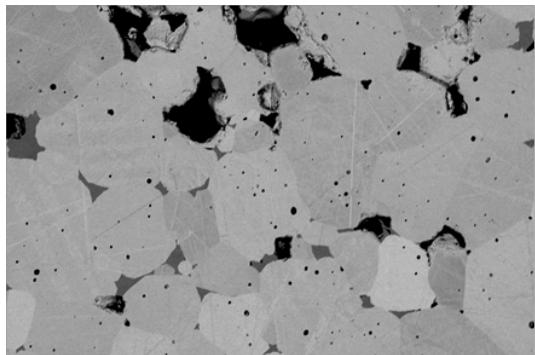
50 µm

Abbildung 41: Mikrostruktur von Bariumtitant mit Akzeptor-Zugabe (BTA) gesintert bei einer Temperatur von 1300 °C/3 h, die Unterscheidung besteht in der Kazinationstemperatur a) 950 °C, b) 1050 °C, c) 1150 °C und d) 1200 °C jeweils für 4 h

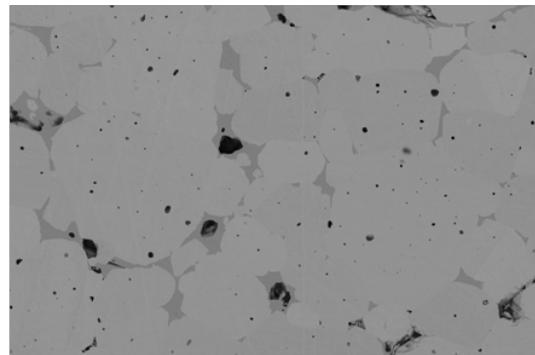
Neben Fremdphasen an den Korngrenzen sind auch hier inter- und intragranulare Poren zu sehen. Teilbild d) zeigt eine ähnlich Mikrostruktur wie Teilbild a), wenngleich die Korngrößen mit ca. 40 µm größer sind. Der Unterschied zwischen den Kalzinationstemperaturen 1050 °C, und 1150 °C, also den Teilbildern b) und c) liegt in der Fremdphase. Diese ist für die höhere Kalzinationstemperatur nicht mehr auf die Korngrenze beschränkt, sondern zeigt sich als über die Mikrostruktur verteilt und weist eine jeweilige Größe von a. 5 µm auf.

Wird anstelle bei 1300 °C die Sintertemperatur auf 1400 °C erhöht, ist eine Differenzierung der Gefüge nach unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen kaum möglich, siehe Abbildung 42. Die Korngrößenverteilung ist weitestgehend monomodal und die Korngrößen liegen bei ca. 40 µm. Die Fremdphase zeigt sich vor allem in den Tripelpunkten und ist kaum an den Korngrenzen vorhanden. Neben großen intergranularen Poren, die in der Fremdphase vorliegen, gibt es weiterhin sehr kleine, intragranulare Poren.

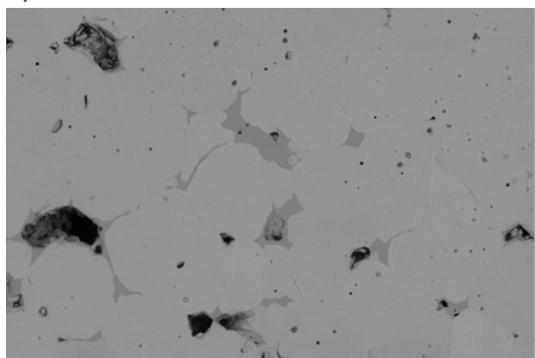
a) 9.5BTA14



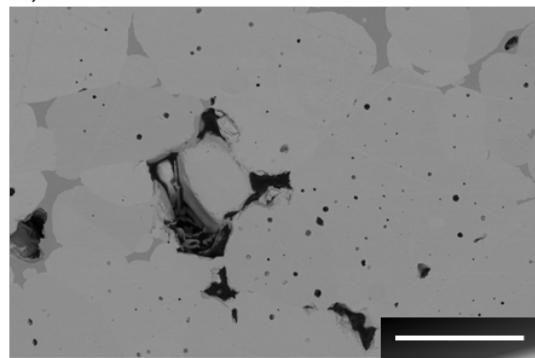
b) 10.5BTA14



c) 11.5BTA14



d) 12BTA14



Sinterbedingung: 1400 °C / 3 h

50 µm

Abbildung 42: Mikrostruktur von bei 1400 °C für 3 h gesintertem, akzeptordotiertem Bariumtitant (BTA). Die Unterschiede liegen in der jeweiligen Kalzinationstemperatur: a) 950 °C, b) 1050 °C, c) 1150 °C und d) 1200 °C. (Kalzinationsdauer 4 h).

5.2 Bi/Na Substitution von Ba in Bariumtitanat

Vergleichend zur Herstellung und Charakterisierung des Grundsystems Bariumtitanat (BT) wird bei den teilsubstituierten Materialvarianten vorgegangen. Im Folgenden wird Natrium (BTN) als Substituent eingesetzt und dessen Auswirkung auf die Herstellung, die Gefügeentwicklung und die ausgebildeten Eigenschaften untersucht.

5.2.1 Einfluss der Kalzinationstemperatur

Mittels Röntgendiffraktometrie wird die Phasenausbildung einer Kalzinationsreihe beschrieben, wodurch der Syntheseerfolg bewertet werden kann. Nachfolgend, in Abbildung 43, werden die Ergebnisse zu den XRD-Analysen der bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten BTN-Pulver gezeigt. Die jeweiligen Reflexpositionen einer BT-Referenz sind durch grüne Sterne eingetragen.

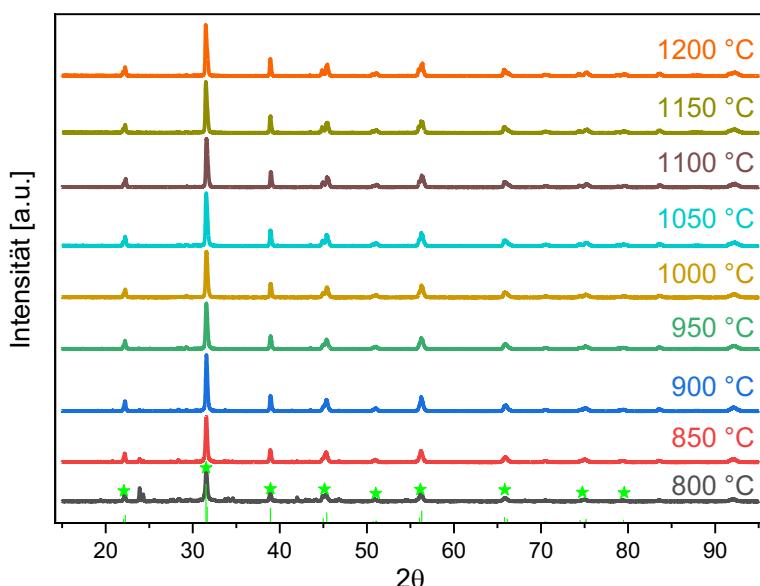


Abbildung 43: Röntgenographische Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten BTN-Pulver.

Man erkennt, dass Pulver, die bei einer Kalzinationstemperatur von 800 °C und 850 °C kalziniert wurden, keine vollständige Umwandlung zeigen. Entsprechend sind neben den Referenzpeaks weitere Reflexe vorhanden. Erst ab einer Kalzinationstemperatur von 900 °C werden neben den Referenzpeaks keine weiteren Reflexpositionen detektiert.

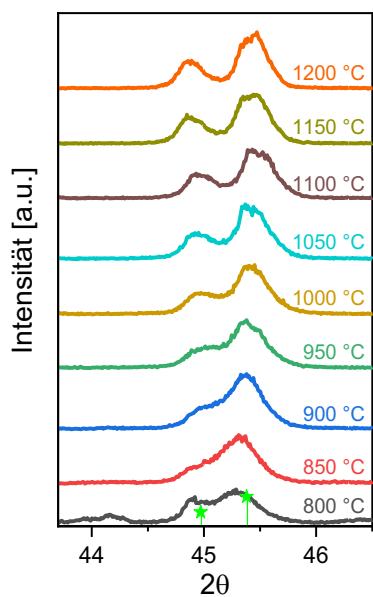


Abbildung 44: Röntgenographische Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten BT-Pulver: Ausschnitt des 2θ -Winkelbereichs von 44–46° zur Darstellung der charakteristischen 002- und 200-Reflexpositionen.

In Abbildung 44 wird der für die charakteristischen Reflexe (002- und 200-Reflex) der tetragonalen Phase maßgebliche Winkelbereich von 44–46° dargestellt. Es ist klar erkennbar, dass eine dezidierte Aufspaltung der 002- und 200-Reflexe erst ab einer Kalzinationstemperatur von 900 °C vorliegt. Des Weiteren ist mit steigender Kalzinationstemperatur eine weitere Aufspaltung der Reflexe zu beobachten, was an dem zunehmenden Reflexabstand leicht nachvollziehbar ist.

Der Einfluss der Kalzinationstemperatur kann ebenfalls über den im Prozessschritt erfolgten Masseverlust nachvollzogen werden. Hierfür wurden die Pulvermassen vor und nach der Kalzination bestimmt, was als relatives Gewicht in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur zusammenfassend in Abbildung 45 dargestellt ist. Es ist deutlich erkennbar, dass bei Temperaturen von 800 °C bis 1000 °C jede Temperaturerhöhung der Kalzination zu einem größeren Rückgang der Masse führt. Ab etwa 1000 °C bildet sich für das relative Gewicht ein Plateauwert aus, der in etwa bei 84 % liegt, was aufgrund der Reaktionsgleichung auch zu erwarten ist. Einhergehend mit der vollständigeren Reaktion hinsichtlich der Ausbildung der Perowskitstruktur auf den Ausgangspulvern zeigt sich ein Einfluss der Kalzinationstemperatur auf die Pressbarkeit der Grünkörper. Solange der Masseverlust noch ansteigt, lässt sich das kalzinierte Pulver sehr leicht verpressen. Für die beiden Kalzinationstemperaturen 1000 °C und 1050 °C geht die Presseignung bereits zurück und die Grünkörper werden fragiler. Ab 1100 °C ist schließlich die Pressbarkeit gänzlich erschwert, sodass keine Grünkörper mehr hergestellt werden konnten. Der Kalzinationseinfluss auf die Pressbarkeit ist in Abbildung 45 anhand dreier Bereiche dargestellt.

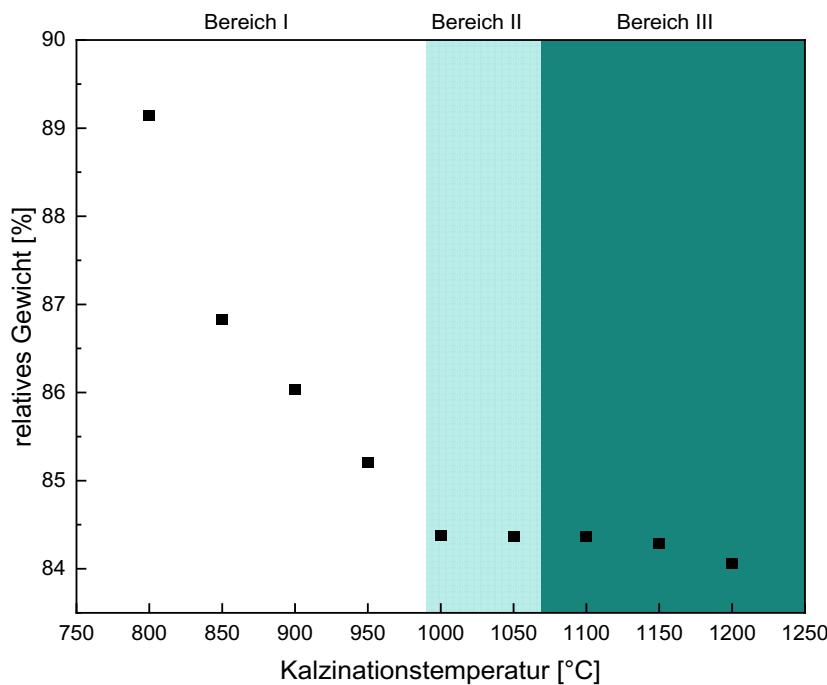


Abbildung 45: Einfluss der Kalzinationstemperatur auf das auf das Ausgangspulver bezogene - Gewicht, dargestellt als „relatives Gewicht“ für BTN-Pulver. Zusätzlich ist die Presseignung der erhaltenen Pulver in in drei Bereiche eingeteilt, beginnend bei ausgezeichnete Pressbarkeit (Bereich I) über bedingt pressfähig (Bereich II) bis hin zu mangelnder Presseignung (Bereich III).

5.2.2 Elektrische Charakterisierung gesinterter BTN-Proben

Die elektrische Charakterisierung erfolgt sowohl an sodiumsubstituiertem Bariumtitannat (BTN) als auch an zusätzlich akzeptordotiertem BTN, was entsprechend der hier eingeführten Nomenklatur als BTNA bezeichnet wird. Von den jeweiligen Proben werden Widerstands-Temperaturkurven aufgenommen und nachfolgend dargestellt.

5.2.2.1 BTN-Proben

Die gemäß Abschnitt 4.8.2 vermessenen Proben sind in einem Widerstands-Temperatur-Diagramm dargestellt, wobei die spezifischen Widerstände berücksichtigt wurden. Zunächst werden die Proben bei einer Sintertemperatur von 1300 °C betrachtet, gefolgt von Proben mit einer Sintertemperatur von 1400 °C. Proben mit einer Sintertemperatur von 1300 °C für 3 h, zeigen einen RTW größer als 5 MΩ und sind somit nicht messbar und nicht als PTCs geeignet, weshalb sie nicht weiter berücksichtigt werden.

Der spezifische Widerstand der BTN-Proben, die bei 1400 °C für 3 Stunden gesintert wurden, wird in Abbildung 46 in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

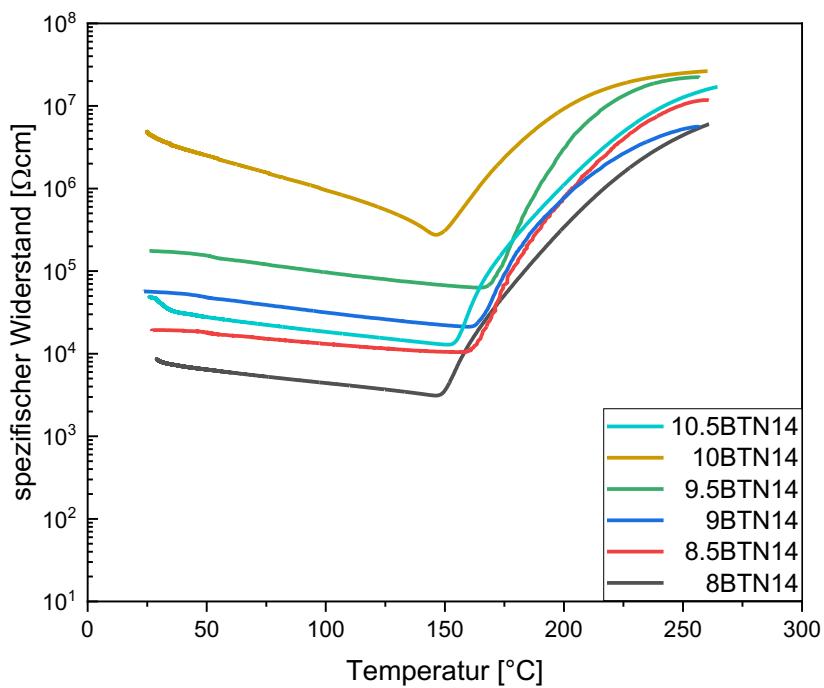


Abbildung 46: Widerstands-Temperaturkurven von gesintertem Barium-Bismut-Natrium-Titanat (BTN) bei 1400 °C.

Der RTW aller Kurven liegt in einem Bereich von 1E+4 bis 1E+7 Ωcm. Mit steigender Kalzinationstemperatur des Pulvers erhöht sich der spezifische Raumtemperaturwiderstand. Dies gilt insbesondere für Proben, die wie zuvor beschrieben in dem Bereich guter Pressbarkeit liegen, d.h. für Proben mit einer Kalzinationstemperatur von 800–950 °C. Die Proben aus Pulver, welches bei 1000 °C und 1050 °C (Kurven in gold bzw. türkis) kalziniert wurde, sind gesondert zu betrachten, da sie im Bereich abnehmender Pressbarkeit liegen. Das NTC-Verhalten der jeweiligen Kurven zeigt keinen Unterschied bis auf die 10BTN14-Probe. Diese zeigt eine größere Änderung des spezifischen Widerstandes mit steigender Temperatur. Des Weiteren ist eine von der Kalzinationstemperatur abhängige Verschiebung der Curie-Temperatur zu beobachten. Im Bereich von 800 °C bis 950 °C steigt mit erhöhter Kalzinationstemperatur auch die Curie-Temperatur. Dieser Trend ist für die beiden höchsten Kalzinationstemperaturen nicht erkennbar. Alle Proben zeigen einen Sprung des Widerstandes von ca. zwei bis drei Größenordnungen.

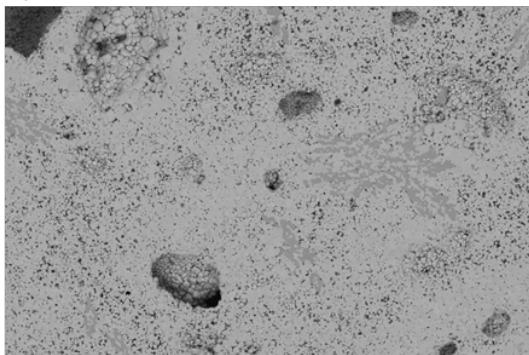
5.2.2.2 Akzeptordotierte BTN-Proben (BTNA)

Proben mit der Bezeichnung BTNA sind Proben, die nach der Kalzination eine Akzeptor-Zugabe erhalten haben, beschrieben nach Abschnitt 4.6. Diese Proben zeigten für 1300 °C und für 1400 °C Sintertemperatur keinen messbaren RT-Widerstand. Daher werden diese Proben im weiteren Verlauf ebenfalls nicht betrachtet.

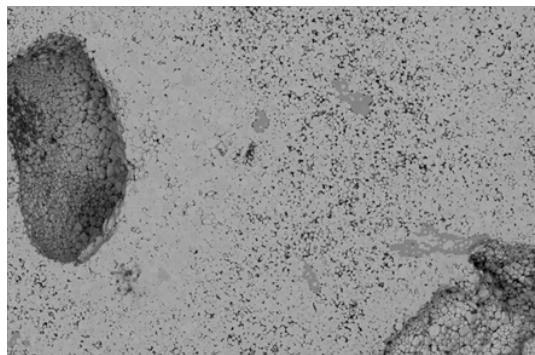
5.2.3 Mikrostruktur

In diesem Kapitel werden Aufnahmen der Mikrostrukturen von BTN-Proben präsentiert, die allesamt bei 1400 °C für drei Stunden gesintert wurden. Exemplarisch werden Proben mit einer Kalzinationstemperatur von 800 °C, 900 °C, 950 °C und 1050 °C gezeigt, siehe Abbildung 47. Die Mikrostruktur aller Varianten ist sehr ähnlich und es sind kaum Unterschiede zu sehen.

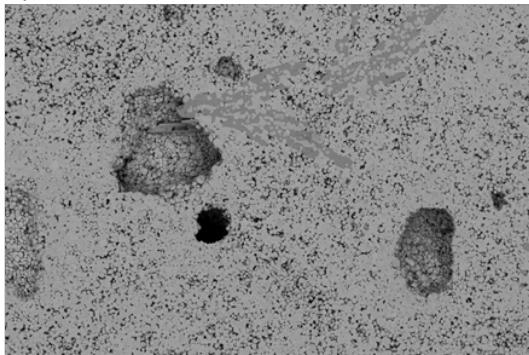
a) 8BTN14



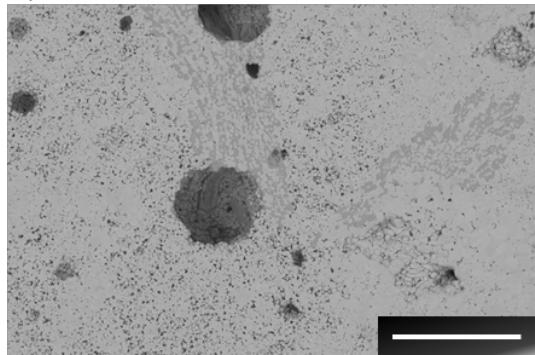
b) 9BTN14



c) 9.5BTN14



d) 10BTN14



Sinterbedingung: 1400 °C / 3 h

50 μm

Abbildung 47: Mikrostruktur von BTN mit unterschiedlichen Kalzinationstemperaturen gesintert bei 1400 °C für 3 h

Alle Proben zeigen große Poren mit einem Durchmesser von etwa 20 bis 100 μm. Die Korngröße beträgt ca. 1–2 μm. Zudem sind Bereiche mit einer höheren Verdichtung des Gefüges, aber auch solche mit höherer Porosität erkennbar. Eine dunklere Phase ist ebenfalls erkennbar; sie erscheint wie eine erstarrte Flüssigphase, die die einzelnen Körner teilweise umschließt. Besser verdichtete Bereiche sind in der Nähe der dunklen Phase und in der Nähe großer Poren zu finden.

