

# **Untersuchung elektromechanischer Mechanismen in ferroelektrischen Bariumtitanat-Keramiken**

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

**M.Sc. Lucas Lemos da Silva**

geb. in Campo Grande, MS, Brasilien

Tag der mündlichen Prüfung:

27. März 2026

Hauptreferent:

Prof. Dr. Sc. Eng. Kaline P. Furlan

Korreferenten:

Prof. Dr. rer. nat Helmut Ehrenberg



# Kurzfassung

Die Substanz Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ , oder BT) ist ein bleifreies keramisches Material mit ferroelektrischen Eigenschaften und ist eine Schlüsselkomponente für verschiedene Anwendungen in elektronischen Geräten. BT ist in einer perowskitartigen Kristallstruktur mit tetragonaler Symmetrie bei Raumtemperatur angeordnet.

In dieser Arbeit wird polykristallines BT mit verschiedenen mittleren Korngrößen von 0,4 bis 15  $\mu\text{m}$  systematisch untersucht. Um dieses breite Spektrum an Proben mit unterschiedlichen Korngrößen zu erhalten und abnormales Kornwachstum erfolgreich zu vermeiden, wurden vier Sinter Techniken angewandt: Konventionelles Sintern, *Rapid Sintering*, *Field Assisted Sintering Technology* und *Two-Steps sintering*.

Die Proben wurden elektromechanischen Untersuchungen unterzogen, wobei sich zeigte, dass die Proben mit einer Korngröße nahe 1  $\mu\text{m}$  die höchsten Werte der relativen Permittivität von 12000 und des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}$  von über 400 pm/V aufwiesen. Durch Erniedrigung oder Erhöhung der Korngröße wurde eine Abschwächung der Eigenschaften beobachtet. Dies liegt daran, dass viele der elektromechanischen Eigenschaften von der Domänenwanddichte und ihrer Mobilität abhängen, die wiederum von internen Spannungen beeinflusst werden, die umgekehrt proportional zur Korngröße des Materials sind. Innere Spannungen erhöhen die Domänenwanddichte und verringern gleichzeitig ihre Beweglichkeit. Polykristalline BT-Proben mit einer Korngröße nahe 1  $\mu\text{m}$  finden einen optimalen Punkt in diesem Gleichgewicht. Dieser enge Bereich von Korngrößen wird als SDM bezeichnet (*Korngrößenbereich höherer Domänenwanddichte und Mobilität*).

Mit Hilfe konventioneller und hochenergetischer Röntgenbeugung wurden die Auswirkungen der Korngröße auf die Struktur beobachtet. Die Verzerrung der Einheitszelle nimmt bei Proben mit einer Korngröße unter SDM dramatisch von 1,0 auf 0,4 % ab, während der quasihydrostatische Druck von 80 auf 400 MPa ansteigt. Die Kristallstruktur in der Nähe der Oberfläche und in der Bulkstruktur des Materials zeigte leichte Unterschiede. Widersinnigerweise sind die Verzerrung und das Einheitszellvolumen an der Oberfläche des Materials kleiner als in der Bulkstruktur.

Unter Verwendung eines Detektors mit hoher Winkelauflösung (MAD) in einem Versuchsaufbau für *in situ* Messungen mit einem elektrischen Feld von 2 kV/mm wurde eine tiefgehende Analyse der Materialstruktur durchgeführt. Durch die Kombination von Daten, die mit dem MAD und dem 2D-Detektor gewonnen wurden und mit Hilfe der STRAP-Methode (*Strain, Texture, and Rietveld Analysis for Piezoceramics*) wurde eine Koexistenz von orthorhombischen Phasen bei Raumtemperatur identifiziert und quantifiziert, mit einem Phasenanteil von 46% in einer Schlüsselprobe im ungepolten Zustand. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes von 2 kV/mm stieg der orthorhombische Phase Anteil auf 82,3 % an, wobei er im remanenten Zustand auf 77,6 % zurückgeht. Der Anteil der orthorhombischen Phase variiert mit der Korngröße, wobei die Proben in SDM den höchsten Anteil an orthorhombischer Phase aufweisen. Aufgrund experimenteller Beschränkungen war es nicht möglich, grobkörnige Proben in diesem Synchrotron-Versuchsgerät zu analysieren.

Mittels Neutronenbeugung in einer Versuchsanlage, ebenfalls *in situ*, wurden Proben mit Korngrößen von 0,8, 2,12 und 14,8  $\mu\text{m}$  in einem vollständigen bipolaren elektrischen Feldzyklus analysiert. Mit Hilfe der STRAP-Technik wurde auch die koexistierende orthorhombische Phase identifiziert und quantifiziert. Bei feinkörnigen Proben wurde dasselbe beobachtet wie bei den Synchrotron-Ergebnissen, allerdings weist die grobkörnige Probe im ungepolten Zustand eine schwache orthorhombische Phase von nur 10 % auf, die jedoch bei einem angelegten elektrischen Feld von 2 kV/mm auf 75 % ansteigt und sich als vollständig reversibel erweist. Die mit der STRAP-Methode aus den Strukturdaten berechnete Dehnungskurve stimmt sehr gut mit der im Labor gemessenen makroskopischen

Dehnungskurve überein. Es zeigte sich, dass der intrinsische Dehnungsmechanismus des Kristallgitters entlang der Richtung des elektrischen Feldes fast nicht vorhanden ist und die Mechanismen der ferroelektrischen Domänenumschaltung und der durch das elektrische Feld induzierten Phasenumwandlung überwiegen.



# Abstract

The compound barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ , or BT) is a lead-free ceramic material with ferroelectric properties and is a key compound for several applications in electronic devices. BT is arranged in a perovskite-type crystal structure with tetragonal symmetry at room temperature.

In this work polycrystalline BT with various average grain sizes ranging from 0.4 to 15  $\mu\text{m}$  is systematically investigated. To obtain this wide range of samples of different grain sizes and to successfully avoid abnormal grain growth four sintering techniques were used: conventional, rapid sintering, field assisted sintering technology, and two-steps sintering.

The samples were characterized by using electromechanical tests; samples with an average grain size close to 1  $\mu\text{m}$  revealed the highest values of relative permittivity reaching 12000 and piezoelectric coefficient  $d_{33}$  above 400 pm/V. By reducing or increasing the grain size, an attenuation of its properties was observed. This is because many of the electromechanical properties depend on the domain wall density and its mobility, which in turn are influenced by internal stresses that are inversely proportional to the grain size of the material. Internal stress increases the domain wall density while reducing its mobility. Polycrystalline BT samples with a grain size close to 1  $\mu\text{m}$  find an optimum point in this equilibrium. This narrow range of grain sizes is called SDM (*Grain Size range of higher domain wall Density and Mobility*).