5.2.4 Dichte gesinterter Proben

Unter Anwendung des Prinzips von Archimedes wurde die absolute Dichte nach Gleichung (4.4) der gesinterten Proben bestimmt. Anschließend wurde die relative Dichte gemäß Gleichung (4.5) ermittelt. Da die theoretische Dichte für BT laut ICSD-Datenbank bei $6,03 \text{ g/cm}^3$ liegt und somit sehr ähnlich zu BNT ist (Dichte laut ICSD-Datenbank ist $6,02 \text{ g/cm}^3$) wurde vereinfachend letzterer Wert für alle hergestellten Mischkristalle (BTN) angenommen. Nachfolgend sind in Abbildung 48 die relativen Dichten der bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ für 3 Stunden gesinterten Proben dargestellt.

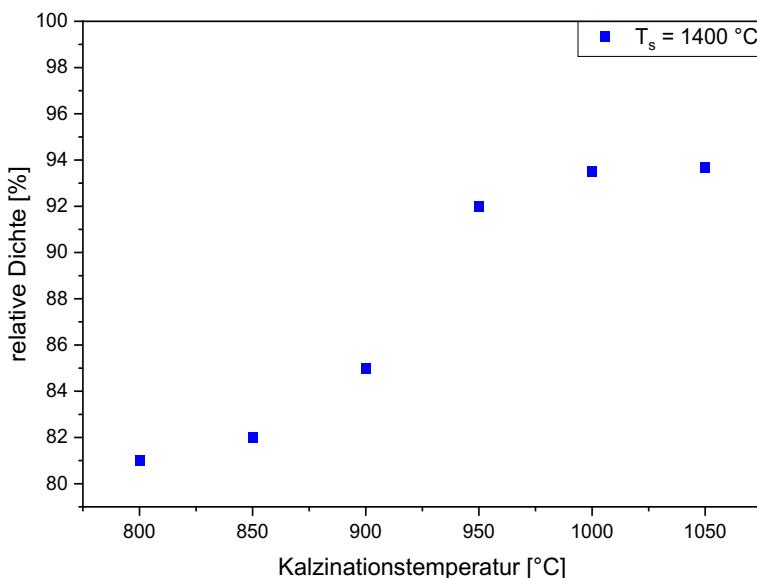


Abbildung 48: Relative Dichte von BTN in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur, gesintert bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ für 3 h.

Die relative Dichte steigt mit zunehmender Kalzinationstemperatur bis etwa $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Ab dieser Kalzinationstemperatur stellt sich eine nahezu konstante relative Dichte von ca. 93 % ein. Proben mit geringeren Kalzinationstemperaturen erreichen eine maximale relative Dichte von 85 %.

5.3 Bi/K Substitution von Ba in Bariumtitanat

Vergleichend zur Herstellung und Charakterisierung des Grundsystems Bariumtitanat (BT) wird bei den teilsubstituierten Materialvarianten vorgegangen. Nachfolgend wird Kalium als Substituent eingesetzt (BTK) und dessen Auswirkung auf die Herstellung, die Gefügeentwicklung und die ausgebildeten Eigenschaften untersucht. Zudem wird eine Variation des BTK_x -Gehalts gemäß Tabelle 2 durchgeführt. An den hergestellten Proben wird eine Bestimmung der Curie-Temperatur vorgenommen. Hierbei wird sowohl die Bestimmung über das Maximum der Permittivität als auch die Bestimmung über eine temperaturabhängige Röntgenmessungen dargelegt. Anhand der Messergebnisse der XRD-Daten wird eine neue Methode vorgestellt, die es ermöglicht, ordnungsunabhängige Phasenumwandlungen zu bestimmen bzw. zu bewerten.

5.3.1 Einfluss der Kalzinationstemperatur

In diesem Kapitel wird der Kalzinationsverlauf hinsichtlich ausgebildeter Phasen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie beschrieben. In Abbildung 49 werden die Ergebnisse der XRD-Analyse der kalzinierten BTK-Pulver dargestellt.

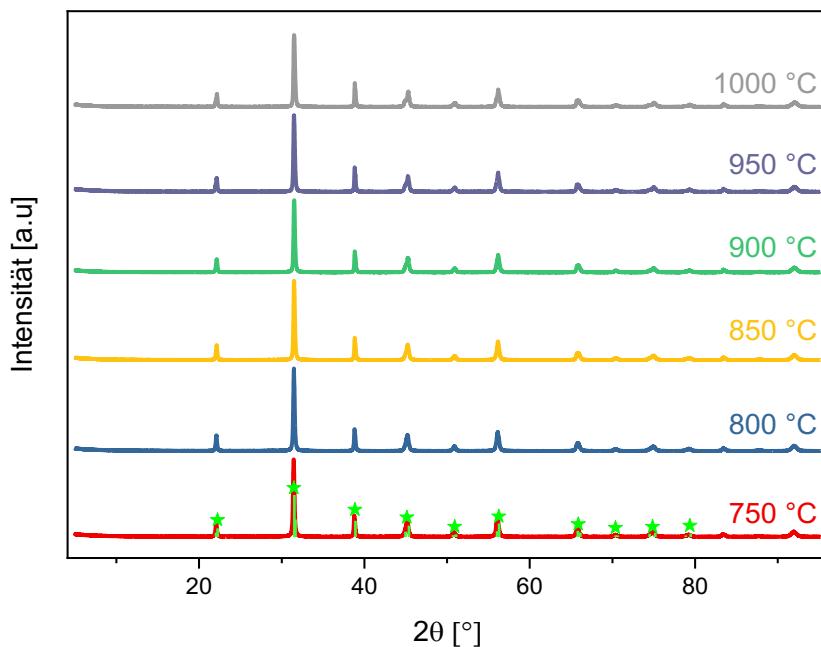


Abbildung 49: Röntgenographische Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten BTK-Pulver.

Die Kalzination bei 750 °C (rote Kurve) ist bei genauer Betrachtung, siehe rechtes Teilbild, nicht ganz vollständig, da bei $2\theta = 24^\circ$ Fremdpeaks auftreten. Generell stehen die grünen Sterne repräsentativ für die Referenzdaten von BT. Eine vollständige Umwandlung findet erst bei einer Temperatur ab 800 °C (blaue Kurve) statt. Eine Kalzinationstemperatur von 1000 °C führt ebenfalls zur Bildung des Mischkristalls ohne die Ausbildung von Fremdphasen. Es ist jedoch von entscheidender Bedeutung, die Temperatur so hoch wie notwendig und gleichzeitig so niedrig wie möglich zu wählen, um in diesem empfindlichen System Verdampfungsverluste weitestgehend zu minimieren.

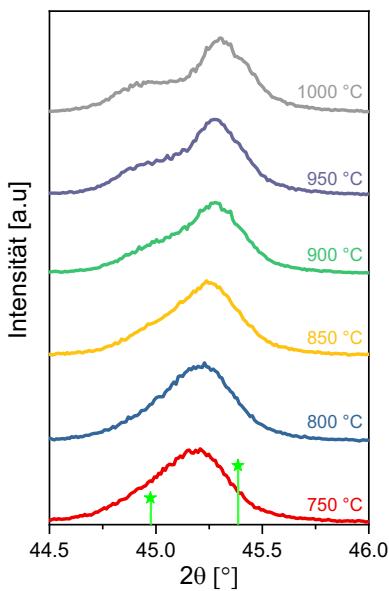


Abbildung 50: Röntgenografische Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten BTK-Pulver: Ausschnitt des 2θ -Winkelbereichs von $44,5\text{--}46$ ° zur Darstellung der charakteristischen 002- und 200-Reflexpositionen.

Abbildung 50 zeigt den Winkelbereich 2θ von $44,5\text{--}46$ °, der repräsentativ für die charakteristischen Reflexe der tetragonalen Phase ist. Hier zu erkennen, dass eine klare Aufspaltung der 002- und 200-Reflexe erst oberhalb 950 °C vorliegt. Die Kalzinationstemperaturen unterhalb von 950 °C zeigen vielmehr einen einzelnen, verbreiterten Peak.

5.3.1 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung erfolgt an BTK- und BTKA-Proben. Diese wurden jeweils bei 1300 °C und 1400 °C für 3 Stunden gesintert.

5.3.1.1 BTK-Proben

Die Ergebnisse der BTK-Proben sind in Abbildung 51 in einer Widerstands-Temperaturkurve dargestellt. Proben mit einer Kalzinationstemperatur unterhalb von 950 °C zeigten kein PTC-Verhalten und waren nicht messbar. Proben mit einer Kalzinationstemperatur von 1000 °C wurden aufgrund der auftretenden Fremdphasen bei der Kalzination ausgeschlossen. Somit wurden nur Proben mit einer Kalzinationstemperatur von 950 °C weiter untersucht.

Die bei 950 °C kalzinierten Pulver wurden bei 1300 °C bzw. bei 1400 °C für drei Stunden gesintert. Proben mit einer Sintertemperatur von 1300 °C zeigen ein Isolatorverhalten. Sie weisen im Temperaturbereich von $25\text{--}290$ °C nahezu einen konstanten spezifischen Widerstand von etwa 40 MΩcm (schwarze Kurve) auf. Die bei 1400 °C gesinterten Proben zeigen ein PTC-Verhalten. Der RTW liegt bei ca. 100 kΩcm. Von Raumtemperatur bis zur Curie-Temperatur fällt der spezifische Widerstand eicht ab, folglich liegt NTC-Verhalten vor. Die Curie-Temperatur liegt ca. bei 170 °C und der spezifische Widerstand erreicht seinen Maximalwert von 1 MΩcm bei ca. 290 °C, was einem recht geringen Widerstandssprung von lediglich einer Größenordnung entspricht.

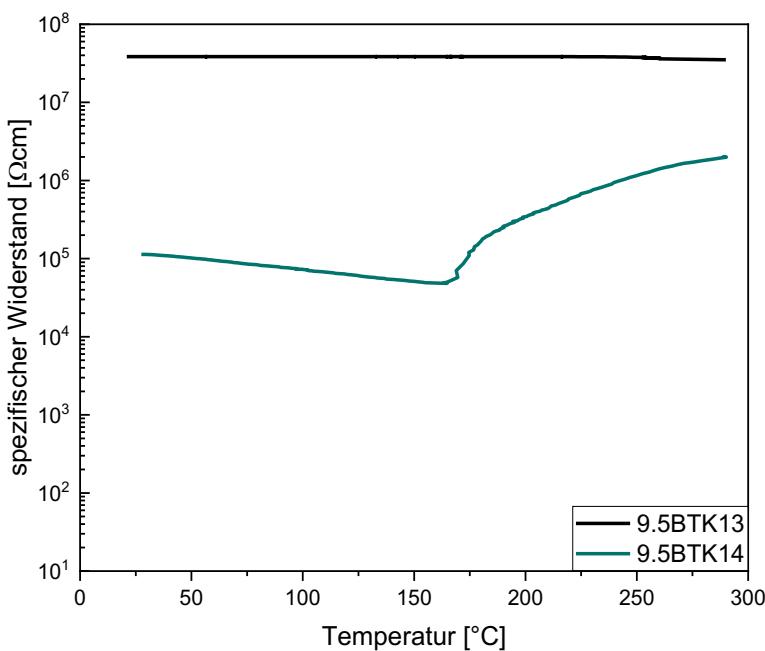


Abbildung 51: Widerstands- Temperaturkurven von bei 1300 °C (schwarz) bzw. bei 1400 °C gesintertem BTK (grün).

5.3.1.2 Akzeptordotiertes, mit Kalium teilsubstituiertes Bariumtitanat (BTKA)

Proben mit der Bezeichnung BTKA sind solche, die nach der Kalzination eine Akzeptorzugabe erhalten haben, wie in Abschnitt 4.6 beschrieben. Diese Proben zeigen -ungeachtet der jeweiligen Pulverkalzinations-temperatur- für Sinterungen von 1300 °C und 1400 °C keinen messbaren RT-Widerstand. Damit werden diese Proben nicht weiter betrachtet.

5.3.1 Mikrostruktur

Das Kapitel zeigt die Mikrostrukturen von Proben, die auf Pulver basieren, das bei 950 °C kalziniert wurde. Die Proben wurden anschließend bei 1300 °C bzw. 1400 °C (vgl. Abbildung 52).

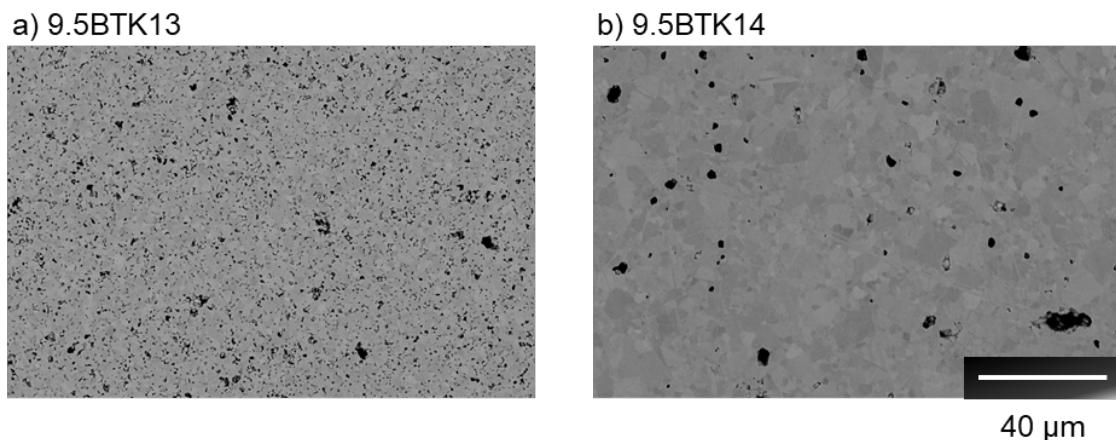


Abbildung 52: Übersichtsaufnahmen der Mikrostrukturen von a) 9.5BTK13 und b) 9.5BTK14

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Körner in Teilbild a) kleiner sind und mehr Poren aufweisen als im Teilbild b).

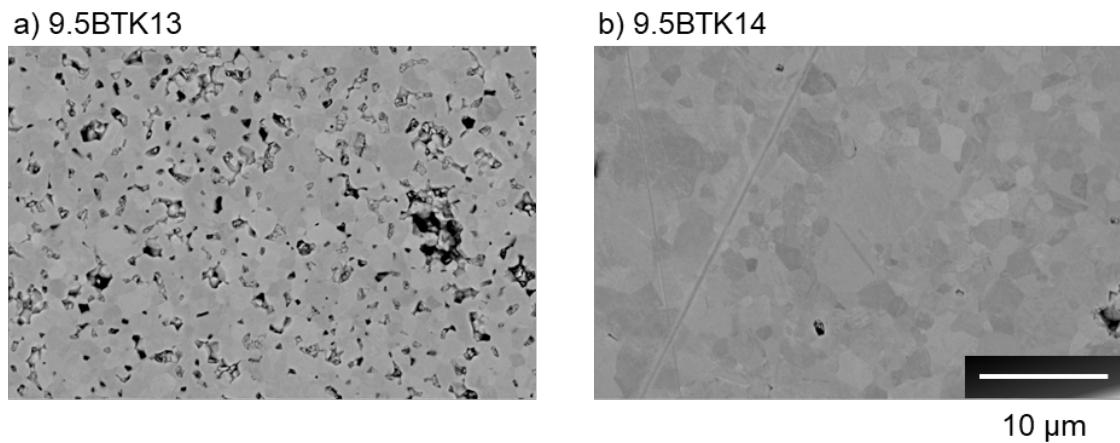


Abbildung 53: Mikrostrukturen von a) 9.5BTK13 und b) 9.5BTK14; vergrößert.

In Abbildung 53 sind die Aufnahme vergrößert dargestellt, wodurch die Kornmorphologien deutlicher erkennbar sind. Die bei 1300 °C gesinterte Probe, Teilbild a), weist Körner mit einer durchschnittlichen Korngröße von ca. 1 μm auf, während eine Erhöhung der Sintertemperatur auf 1400 °C zu Korngrößen von bis zu 5 μm führt, wobei auch weiterhin Körner mit einer Größe von 1 μm vorhanden sind.

5.3.2 Bestimmung der Curie-Temperatur

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Bestimmung der Curie-Temperatur vorgestellt. Ein gängiges Verfahren ist die Bestimmung anhand des Maximums der relativen Permittivität (siehe hierzu Abbildung 58). Dabei wird mit einem LCR-Messgerät bei konstanter Frequenz (1 kHz) die Kapazität der Probe in Abhängigkeit der Temperatur gemessen.

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der Curie-Temperatur basiert auf einer temperaturabhängigen Röntgendiffraktometrie. Dabei werden Diffraktogramme in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet und somit die Änderung der Gitterparameter verfolgt. Dieses Verfahren wurde um eine mathematische Methode MCM (Maximum Curvature Methode) erweitert, um die Curie-Temperatur unabhängig von der Ordnung der Phasenumwandlung zu bestimmen. Zunächst werden die Ergebnisse der LCR-Messung präsentiert, gefolgt von den Ergebnissen der temperaturabhängigen XRD-Messung. Abschließend sind beide zusammengefasst in Abbildung 60 dargestellt.

5.3.2.1 Kalzination und Phasenentwicklung

Die Kalzination der BTK_x -Pulver wurde bei 950 °C für 4 h für alle Variationen im Gehalt an BKT durchgeführt. Die Validierung der Kristallstruktur erfolgte mittels XRD-Messungen, die in Abbildung 54 dargestellt sind. Als Referenz dienen die für BT zu erwartende Reflexe, die basierend auf den Daten aus der ICSD-Datenbank als neongrüne Streifen in Abbildung 54 eingezeichnet sind. Diese Referenz wird für den Winkelbereich von 20–90 ° verwendet, da die BKT-Referenz zu höheren Winkeln verschoben ist, was die Darstellung unübersichtlich macht (genauer in Abbildung 55 dargestellt).

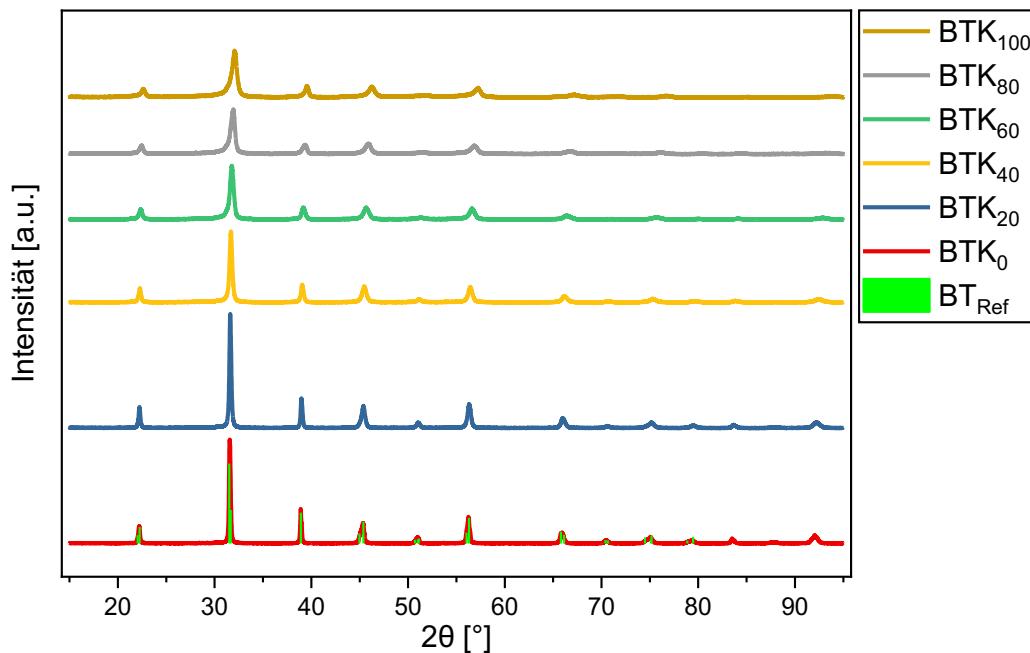


Abbildung 54: XRD-Daten der bei 950 °C für 4 Stunden kalzinierten BTK_x -Pulver. Dargestellt sind in neongrün die Reflexlagen von BT als Referenz. Die Bezeichnung BTK_x mit $x = 0$ bis $x = 100$ steht für die Mischkristallreihe aus Bariumtitannat (BT; für $x = 0$) bis hin zu Bismutkaliumtitannat (BKT, für $x = 100$).

Alle Materialvarianten bilden eine für einen ABO_3 -Perowskit typische Kristallstruktur. In Abbildung 55 ist der 2θ -Winkelbereich von $44,5\text{--}47,5^\circ$ für die Untersuchungen an den BTK_x Proben dargestellt, was zusätzlich um die BKT-Referenz erweitert ist.