By means of conventional and high-energy X-ray diffraction the grain size effects on the structure were observed. The unit cell distortion decreases dramatically from 1.0 to 0.4 % in samples with grain size below SDM, while the quasi-hydrostatic pressure increases from 80 to 400 MPa. The crystal structure near the

surface and in the bulk of the material showed mild differences. Counterintuitively, the distortion and unit cell volume at the surface of the material is smaller than in the bulk.

Using a high angular resolution detector (MAD) in an experimental set-up of *in situ* measurements under an applied electric field of up to 2 kV/mm a deep analysis of the material structure was conducted. Combining data obtained by MAD and 2D detector and by means of the STRAP methodology (*Strain, Texture, and Rietveld Analysis for Piezoceramics*), the existence of an orthorhombic phase at room temperature was identified and quantified with a phase fraction of 46% in a key sample in the unpoled state. At an electric field of 2 kV/mm the orthorhombic phase fraction was increased to 82.3 %, while it reduced to a small extent in the remanent state by 4.7 %. The fraction of orthorhombic phase varies with grain size, with samples in SDM having the highest fraction of orthorhombic phase present. Due to experimental limitations coarse-grained samples could not be analysed in this synchrotron experimental apparatus.

By means of neutron diffraction in an experimental apparatus also *in situ*, samples with grain sizes of 0.8, 2.12 and 14.8  $\mu\text{m}$  were analysed in a complete bipolar electric field cycle. Using of the STRAP technique the existing orthorhombic phase was also identified and quantified. The same was observed for fine-grained samples as in the synchrotron results, however the coarse-grained sample in the unpoled state presents a weak orthorhombic phase fraction of only 10 %, however at 2 kV/mm applied electric field the fraction increases to 75 % and proved to be completely reversible. The strain curve calculated by the STRAP method from the structural data models fits very well with the macroscopic strain curve measured in the laboratory. It was revealed that the intrinsic strain mechanism of crystal lattice stretching along the electric field direction is almost nil, and the mechanisms of ferroelectric domain switching and electric field induced phase transformation predominate.

# Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Forschungsarbeiten als Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD) und als Mitglied der Emmy-Noether-Gruppe an der Abteilung Keramische Werkstoffe und Technologien (KWT) des Instituts für Angewandte Materialien (IAM) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Die Betreuung erfolgte durch Dr.-Ing. Jan Manuel Hinterstein, Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann und Prof. Dr. Sc. Eng. Kaline P. Furlan, denen ich für ihre fachliche Unterstützung und wissenschaftliche Begleitung meinen besonderen Dank ausspreche.

Zuallererst danke ich meinem Doktorvater Dr. Manuel Hinterstein, der enormes Vertrauen in mich setzte und keine Mühen scheute, mich anzuleiten, Vorschläge zu machen und meine Aktivitäten zu korrigieren.

Ich möchte Prof. Dr. Michael J. Hoffmann dafür danken, dass er mich aufgenommen und am IAM-KWT willkommen geheißen hat, wo es möglich war, die Forschungsaktivitäten durchzuführen. Und für seine Bereitschaft, mir während dieser Zeit mit Beratung und Unterstützung zur Seite zu stehen.

Ich danke Prof. Dr. Sc. Eng. Kaline P. Furlan, die in Nachfolge von Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann am KWT bereit war, meine Betreuung zu übernehmen und damit den Abschluss sowie die Verteidigung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Ich danke Prof. Dr. Günter Schell, Dr. Susanne Wagner und Dr. Claudia Bucharsky für ihre Geduld und ständige Unterstützung bei meinen Aufgaben und meiner Routine am Institut. Mein Dank geht auch an Rainer Müller, Dominic Creek und Ali Sabir für ihre technische Unterstützung. Ich möchte Aline Deubel für ihre

große Hilfe zu Beginn des Promotionsprogramms danken, sowie Helga Scherer und Elif Pfirrmann für ihre ständige administrative Unterstützung.

Ich danke allen meinen Doktorandenkollegen am IAM-KWT, die mich während dieser Zeit direkt oder indirekt unterstützt haben und die für eine freundliche und fesselnde Arbeitsatmosphäre sorgen. Insbesondere Dr. Kai-Yang Lee, Dr. Jan Preusker und Dr. Bastian Kraft.

An die Studenten M.Sc. Vinícius da Cruz Neris Gessner, M.Sc. Christian Stern und M.Sc. Gaurav Vajpayee, die mir vertraut haben und unter meiner Betreuung gearbeitet haben.

Ich danke Dr. Alexander Shöckel und Dr. Martin Etter für ihre Unterstützung beim Aufbau der P02.1 PETRA III Beamline am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY). Und bei Dr. Andrew Studer vom *Australian Centre for Neutron Scattering* (ANSTO) für die Unterstützung bei Neutronenbeugungsmessungen.

Ich danke den Kollegen Dr. Timo Reinheimer und Kevin Häuser vom IAM-ESS, die mich bei den Experimenten zum Pulvermahlen unterstützt haben.

In besonderer Weise danke ich meinen engen Freunden und meiner Familie für ihre ständige Unterstützung und Begleitung, die für mein Wohlbefinden während dieser Zeit grundlegend waren.

Karlsruhe, im September 2025

*Lucas Lemos da Silva*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>Danksagung</b> . . . . .	<b>vii</b>
<b>Abkürzungen und Symbole</b> . . . . .	<b>xiii</b>
<b>1 Einleitung</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b> . . . . .	<b>5</b>
2.1 Ferroelektrizität . . . . .	5
2.1.1 Ferroelektrische Domänen . . . . .	6
2.1.2 Piezoelektrizität . . . . .	8
2.2 Bariumtitanat . . . . .	12
2.2.1 Einfluss des Korngröße auf die elektromechanischen Eigenschaften . . . . .	15
2.2.2 Verdichtung und Kornwachstum . . . . .	17
2.3 Kristallstrukturanalyse durch Beugung . . . . .	22
2.3.1 Structure, Texture, and Rietveld Analysis for Piezoceramics - STRAP . . . . .	24
<b>3 Experimentelle Durchführung</b> . . . . .	<b>27</b>
3.1 Pulver . . . . .	27
3.1.1 Zerkleinerung . . . . .	27
3.2 Formgebung und Verdichtung . . . . .	28
3.2.1 Konventionelles Sintern . . . . .	29
3.2.2 <i>Two-step sintering</i> . . . . .	29
3.2.3 <i>Rapid Sintering</i> . . . . .	29

3.2.4	<i>Field Assisted Sintering Technology</i> . . . . .	30
3.2.5	Glühen . . . . .	30
3.2.6	Dichtebestimmung . . . . .	31
3.3	Mikrostrukturanalyse . . . . .	32
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	32
3.3.2	Korngrößenbestimmung . . . . .	33
3.4	Bestimmung der elektromechanischen Eigenschaften . . . . .	33
3.5	Kristallstrukturanalyse . . . . .	34
3.5.1	Röntgenbeugung Reflektionsgeometrie . . . . .	34
3.5.2	Hochenergie-Röntgenbeugung in Transmissionsgeometrie . . . . .	35
3.5.3	Neutronenbeugung . . . . .	38
3.5.4	Auswertung von Beugungsdaten . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> . . . . .	<b>41</b>
4.1	Korngrößeneinfluss auf die Eigenschaften . . . . .	41
4.1.1	Übersicht der hergestellten Proben . . . . .	41
4.1.2	Mikrostruktur . . . . .	42
4.1.3	Elektromechanische Eigenschaften . . . . .	50
4.1.4	Kristallstruktur: Bulk und Oberfläche . . . . .	55
4.2	Bestimmung der Koexistenz und der induzierten Phasenumwandlung . . . . .	59
4.2.1	Schlüsselprobe für Synchrotron-Röntgenbeugung . . . . .	59
4.2.2	Kombinierte Verfeinerung: $\omega = 45^\circ$ . . . . .	59
4.2.3	Kombinierte Verfeinerung: $\omega = 90^\circ$ und $0^\circ$ . . . . .	72
4.2.4	Kombinierte Verfeinerung: alle $\omega$ . . . . .	80
4.2.5	Induzierte Phasenanteile als Funktion der Korngröße . . . . .	87
4.2.6	Schlussfolgerungen des Abschnitts . . . . .	91
4.3	Analyse der elektromechanischen Mechanismen . . . . .	91
4.3.1	Einschränkungen bei der Synchrotronstrahlung . . . . .	92
4.3.2	Diffractionsmuster von grobkörnigem BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	98
4.3.3	Eine quantitative Untersuchung . . . . .	102
4.3.4	Die Rolle der Frequenz . . . . .	104
4.3.5	Abschließende Bemerkungen . . . . .	108
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> . . . . .	<b>111</b>

---

5.1	Zusammenfassung . . . . .	111
5.2	Ausblick . . . . .	114
	<b>Abbildungsverzeichnis . . . . .</b>	<b>117</b>
	<b>Tabellenverzeichnis . . . . .</b>	<b>125</b>
<b>A</b>	<b>Anhang . . . . .</b>	<b>127</b>
A.1	Analysezertifikat des Rohpulvers . . . . .	128
A.2	Partikelgrößenverteilung . . . . .	129
<b>B</b>	<b>Eigene Veröffentlichungen . . . . .</b>	<b>131</b>
B.1	Im Verlauf der Promotion . . . . .	131
B.2	Vorgängerforschung . . . . .	134
B.3	Konferenzbeiträge und Vorträge . . . . .	135
	<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>137</b>



# Abkürzungen und Symbole

## Abkürzungen

<b>ANSTO</b>	<i>Australian Nuclear Science and Technology Organisation</i>
<b>BT</b>	Bariumtitanat
<b>DESY</b>	Deutsches Elektronen-Synchrotron
<b>FAST</b>	<i>Field Assisted Sintering Technology</i>
<b>L – XRD</b>	Röntgenbeugung in Reflexionsgeometrie, Experiment im Labor durchgeführt
<b>MRD<sub>hkl</sub></b>	<i>Multiples of a Random Distribution</i>
<b>ODF</b>	<i>Orientation Distribution Function</i>
<b>PZT</b>	Blei-Zirkonat-Titanat
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>S – XRD</b>	Röntgenbeugung in Transmissionsgeometrie, Experiment mit Synchrotronlichtstrahl durchgeführt
<b>SDM</b>	<i>Grain Size range of higher domain wall Density and Mobility.</i> Korngrößenbereich in BT zwischen 0,6 und 2,0 $\mu\text{m}$ , wo eine hohe Dichte und Mobilität der Domänenwand auftritt
<b>STRAP</b>	<i>Strain, Texture, and Rietveld Analysis for Piezoceramics</i>
<b>WSODF</b>	<i>Weighted Strain Orientation Distribution Function</i>

## Symbole und Variablen

$Amm2$	Bezeichnung der orthorhombischen Symmetrie der Perowskitstruktur
$B_0$	Volumenmodul
$d_{33}$	Piezoelektrischen Koeffizienten
$\epsilon_r$	Relative Permittivität
$\varphi$	Innenwinkel eines Beugungsringes
$g_{mli}$	Mittelwert des Abstands zwischen den Korngrenzen auf Linien, die in zufälliger Anordnung über eine Mikrogefügeaufnahme oder eine andere Abbildung des Gefüges gezogen wurden.
$\eta_i$	Verzerrung der Einheitszelle der jeweiligen kristallinen Phase $i$
$m_1$	Trockenmasse
$m_2$	Masse im getauchten Zustand
$m_3$	Masse im feuchten Zustand
$\omega$	Winkel zwischen der Richtung des angelegten elektrischen Feldes und dem einfallenden Röntgenstrahl
$\rho_{theo}$	Theoretische Dichte
$\rho_b$	Rohdichte
$\rho_L$	Dichte von Wasser
$P4mm$	Bezeichnung der tetragonalen Symmetrie der Perowskitstruktur
$P\bar{m}\bar{3}m$	Bezeichnung der kubischen Symmetrie der Perowskitstruktur
$p(V)$	Berechnet quasi-hydrostatischer Druck

$R3m$	Bezeichnung der rhomboedrischen Symmetrie der Perowskitstruktur
$S_{D,i}$	Dehnungswerte die durch die Domänenschaltung verursacht werden
$\theta$	Einfallswinkel in Bezug auf die Beugungskristallebene
$V$	Volumen der Einheitszelle



# 1 Einleitung

Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$  oder BT) ist als ferroelektrisches Modellmaterial weit- hin untersucht worden. BT weist eine Perowskit-Kristallstruktur und damit eine ferroelektrische Polarisierung auf und ist eine wichtige Funktionskeramik für eine breite Palette von Anwendungen<sup>1,2</sup>. Piezokeramiken wie BT können mechanische Energie in elektrische Energie umwandeln und vice versa. Ferroelektrika sind eine spezielle Klasse von Piezoelektrika, die sich durch eine spontane Polarisierung auszeichnen, die durch das Anlegen eines elektrischen Feldes umorientiert werden kann. Dies führt zu einer durch ein elektrisches Feld induzierten makroskopischen Dehnung, die für verschiedene Anwendungen genutzt werden kann.

Dieses Phänomen ebnete den Weg für die Entwicklung wichtiger Komponenten wie keramische Kondensatoren und piezoelektrische Aktoren. Dank dieser einzigartigen Eigenschaften konnte Bariumtitanat als Schlüsselmaterial in der Entwicklung solcher Komponenten eingesetzt werden. Infolgedessen finden Bariumtitanat-basierte Materialien Anwendung in Hochleistungskondensatoren, thermischen Sensoren und elektrooptischen Geräten, die präzise Messungen und schnelle Reaktionen ermöglichen. Darüber hinaus spielt Bariumtitanat eine entscheidende Rolle in Energiespeichersystemen und Halbleiterbauelementen, was eine präzise Steuerung und hohe Effizienz in verschiedenen Bereichen ermöglicht.