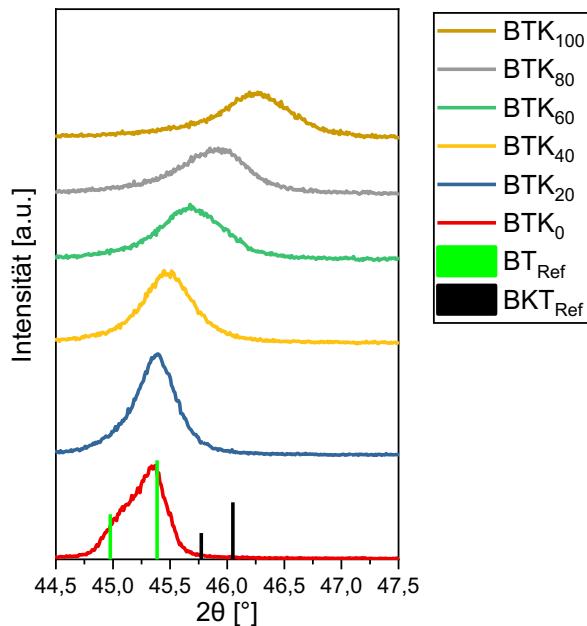


Abbildung 55: XRD-Daten der bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ für vier Stunden kalzinierten BTK_x -Pulver. Dargestellt ist der 2θ -Winkelbereich um die charakteristischen 002 - und 200 -Reflexe. Zur besseren Veranschaulichung sind die Reflexlagen für BKT (schwarze Striche) und BT (grüne Striche) eingezeichnet. Deutlich erkennbar ist eine Verschiebung dieser Reflexe zu größeren Winkeln.

Dargestellt ist der 002 - und 200 -Reflex der tetragonalen Phase. Der Anteil an BKT steigt von reinem BT (rot, BTK_0) stetig bis zu reinem BKT (gold, BTK_{100}). Dabei wird beobachtet, dass die Position des 002 - und 200 -Reflexes mit steigendem BKT-Anteil von der BT-Referenz (neongrün) zur BKT-Referenz (schwarz) verschoben wird. Zudem lässt sich bei reinem BT eine Asymmetrie im Reflexpeak deutlich erkennen, was auf eine mögliche Reflexaufspaltung hinweist. Bei steigendem BKT-Anteil wird diese Asymmetrie jedoch weniger ausgeprägt, was darauf hindeutet, dass die Reflexaufspaltung in diesem Fall weniger deutlich sichtbar ist.

5.3.2.2 Partikelgrößenanalyse

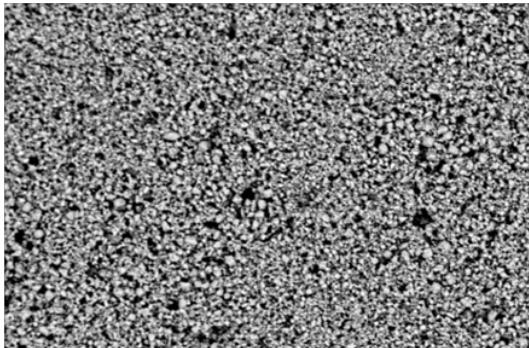
In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der mittels Laserbeugung erhaltenen Medianwerte der unterschiedlichen BTK_x -Varianten bei gleichen Herstellparametern angeben. Alle Pulver haben eine mittlere Partikelgröße im Bereich von $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$. Das BT-Pulver zeigt den kleinsten Wert mit $0,83\text{ }\mu\text{m}$, während BTK_{60} den größten Wert von $2,01\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.

Tabelle 4: Medianwerte (d_{50}) aus Laserbeugungsdaten der BTK_x Pulver.

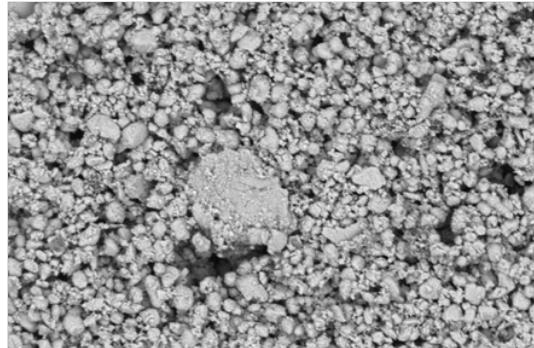
Pulverbezeichnung	Partikeldurchmesser d_{50} Medianwert [μm]
BT	0,83
BTK_{20}	1,76
BTK_{40}	1,61
BTK_{60}	2,01
BTK_{80}	1,73
BKT	1,70

Die Messungen wurden durch rasterelektronenmikroskopische Pulveraufnahmen begleitet, wodurch die Partikelform und -homogenität betrachtet werden kann. Die entsprechenden REM-Aufnahmen werden in Abbildung 56 dargestellt. Es bestätigen sich die prinzipiellen Korngrößen wie mittels Laserbeugung bestimmt, jedoch wird auch erkennbar, dass eine Agglomeratneigung nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann und die Partikelgrößenverteilung durchaus bimodal, z.B. 9.5 BTK_{60} , sein könnte.

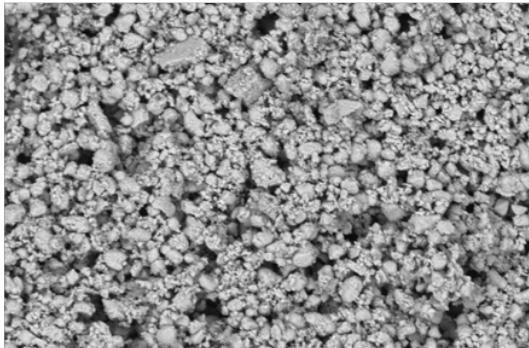
a) 9.5 BTK_{100}



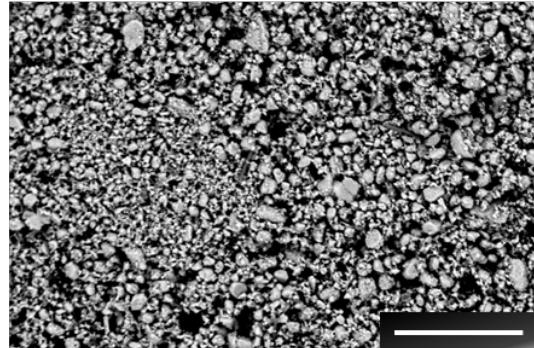
b) 9.5 BTK_{60}



c) 9.5 BTK_{40}



d) 9.5 BTK_{20}



5 μm

Abbildung 56: REM-Aufnahmen der bei 950 °C kalzinierten BTK_x -Pulver: a) $x = 100$ (entspricht BKT), b) $x = 60$, c) $x = 40$ und d) $x = 20$; x jeweils in Mol%.

5.3.2.3 Dichte gesinterter Proben

Die Dichte der gesinterten BTK_x Proben wird in Abbildung 57 dargestellt.

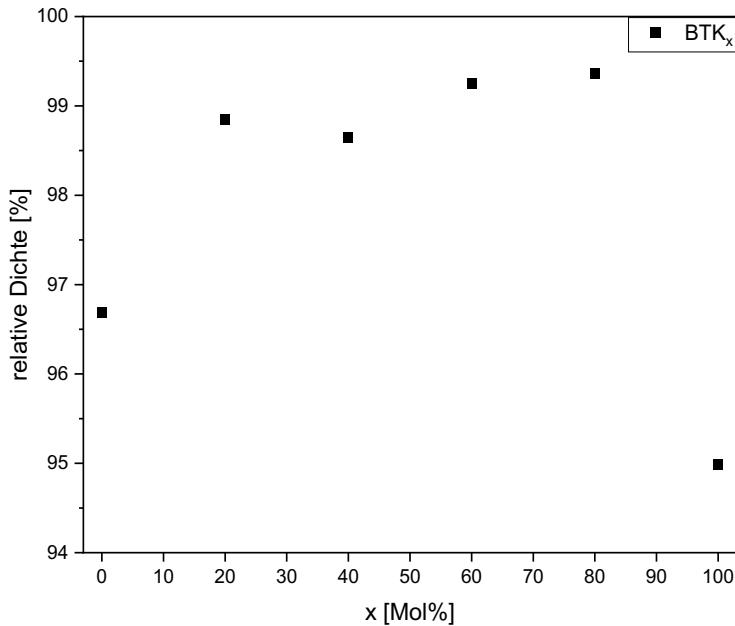


Abbildung 57: Relative Dichte der Mischkristallreihe BTK_x von $x = 0$ (BT) bis hin zu $x = 100$ (BKT).

Alle Proben weisen eine relative Dichte von über 90 % auf. Proben aus BKT (entsprechend BTK_{100}) zeigen die geringste relative Dichte mit einem Wert von ca. 95 %, gefolgt von BT-Proben (entsprechend BTK_0), die einen relativen Dichtewert von ca. 96 % besitzen. Alle Proben zwischen 0 und 100 Mol% -d.h. alle Mischkristallsysteme aus BT und BKT- besitzen eine relative Dichte von ca. 99 %.

5.3.2.4 LCR-Messung

Die Curie-Temperatur (T_c) von ferroelektrischen Keramiken lässt sich aus dem Verlauf der relativen Permittivität über der Temperatur ermitteln. Bei der Temperatur, bei der die Permittivität ein Maximum durchläuft, liegt T_c . Zur Ermittlung von T_c wurden an Proben mit steigendem BKT-Gehalt LCR-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 58 dargestellt sind. Für reine BT-Proben, d.h. bei einem BKT-Gehalt von 0 Mol%, wurde ein scharfer Peak im Verlauf der Permittivität über der Temperatur gemessen. Der maximale Wert der Permittivität liegt hier bei einer Temperatur von 127 °C, was somit gleichzeitig T_c entspricht. (Die Ergebnisse zur Curie-Temperatur sind in Abbildung 60 zusammengefasst.) Weiterhin wird deutlich, dass mit steigendem BKT-Gehalt (steigendes x) innerhalb BTK_x der Anstieg der Permittivität zu höheren Temperaturen verschoben wird. Außerdem verändert sich der qualitative Verlauf der Kurven. Während die rote Kurve (BTK₂₀) noch andeutungsweise einen Peak bei ca. 190 °C aufweist; ist bei höheren Gehalten kein klarer Peak mehr erkennbar. Die orange Kurve (BTK₄₀) beginnt mit dem Anstieg der Permittivität bei ca. 200 °C und erreicht ihr Maximum bei ca. 300 °C.

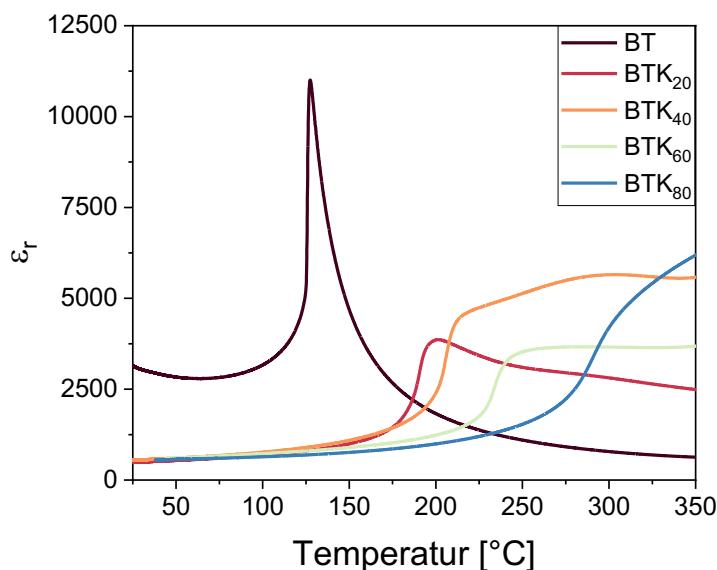


Abbildung 58: LCR-Messung bei 1 kHz zur Bestimmung der Curie-Temperatur.

Die grüne Kurve (BTK₆₀) erreicht bei 250 °C ein Plateau der Permittivität, das nahezu konstante Werte bis 350 °C annimmt. Die blaue Kurve (BTK₈₀) zeigt kein klares Maximum. Die Permittivität steigt für diese Probe stetig an, sodass ein Wert für die Curie-Temperatur lediglich angenommen werden und dieser aufgrund des Messbereichs bei 350 °C liegen könnte. Bei BTK₁₀₀, also reinem BKT, lässt sich über eine LCR-Messung kein Peak ermitteln, sodass dieses Verfahren keinen Wert für die Curie-Temperatur liefert.

5.3.2.5 Temperaturabhängige XRD-Messung

Die Ergebnisse zur temperaturabhängigen XRD-Messung werden in Abbildung 59 dargestellt. Auf der linken Seite sind die 2D-Röntgen-Pulverdiffraktogramme der jeweiligen Zusammensetzungen des BTK_x-

Systems dargestellt, wobei der Bragg'sche Beugungswinkel 2θ über der Temperatur aufgetragen ist. Die Intensitäten sind dabei farblich codiert.

Zusätzlich sind zur Orientierung die aus der Maximum Curvature Methode (MCM) ermittelten Curie-Temperaturen gestrichelt eingetragen, was eine schnellere Einordnung der Messdaten erlaubt. In den rechten Teilbildern sind die Gitterparameter, die aus den Rietveld-Verfeinerungen extrahiert wurden, über der Temperatur aufgetragen. Dabei entsprechen die schwarzen und roten Punkte einer Verfeinerung mit tetragonaler Phase, während die blauen Punkte eine Verfeinerung auf Basis einer kubischen Phase zeigen. Diese Auswertung wird mit der MCM durchgeführt und in der anschließenden Diskussion vorgestellt. Die dargestellten Datenpunkte sind repräsentativ für das Verfahren, jedoch deckt die Abbildung aus Platzgründen nicht alle gemessenen und ausgewerteten Proben ab. Daher werden die Ergebnisse zusammenfassend in Abbildung 60 dargestellt.

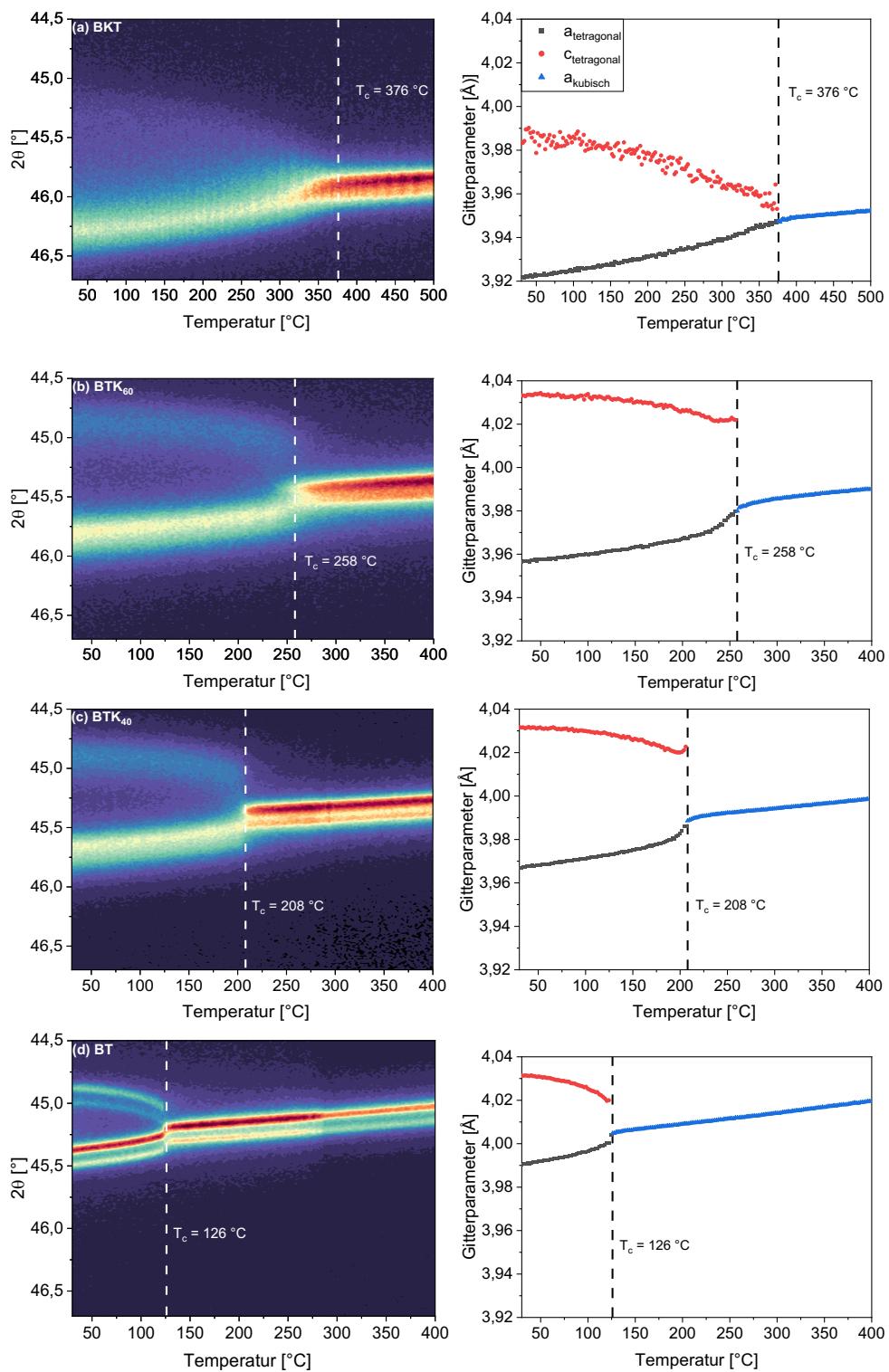


Abbildung 59: Links werden die Konturplots der 002- und 200-Reflexe der temperaturabhängigen XRD -Messdaten gezeigt; rechts die zugehörigen Gitterparameter aus der Rietveld Verfeinerung. Die Curie-Temperaturen (T_c) sind aus den Verfeinerungsdaten nach der MCM-Methode bestimmt und zur Visualisierung in die Ergebnisse aus dem 2D-Röntgen-Pulverdiffraktogrammen (linke Teilbilder) eingezzeichnet.

Die in Abbildung 59 dargestellten Proben beschreiben die jeweiligen Randsysteme BKT (a) und BT (d) sowie zwei exemplarische Proben mit 40 bzw. 80 Mol% BKT. Ausgehend von den Ergebnissen zur BT-Probe ist eine klare Reflexaufspaltung zu erkennen, die bei Erreichen von T_c abrupt verschwindet. Mit steigendem BKT- Gehalt steigt die Curie-Temperatur und der Übergang der Phasenumwandlung wird diffuser. Zudem nimmt die Intensität des 002-Reflexes mit steigendem BKT-Gehalt auch deutlich ab.

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Curie-Temperatur sind in Abbildung 60 zusammenfassend dargestellt.

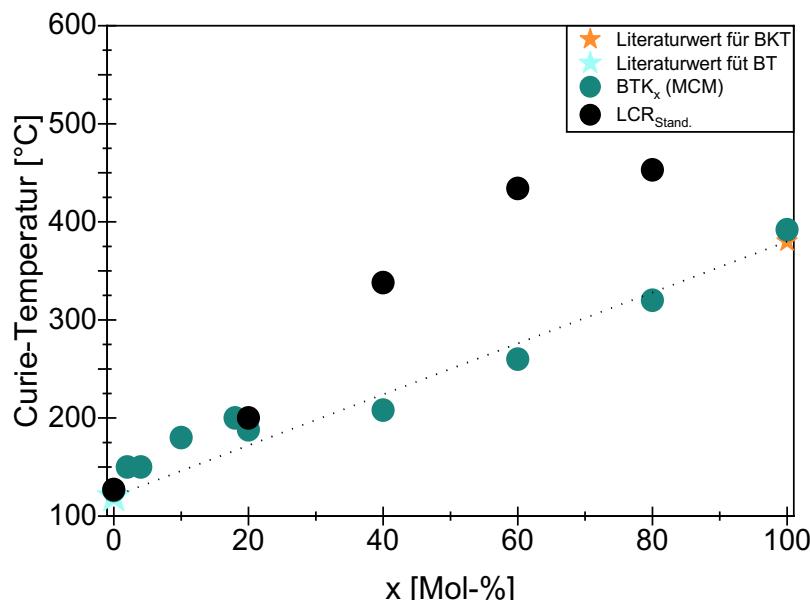


Abbildung 60: Ergebnisvergleich zu den ermittelten Curie-Temperaturen T_c der BTK_x -Reihe: Bestimmung von T_c über die entwickelte MCM-Methode (grün) und über die Messungen zur relativen Permittivität (schwarz). Die Reinsysteme BT (BTK_x mit $x = 0$) und BKT (BTK_x mit $x = 100$) sind ebenfalls angegeben.

In obiger Abbildung ist die Curie-Temperatur über den Gehalt an BKT im Mischkristallsystem BT-BKT aufgetragen. Ganz links, $x = 0$, sowie ganz rechts, $x = 100$, erlaubt einen Vergleich der Messwerte mit Literaturdaten. Unter der Annahme vollständiger Mischbarkeit bei Mischkristallen lässt sich ein linearer Zusammenhang der Curie-Temperatur erstellen, der gestrichelt eingezeichnet ist. Die schwarzen Kreise stehen repräsentativ für die Bestimmung von T_c über das Maximum der Permittivität; diese Annahme neigt jedoch dazu, die T_c -Werte stark zu überschätzen bzw. ist nicht in der Lage, eine Aussage zu treffen, wie im Fall von BKT. Die Ergebnisse zu den T_c -Werten, die über die entwickelte MC-Methode erhalten werden (grüne Kreise), erscheinen konservativer und passen besser zu den aus einer linearen Mischungsregel erwarteten Werten.

5 Ergebnisse

6 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Untersuchung von bleifreien Funktionskeramiken im Hinblick auf ihre Eignung als PTC-Materialien (engl.: Positive Temperature Coefficient) im Kontext der Anforderungen der Elektromobilität diskutiert. Die Substitution von Blei in keramischen Materialien, insbesondere im Bereich der PTC-Heizer, stellt eine zunehmend relevante Herausforderung dar, da bleifreie Alternativen nicht nur die strengen Umweltvorgaben erfüllen müssen, sondern auch den spezifischen thermischen und elektrischen Anforderungen, wie einer Curie-Temperatur von mindestens 150 °C und einem Widerstandshub von 2-3 Größenordnungen, gerecht werden müssen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst das Basissystem Bariumtitanat untersucht, um grundlegende Zusammenhänge zwischen Herstellungsparametern und PTC-Eigenschaften zu verstehen. Aufbauend auf diesem Wissen wurden die beiden vielversprechendsten Mischkristallsysteme, Bariumbismutnatriumtitanat und Bariumbismutkaliumtitanat, hinsichtlich ihrer Eignung als bleifreie PTC-Materialien evaluiert. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die aktuellen wissenschaftlichen und technologischen Entwicklungen im Bereich der Funktionskeramiken interpretiert und deren Potenzial für zukünftige Anwendungen in der Elektromobilität und anderen Bereichen diskutiert.

6.1 BT

Bariumtitanat dient als Grundsystem. Anhand dieses Systems soll eine grundlegende Vorgehensweise erlernt und ein Verständnis für PTC-Keramiken aufgebaut werden. Dabei spielen mehrere Herstellungsparameter eine entscheidende Rolle für die PTC-Eigenschaften. Einige der wichtigsten werden in Abbildung 61 dargestellt.

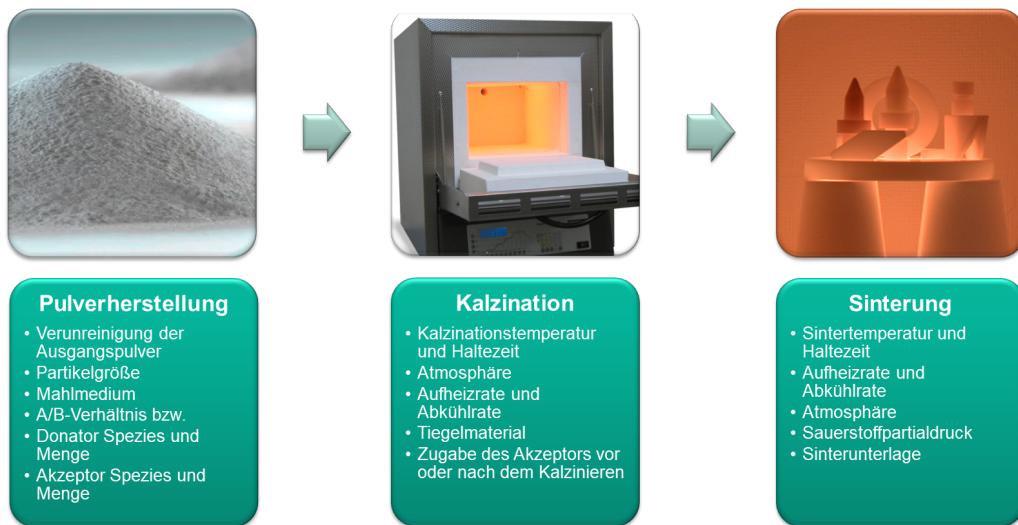


Abbildung 61: Übersicht der Einflussfaktoren auf die PTC-Eigenschaften in Abhängigkeit der jeweiligen Prozessschritte.

Die Parameter sind nach den jeweiligen Hauptprozessschritten untergliedert, beginnend mit der Pulverherstellung. Ein wichtiger Parameter ist das Ausgangspulver und dessen Verunreinigungen, die je nach Wahl des Herstellungsverfahrens entweder durch das Verfahren eingebracht werden oder bereits natürlich vorliegen. Einige Elemente, z.B. 3d-Elemente [84] eignen sich besonders gut als Akzeptoren. Donatoren hingegen können meist vernachlässigt werden, da sie, im Vergleich zu Akzeptoren, in größeren Konzentrationen benötigt werden, um Einfluss auf das System zu nehmen. Akzeptoren können bereits im ppm- Bereich einen erheblichen Einfluss auf das PTC-Verhalten zeigen. Daher sind Verunreinigungen aus dem Bereich der 3d-Elemente kritisch zu bewerten. Ein weiterer Parameter ist die Stöchiometrie bzw. das A zu B-Verhältnis der Perowskitgrundstruktur. Exakt stöchiometrische Zusammensetzungen in der ABO_3 -Form sind zwar bevorzugt, jedoch über gängige Mischoxidrouten, aufgrund prozesstechnisch bedingter Einbringung von Verunreinigungen, nahezu nicht erreichbar. Lin et al. zeigten, dass ein A-Platz-Überschuss (Ba) eher zu schlechteren bis nahezu zu keinen PTC- Eigenschaften führt [43], weshalb oftmals ein Überschuss an B-Platz-Ionen (Ti) bei der Einwaage gewählt wird.[43]

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Wahl des Donators, da Bariumtitanat von Natur aus nichtleitend ist. Für eine Funktion als Kaltleiter ist es erforderlich, dass das Material bei Raumtemperatur einen geringen Widerstand (im Bereich von ca. 10–1000 Ω je nach Anwendung) aufweist. Dazu eignen sich ebenfalls mehrere Elemente. Grundvoraussetzung ist eine höhere Wertigkeit als das zu substituierende Ion und ein ähnlicher Ionenradius. In dieser Arbeit wurde Niobium in einer Konzentration von 0,3 Mol% gewählt, da dieser Donator erprobt ist und den niedrigsten Widerstand bei Raumtemperatur (RTW) für BT zeigt [29].

Kalzinierung und Sinterung sind thermisch aktivierte Prozesse, die nahezu die gleichen Einflussparameter besitzen. Ein Parameter mit hohem Einfluss ist die Temperatur, die in dieser Arbeit variiert wird. Die Haltezeit wird konstant gehalten, da der Einfluss der Temperatur deutlich höher ist. Auch die Aufheiz- und Abkühlraten spielen eine Rolle, wobei das Abkühlen einen größeren Einfluss hat, [85]. Beide Parameter werden in dieser Arbeit konstant bei 5 K/min gehalten. Der Sauerstoffpartialdruck ist ebenfalls von zentraler Bedeutung, Durch Reduktion des Partialdruckes kann undotiertes Bariumtitanat bei Raumtemperatur leitfähig werden. Jedoch geht der PTC-Sprung verloren. Um den Einfluss der Sinteratmosphäre zu minimieren, wird entsprechend dotiert und dafür unter Umgebungsatmosphäre prozessiert.

6.1.1 Herstellung über die Mischoxidroute

Bariumtitanat wird nach der folgenden Stöchiometrie $BaNb_{0,003}Ti_{1,017}O_{3+\delta}$ hergestellt. Die Ausgangspulver werden gemischt und gemäß Kapitel 4.2 gemahlen. Für die Bildung der Perowskitstruktur zu Bariumtitanat ist eine Kalzination nach Kapitel 4.4 erforderlich. Die Ergebnisse der Kalzination werden durch XRD-Messungen überprüft und mit einer Datenbank [86] abgeglichen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 33 dargestellt. In Abbildung 33a, die den Winkelbereich 2θ von 15–95° zeigt, wird ersichtlich, dass eine vollständige Umwandlung zu BT erst bei einer Kalzinationstemperatur von 900 °C erreicht wird. Die Kalzination wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um den Einfluss auf das PTC-Verhalten zu untersuchen. In Abbildung 34b ist der Winkelbereich 2θ von 44–46° dargestellt, in dem der 002-Reflex bei 45° und der 200-Reflex bei 45,4° zu sehen sind. Auffällig ist, dass mit steigender Kalzinationstemperatur diese charakteristischen Reflexe der tetragonalen Phase klarer auseinanderfallen. Dies könnte zwei Ursachen haben: Zum einen eine Partikelvergrößerung durch die höhere Kalzinationstemperatur, was eine stärkere Aufspaltung der Reflexe zur Folge hat. Dieser Effekt wurde jedoch durch Partikelgrößenmessungen widerlegt, die einen d_{50} von 1–2 μm für alle Partikelgrößen ergeben haben. Daher ist es wahrscheinlicher, dass sich die Elementarzelle entlang der c-Achse stärker dehnt, was auf eine ausgeprägte Tetragonalität und eine höhere spontane Polarisierung der Elementarzelle hinweist.

Die hergestellten BT-Pulver wurden in zwei Gruppen eingeteilt: Pulver, die ohne weitere Zusätze verarbeitet wurden (BT), und Pulver, die mit Akzeptoren dotiert wurden (BTA). Anschließend werden die Pulver über uniaxiales Pressen zu Tabletten geformt und mittels kaltisostatischem Pressen nachverdichtet. Die Grünkörper wurden bei zwei unterschiedlichen Sintertemperaturen hergestellt: 1300 °C und 1400 °C. Die Temperatur von 1300 °C liegt unterhalb der Bildung der Flüssigphase (ca. 1320 °C) von BT, während die Temperatur von 1400 °C oberhalb davon liegt. Beide Varianten wurden mit einer Haltezeit von 3 Stunden gesintert und anschließend charakterisiert.

6.1.2 Charakterisierung der Proben

Zunächst werden die elektrischen Eigenschaften der BT-Proben diskutiert, anschließend der Einfluss des Akzeptors auf die BTA-Proben behandelt und schließlich die Auswirkungen unterschiedlicher Sintertemperaturen auf die Eigenschaften aufgezeigt. Weitere Charakteristika wie Dichte und Mikrostruktur werden zur Interpretation der Ergebnisse herangezogen.

6.1.2.1 BT-Proben

Proben, die bei 1300 °C gesintert wurden, zeigen alle einen deutlich verringerten Widerstand im Vergleich zu reinem Bariumtitanat. Die Zugabe von Niobium, um „leitfähiges“ Bariumtitanat zu erzeugen, ist also erfolgreich. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur für diese Proben liegt im Bereich von 100–1000 Ωcm , wie in Abbildung 34 zu sehen ist. Der RTW (Raumtemperaturwiderstand) steigt mit steigender Kalzinationstemperatur, ebenso wie das NTC-Verhalten, und die Curie-Temperatur (T_c) steigt ebenfalls mit steigender Kalzinationstemperatur. Die Proben zeigen jedoch kein wirkliches PTC-Verhalten. Es lässt sich zwar eine Widerstandsänderung erkennen, was darauf hindeutet, dass Curie-Temperatur bei allen Proben etwa 120 °C beträgt. Besonders auffällig ist, dass der RTW den höchsten Wert über den gemessenen Temperaturverlauf annimmt. Das deutet darauf hin, dass der Korngrenzwiderstand bei allen Proben ähnlich dem Widerstand des Korns ist. Korngrößen bzw. Domänenbereiche und Orientierungen könnten hier eine Rolle spielen. Diese Aspekte werden im weiteren Verlauf der Arbeit bei der Betrachtung der Mikrostruktur berücksichtigt.

Proben, die bei 1400 °C gesintert wurden, zeigen eine minimale Andeutung eines PTC-Verhaltens. Dabei sticht besonders die rote Kurve (9.5BT14) in Abbildung 35 hervor, die den geringsten RTW mit ca. 100 Ωcm und einen Widerstandsanstieg auf bis zu 1000 Ωcm zeigt. Dieser Anstieg erstreckt sich jedoch über einen Temperaturbereich von etwa 130 °C. Bei einer Curie-Temperatur von $T_c = 120$ °C ist eine Andeutung eines sprunghaften Widerstandsanstieges zu erkennen, der nach einem Anstieg um 20 Ωcm einen Knick zeigt und dann kontinuierlich weiter ansteigt. Alle Proben zeigen bis T_c dasselbe NTC-Verhalten, nur der RTW ist unterschiedlich und steigt mit steigender Kalzinationstemperatur.

Im Vergleich der Proben mit Sintertemperaturen von 1300 °C und 1400 °C zeigt sich, dass bei 1300 °C gesinterte Proben fast ausschließlich NTC-Verhalten im gemessenen Temperaturbereich zeigen. Die Anordnung der RTW-Werte steigt mit steigender Kalzinationstemperatur an. Alle Proben weisen einen Knick bei ca. 120 °C auf, der der Curie-Temperatur T_c zugeordnet werden kann. Die niedrigen Widerstände nach Überschreiten der Curie-Temperatur deuten auf geringe Verunreinigungen der Ausgangspulver hin, vor allem auf Verunreinigungen, die Akzeptorcharakter haben. Diese können einen erheblichen Einfluss auf den Verlauf der gesamten Widerstandskurve haben, sowohl auf den RTW als auch auf die Höhe des Sprunges, wenn sie sich entsprechend an den Korngrenzen anordnen. Um den Widerstandshub gezielt zu

steigern, wurde eine Kombination aus zwei Akzeptoren gewählt und nach der Kalzination den Pulvern hinzugegeben. Diese Thematik wird im nächsten Abschnitt behandelt.

6.1.2.2 BTA-Proben

Zur gezielten Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften wurden die BTA-Proben zusätzlich mit einer Akzeptorkombination bestehend aus Mn^{2+} und Fe^{3+} dotiert. Der gesamte Vorgang ist in Kapitel 4.6 ausführlich beschrieben. Die Sinterbedingungen entsprechen denen der Proben ohne Akzeptorzusatz. Zunächst werden die Proben betrachtet, die bei einer Temperatur von $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesintert wurden. Diese sind in Abbildung 36 dargestellt. Hier ist ein deutlicher Unterschied zu den BT-Proben erkennbar: Alle Proben zeigen nun eindeutig PTC-Verhalten. Die Probe 11.5BTA13 (gelbe Kurve) weist den niedrigsten Widerstandshub von 2 Größenordnungen auf, jedoch ist dieser Anstieg sehr steil. Daher wurde eine Kombination aus zwei Akzeptoren gewählt Fe^{3+} bewirkt einen sehr steilen Anstieg des Widerstands, während Mn^{2+} den maximalen Widerstandshub zwischen p_{\max} und p_{\min} beeinflusst [84]. Die Probe 9.5BTA13 zeigt den größten Widerstandshub von vier Größenordnungen und einen ebenfalls sehr steilen Anstieg des Widerstandes. Im Vergleich zu den BT-Proben ist der RTW zusätzlich um eine Größenordnung für Kalzinationstemperaturen unter $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ angestiegen. Bei höheren Kalzinationstemperaturen erfolgt der Anstieg in derselben Größenordnung bzw. es zeigt sich nahezu keine Veränderung. Dies ist ein positives Ergebnis, das die Eignung der gewählten Vorgehensweise zur Herstellung von PTC-Keramiken bestätigt.

Proben, die bei $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesintert wurden, zeigen alle einen RTW von ca. $100\text{ }\Omega\text{cm}$. Der Widerstandshub beträgt für alle Proben 3,5–4 Größenordnungen. Die jeweils roten Kurven der Sintertemperaturen $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ beziehen sich auf bei $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalziniertes Pulver. Bei $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist die Steilheit des Anstieges minimal reduziert. Der Widerstand p_{\max} wird ca. $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ oberhalb von T_c erreicht. Das NTC-Verhalten ist jedoch etwas weniger ausgeprägt. Die Proben 11.5BTA und 10.5BTA (gelbe und blaue Kurven) zeigen bei erhöhter Sintertemperatur einen deutlich größeren Widerstandshub, jedoch auf Kosten der Steilheit des Widerstandsprungs. Der maximale Widerstand (Sintertemperatur $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) wird etwa $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ oberhalb von T_c erreicht, was im Vergleich zur bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesinterten Probe nochmals zu höheren Temperaturen verschoben ist.

6.1.2.3 Gefügebewertung im Zusammenhang mit den elektrischen Eigenschaften

Die gewählte Stöchiometrie sowie die Sinterbedingungen haben erheblichen Einfluss auf die Mikrostruktur. Proben, die bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesintert wurden und ohne Akzeptordotierung auskommen, zeigen ein untypisches Bild. In Abbildung 39 ist zu erkennen, dass mit steigender Kalzinationstemperatur die Korngröße der gesinterten Proben abnimmt. In Abbildung 40a ist deutlich zu sehen, dass es sich um homogenes Gefüge hinsichtlich einer monomodal erscheinenden Korngrößenverteilung handelt und Körner von etwa $25\text{ }\mu\text{m}$ vorliegen. Proben bis zu einer Kalzinationstemperatur von $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigen eine Mischung aus ab-normal gewachsenen Körnern (ca. $50\text{ }\mu\text{m}$) und sehr kleinen Körnern (ca. $1\text{ }\mu\text{m}$). Bei einer Kalzinationstemperatur von $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind kaum noch abnormale Körner zu finden, und das Gefüge erscheint sehr fein. Die Mikrostrukturen passen zu den gemessenen $R(T)$ -Kurven dahingehend, dass mit steigender Kalzinationstemperatur die Korngröße sinkt und somit der Widerstand ansteigt. Dies gilt zumindest für den RTW. Die titanreiche Fremdphase ist in den Tripelpunkten sichtbar, wird jedoch für BT und BTA nicht weiter betrachtet, da ihr Einfluss auf die gewählte Stöchiometrie vernachlässigbar ist [44]. Auf den ersten Blick erstaunt, dass kleinere Korngrößen bei steigender Kalzinationstemperatur erhalten werden. Als „normales“ Kornwachstum wird die Änderung der Mikrostruktur nach der mean-field Theorie [87] beschrieben,

wobei die Mobilität der Korngrenze einem Arrhenius-Verhalten folgt. Dieses Verhalten erscheint hier nicht gültig, weshalb vielmehr eine andere Theorie herangezogen werden muss. Die Solute-Drag-Theorie, auch Impurity-Drag-Theorie genannt, wurde erstmals 1962 von Cahn [88] formuliert und später ausführlich von Powers und Glaeser [89] diskutiert. Wenn zwischen Korngrenzen und beweglichen Ladungsträgern im Material ein Wechselwirkungspotential besteht, bildet sich ein Konzentrationsprofil aus, das die (chemischen) Potentiale der Spezies im Bulk und an der Korngrenze ausgleicht. Dies hat Auswirkungen auf die Diffusion der Korngrenze und das Kornwachstum. Unter bestimmten Bedingungen kann es zu einer Stagnation der mittleren Korngröße kommen, anstatt zu weiterem Kornwachstum. Der Ursprung dieser Stagnation liegt in einer Mobilitätsseinschränkung der Korngrenze. Dies kann durch den Zener-pinning-Effekt verursacht werden [90], bei dem Fremdpartikel innerhalb der Mikrostruktur die Korngrenzen „festhalten“ und somit das Kornwachstum hemmen. Dieser Effekt ist abhängig von der Größe und Verteilung der Fremdphase [91]. Einen ähnlichen Effekt wie Fremdpartikel besitzen Poren, was als Pore-Drag bezeichnet wird. Dannenberg und Michels beschreiben die hindernde Kraft auf die Korngrenzbewegung mit einer Modifizierung, welche die Stagnation beinhaltet, [92,93]. Für die Betrachtung der Korngröße von BT erscheint die Solute-Drag-Theorie geeignet. Mit steigender Kalzinationstemperatur steigt die Konzentration an $v_O^{''}$ Leerstellen in der Nähe der Oberfläche der Partikel an. Dadurch entstehen $v_{Ba}^{''}$ Leerstellen, um die Oberflächenladungen auszugleichen. Beim Abkühlen von der Kalzinationstemperatur werden Sauerstoffleerstellen teilweise wieder gefüllt, während Bariumleerstellen übrigbleiben, da diese nicht wieder gefüllt werden können. Dies führt zu unterschiedlich hohen Potentialbarrieren an den Partiktoberflächen und beeinflusst das Wachstums- und Verdichtungsverhalten über die Kornoberflächen. Körner aus Ausgangspulvern, die einer niedrigeren Kalzinationstemperatur ausgesetzt waren, wachsen stärker als Körner aus Pulver, das eine höhere Kalzinationstemperatur durchlaufen hat, wie im Vergleich zwischen 9.5BT und 12BT zu sehen ist. Proben, deren Kalzinationstemperaturen zwischen zuvor genannten Pulvern lagen, zeigen ein gemischtes Verhalten. Die Defektverteilung ist neben den thermisch aktivierten Prozessen auch eine Frage der Kinetik. Eine interessante Fragestellung ist, ob Pulver mit Kalzinationstemperaturen zwischen 950 °C und 1200 °C bei längeren Haltezeiten eine homogenere Defektverteilung an der Oberfläche ausbilden und somit ebenfalls eine monomodale Kornverteilung anstreben würden.

Durch eine Erhöhung der Sintertemperatur auf 1400 °C ändern sich die ausgebildeten Gefüge. Die in Abbildung 40 a) dargestellte Probe zeigt deutlich größere Körner im Vergleich zu den bei 1300 °C gesinterten Proben. Die mittlere Korngröße ist von etwa 25 µm auf etwa 50 µm gestiegen. Der Widerstand bei Raumtemperatur hat sich nicht merklich geändert und bleibt bei einem Wert von ungefähr 80 Ωcm. Dies deutet darauf hin, dass ab einer bestimmten Korngröße der Einfluss auf die Leitfähigkeit vernachlässigbar wird. Untersuchungen an Ferroelektrika haben gezeigt, dass die Domänengröße in Bezug auf die Korngröße mit einer Wurzelfunktion beschrieben werden kann, [94–96] und ab einer Korngröße von etwa 10 µm die Domänengröße eine Sättigung erreicht, was sich an der Polarisation zeigt. Wenn die Domänengröße nicht mehr zunimmt, ändert sich auch die spontane Polarisation nicht weiter, und somit wird die Potentialbarriere durch negative Oberflächenladungen nicht weiter reduziert [13]. Dies betrifft insbesondere den Kaltleiterbereich. Zudem sind alle Körner abnormal gewachsen, was durch intragranulare Poren erkennbar wird.