Die Vielseitigkeit von Bariumtitanat hat es zu einem unverzichtbaren Material in der modernen Elektronik und Elektrotechnik gemacht. Es spielt eine entscheidende Rolle bei der Verbesserung der Leistungsfähigkeit und Haltbarkeit elektronischer Geräte in zahlreichen Anwendungen. Angesichts dieser breiten Anwendungsmöglichkeiten ist jedoch auch die nachhaltige Entwicklung dieses Sektors von größter Bedeutung. Da der technologische Fortschritt unser Leben immer

mehr prägt, muss sichergestellt werden, dass diese Innovationen umweltfreundlich und sozialverträglich sind. Nachhaltige Entwicklung in diesem Sektor bedeutet die Einführung umweltfreundlicher Herstellungsverfahren und die Förderung des Einsatzes ungiftiger Materialien. Nachhaltigkeit im Bereich der elektronischen Geräte sichert eine bessere Zukunft, in der technologischer Fortschritt mit dem Schutz der Umwelt und sozialem Wohlergehen Hand in Hand geht.

Frei von Blei, einer gefährlichen Substanz, die üblicherweise in ferroelektrischen Materialien verwendet wird, ziehen Bariumtitanat und darauf basierende Systeme die Aufmerksamkeit der Elektronikindustrie auf sich, da bleifreie Materialien aufgrund der strengen Vorschriften für gefährliche Substanzen immer begehrter werden.

Die komplexe Kristallstruktur von BT ermöglicht verschiedene Modifikationen der Zusammensetzung und Dotierung, wodurch seine Eigenschaften auf spezifische Anwendungen zugeschnitten werden können. Neben der Mikrostruktur, die eine Schlüsselrolle bei der Bestimmung der Materialeigenschaften spielt, sind auch Phasenumwandlungen von zentraler Bedeutung. Durch äußere Stimuli wie mechanische Lasten oder elektrische Felder ist es möglich, eine Phasenumwandlung zu bewirken, was zu weiteren Anpassungen der Materialeigenschaften führt. Diese Anpassungen haben zu Fortschritten bei nichtflüchtigen Speichergeräten und ferroelektrischen Feldeffekttransistoren (FeFETs) geführt<sup>3</sup>.

Die Mikrostruktur spielt eine Schlüsselrolle bei der Bestimmung der Eigenschaften und der Leistung in verschiedenen Anwendungen<sup>4, 5</sup>. Die Anordnung und Verteilung der Körner, Korngrenzen und Defekte im Material beeinflusst maßgeblich seine mechanischen, elektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften. So können Korngrenzen beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit und die mechanische Belastbarkeit des Materials erheblich beeinflussen. Durch eine gezielte Kontrolle und Optimierung der Mikrostruktur mittels Verarbeitungstechniken wie Sintern, Glühen oder Dotieren können Ingenieure und Forscher die Eigenschaften von Bariumtitanat so anpassen, dass es die Anforderungen spezifischer Anwendungen erfüllt. Dies führt zu einer verbesserten Leistung und Zuverlässigkeit in einer Vielzahl technischer Anwendungen.

Angesichts der hohen Nachfrage nach immer kleineren elektronischen Geräten ist es wünschenswert, dass polykristallines BT zu einer feinkörnigen und dichten Mikrostruktur verarbeitet wird. Seit den 1940er Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt<sup>6,7</sup>.

Feinkörniges BT überschreitet leicht eine relative Permittivität von  $\sim 5000$ . Daher kann eine so hohe relative Permittivität in polykristallinem BT nicht mathematisch<sup>8</sup> durch den Durchschnitt der aus einem Einkristall gewonnenen Werte erklärt werden. Dies führte Buessen *et al.*<sup>4</sup> zur Entwicklung des Eigenspannungsmodells, das die Beziehung zwischen den  $90^\circ$ -Domänen und der Permittivität aufzeigt. Einige Jahre später berichteten Arlt *et al.*<sup>9</sup>, dass die Breite der ferroelektrischen Domänen proportional zur Quadratwurzel der durchschnittlichen Korngröße in BT mit mittleren Korngrößen ist.

In vielen bekannten ferroelektrischen Systemen werden die höchsten elektromechanischen Eigenschaften in der Nähe von Phasengrenzen erreicht. Diese Phasengrenzen sind in der Regel von der Materialzusammensetzung, der Temperatur und dem Druck abhängig. Durch äußere Stimuli wie mechanische Lasten oder elektrische Felder ist es möglich, eine Phasenumwandlung zu bewirken<sup>10-12</sup>. Das Anlegen eines externen elektrischen Feldes an ein ferroelektrisches Material führt nicht nur zu einem Domänenwechsel, sondern auch zu einer Verzerrung der Einheitszelle und zu Phasenumwandlungen. Durch ein elektrisches Feld induzierte Phasenumwandlungen wurden in einer breiten Palette von Piezokeramiken beobachtet, insbesondere bei Materialien mit komplexen Phasendiagrammen.

Im Laufe der Jahre wurden hochauflösende Techniken zur Untersuchung der Struktur von Materialien entwickelt, wie z.B. die hochenergetische Röntgenbeugung und die Neutronenbeugung, die nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Informationen liefern. Dank des technologischen Fortschritts können diese Techniken in Versuchsanordnungen *in situ* angewendet werden, um die Eigenschaften und die Struktur eines Materials im Labor zu bewerten, wenn ein äußerer Stimulus auf es einwirkt. Informationen dieser Art geben nicht nur Aufschluss über die statischen Eigenschaften und die Struktur des Materials im Ruhezustand,

sondern ermöglichen es auch, die Dynamik der Mechanismen der Materialeigenschaften zu bewerten, insbesondere bei Funktionskeramiken wie BT. Hinterstein *et al.*<sup>13, 14</sup> haben leistungsstarke Werkzeuge für diese Art der Untersuchung von Piezokeramiken entwickelt, die unter dem Namen STRAP (*Strain, Texture, and Rietveld Analysis for Piezoceramics*) bekannt sind. Diese Methode enthüllt die Belastungsmechanismen im Detail und berücksichtigt dabei den Anteil der im Material vorhandenen Phasen sowie deren Beitrag zu einer solchen Eigenschaft.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Ferroelektrizität

Ferroelektrizität ist eine Eigenschaft dielektrischer Materialien mit kristallinen Strukturen, die eine spontane Polarisierung besitzen, die durch das Anlegen eines äußeren Feldes umgelenkt werden kann. Die elektrischen Dipole in einem ferroelektrischen Kristall entstehen spontan und vor jeder äußeren Beeinflussung. Diese Dipole sind in verschiedene Richtungen ausgerichtet, so dass die resultierende Polarisierung im gesamten Material null sein kann<sup>15</sup>.