Die Gefügeaufnahmen der in Abbildung 40 b) und c) gezeigten Proben, die bei 1400 °C gesintert wurden, zeigen bimodale Korngrößenverteilungen, jedoch sind die bei 1300 °C gesinterten, abnormal gewachsenen Körner, nicht mehr zu detektieren. Die Korngröße beträgt ca. 10 µm für die großen Körner und ca. 2 µm für die kleinen Körner. Sintertemperaturen von 1400 °C wirken sich positiv auf das PTC-Verhalten aus, vor allem bei Probe 9.5BT14, sowie auf die Mikrostruktur. Bei dieser Probe ist ein Widerstandsanstieg ab T_c zu erkennen, der für PTC-Proben charakteristisch ist.

Ebenso für mit Akzeptoren (Mn^{2+} , Fe^{3+}) dotierte Proben wurden Mikrostrukturen aufgenommen. Hier wird deutlich, dass die Dotierung einen erheblichen Einfluss auf das Kornwachstum hat. Kalzinierte Pulver, die mit Akzeptoren Mn^{2+} und Fe^{3+} versehen worden sind, werden als BTA-Pulver bezeichnet. BTA-Proben, die nach der Kalzinierung bei 1300 °C gesintert wurden, zeigen alle nahezu denselben RTW von etwa 1000 Ωcm , siehe Abbildung 36. Die zugehörigen Mikrostrukturaufnahmen (Abbildung 41) zeigen eine nahezu identische Mikrostruktur. Auch hier wird ersichtlich, dass ab einer bestimmten Korngröße der RTW nicht mehr signifikant beeinflusst wird. Probe 11.5BTA13 weist den höchsten RTW auf, was mit Korngrößen einiger Körnern kleiner 10 μm einhergeht bei insgesamt bimodaler Korngrößenverteilung. Die Akzeptorzugabe war erfolgreich: Aus Proben mit gering bis kaum ausgeprägtes PTC-Verhalten konnten Proben mit einem PTC- Sprung von bis zu 4 Größenordnungen erhalten werden, die darüber hinaus einen sehr steilen Anstieg des Widerstandes im PTC-Bereich zeigen. Im Vergleich dazu wurden BTA-Proben bei 1400 °C gesintert, die minimal mehr intragranulare Poren als die bei 1300 °C gesinterten Proben aufweisen. In Bezug auf die relative Dichte der jeweiligen Proben wurden nahezu keine Unterschiede festgestellt. Auffällig ist jedoch die Umverteilung der Fremdphase und die Bildung größerer Körner im Vergleich zu bei 1300 °C gesinterten Proben. Die Fremdphase liegt bei 1300 °C gesinterten Proben (vergleiche hierzu Probe 9.5BTA13 und 12BTA13) gleichmäßig über der Mikrostruktur verteilt vor. Bei den Proben 10.5BTA13 und 11.5BTA13 zeigen sich Anhäufungen der Fremdphase in den Tripelpunkten. Bei den bei 1400 °C gesinterten Proben ist die Fremdphase ebenfalls in den Tripelpunkten und zusätzlich an den Korngrenzen ähnlich eines Korngrenzfilmes vorhanden (Abbildung 42). Der Unterschied zu den bei 1300 °C gesinterten Proben besteht im RTW, der mit 100 Ωcm ungefähr eine Größenordnung niedriger ausfällt. Da die Körner alle größer als 25 μm sind, kann der Einfluss der Domänengröße sowie der Polarisation in der Nähe der Korngrenzen nahezu vernachlässigt werden. Trotzdem spielt die Korngröße eine Rolle. Für die Betrachtung eines elektrischen Ersatzschaltbildes bzw. Modells der Keramik kann im einfachsten Fall eine Reihenschaltung aus Kornwiderständen (Korninneres) und Korngrenzwiderständen (Korngrenze) angenommen werden. Mit steigender Korngröße nimmt die Anzahl an Korngrenzen ab, wodurch deren eigentlich höherer Widerstand in Summe reduziert wird. Auch kann die Solute-Drag-Theorie für Proben mit Akzeptorzugabe eine Erklärung liefern. Die Grundidee der Akzeptorzugabe beruht auf der Steigerung des Widerstandhubes im PTC-Bereich, also in etwa von T_c bis T_{max} . Die Frage bleibt, in welchem Prozessschritt der Akzeptor hinzugegeben wird. Theoretisch betrachtet, hat ein Korn PTC-Eigenschaften, wenn das Korninnere (bulk) elektrisch leitfähig ist und der Randbereich des Korns eine dünne, gering leitende akzeptorreiche Randschicht bildet. Um diesen Zustand zu erreichen, wurden die Pulver zunächst kalziniert und anschließend flüssig mit einer Akzeptor-Lösung aus Mn^{2+} und Fe^{3+} beschichtet. Der Erfolg dieser Prozessführung zeigt sich in zweierlei Weise: Erstens anhand der gemessenen PTC-Kurven, die eine Steigerung des Widerstandhubes ohne Verlust des Kaltleiterbereiches zeigen, wobei der RTW nahezu unverändert geblieben ist. Zweitens wird anhand der Mikrostruktur deutlich, dass die Ummantelung mit erhöhter Akzeptorkonzentration erfolgreich gewesen sein müsste, da sich nahezu die gleiche Defektkonzentration an den Oberflächen der Partikel bzw. im weiteren Herstellungsverlauf an dem Randbereich der Körner einstellt, was das Widerstands-Temperatur-Verhalten erklären würde. Unterstützt wird diese These durch Anwendung der Solute-Drag-Theorie, die eine annähernd gleiche Korngröße nach dem Sintervorgang erwarten lässt, auch wenn die vorgeschalteten Kalzinierbedingungen der einzelnen Pulver unterschiedlich waren.

Die Erkenntnisse aus dem Grundsystem Bariumtitanat verdeutlichen, dass dieses Materialsystem äußerst sensitiv auf äußere Einflüsse reagiert. Zwar ist auch der Sauerstoffpartialdruck ein wichtiger Parameter, dieser wurde jedoch nicht variiert, da stets an Laborluft gesintert wurde, wodurch Herstellparameter wie Pulveraufbereitung, Temperaturführung oder Dotierkonzentrationen in den Mittelpunkt der Untersuchungen gerückt wurden.

6.2 BTN

Um die Erhöhung der Curie-Temperatur auf 150 °C zu erreichen und damit eine bleifreie Alternative in diesem Temperaturbereich herzustellen, wurden 10 Mol% Bismutnatriumtitannat mit 90 Mol% Bariumtitannat gemischt. Dafür gibt es verschiedene Möglichkeiten, wobei in dieser Arbeit der Fokus auf die Präkursoren gelegt wird. Diese werden vor der Kalzination zugegeben und gemäß Abschnitt 4.2 mischgemahlen. Die Vorgehensweise für die Herstellung wurde zunächst an Bariumtitannat (BT) erprobt, erfolgreich umgesetzt und wird nun auf das BTN-System übertragen.

6.2.1 Herstellung über die Mischoxidroute

Die Ausgangspulver wurden gemäß Reaktionsgleichung (4.2) eingewogen und im Attritor mischgemahlen. Die Umsetzung bzw. Kalzination zu $Ba_{0,9}Bi_{0,05}Na_{0,05}Nb_{0,003}Ti_{1,017}O_3$ erfolgt durch eine Wärmebehandlung, wie dies in Kapitel 4.4 beschrieben ist. Die Ergebnisse werden in Abbildung 43 dargestellt. Zu sehen ist, dass ab einer Kalzinationstemperatur von 900 °C eine vollständige Umwandlung durch das Röntgendiffraktogramm bestätigt wird. Bei niedrigeren Temperaturen sind noch Fremdreflexe zu beobachten. Der 20-Winkelbereich ist für 44 bis 46° vergrößert in Abbildung 44 dargestellt. Hier wird deutlich, dass die Reflexaufspaltung für 200 und 002 mit steigender Temperatur zunimmt. Dies könnte durch zwei Haupteinflüsse erklärt werden: Einerseits durch mit steigender Kalzinierungstemperatur einhergehende Partikelvergrößerung und andererseits durch eine stärkere Gitterverzerrung bzw. Tetragonalität der Elementarzelle, was möglicherweise zu einer höheren spontanen Polarisation führt.

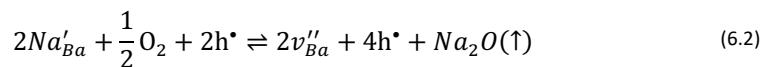
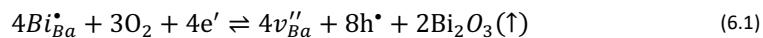
Bei der Formgebung ließen sich die Pulver unterschiedlich gut verpressen, weshalb in Abbildung 45 eine Unterscheidung in drei Bereiche vorgenommen wird. Pulver aus Bereich I ließen sich sehr gut pressen. Pulver aus Bereich II ließen sich nur schwerlich pressen, was sich an einem schmalen Druckbereich zeigt, in dem überhaupt handhabbare Proben erhalten werden und Proben aus Bereich III mussten mit Binder versehen werden, damit ungeachtet des Pressdrucks eine Haftung der Partikel vorlag. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten und keine zusätzlichen Einflussfaktoren in den Prozess einfließen zu lassen, wurde auf Proben mit der Zuordnung zu Bereich III verzichtet.

6.2.2 Charakterisierung der Proben

BTN-Proben wurden bei 1300 °C und 1400 °C gesintert. Proben, die bei 1300 °C gesintert wurden, lassen kein PTC-Verhalten erwarten, da deren Raumtemperaturwiderstand größer als 5 MΩ ist und eine sinnvolle Charakterisierung daher nicht möglich ist. Proben, die bei 1400 °C gesintert wurden, zeigen alle ein PTC-Verhalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 46 dargestellt. Diese Proben zeigen PTC-Verhalten mit einem Widerstandssprung von mindestens 2 Größenordnungen (10BTN14) bis 3 Größenordnungen (9BTN14). Kalzinationstemperaturen von 850 °C bis 950 °C führen nach erfolgter Sinterung zu einer Curie-Temperatur von ca. 160–170 °C. Proben mit Kalzinationstemperaturen von 800 °C, 1000 °C und 1050 °C zeigen nach einer Sinterung bei 1400 °C mit ca. 150 °C eine kleinere Curie-Temperatur. Bei der niedrigsten Kalzinationstemperatur von 800 °C (8BTN) ist im Röntgendiffraktogramm keine vollständige Mischkristallbildung erkennbar, was darauf hindeutet, dass kein vollständiger Einbau von Bi und Na in das Perowskit-Gitter erfolgt ist. In diesem Fall steigt die Curie-Temperatur, T_c , nur entsprechend der tatsächlich eingebauten Menge an Bi und Na. Für Kalzinationstemperaturen von 1000 °C und 1050 °C werden Pulver erhalten, deren Presseignung dem Bereich II aus Abbildung 45 zuzuordnen sind. Aufgrund der mangelhaften Pressbarkeit werden Pressfehler wahrscheinlich, was für den Sinterkörper Inhomogenitäten in der

Mikrostruktur erwarten lässt. Dies könnte erklären, weshalb der Raumwiderstand mit etwa $1 \cdot 10^7 \Omega \text{cm}$ für die Probe 10BTN14 sehr hoch ausfällt. Eine weitere Möglichkeit ist das Segregieren von Bi_2O_3 und Na_2O an den Korngrenzen, was durchaus bei den doch recht hohen Kalzinationstemperaturen auftreten kann. Ein Indiz darauf sind die geringere Curie-Temperatur im Vergleich zu den anderen Proben und festgestellte Inhomogenitäten der Pulver, in denen vereinzelt graue Pulverpartikel im sonst weißen Pulver auftreten. Interessant ist, dass die gesinterten BTN-Proben trotz der Abwesenheit klassischer Akzeptoren wie Mn^{2+} und Fe^{3+} einen Widerstandssprung von etwa drei Größenordnungen aufweisen, der sowohl hoch als auch steil ausfällt. Im Vergleich dazu zeigen die BT-Proben (siehe Abbildung 35) zwar leichte Widerstandssprünge, diese erreichen jedoch nicht einmal eine Größenordnung. Eine Ausnahme bildet die Probe 9.5BT14, bei der ein Widerstandssprung im Temperaturbereich um etwa 125°C auftritt. Da dieser Temperaturbereich ungewöhnlich niedrig liegt, deutet dies auf das Vorhandensein intrinsischer Akzeptoren hin.

Eine mögliche Erklärung für intrinsische Akzeptoren könnte in einer Abdampfung von Bi^{3+} als Bi_2O_3 und Na^+ als Na_2O liegen [97]. Die jeweiligen Defektgleichungen sind in den Formeln (6.1) und (6.2) beschrieben. Dabei wird deutlich, dass durch die Abdampfung von Bi_2O_3 und Na_2O jeweils Löcher positiver Ladung entstehen. Da die Mobilität der jeweiligen Kationen sehr gering ist, tritt dieses Phänomen der Abdampfung nur in unmittelbarer Nähe der Korngrenzen auf. Die entstandenen Löcher dienen als Akzeptoren an den Korngrenzen und werden auch als Elektronenfallen beschrieben. Dies führt zur Ausbildung einer Potentialbarriere, wie dies nach dem Heywang-Jonker-Modell beschrieben ist [12,13].



Die jeweiligen Substitutions-Ionen auf dem Bariumplatz können, anstelle mit Sauerstoff aus der Umgebung, auch mit dem im Kristallgitter gebundenen Sauerstoff reagieren. Dadurch entstehen bei der Abdampfung Sauerstoffleerstellen, die beim Abkühlen teilweise mit Sauerstoff aus der Umgebungsatmosphäre gefüllt werden. Somit bilden sich ebenfalls positiv geladene Löcher, wie in Gleichung (6.3) beschrieben.



Somit kann eine intrinsische Defektumverteilung durch Segregation an den Korngrenzen und schließlich auch Abdampfen von Bi_2O_3 ($T_{\text{schmelz.}} = 817^\circ\text{C}$ und $T_{\text{siede.}} = 1890^\circ\text{C}$) und Na_2O ($T_{\text{subl.}} = 1275^\circ\text{C}$) bei einer Sintertemperatur von 1400°C als Erklärung angenommen werden. Ein schrittweises Absenken der Sintertemperatur, ausgehend von $1400\text{--}1250^\circ\text{C}$, führte zu einer schlechteren Verdichtung – ausgedrückt in einer höheren Porosität – und gleichzeitig zu einem isolierenden Verhalten. Leitfähigkeiten können hierbei keine angegeben werden, da die Messgrenze von $5 \text{ M}\Omega$ überschritten wurde. Das ausgeprägt isolierende Verhalten der untersuchten Materialien geht mit einem Gefüge aus kleinen Körnern einher. Dieses kann durch die Solute-Drag-Theorie erklärt werden, da das stark verminderte Kornwachstum auf eine hohe

Defektkonzentration an den Partikeloberflächen hinweist. Nach dieser Theorie findet aufgrund der Defekte kaum Kornwachstum statt, und es wird eine hohe Aktivierungsenergie benötigt, die durch die Sintertemperatur von 1400 °C bereitgestellt wird. Dadurch entstehen Körner mit einer durchschnittlichen Korngröße von etwa 2 µm, was im Vergleich zu Bariumtitanat (ca. 30 µm) deutlich kleiner ist. Es wird kein direkter Einfluss auf die Korngröße beobachtet, siehe Abbildung 47, da die Mikrostruktur bei fast allen untersuchten Kalzinationstemperaturen nach der Sinterung nahezu identisch bleibt. Im Gegensatz dazu zeigt Bariumtitanat (BT) eine deutliche Abhängigkeit der Korngrößenverteilung von der Kalzinations-temperatur.

Proben mit Akzeptorzugabe (BTA) weisen ein sehr ähnliches Verhalten wie BTN-Proben auf, einschließlich vergleichbarer Mikrostrukturen. Bei BTA-Proben wurde gezielt ein defektreicher Mantel im Bereich der Partikeloberflächen durch die Zugabe eines Akzeptors erzeugt, was eine einheitliche Ausgangslage gemäß der Solute-Drag-Theorie gewährleistete. BTN-Proben erreichten diese Ausgangslage durch die Segregation und anschließende Abdampfung der Defekte. Dadurch entstehen für beide Proben ähnliche Korngrößen, was mit der Theorie übereinstimmt. Allerdings ergeben sich auch Nachteile, wie Masseverluste, die zu einer Abnahme des Bi- und Na-Gehalts im Kristall führen, sowie die potenzielle Bildung von Fremdphasen, die in Abbildung 47 dunkel dargestellt sind. Zudem zeigen einige Bereiche eine geringe Verdichtung und große Poren.

Eine Reduktion der Sintertemperatur ist ohne signifikante Prozessanpassungen nicht möglich. Eine mögliche Alternative ist die Zugabe von Sinteradditiven wie AST (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2), wie in der Literatur beschrieben [43]. Diese Methode wurde jedoch bislang nur für Reinsysteme wie Bariumtitanat untersucht und führt zu einer Flüssigphasensinterung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von ca. 1250 °C, wie von Lin und Hu beschrieben, was jedoch die Komplexität der Systemparameter weiter erhöht. Eine andere Möglichkeit besteht in der Minimierung der Partikelgröße nach der Kalzination, um die Triebkraft für den Sinterprozess zu erhöhen. Dies würde jedoch auch die von Bi_2O_3 und Na_2O senken und die Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen erhöhen, insbesondere bei kritischen Verunreinigungen im ppm-Bereich wie Eisen. Solche Verunreinigungen können PTC-Eigenschaften hervorrufen oder die Leitfähigkeit vollständig kompensieren. Ein weiteres Problem ist die Hygroskopizität der Natriumquelle Na_2CO_3 . Deshalb wurde NaHCO_3 als Precursor gewählt, da hier eine deutlich niedrigere Gefahr besteht, Wasser aus der Atmosphäre zu binden, jedoch sind die genauen Auswirkungen auf die Stöchiometrie bislang unklar, wie es beispielsweise von Li et al. als generellen Einfluss der Stöchiometrie auf die Leitfähigkeit von Bismuthnatriumtitant untersucht wurde und in Abbildung 62 gezeigt wird.

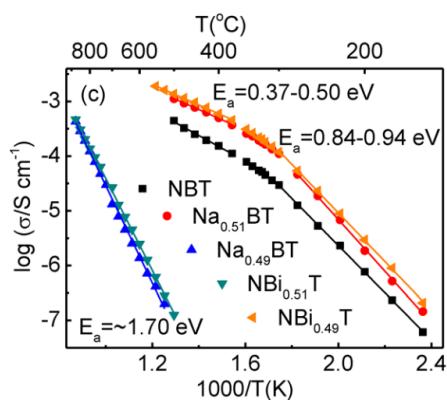


Abbildung 62: Untersuchung der Leitfähigkeit abhängig von der Stöchiometrie von BNT in Arrehenius-Darstellung. Die unterschiedlichen Steigungen deuten auf verschiedene Leitungsmechanismen hin; Li et al.[75]

Diese Ergebnisse zeigen, dass Proben mit Bismutüberschuss (grün und blau) ab ca. 500 °C leitfähig werden, was auf ionische Leitfähigkeit schließen lässt. Proben mit Natriumüberschuss (rot und orange) sowie stöchiometrische Proben (schwarz) zeigen hingegen eine signifikant bessere Leitfähigkeit ab ca. 600 °C. Dies entspricht einem Anstieg um mehr als drei Größenordnungen.

Li et al. berichteten zudem über den Einfluss von Nb-Dotierungen auf die Leitfähigkeitsmechanismen von BNT und beobachteten deutliche Unterschiede im Vergleich zu Barium- und Strontiumtitanat (Abbildung 63) [98].

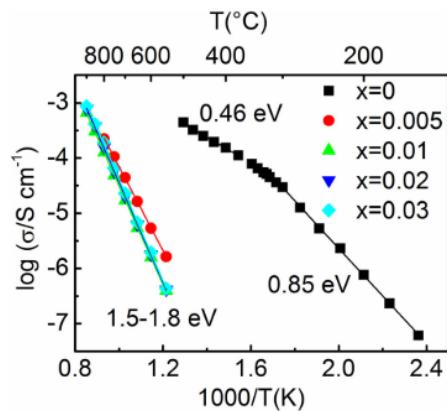
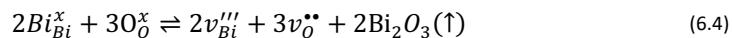
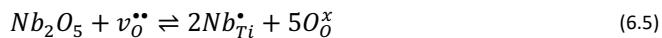


Abbildung 63: Untersuchung der Leitfähigkeit abhängig von der Donator Dotierung ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$), Li et al.[98]

Während die Zugabe eines Donators wie Nb^{5+} in klassischen Systemen wie Barium- und Strontiumtitanat zu einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit führt, zeigt sich im Fall von BNT (Bismutnatriumtitanat) ein abweichendes Verhalten. Dies lässt sich durch den geringen Masseverlust von Bi_2O_3 während der Herstellung erklären. Der Verlust führt zur Bildung von Sauerstoffleerstellen, die durch die Substitution von Ti^{4+} -Ionen durch Nb^{5+} -Ionen teilweise kompensiert werden (siehe Gleichung 6.5). Der ursprüngliche Prozess wird durch folgende Reaktion beschrieben [29]:



Die gebildeten Sauerstoffleerstellen $\text{v}_O^{\bullet\bullet}$ können durch Zugabe von Nb_2O_5 und die Substitution auf Ti^{4+} -Plätzen teilweise kompensiert werden, siehe Gleichung (6.5):



Trotz dieser Kompensationsreaktion verhalten sich Donator-dotierte BNT-Proben ähnlich wie solche mit einer nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung (Bi-Überschuss bzw. Na-Defizit), wie in Abbildung 63 gezeigt wird.