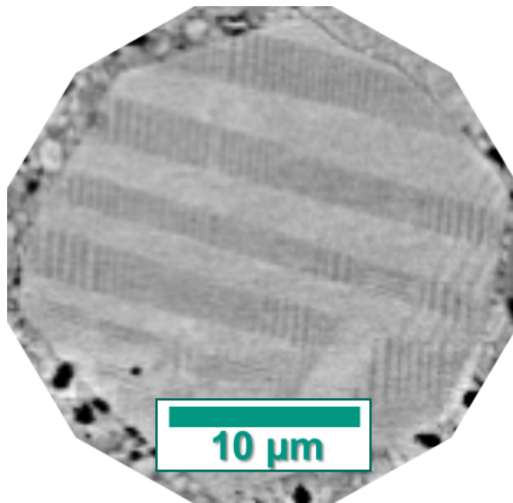
Vereinfacht gesagt ist die hohe Permittivität in ferroelektrischen Materialien mit der Vibration der elektrischen Dipole verbunden. Da die elektrischen Dipole in diesen Materialien natürlich als spontane Polarisierung  $\vec{P}_S$  auftreten, führt dies zu einer hohen Permittivität. Es wird festgestellt, dass für ein Ferroelektrikum  $\epsilon_r$  direkt proportional zur Polarisierung ist

$$\epsilon_r \propto \frac{P}{E} \quad (2.1)$$

wobei P die makroskopische Polarisierung und E das äußere elektrische Feld ist. Natürlich interagiert ein elektrischer Dipol mit seinen engsten Nachbarn, die dazu neigen, sich in dieselbe Richtung auszurichten. Die Bereiche des Kristalls, in denen die elektrischen Dipole in die gleiche Richtung ausgerichtet sind, werden ferroelektrische Domänen genannt. Die Grenzfläche, die eine ferroelektrische Domäne von einer anderen trennt, wird Domänenwand genannt.

### 2.1.1 Ferroelektrische Domänen

In BT bilden sich die ferroelektrischen Domänen während der Umwandlung von der kubischen in die tetragonale Phase beim Abkühlen. Durch die Verzerrung der Einheitszelle entstehen innere Spannungen und die Polarisation. Um diese inneren Spannungen und die Polarisation abzubauen, verformen sich verschiedene Regionen des Kristalls in unterschiedliche Richtungen. Dies führt zu komplexen Domänenkonfigurationen im Inneren der Körner. In der tetragonalen Symmetrie gibt es nur zwei mögliche Domänenwände mit Winkeln von  $90^\circ$  oder  $180^\circ$  zwischen den Polarisationsrichtungen der Domänen<sup>16</sup>. Abbildung 2.1 zeigt die ferroelektrischen Domänen, die sich auf der polierten Oberfläche eines Bariumtitanat-Korns gebildet haben.

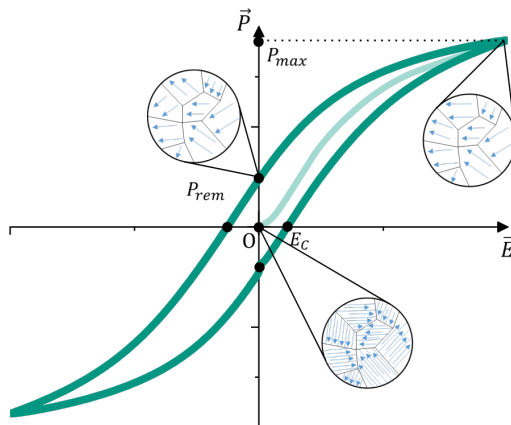


**Abbildung 2.1:** Querschnitt durch ein poliertes Korn aus Bariumtitanat. Die Bereiche, die sich in ihrer grauen Farbe unterscheiden und wie eine Treppe aussehen, sind die ferroelektrischen Domänen, die sich aufgrund von Eigenspannungen beim Abkühlen gebildet haben.

Auf einen externen elektrischen Reiz reagieren die ferroelektrischen BT-Domänen, indem sie zum Beispiel ihre Richtung ändern und sich auf das elektrische Feld

ausrichten. Wenn eine Domäne ihre Richtung ändert, richtet sie sich auf eine benachbarte Domäne aus, was zu einer Bewegung der Domänenwand führt. Die Bewegung der Domänenwand wird durch die punktförmigen, linearen und flächigen Defekte der Kristallstruktur sowie durch die Korngrenze oder intragranulare Poren begrenzt. Eigenspannungen wirken sich ebenfalls auf die Bewegung der Domänenwände aus und verursachen *clamping*. Nach dem Ausrichtung der Domänen weist das Material eine entsprechende Polarisierung auf. Die Richtung des elektrischen Feldes ist ausschlaggebend und je intensiver das Feld ist, desto stärker wird das Material polarisiert.

Abbildung 2.2 zeigt eine typische P-E-Kurve (Polarisation in Abhängigkeit vom externen elektrischen Feld). Am Punkt 0, in einem nicht polarisierten Material, sind die elektrischen Dipole zufällig ausgerichtet, was zu einer Netto-Nullpolarisation führt. Ausgehend vom Ursprung stellt der Pfad die Neuausrichtung der elektrischen Dipole dar, die auf das Anlegen des äußeren elektrischen Feldes in eine Richtung reagieren, bis die resultierende Polarisation einen Sättigungspunkt erreicht, der als maximale Polarisation ( $P_{max}$ ) bezeichnet wird.



**Abbildung 2.2:** Eine typische hysteresis Schleife der Polarisation  $P$  eines Ferroelektrikums, die die Reversibilität seiner elektrischen Dipole darstellt.

Wenn das elektrische Feld entfernt wird, richten sich die elektrischen Dipole nicht zufällig neu aus, wie es zuvor der Fall war. Viele Domänen bleiben parallel zum entfernten elektrischen Feld ausgerichtet, dies ist die remanente Polarisation ( $P_{rem}$ ). Um das Material zu depolarisieren, ist es notwendig, ein elektrisches Feld in der entgegengesetzten Richtung mit einer ausreichend großen Intensität anzulegen, das als Koerzitivfeld ( $E_C$ ) bezeichnet wird. Das elektrische Feld kann bis zur Sättigung in dieser Richtung weiter angelegt werden. Der Zyklus kann viele Male reversibel wiederholt werden.

### 2.1.2 Piezoelektrizität

Als Reaktion auf das Anlegen des elektrischen Feldes wird ein ferroelektrisches Material, das auch immer piezoelektrisch ist, verformt, was zu einer Dehnung führt. Ähnlich wie bei der Polarisation handelt es sich auch bei dieser Kurve um eine Hysterese, allerdings bei der Dehnung (Abbildung 2.3). Die Dehnung des kristallinen Gitters und die Domänenveränderungen jeder Phase des Materials sind die Mechanismen, die an der Erzeugung der makroskopischen Dehnung beteiligt sind<sup>14</sup>. Mathematisch lässt sich das so ausdrücken,

$$S = F_i \cdot S_i + F_{i+1} \cdot S_{i+1} + \dots + F_{i+n} \cdot S_{i+n} \quad (2.2)$$

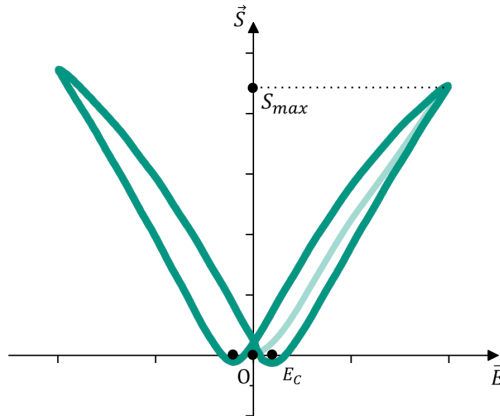
Dabei ist  $S$  die gesamte makroskopische Dehnung,  $F$  und  $S$  sind der Anteil und die Dehnung der jeweiligen Phasen. Die Indizes  $i$ ,  $i + 1$  und  $i + n$  bezeichnen die vorhandenen Phasen, die je nach Material variieren können. Im Falle von Bariumtitanat wären diese Phasen tetragonal  $P4mm$ , orthorhombisch  $Amm2$  und rhomboedrisch  $R3m$ . Die Dehnung jeder Phase setzt sich aus der Gitterdehnung ( $S_L$ ) und der extrinsischen Effekt (Domänenaustauschdehnung,  $S_D$ ) zusammen, also,

$$S_i = S_{i,L} + S_{i,D} \quad (2.3)$$

Das Gleiche gilt für die anderen Phasen. Es ist also möglich, die Gesamtdehnung durch Addition der Gitter- und Domänenaustauschbeiträge jeder Phase zu schreiben, je nach System,

$$\begin{cases} S_L = F_i \cdot S_{i,L} + \dots + F_{i+n} \cdot S_{i+n,L} \\ S_D = F_i \cdot S_{i,D} + \dots + F_{i+n} \cdot S_{i+n,D} \end{cases} \quad (2.4)$$

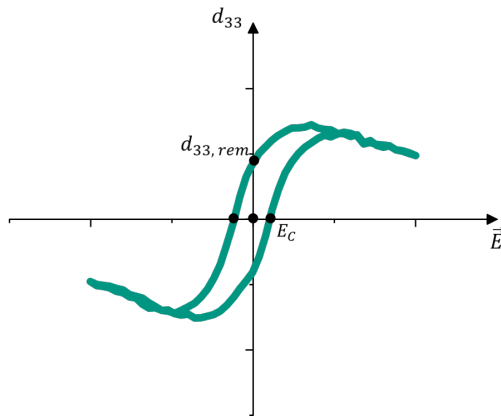
Eine typische makroskopische BT-Dehnungskurve ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Wenn die Probe einem zyklischen elektrischen Feld ausgesetzt wird, dehnt sie sich zyklisch aus und schrumpft mit einer Amplitude, die ( $S_{max}$ ) entspricht. Die Maßeinheit für  $S_{max}$  ist der Abstand [m], aber sie wird gewöhnlich auch als [%] des Abstands zwischen den Elektroden geschrieben.



**Abbildung 2.3:** Eine typische hysteresislen Schleife der feldinduzierten Dehnung  $S$  eines Ferroelektrikums, die die Reversibilität seiner elektrischen Dipole darstellt.

Die Dehnung sowie andere Eigenschaften von piezoelektrischen Materialien sind Tensoren. Diese Eigenschaften sind in verschiedenen kristallographischen Richtungen unterschiedlich. Daher werden einige Indizes verwendet, um die Richtung

des Reizes und die Richtung des Effekts zu bezeichnen. In kartesischen Koordinaten beziehen sich die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achsen auf die Indizes 1, 2 und 3, wobei 3 die Richtung der Polarisationsachse ist. Die mit dem Stimulus und der Reaktion ermittelte piezoelektrische Konstante erhält sowohl auf der  $z$ -Achse des kartesischen Systems die Indizes 3 und 3, also  $d_{33}$ . Die piezoelektrische Konstante wird in  $\text{pC/N}$  oder  $\text{pm/V}$  gemessen, was die durch eine angelegte Spannung erzeugte Dehnung (oder die durch eine angelegte Kraft erzeugte elektrische Ladung) betrifft. Abbildung 2.4 zeigt eine typische BT  $d_{33}$ -Kurve. Der  $d_{33,rem}$ -Wert wird in dieser Arbeit verwendet, um die Proben miteinander zu vergleichen.



**Abbildung 2.4:** Eine typische hysteresische Schleife des piezoelektrischen Effekts  $d_{33}$  eines Ferroelektrikums, die die Reversibilität seiner elektrischen Dipole darstellt.

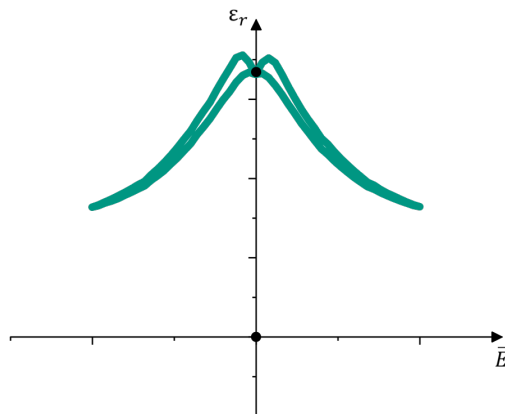
Die Permittivität ist eine physikalische Eigenschaft, die beschreibt, wie sich ein elektrisches Feld zu einem Medium verhält. In diesem Fall ist sie ein Maß für die elektrische Polarisierbarkeit eines Dielektrikums. Die Permittivität wird in  $[\text{F/m}]$  gemessen, und ihr Wert im Vakuum beträgt  $8,854 \text{ pF/m}$ . Denn die relative Permittivität  $\epsilon_r$  ist das Verhältnis der absoluten Permittivität des Materials  $\epsilon$  zu der des Vakuums ( $\epsilon_0$ ),

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.5)$$

Die relative Permittivität ist also dimensionslos, und liegt für polykristallines BT typischerweise bei 1000 bis 5000<sup>17</sup>. Die Kapazität (C) hängt mit der relativen Permittivität wie folgt zusammen,

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.6)$$

wobei  $A$  und  $d$  die Fläche und der Abstand zwischen den Elektroden in einem einschichtigen Parallelplattenkondensatormodell sind. Die Kurve der relativen Permittivität in Abhängigkeit vom elektrischen Feld ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Wie in Gleichung 2.1 beschrieben, wird die relative Permittivität mit der Zunahme des elektrischen Feldes abgeschwächt, wenn die Polarisation das Verhältnis nicht überwindet. Zum Vergleich wurde in dieser Arbeit der Wert der relativen Permittivität bei einem Feld von Null bei Raumtemperatur verwendet.



**Abbildung 2.5:** Eine typische Schleife der Permittivität  $\varepsilon_r$  eines Ferroelektrikums, die die Reversibilität seiner elektrischen Dipole darstellt.