Die Kompensation, die mit Gleichung (6.5) beschrieben wird, konnte teilweise beobachtet werden. Das BTN-System besteht zu 90 Mol% aus Bariumtitanat und zu 10 Mol% aus Bismutnatriumtitanat. Durch

diese Mengenverteilung ist der Bariumtitanatanteil deutlich höher, wodurch eine Sintertemperatur von mindestens 1300 °C benötigt wird. Diese Temperatur reicht jedoch nicht aus, um messbare PTC-Eigenschaften auszubilden. Erst bei einer Erhöhung der Sintertemperatur auf 1400 °C treten PTC-Eigenschaften auf, da dann eine Donator-Dotierung mit Niob zur Bildung freier Elektronen gemäß Gleichung 6.6 führt:



Dabei übersteigt die Erzeugung von Sauerstoffleerstellen durch die hohe Sintertemperatur die Kompen-sation durch Nb₂O₅, was in einem deutlichen Anstieg der PTC-Eigenschaften resultiert.

Akzeptorzugabe zu den BTN-Proben verhält sich das Material wieder wie ein Isolator; sind keine PTC-Eigenschaften mehr messbar. Das lässt vermuten, dass sich die Erkenntnisse, die an BTA-Proben gewon-nen wurden, nicht auf das BTN-System übertragen lassen und hier bereits intrinsische Akzeptorzustände vorhanden sind, wie in Gleichung (6.1) und (6.2) beschrieben. Die Solute-Drag-Theorie, die bei BTN-Pro-ben eine entscheiden Rolle spielt, hat für BTNA-Proben keine signifikante Bedeutung mehr. Zudem wurde bei einer Sintertemperatur von 1400 °C ein Widerstandssprung von 3 Größenordnungen sowie eine Erhö-hung der Curie-Temperatur auf über 150 °C erreicht. Weitere Variationen des Akzeptorgehaltes, etwa durch Mn²⁺ oder Fe³⁺, wurden nicht weiter untersucht, da die gewünschten Eigenschaften bereits erzielt wurden.

6.3 Eigenschaften und Sinterverhalten von BTK

Um die Erhöhung der Curie-Temperatur auf 150 °C mit der bleifreien Alternative BKT zu erreichen, wurde eine Mischung aus 10 Mol% Bismutkaliumtitanat mit 90 Mol% Bariumtitanat hergestellt. Die Herstellung erfolgte durch die Zugabe aller benötigten Oxide, Carbonate und Bicarbonate vor der Kalzination, gefolgt von einem Mischmahlprozess nach Abschnitt 4.2. Die erprobte Vorgehensweise bei BT wurde auf das BTK-System übertragen und erfolgreich umgesetzt.

6.3.1 Herstellung über die Mischoxidroute

Die Ausgangspulver wurden entsprechend der Reaktionsgleichung (4.3) eingewogen und mittels eines Mischmahlprozesses im Attritor homogenisiert. Die Umsetzung zu $Ba_{0,9}Bi_{0,05}K_{0,05}Nb_{0,003}Ti_{1,017}O_3$ (BTK) erfolgt durch die Kalzination, wie in Kapitel 4.4 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 dargestellt. Eine vollständige Umwandlung wurde bei 800 °C erreicht. Pulver, die bei 750 °C kalziniert wur-den, zeigen hingegen noch geringe Fremdphasenanteile. Zur Verdeutlichung wird der Winkelbereich 2θ des Röntgendiffraktogramms von 44,5–46° vergrößert dargestellt (Abbildung 50), um die Reflexaufspal-tung von 200 und 002 mit steigender Kalzinationstemperatur zu untersuchen. Diese Aufspaltung deutet auf eine erhöhte Gitterverzerrung oder eine Veränderung der Partikelgröße hin. Die Röntgendiffrakto-metrie (XRD) zeigte, dass der a-Gitterparameter (grau dargestellt) mit steigender Kalzinationstemperatur abnimmt, während der c-Gitterparameter (rot dargestellt) zunimmt (siehe Abbildung 64). Dies deutet auf eine Streckung der Elementarzelle entlang der c-Achse hin, was eine erhöhte Polarisation nahelegt. Es lässt sich vermuten, dass die tetragonale Grundfläche A, die durch den a-Gitterparameter (A = a·a) defi-niert wird, mit zunehmender Temperatur kleiner wird, während die c-Achse an Länge zunimmt. Diese Veränderungen führen zu einer höheren Streckung der Elementarzelle, was in einer verstärkten Polarisa-tion resultiert.

Für eine detailliertere Untersuchung wäre es erforderlich, die Atompositionen mithilfe von Synchrotron Messungen zu bestimmen, wie sie in [99] beschrieben sind. Auf dieser Grundlage könnte der elektrische Dipol (spontane Polarisation) berechnet werden, was ebenfalls von den Autoren in [99] ausführlich behandelt wurde. Eine signifikante Partikelvergrößerung wurde jedoch nicht beobachtet, sodass dieser Effekt vernachlässigt werden kann. Die Kalzinationstemperatur von 1000 °C ist aufgrund der Bildung von Fremdphasen und der verstärkten Abdampfung von Bismut bzw. Kalium ungeeignet. Für die Weiterverarbeitung zu PTC-Keramiken stellt die Kalzinationstemperatur von 950 °C die optimale Wahl dar. Bei dieser Temperatur wird die größte Aufspaltung der Reflexe 200 und 002 erreicht, das Pulver ist phasenrein und vollständig umgewandelt. Daher wurde für die weitere Untersuchung ausschließlich diese Kalzinationsbedingung verwendet.

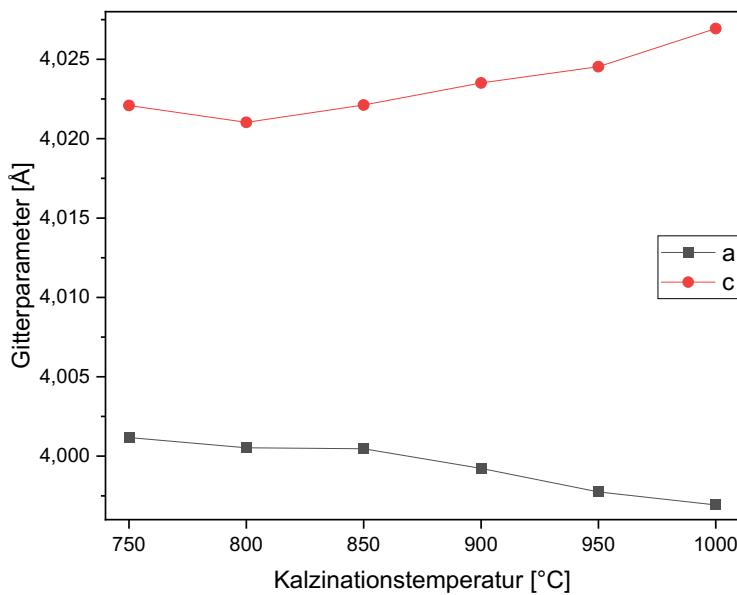


Abbildung 64: Gitterparameter aus Röntgenbeugungsdaten der kalzinierten Pulver von BTK

6.3.2 Charakterisierung der Proben

BTK-Proben wurden bei 1300 °C und bei 1400 °C gesintert. Während Proben, die bei 1300 °C gesintert wurden, kein PTC-Verhalten zeigen, wiesen Proben, die bei 1400 °C gesintert wurden, deutliche PTC-Eigenschaften auf. In Abbildung 51 sind die beiden Verhaltensweisen dargestellt: Die schwarz dargestellte Kurve repräsentiert das Isolatorverhalten der 1300 °C Proben, während die grüne Kurve das typische PTC-Verhalten der bei 1400 °C gesinterten Proben zeigt. Die Widerstandskurven der Proben 9.5BTN14 und 9.5BTK14 wurden zum Vergleich in Abbildung 65 dargestellt. Beide Proben weisen ähnliche Kaltleiterwerte und eine Curie-Temperatur über 150 °C auf. Unterschiede bestehen jedoch im PTC-Bereich von T_c bis T_{max} , was auf Unterschiede im Korngrenzwiderstand bzw. der Potentialbarriere hinweist. Für die Beschreibung der Potentialbarriere wurde die Heywang-Gleichung (3.1) herangezogen. Die Konzentration der an der Korngrenze gebundenen Elektronen (N_s) hat dabei einen quadratischen Einfluss auf die Potentialbarriere, während die relative Permittivität einen inversen Einfluss ausübt. Die höhere Konzentration der an der Korngrenze gebundenen Elektronen (N_s) in der Probe 9.5BTN14 (im Vergleich zu 9.5BTK14) könnte somit für eine größere Potentialbarriere und einen höheren Korngrenzwiderstand verantwortlich

sein. Anders ausgedrückt weist 9.5BTN14 einen höheren Anteil an intrinsischen Akzeptoren an der Korngrenze auf, der Elektronen „fängt“ und dadurch den Korngrenzwiderstand bzw. die Potentialbarriere erhöht. Ein weiterer Faktor könnte die relative Permittivität sein. Da diese im Nenner der Gleichung steht, wird die Potentialbarriere bei einer hohen Permittivität verringert und bei einer niedrigen Permittivität erhöht. Dieser Einfluss wird jedoch als weniger signifikant angesehen als der Einfluss der „gefangenen“ Elektronen an der Korngrenze. Alle anderen Einflussgrößen, insbesondere die Konzentration der freien Ladungsträger (N_d), werden als konstant oder in beiden Proben als gleich angenommen. N_d beschreibt die Ladungsträgerkonzentration, die ebenfalls einen Einfluss auf die Kornleitfähigkeit bzw. die Leitfähigkeit im Kaltleiterbereich von T_{RT} (Raumtemperatur) bis T_C hat. Da dieser Bereich für beide Proben identisch ist, kann dieser Wert für beide Proben als gleich angesehen werden.

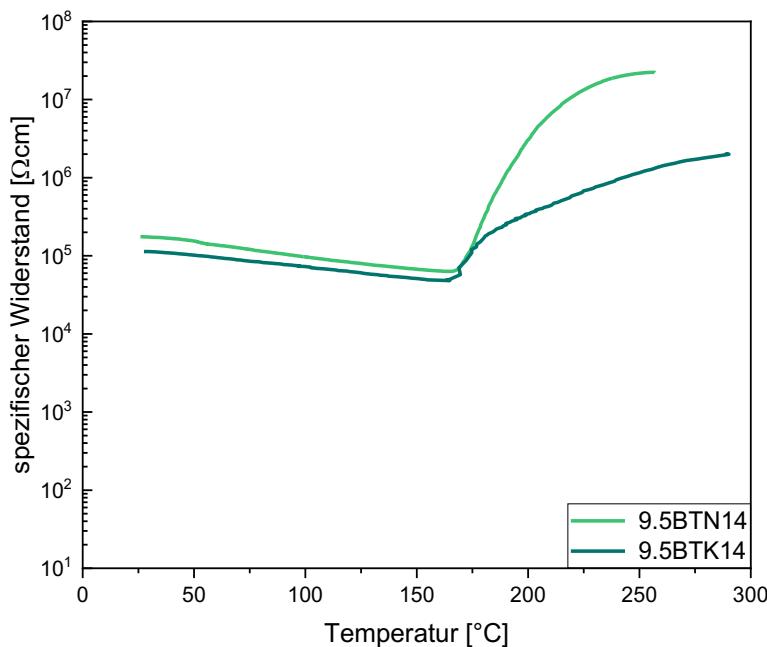
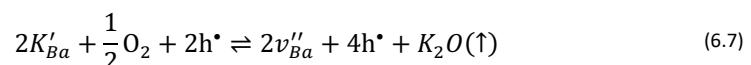


Abbildung 65: Vergleich der PTC-Kurven der Systeme BTN und BTK, jeweils kalziniert bei 950 °C für 4 h und gesintert bei 1400 °C für 3 h.

In Kapitel 6.2.2 wird auf die Bildung intrinsischer Akzeptoren bei BTN eingegangen. Zur Beschreibung werden Gleichungen (6.1) und (6.2) verwendet, in denen auf die Segregation von Bi_2O_3 und Na_2O sowie das anschließende Verdampfen eingegangen wird. Dieser Prozess ist auch für BTK möglich und kann mit folgender Gleichung (6.7) beschrieben werden.



Der Defektmechanismus für die Bismut-Segregation bleibt derselbe, jedoch wird Natrium durch Kalium ersetzt, was den beschriebenen Defekt in Gleichung (6.7) zur Folge hat. Dabei segregiert Kaliumoxid an der Korngrenze, bevor es verdampft. Das Ergebnis dieses Prozesses ist eine verstärkte Bildung von Löchern (h^\bullet) und Ba-Vakanzen (v''_{Ba}), die die Leitfähigkeit und das PTC-Verhalten beeinflussen können. Die spezifische Rolle von Kalium in dieser Reaktion und seine Auswirkung auf den Korngrenzwiderstand und die Gesamtleitfähigkeit sind dabei von besonderem Interesse, da diese die Basis für die Unterschiede zwischen den beiden Materialsystemen bilden. Zusammengefasst zeigt sich, dass die Segregation und das

Verdampfen von Kaliumoxid an den Korngrenzen ähnlich wie bei Natriumoxid in BTN verläuft, aber durch den unterschiedlichen chemischen Einfluss von Kalium auf die Defektstruktur zu veränderten Materialeigenschaften führt. Diese Erkenntnisse sind entscheidend, um das Verhalten der Proben unter verschiedenen Bedingungen zu verstehen und um mögliche Optimierungsstrategien für die Materialentwicklung bereitzustellen.

Neben den elektrischen Eigenschaften wurde auch das Gefüge analysiert. BTK zeigte ein stark bimodales Kornwachstum (siehe Abbildung 53 b). Da die Curie-Temperatur von der Korngröße abhängt, konnte in Abbildung 65 für 9.5BTK14 bei ca. 170 °C ein zweiter Knick im Widerstand bei 170 °C beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass eine Kornspezies früher als die andere umwandelt. Weil der Widerstandsverlauf oberhalb der Curie-Temperatur sich umgekehrt proportional zum Curie-Weiß-Gesetz, Gleichung (3.3), verhält, müssen zunächst die größeren Körner umwandeln, gefolgt von den kleineren Körnern. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Abfall der Permittivität bei kleinen Körnern viel geringer ist, während der Anstieg des Widerstands sehr gering bleibt. Dieser Effekt wird auch von Frey et al. beschrieben [100]. Die unterschiedliche Umwandlungsdynamik bei verschiedenen Körnergrößen lässt auf eine inhomogene Mikrostruktur des Materials schließen, bei der größere Körner aufgrund ihrer geringeren Oberflächenenergie bevorzugt als erste in den Curie-Übergang eintreten. Die kleineren Körner folgen diesem Übergang später, was sich durch einen weniger ausgeprägten Anstieg des Widerstandes und eine reduzierte Änderung der Permittivität ausdrückt. Diese Beobachtungen unterstreichen die komplexe Wechselwirkung zwischen der Korngröße, der Curie-Temperatur und den elektrischen Eigenschaften des Materials, was zu einem differenzierten Verhalten im PTC-Bereich führt. Solche Effekte können Auswirkungen auf die Materialentwicklung und die Optimierung der thermischen sowie elektrischen Eigenschaften haben, insbesondere in Anwendungen, bei denen eine gezielte Steuerung der Umwandlungsdynamik erforderlich ist.

6.4 Bestimmung der Curie-Temperatur

Die Bestimmung der Curie-Temperatur (T_C) wird üblicherweise aus dem temperaturabhängigen Daten der relativen Permittivität bestimmt. Dieses Verfahren ist weitgehend standardisiert und wird häufig zur Ermittlung von T_C herangezogen, stößt jedoch in bestimmten Fällen an seine Grenzen. Wie in Abbildung 66 dargestellt, lassen sich Phasenübergänge in Übergänge erster und zweiter Ordnung unterscheiden. Auf der linken Seite ist ein Phasenübergang erster Ordnung dargestellt, der durch einen nahezu sprunghaften Verlauf gekennzeichnet ist – typisch für reines Bariumtitannat. Rechts ist ein Phasenübergang zweiter Ordnung zu sehen, wie er bei Bismutkaliumtitannat (BKT) oder in den Mischkristallsystemen BTK_x auftritt. Dieser Übergang benötigt Zeit, bzw. Temperatur, um eine vollständige Umwandlung zu erreichen.

Ein Phasenübergang, der durch den Wechsel von einer tetragonalen zu einer kubischen Kristallstruktur gekennzeichnet ist, kann anhand der Gitterparameter verfolgt werden. Dazu eignet sich besonders der Gitterparameter entlang der kristallographischen a -Achse, weshalb die Position des 200-Reflexes von besonderem Interesse ist. Dieser 200-Reflex weist gegenüber dem 002-Reflex (c -Gitterparameter) eine etwa doppelt so hohe Intensität auf und liefert somit einen stabileren, statistischen Wert. Dies wird auch in Abbildung 59 deutlich: Bei a) BKT ist auf der rechten Seite eine deutliche Streuung der tetragonalen Gitterparametern für die c -Achse zu sehen. In Abbildung 66 sind, wie bereits erwähnt, Beispiele für einen Phasenübergang erster Ordnung (tritt bei BT auf) und ein Phasenübergang zweiter Ordnung (tritt bei BKT auf) dargestellt. Um unabhängig von der Art des Überganges die Übergangstemperatur mittels einer mathematischen Herangehensweise möglichst exakt zu bestimmen, werden zunächst Parallelen aus beiden Übergängen gezogen.

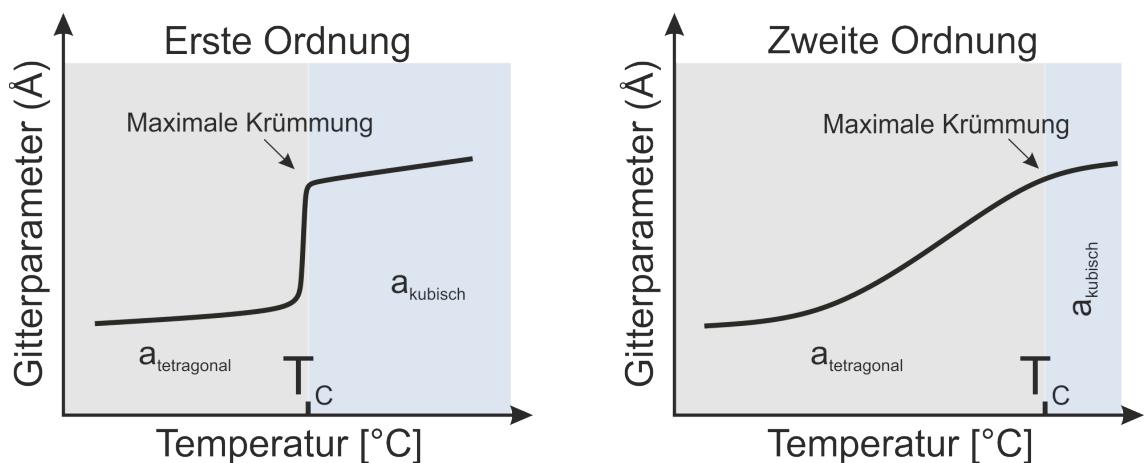


Abbildung 66: Schematische Darstellung der Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung sowie der Definition der maximalen Krümmung.

Wie in Abbildung 66 dargestellt, wird der Gitterparameter a betrachtet, der zwei signifikante Abweichungen aufweist: Eine zu Beginn des Phasenüberganges und eine am Ende des Phasenüberganges, die mit der Curie-Temperatur T_C gekennzeichnet sind. Diese Stellen entsprechen der maximalen Krümmung, die für beide Graphen bestimmt werden kann. Somit kann über die Bestimmung der maximalen Krümmung die Temperatur gefunden werden, die der Curie-Temperatur entspricht.