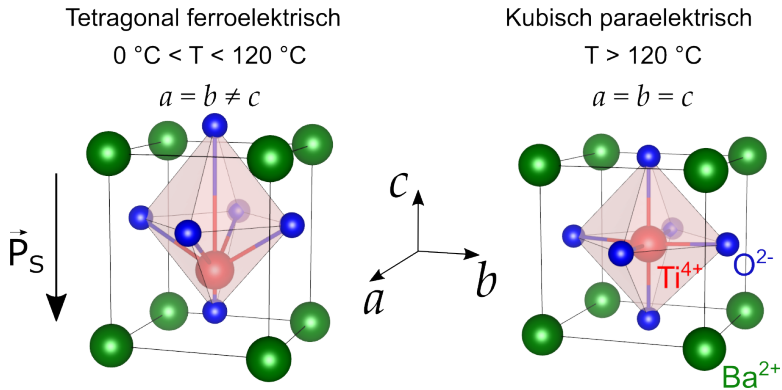
## 2.2 Bariumtitanat

Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ , BT) ist ein ferroelektrisches Material, das 1943 gleichzeitig in den Vereinigten Staaten, der Sowjetunion und Japan entdeckt wurde und von großer wissenschaftlicher und technologischer Bedeutung ist. Derzeit wird es in elektromechanischen Wandlern<sup>18, 19</sup>, pyroelektrischen Detektoren<sup>20</sup>, ferroelektrischen Speichern<sup>21, 22</sup>, elektrooptischen Modulatoren<sup>22</sup>, Feuchtigkeits- und Gasedektoren<sup>23</sup>, in Keramischer Heizer (PTC)<sup>24</sup> und Mehrschichtkondensatoren eingesetzt<sup>25, 26</sup>.

BT kristallisiert in einer Perowskit-Kristallstruktur in seiner generischen  $\text{ABO}_3$ -Konfiguration (Abbildung 2.6). Das  $\text{Ba}^{2+}$ -Kation besetzt den A-Platz in den Scheitelpunkten der Einheitszelle und hat eine Koordinationszahl von 12. Das  $\text{Ti}^{4+}$ -Kation besetzt den innenzentrierten B-Platz in der Einheitszelle und hat eine Koordinationszahl von 6. Der B-Platz wird außerdem durch einen Oktaeder geschützt, der von den  $\text{O}^{2-}$ -Anionen gebildet wird. Oberhalb der Curie-Temperatur von  $120\text{ }^\circ\text{C}$  weist seine Kristallstruktur eine kubische Symmetrie  $Pm\bar{3}m$  auf, die paraelektrisch und zentrosymmetrisch ist. Wenn BT auf Raumtemperatur abgekühlt wird, kommt es zu einer Verzerrung entlang der  $[001]$ -Richtung, wodurch eine tetragonale ferroelektrische Symmetrie  $P4mm$  entsteht, bei der  $c/a > 1$  ist. Bei etwa  $0\text{ }^\circ\text{C}$  wandelt sich die Struktur in eine orthorhombische Symmetrie  $Amm2$  und bei etwa  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  in die rhomboedrische  $R3m$  Niedrigtemperaturphase um<sup>15</sup>. Die tetragonale Verzerrung der Einheitszelle ( $\eta_T$ , oder Tetragonalität) bei Raumtemperatur kann wie folgt beschrieben werden,

$$\eta_T = \frac{c}{a} - 1 \quad (2.7)$$

wobei  $a$  und  $c$  die Gitterparameter der Einheitszelle sind. Die Tetragonalität wird in Abschnitt 4.1.4 dieser Untersuchung behandelt.



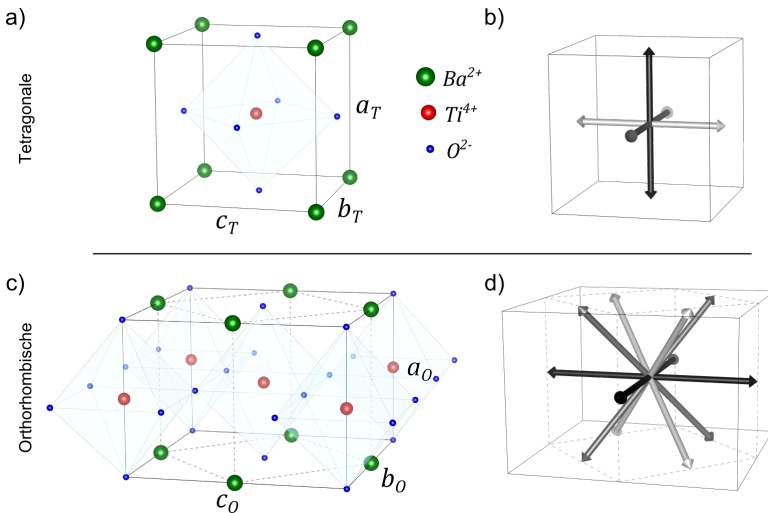
**Abbildung 2.6:** Einheitszelle der Perovskitstruktur von BaTiO<sub>3</sub> im tetragonalen ferroelektrischen (unter  $T_C$ ) und kubischen paraelektrischen (über  $T_C$ ) Zustand. Im ferroelektrischen Zustand ist die Einheitszelle entlang der c-Achse verzerrt. Die Verschiebung der Ionen führt zur Bildung einer spontanen Polarisation.

Wenn BT auf den ferroelektrischen Zustand abgekühlt wird, geht die Verzerrung der Einheitszelle mit einer Verschiebung der Ionen einher. Diese Effekte führen zusammen zu einer spontanen Polarisation ( $\vec{P}_S$ ) entlang der polaren Achse der jeweiligen Symmetrie —  $[001]_C$  in tetragonaler,  $[110]_C$  in orthorhombischer und  $[111]_C$  in rhomboedrischer Symmetrie. Die Indexe  $C$ ,  $T$ ,  $O$  und  $R$  stehen für kubische, tetragonale, orthorhombische bzw. rhomboedrische Indizierung. Obwohl alle Ionen gegeneinander verschoben sind (Abbildung 2.6), wird in der Regel das A-Platz-Kation ( $\text{Ba}^{2+}$ ) als Ursprung der Einheitszelle (0,0,0) festgelegt. Das B-Kation ( $\text{Ti}^{4+}$ ) und die  $\text{O}^{2-}$ -Anionen sind in BT in entgegengesetzte Richtungen verschoben<sup>27, 28</sup>.

Die Temperaturen, bei denen die Umwandlung zwischen den ferroelektrischen Phasen des BT stattfindet, sind nicht exakt. Einige Autoren<sup>4, 5</sup> bestimmen die Phasenumwandlung anhand von Veränderungen der Materialeigenschaften, wie z.B. einer Spitze der relativen Permittivität in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Spitze der relativen Permittivität ist nicht scharf, vor allem bei rhomboedrisch-orthorhombischen (R-O) und orthorhombisch-tetragonalen (O-T) Umwandlungen. Die  $T_{R-O}$ -Temperatur liegt Berichten zufolge zwischen -90 und -80 °C.

Die  $T_{O-T}$ -Temperatur wurde zwischen 0 und 10 °C angegeben. Es wurde jedoch berichtet, dass die Temperatur der Phasenumwandlung bei polykristallinem BT leicht mit der Korngröße variiert<sup>6, 29–32</sup>. Andere Studien weisen auf die Koexistenz von Phasen in der Nähe der Übergangstemperatur hin<sup>29, 33</sup>. Einige Autoren beschreiben auch die Bedeutung der Koexistenz von Phasen für die Verbesserung der elektromechanischen Eigenschaften<sup>7, 17</sup>.

Die O-T-Phasenumwandlung findet in der Nähe der Raumtemperatur statt. In Anbetracht der Koexistenz von Phasen in polykristallinem BT und der Tatsache, dass dies seine Eigenschaften beeinflusst, ist es sinnvoll, auf die Unterschiede zwischen den beiden Symmetrien hinzuweisen. Abbildung 2.7 zeigt die Einheitszelle der tetragonalen und orthorhombischen Symmetrie und verdeutlicht die möglichen Richtungen, in denen die Polarisierung der Dipole auftreten kann.



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der Einheitszelle des Perowskits BT. a) tetragonale und c) orthorhombische Symmetrie. Die möglichen Richtungen der spontanen Polarisierung sind für b) tetragonale und d) orthorhombische Symmetrie dargestellt.

Die tetragonale Symmetrie von BT, bei der  $a_T = b_T \neq c_T$  ist, kann in Abbildung 2.7a) visualisiert werden. Die tetragonale Phase geht mit der Bildung von ferroelektrischen Domänen einher. Es gibt sechs mögliche Richtungen für die Ausrichtung der Domänen mit entweder  $90^\circ$  oder  $180^\circ$  zwischen den Polarisationsrichtungen (Abbildung 2.7b)). In ihrer orthorhombischen Symmetrie (Abbildung 2.7c)) ist die Einheitszelle anders aufgestellt und mit  $a_O \neq b_O \neq c_O$  verzerrt. Hier entspricht die  $a_O$ -Achse einer pseudokubischen  $a_C$ -Achse. Sowohl die  $b_O$ - als auch die  $c_O$ -Achse entsprechen den  $\langle 110 \rangle_C$ -Richtungen. Ähnlich wie bei der tetragonalen Phase ist die Polarisationsrichtung die  $[001]_O$ -Richtung. In Abbildung 2.7d) ist zu sehen, dass in der orthorhombischen Symmetrie zwölf Polarisationsrichtungen möglich sind, die Domänenwände von  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  und  $180^\circ$  bilden.

## 2.2.1 Einfluss des Korngröße auf die elektromechanischen Eigenschaften

Mitte der 1970er Jahre führten Kinoshita und Yamaji<sup>5</sup> eine der ersten systematischen Studien über die Korngröße von Bariumtitanat und seine Permittivität durch. In der Arbeit von Kinoshita und Yamaji wurde gezeigt, dass die Permittivität von BT bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Korngröße der Keramik variiert und die höchsten Werte bei einer Korngröße von etwa  $1 \mu\text{m}$  erreicht.

Die Verkleinerung der Korngröße von mehreren Mikrometern auf etwa  $1 \mu\text{m}$  führt zu erhöhten inneren Spannungen im Material<sup>34</sup>, die wiederum zur Bildung von mehr ferroelektrischen Domänen beitragen. Die Mobilität der Domänenwände sowie die Anzahl der Domänen pro Materialvolumen (Domänenwanddichte) sind entscheidend für die Anpassung der ferroelektrischen Eigenschaften. Eigenspannungen helfen zwar bei der Bildung ferroelektrischer Domänen, behindern aber auch deren Mobilität. Das bedeutet, dass selbst wenn das Material eine hohe Domänenendichte aufweist, seine Eigenschaften nicht verbessert werden, wenn diese Domänen keine gute Mobilität aufweisen. In  $\text{BaTiO}_3$  tritt dieser optimale Punkt zwischen Domänenendichte und Mobilität der Domänenwände bei Proben

mit Korngrößen nahe 1  $\mu\text{m}$  auf. In der Folge haben mehrere Autoren Arbeiten durchgeführt<sup>9, 35–39</sup>, in denen sie die Eigenschaften von BT und seine Korngröße miteinander in Beziehung setzten. Die Ergebnisse zeigten, dass die Korngröße mit den höchsten Werten der relativen Permittivität von BT zwischen 0,6 und 2,0  $\mu\text{m}$  liegt. Dieser Korngrößenbereich wird in dieser Arbeit als SDM bezeichnet (*grain Size range of higher domain wall Density and Mobility*).

Durch die Reduzierung der Korngröße unterhalb des SDM auf etwa 400 nm wird die Mobilität der Domänenwände drastisch beeinträchtigt<sup>9, 34, 40</sup>. Frey *et al.*<sup>39</sup> vermuten in ihrer Arbeit, dass die Regionen nahe der Korngrenze ferroelektrisch inaktiv sind. Bei grobkörnigen Proben ist dieser Effekt nicht sehr relevant, aber bei feinkörnigen BT (100 bis 400 nm), wo der Volumenanteil der Grenzflächen extrem hoch ist, kommt es zu einer drastischen Verschlechterung der ferroelektrischen Eigenschaften. Wenn Sie die Korngröße weiter bis in den Nanometerbereich reduzieren, dominiert der intrinsische Größeneffekt und eine Bariumtitanat Bulkstruktur mit 10 nm Korngröße verliert ihre ferroelektrische Wirkung bei Raumtemperatur.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die langreichweitige Anordnung der Dipole in der Kristallstruktur die strukturellen und dielektrischen Eigenschaften von Bariumtitanat bestimmt. Bei Korngrößen innerhalb des SDM verbessern die hohe Domänenwändedicht und die gute Mobilität diese Eigenschaften. Die Verkleinerung der Korngröße unterhalb des SDM führt zu einer drastischen Verdünnung der Eigenschaften, während die Anzahl der Grenzflächen zunimmt. An diesem Punkt beginnen die Defekte, die aus der Pulversynthese stammen, einen relevanteren Einfluss auszuüben. Im Bereich der Größenordnung von Nanometern überwiegt der intrinsische Begrenzungseffekt bestimmt die kritische Größe von etwa 10 nm für die Bulkstruktur<sup>41</sup>.

Zusätzlich, bei *in-situ*-Untersuchungen von BT mit mittleren Korngrößen konnten Ghosh *et al.*<sup>7</sup> eine durch das elektrische Feld induzierte Phasenumwandlung nachweisen, deren Symmetrie jedoch mangels ausreichender experimenteller Auflösung nicht erkannt werden konnte. Ghosh *et al.* vermuteten, dass diese durch das elektrische Feld induzierte Phase unipolar kubisch, orthorhombisch oder monoklin

sein könnte. Das Fehlen von