An den Beispielen von BT und BKT, die jeweils für den Übergang erster und zweiter Ordnung repräsentativ sind, wird die durchgeführte Rietveld-Verfeinerung und die T_c -Bestimmung erläutert. Die Probenpräparation und die temperaturabhängigen Messungen wurden, wie in Abschnitt 4.8.4 beschrieben, durchgeführt. In Abbildung 67 sind die jeweiligen Beispiele einer Rietveld-Verfeinerung links für BT und rechts für BKT bei Raumtemperatur dargestellt. Diese Verfeinerungen sind notwendig, um die Gitterparameter zu berechnen. Die Messdaten (Y_{obs}) sind durch rote Kreise dargestellt, die berechneten Werte (Y_{cal}) durch eine schwarze Linie und die Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Daten ist durch eine blaue Linie dargestellt. Die Abweichung ist minimal höher als bei Messungen mit dem vollständigen Winkelbereich ($2\theta = 4\text{--}96^\circ$), jedoch ist der Einfluss dieser Differenz gering und kann als vernachlässigbar betrachtet werden. Die wichtigsten Werte dieser Verfeinerung sind die Reflexpositionen 002 (hellgrün) und 200 (dunkelgrün). Aus diesen Werten können die Gitterparameter bestimmt werden. Die gezielte Beschränkung auf den Winkelbereiches von $2\theta = 43\text{--}48^\circ$ hat eine erhebliche Auswirkung auf die benötigte Messzeit. Bei einem Winkelbereich über den gesamten 2θ -Winkelbereich würde die Messzeit von Raumtemperatur bis 400°C (für BKT bis 500°C) ca. 94 Stunden betragen. Der eingeschränkte Winkelbereich reduziert diese Zeit auf etwa 8 Stunden, was einer Zeitsparnis von 91 % entspricht, ohne die Qualität der Ergebnisse zu beeinträchtigen.

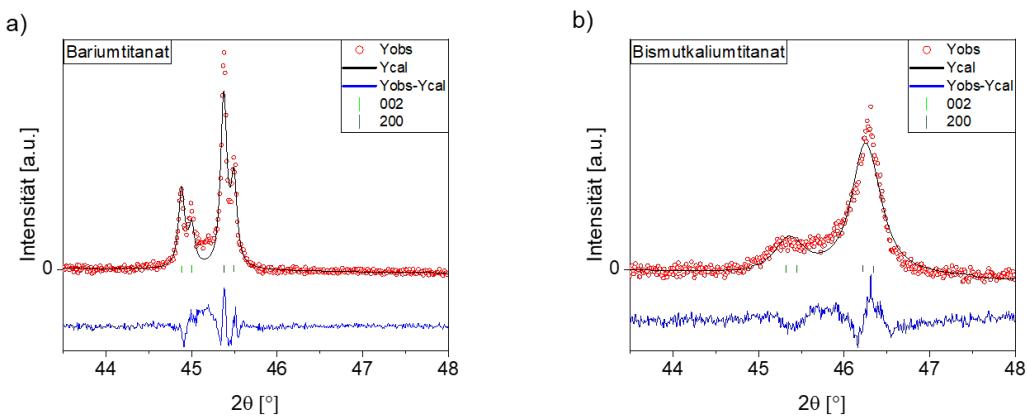


Abbildung 67: Rietveld-Verfeinerung an den Reflexpositionen 002 (hellgrün) und 200 (dunkelgrün): a) BT und b) BKT bei Raumtemperatur, mit Y_{obs} als den Messdaten und Y_{cal} als den berechneten Daten für eine tetragonale Kristallstruktur.

Diese einzelnen Röntgenbeugungsmessungen in Abhängigkeit der Temperatur wurden in Temperaturschritten von $25\text{--}400^\circ\text{C}$, für BKT bis 500°C , durchgeführt, um die temperaturabhängigen Gitterparameter zu bestimmen. Die extrahierten Gitterparameter aus der tetragonalen Kristallstruktur sind in Abbildung 68 temperaturabhängig dargestellt.

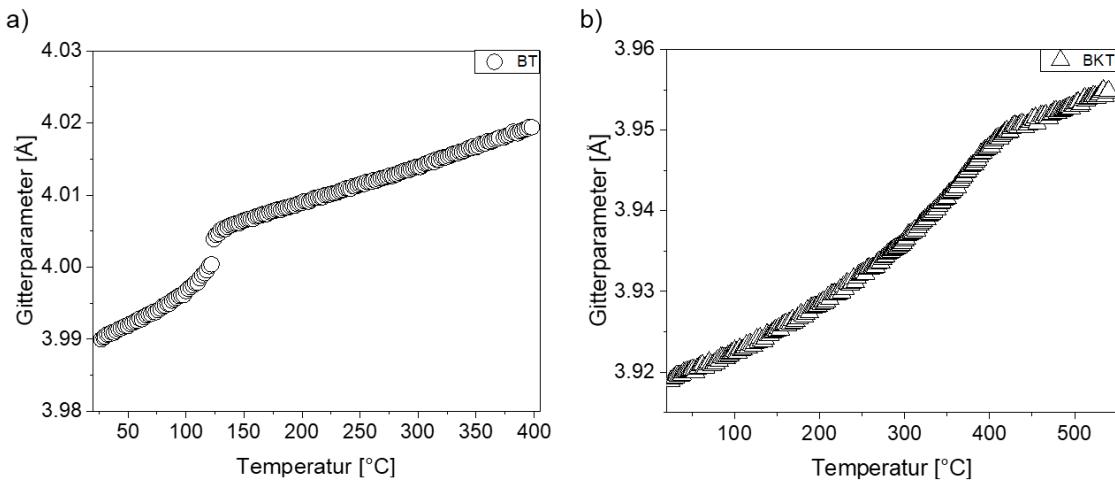


Abbildung 68: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter a, basierend auf den Verfeinerungsergebnissen für (a) BT und (b) BKT.

Um die maximale Krümmung zu bestimmen, wird ein geeignete Fit-Funktion benötigt, die es ermöglicht, nach Gleichung (6.9) zu differenzieren. Diese Funktion sollte einen linearen Abschnitt zu Beginn, eine exponentielle Änderung und erneut einen linearen Abschnitt besitzen. Aus diesem Grund wurde eine Sigmoidalfunktion (auch als Schwanenhals- oder S-förmige Funktion bekannt) gewählt, die den Verlauf des Gitterparameters a am besten beschreibt, wie in Gleichung (6.8) dargestellt.

$$f(x) = A_1 + (A_1 - A_2) \left[\frac{p}{1 + 10^{(\log x_1 - x)h_1}} + \frac{1 - p}{1 + 10^{(\log x_2 - x)h_2}} \right] \quad (6.8)$$

Die Parameter A_1 , A_2 , p , $\log x_1$, $\log x_2$, h_1 und h_2 werden mittels der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Die gefitteten Funktionen für BT und BKT sind in Abbildung 69 dargestellt.

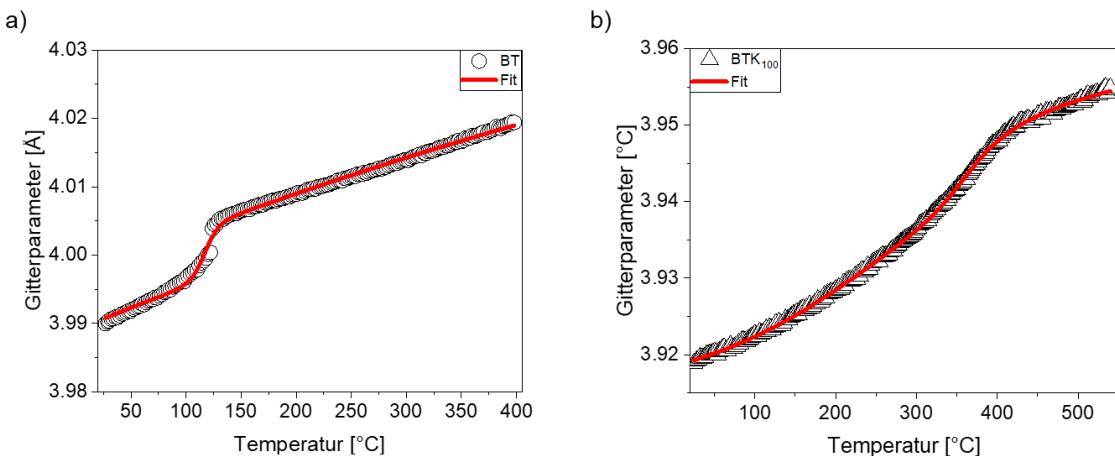


Abbildung 69: Fit mittels Sigmoidalfunktion zur Beschreibung der temperaturabhängigen Gitterparameterp für a) BT und b) BKT.

Zur Bestimmung der Curie-Temperatur (T_c) wird die maximale Krümmung der Funktion des Gitterparameters a als Funktion der Temperatur, $a(T)$, verwendet. Diese Methode basiert auf der Bestimmung des

Extrempunkts der Krümmung, da an diesem Punkt der Phasenübergang des Materials am ausgeprägtesten ist. Der Gitterparameter $a(T)$ zeigt während des Phasenübergangs eine charakteristische Veränderung, die sich durch eine Krümmung beschreiben lässt.

Die Krümmung $k(x)$ einer Funktion $f(x)$, die in diesem Fall den Gitterparameter beschreibt, kann durch Gleichung (6.9) berechnet werden.

$$k(x) = \frac{f''(x)}{(1 + f'(x)^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (6.9)$$

Hierbei bezeichnet $f'(x)$ die erste Ableitung von $f(x)$ und $f''(x)$ die zweite Ableitung. Diese Gleichung stellt eine gängige Methode zur Bestimmung der Krümmung einer Funktion dar, wobei die Krümmung das Maß für die Änderungsrate der Steigung der Funktion ist. Die maximale Krümmung tritt an dem Punkt auf, an dem der Übergang von einer Phase zur anderen am stärksten ausgeprägt ist, was direkt mit der Curie-Temperatur korreliert. Um die maximale Krümmung zu ermitteln, wird die Bedingung für ein Extremum verwendet, indem die erste Ableitung der Krümmung gleich null gesetzt wird

$$k'(x) = 0. \quad (6.10)$$

Das Lösen dieser Gleichung ermöglicht es, die Temperatur zu bestimmen, bei der die Krümmung maximal ist und somit der Phasenübergang stattfindet. Folglich kann angenommen werden, dass die Curie-Temperatur genau durch diesen Punkt am sinnvollsten charakterisiert ist, da die Kristallstruktur des Materials an dieser Stelle von tetragonal zu kubisch wechselt. Diese Methode wurde für jedes System eingesetzt, und die so ermittelten Curie-Temperaturen stimmen mit den experimentell gemessenen Werten überein.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Curie-Temperatur sind in Abbildung 60, dargestellt, wobei die Curie-Temperatur T_c in Abhängigkeit von der molaren Konzentration von BKT, abgekürzt als $x(BTK_x)$, gezeigt wird. Die Reinsysteme BT bei $x = 0$ und BKT bei $x = 100$ sind durch sternförmige Datenpunkte markiert, die mit den Literaturwerten der jeweiligen Curie-Temperaturen verglichen wurden. Dabei beträgt die Curie-Temperatur von BT 120 °C und von BKT 380 °C. Unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen den Gitterparametern und der Phasenumwandlung kann die Vegard'sche Regel auf die Mischkristalle BTK_x angewendet werden. Die gestrichelte Linie in der Abbildung 60 repräsentiert diesen linearen Verlauf zwischen den Curie-Temperaturen der beiden Referenzsysteme BT und BKT. Im Vergleich dazu zeigt die LCR-Methode (Messung der relativen Permittivität) eine deutliche Abweichung von diesem linearen Zusammenhang, insbesondere für das Reinsystem BKT, dessen Curie-Temperatur mit dieser Methode nicht ermittelt werden konnte. Die MC-Methode (mit grünen Kreisen dargestellt) zeigt hingegen nur eine geringe Abweichung von der Vegard'schen Linie im Bereich von 0–20 Mol%. In dem Bereich von 20–100 Mol% ist das Verhalten nahezu linear, mit einer minimalen Abweichung zur Vegard'schen Gerade. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die Mischkristallbildung zwischen BT und BKT erfolgreich umgesetzt wurde und dass die Bestimmung der Curie-Temperatur mittels der MC-Methode eine vielversprechende Möglichkeit bietet, ordnungsunabhängige Phasenumwandlungen in Mischkristallen präzise zu charakterisieren.

7 Zusammenfassung

Zur Minimierung der toxikologischen Belastung von Menschen und Umwelt sind wesentliche Fortschritte in der Entwicklung und Herstellung bleifreier funktionskeramischer Keramiken für den Einsatz in PTC-Heizern erforderlich. Ein vielversprechender Materialansatz zur Herstellung solcher PTC-Keramiken ist ein Mischkristallsystem auf der Basis von Bariumtitanat mit geeigneten, bleifreien Dotierelementen wie Bismut und Natrium bzw. Bismut und Kalium. Darauf basierend wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei bleifreie Materialsysteme auf Basis von Bariumtitanat in Verbindung mit Bismutnatriumtitanat ($\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$, BNT) bzw. Bismutkaliumtitanat ($\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$, BKT) untersucht. Sowohl BNT als auch BKN bilden mit Bariumtitanat einen Mischkristall, das Bariumbismutnatriumtitanat (BTN) sowie das Bariumbismutkaliumtitanat (BKT_x). Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Abbildung der gesamten Prozesskette von der Pulversynthese über die Herstellung von gesinterten Keramikproben bis hin zur elektrochemischen und mikrostrukturellen Charakterisierung für die oben genannten Systeme.

Die Synthese der Materialien erfolgt über eine klassische Mischoxidroute. Zur Validierung der Synthese wird die Röntgenbeugung (XRD) als Hauptcharakterisierungsmethode genutzt. Zunächst wird das Grundsystem Bariumtitanat (BaTiO_3 , BT) untersucht, das als Modellsystem zur Erarbeitung der Prozessroute dient. Ziel war die Übertragbarkeit der etablierten Verfahren auf neuen bleifreie Systeme. Prozessparameter, die einen signifikanten Einfluss auf die Herstellung von PTC-Keramiken haben, wurden systematisch identifiziert.

Bariumtitanat ist intrinsisch isolierend und benötigt eine sogenannte Donatordotierung, um halbleitende Eigenschaften zu entwickeln. Dafür eignen sich mehrere Elemente. Für diese Arbeit wurde eine Dotierung mit Nb^{5+} auf dem B-Platz der Perowskitstruktur gewählt. Dies wurde durch den Ersatz von TiO_2 durch 0,3 Mol% Nb^{5+} (in Form von Nb_2O_5) realisiert. Die Substitution des A-Platzes mit Bi/Na bzw. Bi/K bewirkt eine Erhöhung der Curie-Temperatur, während eine Substitution des B-Platzes freie Elektronen bereitstellt und somit als Donator fungiert.

Die Arbeiten umfassten neben der Pulveraufbereitung auch die Schritte Kalzinieren und Sintern, wobei die Einflüsse von Kalzinations- und Sintertemperatur auf die elektrischen und mikrostrukturellen Eigenschaften detailliert untersucht wurden. In einem weiteren Schritt wurden Akzeptordotierungen (Mn^{2+} , Fe^{3+}) eingebracht, um PTC-Keramiken mit einem Widerstandssprung von 2–3 Größenordnungen zu erzielen. Diese Dotierungen aus Mn^{2+} und Fe^{3+} erfolgten durch eine flüssige Zugabe entsprechender Lösung nach der Kalzination, sodass die Akzeptoren eine Art Mantel um die Partikel bildeten. Somit soll die Compensation des Donators im Korninneren vermieden und die Diffusionswege für alle beteiligten Elemente minimiert werden. Ziel war es, die Donator-Spezies bevorzugt im Korninneren und die Akzeptor-Spezies an den Partikelrändern, also Nahe der späteren Korngrenzen, zu positionieren. Das erarbeitete Verfahren eignet sich hervorragend, um PTC-Keramiken auf Basis von Bariumtitanat herzustellen. Dabei wurde das Phänomen des solute-drag beobachtet, welches das Kornwachstum beeinflusst und somit die PTC-Eigenschaften maßgeblich bestimmt. Die Defekteinbringung beginnt mit der ersten Wärmebehandlung, dem Kalzinieren. Mit steigender Kalzinierungstemperatur nimmt die Defektkonzentration an den Partikelloberflächen zu, was bei BT-Proben (ohne Akzeptor) zu kleineren Korngrößen nach dem Sintern führt. Durch die gezielte Zugabe von Akzeptoren nach der Kalzination bei BTA-Proben wird eine konstante Defektkonzentration an den Partikelloberflächen erreicht, was in nahezu gleichen Korngrößen der gesinterten Proben resultiert – unabhängig von der Kalzinierungstemperatur.

Im System Bariumbismutnatriumtitannat (BTN) wurde zur Erreichung einer Curie-Temperatur größer 150 °C eine Zusammensetzung von 90 Mol% Bariumtitannat und 10 Mol% Bismutnatriumtitannat gewählt. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Kornwachstum stark von einem Effekt beeinflusst wird, der jenem in bleihaltigen Peroskitsystemen ähnelt: Es kommt zu einer Segregation an den Korngrenzen sowie zum Verlust von Bi und Na über eine Verdampfung von Bi_2O_3 bzw. Na_2O , analog dazu, wie dies für das Abdampfen von PbO in bleihaltigen Systemen beschrieben ist. Dies geschieht bei den benötigten, hohen Sintertemperaturen von 1400 °C und führt zu intrinsischen Akzeptorzuständen an den Korngrenzen, die Elektronen binden und eine erhöhte Potenzialbarriere sowie einen gesteigerten Korngrenzwiderstand erzeugen. Daraus resultieren PTC-Keramiken mit einem Widerstandssprung über ca. drei Größenordnungen und einer Curie-Temperatur größer 150 °C. Niedrigere Sintertemperaturen führen hingegen zu unzureichender Verdichtung und dem Ausbleiben eines PTC-Effekts. Die flüssige Zugabe des Akzeptors, wie dies bei Bariumtitannat angewandt wurde, zeigt sich im BTN-System als ungeeignet, da dies die elektrisch leitenden Eigenschaften verschlechtert und das Kornwachstum weiter hemmt.

Für das System Bariumkaliumtitannat (BTK) wurde ein ähnlicher Ansatz verfolgt. Hier zeigten sich vergleichbare PTC-Eigenschaften, allerdings mit einem flacheren und geringeren Widerstandssprung sowie einem geringeren Maximalwiderstand. Auch in diesem Fall ist eine Sintertemperatur von 1400 °C nötig, um PTC-Eigenschaften und eine Curie-Temperatur größer 150 °C zu erzielen.

Die Bestimmung der Curie-Temperatur (T_c) aus den PTC-Kurven erfolgt näherungsweise. Die Genauigkeit dieser Methode hängt dabei von der Steilheit des Widerstandanstiegs im Bereich von T_c ab – je steiler der Anstieg, desto präziser die Bestimmung. Als Näherung für T_c dient die Referenztemperatur (T_{ref}). Zur Ermittlung von T_{ref} wird der minimale spezifische Widerstand ρ_{min} bestimmt und anschließen der Wert $\rho_{ref} = 2 \cdot \rho_{min}$ berechnet. Die zugehörige Temperatur $T(\rho_{ref})$ wird dann als $T_{ref} \approx T_c$ angenommen.

Bei Proben mit einem Phasenübergang zweiter Ordnung erwiesen sich konventionelle Verfahren jedoch als unzureichend. Daher wurde in dieser Arbeit eine Methode zur Bestimmung der Curie-Temperatur entwickelt: die "Maximum Curvature Methode" (MCM). Mithilfe temperaturabhängiger Röntgendiffraktogramme und Rietveld-Verfeinerungen der Gitterparameter konnten die Daten durch eine Sigmoidalfunktion gefittet und ausgewertet werden. Die Ergebnisse zeigten eine hohe Übereinstimmung mit den Messwerten der 2D-Auftragung.

Insgesamt erfüllen BTN-Keramiken die Anforderungen an PTC-Materialien besser als BTK-Keramiken, da sie einen größeren Widerstandssprung aufweisen. Beide Mischsysteme ermöglichen jedoch die Herstellung von PTC-Keramiken mit einer Curie-Temperatur über 150 °C. Die Segregation an den Korngrenzen bzw. die anschließende Abdampfung, was in bleihaltigen Systemen ebenfalls bekannt ist, spielt eine entscheidende Rolle und lässt sich nur durch entsprechende Anpassungen beherrschen. Optimierungen der Donator- und Akzeptor-Konzentrationen bieten vielversprechende Möglichkeiten, die Materialeigenschaften weiter zu verbessern und spezifisch an unterschiedliche Anwendungen anzupassen. Besonders hervorzuheben ist das hohe Potenzial der Materialien für den Einsatz in Heizelementen, das durch die erzielten PTC-Eigenschaften eindrucksvoll belegt wurde. Um dieses Potenzial vollständig auszuschöpfen und die industrielle Anwendbarkeit zu erweitern, könnten zukünftige Untersuchungen zur Langzeitstabilität wertvolle Erkenntnisse liefern.

Literaturverzeichnis

1. Kim KY, Kim SC, Kim MS. Experimental studies on the heating performance of the PTC heater and heat pump combined system in fuel cells and electric vehicles. *International Journal of Automotive Technology*. 2012 Oct 2;13(6):971–7. Available from: <http://link.springer.com/article/10.1007/s12239-012-0027-2>
2. European Commission. Achievements of the von der Leyen Commission. 2024. p. 1–8.
3. Delbeke J, Runge-Metzger A, Slingenbergh Y, Werksman J. The Paris Agreement. In: *Towards a Climate-Neutral Europe*. London: Routledge; 2019. p. 24–45. Available from: <https://www.taylor-francis.com/books/9789276082569/chapters/10.4324/9789276082569-2>
4. Panda PK, Sahoo B. PZT to lead free piezo ceramics: A review. *Ferroelectrics*. 2015;474(1):128–43.
5. Wu J, Xiao D, Zhu J. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries. *Chem Rev*. 2015;115(7):2559–95.
6. Saburi O. Properties of Semiconductive Barium Titanates. *J Physical Soc Japan*. 1959 Sep 12 [cited 2023 Nov 8];14(9):1159–74. Available from: <https://journals.jps.jp/doi/abs/10.1143/JPSJ.14.1159>
7. Heywang W. Amorphe und polykristalline Halbleiter. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1984. (Halbleiter-Elektronik; vol. 18). Available from: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-95447-4>
8. Ivers-Tiffée E, von Münch W. *Werkstoffe der Elektrotechnik*. Werkstoffe der Elektrotechnik. 2007.
9. Moulson AJ, Herbert JM. *Electroceramics*. 2003. 576 p.
10. Schaumburg H. *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik*. 1991. 651 p.
11. Stiny L. *Passive elektronische Bauelemente*. Passive elektronische Bauelemente. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; 2015. Available from: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-658-08652-7>
12. Heywang W. Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1964 Oct 1 [cited 2022 Jul 26];47(10):484–90. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1151-2916.1964.tb13795.x>
13. Jonker GH. Some aspects of semiconducting barium titanate. *Solid State Electronics*. 1964 Dec 1 [cited 2019 Nov 26];7(12):895–903. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038110164900681>
14. Chen YL, Yang SF. PTCR effect in donor doped barium titanate: Review of compositions, microstructures, processing and properties. *Advances in Applied Ceramics*. 2011;110(5):257–69.
15. Ihrig H, Puschert W. A systematic experimental and theoretical investigation of the grain-boundary resistivities of n-doped BaTiO₃ ceramics. *J Appl Phys*. 1977;48(7):3081–8.

16. Huybrechts B, Ishizaki K, Takata M. Experimental Evaluation of the Acceptor-States Compensation in Positive-Temperature-Coefficient-Type Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992;75(3):722–4.
17. Brzozowski E, Castro M. Conduction mechanism of barium titanate ceramics.
18. Zubair MA, Leach C. Modeling the resistance-temperature characteristic of a positive temperature coefficient thermistor, using experimentally determined permittivity data. *Appl Phys Lett*. 2007 [cited 2024 Feb 7];91(8):82105. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.2768034>
19. Heywang W. Bariumtitanat als Sperrschiechthalbleiter. *Solid State Electronics*. 1961 Jul 1 [cited 2024 Jan 30];3(1):51–8. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038110161900806>
20. Heywang W, Brauer H. Zum Aufbau der Sperrsichten in kaltleitendem Bariumtitanat. *Solid State Electron*. 1965 Feb [cited 2024 Feb 7];8(2):129–35. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038110165900444>
21. Heywang W. Semiconducting barium titanate. *J Mater Sci*. 1971;6(9):1214–24.
22. Huybrechts B, Ishizaki K, Takata M. The positive temperature coefficient of resistivity in barium titanate. *J Mater Sci*. 1995;30(10):2463–74.
23. Kröger FA, Vink HJ. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. In: *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*. 1956. p. 307–435. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0081194708601356>
24. Lewis G V., Catlow CRA. Defect studies of doped and undoped barium titanate using computer simulation techniques. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1986;47(1):89–97.
25. Lewis G V., Catlow CRA, Casselton REW. PTCR Effect in BaTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*. 1985;68(10):555–8.
26. CHAN N -H, SMYTH DM. Defect Chemistry of Donor-Doped BaTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*. 1984;67(4):285–8.
27. Shi T, Chen Y, Guo X. Defect chemistry of alkaline earth metal (Sr/Ba) titanates. *Prog Mater Sci* . 2016;80:77–132. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.10.002>
28. Brzozowski E, Castro MS. Defect profile and electrical properties of Nb₂O₅-doped BaTiO₃ materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2003;14(8):471–6.
29. Nowotny J, Rekas M. Defect chemistry of BaTiO₃. *Solid State Ion*. 1991 [cited 2024 Feb 4];49(C):135–54. Available from: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271411/1-s2.0-S0167273800X01221/1-s2.0-016727389190079Q/main.pdf?x-amz-security-token=AgoJb3JpZ2luX2VjEDsaCXVzLWVhc3QtMSJG-MEQCIFeBbZE%2FLMSIcbpjKT73m%2BDmhC1C5qZao%2FA%2FznmqpwOAiBY96vPQ9v8TzsIWsdvue9d17K%2FyHEEKzFPUMt>
30. De Souza RA, Fleig J, Merkle R, Maier J. SrTiO₃: A model electroceramic. *Zeitschrift für Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*. 2003;94(3):218–25.

31. Shi T, Chen Y, Guo X. Defect chemistry of alkaline earth metal (Sr/Ba) titanates. *Prog Mater Sci*. 2016 [cited 2024 Feb 4];80:77–132. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.10.002>
32. Smyth DM. The Defect Chemistry of Metal Oxides. System. 2000. 294 p.
33. Nowotny J. Defect chemistry of BaTiO_3 . *Solid State Ion*. 1991 Dec;49:135–54. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016727389190079Q>
34. Singh M, Yadav BC, Ranjan A, Kaur M, Gupta SK. Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor. *Sens Actuators B Chem*. 2017;241:1170–8. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516316446>
35. Megaw HD, Darlington CNW. Geometrical and structural relations in the rhombohedral perovskites. *Acta Crystallographica Section A*. 1975 Mar 1;31(2):161–73. Available from: message:%3Cf9c2764a-7654-e79f-8213-f63f1d241c74@mat.ethz.ch%3E%0Apapers3://publication/uuid/4C813626-4A31-4863-A8F2-8FDABEA26378
36. Kay HF, Voussen P. XCV. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1949 Oct [cited 2024 Jan 26];40(309):1019–40. Available from: <https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tphm19>
37. Megaw HD. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *Proceedings of the Physical Society*. 1946;58(2):133–52.
38. Kay HF. Preparation and properties of crystals of barium titanate, BaTiO_3 . *Acta Crystallogr*. 1948;1(5):229–37.
39. Merz WJ. The electric and optical behavior of BaTiO_3 single-domain crystals. *Physical Review*. 1949;76(8):1221–5.
40. Sagdeo A, Nagwanshi A, Pokhriyal P, Sinha AK, Rajput P, Mishra V, et al. Disappearance of dielectric anomaly in spite of presence of structural phase transition in reduced BaTiO_3 : Effect of defect states within the bandgap. *J Appl Phys*. 2018 Apr 28 [cited 2019 Dec 19];123(16):161424. Available from: <https://pubs.aip.org/jap/article/123/16/161424/400521/Disappearance-of-dielectric-anomaly-in-spite-of>
41. Kahn M. Preparation of Small-Grained and Large-Grained Ceramics from Nb-Doped BaTiO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*. 1971 Sep 2;54(9):452–4. Available from: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12383.x>
42. Kahn M. Influence of Grain Growth on Dielectric Properties of Nb-Doped BaTiO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*. 1971;54(9):455–7.
43. Lin T -F, Hu C -T, Lin I -N. Influence of Stoichiometry on the Microstructure and Positive Temperature Coefficient of Resistivity of Semiconducting Barium Titanate Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990;73(3):531–6.

44. Ihrig H. The positive temperature coefficient resistivity of BaTiO₃ ceramics as a function of the amount of titanium-rich second phase. *physica status solidi (a)*. 1978 Jun 16 [cited 2023 Oct 26];47(2):437–44. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pssa.2210470213>
45. Ihrig H. PTC Effect in BaTiO₃ as a Function of Doping with 3d Elements. *Journal of the American Ceramic Society*. 1981 Oct 2 [cited 2023 Nov 14];64(10):617–20. Available from: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10228.x>
46. Mächler D, Schmidt R, Töpfer J. Synthesis, doping and electrical bulk response of (Bi_{1/2}Na_{1/2})_xBa_{1-x}TiO₃ + CaO –based ceramics with positive temperature coefficient of resistivity (PTCR). *J Alloys Compd*. 2018 Sep;762:209–15. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838818317286>
47. Buhrer CF. Some Properties of Bismuth Perovskites. *J Chem Phys*. 2005 Feb 13 [cited 2019 Jun 17];36(3):798–803. Available from: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1732613>
48. Hou YD, Hou L, Huang SY, Zhu MK, Wang H, Yan H. Comparative study of K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ nanoparticles derived from sol-gel-hydrothermal and sol-gel routes. *Solid State Commun.* 2006 Mar;137(12):658–61.
49. Zhao S, Li G, Ding A, Wang T, Yin Q. Ferroelectric and piezoelectric properties of (Na,K)_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ lead free ceramics. *J Phys D Appl Phys*. 2006 May 21 [cited 2019 Jun 17];39(10):2277–81. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/39/10/042>
50. König J, Spreitzer M, Jančar B, Suvorov D, Samardžija Z, Popovič A. The thermal decomposition of K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 2009 Jun 1 [cited 2019 Jun 17];29(9):1695–701. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221908005414>
51. Takeda H, Shimada T, Katsuyama Y, Shiosaki T. Fabrication and operation limit of lead-free PTCR ceramics using BaTiO₃-(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ system. *J Electroceram*. 2009 Feb 4 [cited 2022 Jul 26];22(1–3):263–9. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10832-007-9398-6>
52. Inaba K, Fujii I, Nakashima K, Hayashi H, Yamamoto Y, Kuroiwa Y, et al. Preparation of Grain-Oriented Ceramics with Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate and their Piezoelectric Properties. *Key Eng Mater*. 2013 Sep [cited 2020 Jan 20];582:80–3. Available from: <https://www.scientific.net/KEM.582.80>
53. Tabuchi K, Nagata H, Takenaka T. Fabrication and electrical properties of potassium excess and poor (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2013;121(1416):623–6. Available from: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/121/1416/121_JCSJ-P13070/_article
54. Tabuchi K, Inoue Y, Nagata H, Takenaka T. Effects of Starting Raw Materials for Fabricating Dense (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ Ceramics. *Ferroelectrics*. 2013 Jan 1 [cited 2023 Oct 27];457(1):124–30. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150193.2013.848767>
55. Matsubara M, Yamaguchi T, Kikuta K, Hirano S ichi. Sinterability and Piezoelectric Properties of (K,Na)NbO₃ Ceramics with Novel Sintering Aid. *Jpn J Appl Phys*. 2004 Oct 8 [cited 2023 Nov 9];43(10):7159–63. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.43.7159>

56. Nagata H, Sato S, Hiruma Y, Takenaka T. Fabrication of dense KNbO₃ ceramics derived from KHCO₃ as a starting material. *Applied Physics Express*. 2012 Jan 10 [cited 2019 Jun 24];5(1):011502. Available from: <http://stacks.iop.org/1882-0786/5/011502>
57. Yang J, Hou Y, Wang C, Zhu M, Yan H. Relaxor behavior of (K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ ceramics derived from molten salt synthesized single-crystalline nanowires. *Appl Phys Lett*. 2007 Jul 9 [cited 2023 Nov 10];91(2). Available from: [/aip/apl/article/91/2/023118/325311/Relaxor-behavior-of-K0-5Bi0-5-TiO3-ceramics](https://aip.org/article/91/2/023118/325311/Relaxor-behavior-of-K0-5Bi0-5-TiO3-ceramics)
58. Wada T, Toyoike K, Imanaka Y, Matsuo Y. Dielectric and piezoelectric properties of (A_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-ANbO₃ (A = Na, K) systems. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. 2001 Sep 1 [cited 2023 Nov 10];40(9 B):5703–5. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.40.5703>
59. Wada T, Fukui A, Matsuo Y. Preparation of (K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ ceramics by polymerized complex method and their properties. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. 2002 Nov 1 [cited 2023 Oct 27];41(11 B):7025–8. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.41.7025>
60. I. Fujii, Y. Ito, T. Suzuki TW. Ferroelectric and piezoelectric properties of. *J Mater Res*. 2015 Jul 8 [cited 2023 Nov 10];117(7 A):241–5. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.44.5040>
61. Takeda H, Harinaka H, Shiosaki T, Zubair MA, Leach C, Freer R, et al. Fabrication and positive temperature coefficient of resistivity properties of semiconducting ceramics based on the BaTiO₃-(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ system. *J Eur Ceram Soc*. 2010 Jan;30(2):555–9.
62. Ramanan MV, Kiran SR, Ramamanohar Reddy N, Siva Kumar K V., Murthy VRK, Murty BS. Synthesis of Lead Free Sodium Bismuth Titanate (Nbt) Ceramic By Conventional and Microwave Sintering Methods. *J Adv Dielectr*. 2011 Jan [cited 2024 Feb 13];01(01):71–7. Available from: www.worldscientific.com
63. Suchanicz J, Ptak WS. On the phase transition in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃. *Ferroelectrics Letters Section*. 1990 Sep 1 [cited 2024 Feb 11];12(3):71–8. Available from: <https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=gfel20>
64. Smolenskii GA, Isupov VA, Agranovskaya AI, Krainik NN. New ferroelectrics with complex compounds. IV. *Fizika Tverdogo Tela SanktPeterburg*. 1960;2:2982–5.
65. Pronin IP, Syrnikov PP, Isupov VA, Egorov VM, Zaitseva NVZ, Ioffe AP. Peculiarities of phase transitions in sodium-bismuth titanate. *Ferroelectrics*. 1980 [cited 2024 Feb 11];25(1):395–7. Available from: <https://doi.org/10.1080/00150198008207029>
66. Gorfman S, Thomas PA. Evidence for a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material Na_{0.5}Bi₁TiO₃. *J Appl Crystallogr*. 2010;43(6):1409–14.
67. Aksel E, Forrester JS, Jones JL, Thomas PA, Page K, Suchomel MR. Monoclinic crystal structure of polycrystalline Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃. *Appl Phys Lett*. 2011 Apr 11 [cited 2024 Feb 11];98(15):152901. Available from: [/aip/apl/article/98/15/152901/340394/Monoclinic-crystal-structure-of-polycrystalline](https://aip.org/article/98/15/152901/340394/Monoclinic-crystal-structure-of-polycrystalline)

68. Yoneda Y, Nagamoto T, Nakai T, Kobune M. Local Structure Analysis of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.4}\text{Li}_{0.1}\text{TiO}_3$, and $0.95\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 \cdot 0.05\text{BaMn}_{1/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_3$. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*. 2016 Jun 1;41(2):197–200.
69. Takenaka T, Maruyama KI, Sakata K. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Jpn J Appl Phys*. 1991 Sep 1 [cited 2024 Feb 19];30(9S):2236–9. Available from: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1958.tb12903.x>
70. Sung YS, Kim JM, Cho JH, Song TK, Kim MH, Chong HH, et al. Effects of Na nonstoichiometry in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{TiO}_3$ ceramics. *Appl Phys Lett*. 2010 Jan 11 [cited 2024 Feb 11];96(2):22901. Available from: [/aip/apl/article/96/2/022901/119698/Effects-of-Na-nonstoichiometry-in-Bi0.5Na0.5-x](https://aip.org/article/96/2/022901/119698/Effects-of-Na-nonstoichiometry-in-Bi0.5Na0.5-x)
71. Uchida K, Kikuchi T. Subsolidus Phase Equilibria in the System $\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\text{TiO}_2$ at 1000°C. *Journal of the American Ceramic Society*. 1978 Jan 2;61(1–2):5–8. Available from: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09217.x>
72. Zuo R, Su S, Wu Y, Fu J, Wang M, Li L. Influence of A-site nonstoichiometry on sintering, microstructure and electrical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics. *Mater Chem Phys*. 2008;110(2–3):311–5.
73. Takenaka T, Sakata KO, Toda KO. Piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based ceramics. *Ferroelectrics*. 1990 Jun 1;106(1):375–80. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150199008214612>
74. Yu H, Ye ZG. Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the lead-free $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BiAlO}_3$ solid solution. *Appl Phys Lett*. 2008;93(11):3–6.
75. Li M, Zhang H, Cook SN, Li L, Kilner JA, Reaney IM, et al. 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*. 2015;27(2):629–34.
76. Rao BN, Datta R, Chandrashekaran SS, Mishra DK, Sathe V, Senyshyn A, et al. Local structural disorder and its influence on the average global structure and polar properties in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 2013;88(22):224103.
77. Herabut A, Safari A. Effects of substitution in A- and B-site cations of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*. 1996;2:775–8.
78. Li H, Kang J, Guo F, Qu Y, Yang D. Effect of the Nb_2O_5 content on electrical properties of lead-free $\text{BaTiO}_3\text{-}\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Ceram Int*. 2013 Sep [cited 2024 Feb 22];39(7):7589–93. Available from: www.sciencedirect.com
79. Reichmann K, Feteira A, Li M. Bismuth Sodium Titanate based materials for piezoelectric actuators. Vol. 8, *Materials*. MDPI AG; 2015. p. 8467–95.
80. Lee S, Randall CA, Liu ZK. Modified phase diagram for the barium oxide-titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007;90(8):2589–94.

81. DIN EN 623-2. Hochleistungskeramik; Monolithische Keramik; Allgemeine und strukturelle Eigenschaften; Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität. Deutsche Fassung EN 623-2: Beuth Verlag: Berlin, Germany; 1993.
82. Rodríguez-Carvajal. Fullprof: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. 1990. p. 127.
83. Raddaoui Z, Lahouli R, Kossi SEL, Dhahri J, Khirouni K, Taibi K. Effect of oxygen vacancies on dielectric properties of $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{TiO}_3$ compounds. *J Alloys Compd.* 2019;771:67–78. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.242>
84. Ihrig H. PTC Effect in BaTiO_3 as a Function of Doping with 3d Elements. *Journal of the American Ceramic Society.* 1981;64(10):617–20.
85. Daniels J, Haerdtl KH, Wernicke R. Ptc Effect of Barium Titanate. *Philips Tech Rev.* 1978;38(3):73–82.
86. Kabekkodu SN, Dosen A, Blanton TN. PDF-5+: A comprehensive powder diffraction fileTM for materials characterization. *Powder Diffr.* 2024;39(2):47–59.
87. Humphreys FJ. A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures - I. The basic model. *Acta Mater.* 1997 Oct;45(10):4231–40. Available from: <https://www.scientific.net/AMM.385-386.216>
88. Cahn JW. The impurity-drag effect in grain boundary motion. *Acta Metallurgica.* 1962;10(9):789–98.
89. Powers JD, Glaeser AM. Grain boundary migration in ceramics. *Interface Science.* 1998;6(1–2):23–39.
90. Rohrer GS. 'Introduction to grains, phases, and interfaces - An interpretation of microstructure,' *Trans. AIME*, 1948, vol. 175, pp. 15-51, by C.S. Smith. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science.* 2010;41(3):457.
91. Rahaman MN. Ceramic Fabrication Processes: An Introductory Overview. In: *Ceramic Processing*. CRC Press; 2018. p. 1–36. Available from: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781420007046/chapters/10.1201/9781315276045-1>
92. Dannenberg R, Stach E, Groza JR. Phenomenological description of grain, growth stagnation for nanocrystalline films and powders. *J Mater Res.* 2001;16(4):1090–5.
93. Michels A, Krill CE, Ehrhardt H, Birringer R, Wu DT. Modelling the influence of grain-size-dependent solute drag on the kinetics of grain growth in nanocrystalline materials. *Acta Mater.* 1999;47(7):2143–52.
94. Kittel C. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Physical Review.* 1946;70(11–12):965–71.
95. Mitsui T, Furuichi J. Domain structure of rochelle salt and KH_2PO_4 . *Physical Review.* 1953;90(2):193–202.

96. Picht G. Einfluss der Korngrösse auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Materialien. 2013. 178 p.
97. Zubair MA, Takeda H, Hoshina T, Tsurumi T. Synthesis of lead-free air-sintered BaTiO_3 - $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based positive-temperature- coefficient of resistance ceramics by Ca addition and the defect chemistry of semiconductivity. *Jpn J Appl Phys.* 2013;52(9 PART2):1–8.
98. Li M, Li L, Zang J, Sinclair DC. Donor-doping and reduced leakage current in Nb-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Appl Phys Lett.* 2015;106(10):0–5. Available from: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4914509>
99. Fan L, Werner W, Subotić S, Schneider D, Hinterstein M, Nestler B. Multigrain phase-field simulation in ferroelectrics with phase coexistences: An improved phase-field model. *Comput Mater Sci.* 2022 Feb;203(December 2021):111056. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.comatsci.2021.111056>
100. Frey MH, Xu Z, Han P, Payne DA. Role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics. *Ferroelectrics.* 1998;206–207(1–4; 1–2):337–53.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Journalartikel

Fan L, Werner W, Subotić S, Schneider D, Hinterstein M, Nestler B. Multigrain phase-field simulation in ferroelectrics with phase coexistences: An improved phase-field model. *Comput Mater Sci*. 2022 Feb;203(December 2021):111056. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.commat.2021.111056>

Konferenzbeiträge

Subotić S, A. Eberwein, T. Weismann, S. Wagner, E.C. Bucharsky, K.G. Schell. (2024) Poster: Determination of the Curie temperature by temperature-dependent X-ray diffraction of barium bismuth potassium titanate. **XIX Electro ceramics (ECERS 24)**, Vilnius University in Lithuania

Subotić S, A. Eberwein, T. Weismann, S. Wagner, E.C. Bucharsky, K.G. Schell. (2024) Poster: Determination of atomic positions and lattice parameters in barium titanate for calculations of energy function coefficients. **99 Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft (DKG)**, Hochschule Koblenz

Subotić S, A. Eberwein, T. Weismann, S. Wagner, E.C. Bucharsky, K.G. Schell. (2025) Poster: New method for the exact determination of the Curie temperature using temperature-dependent X-ray diffraction on the model system barium titanate, **49th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC25)**, Daytona Beach, Florida, USA

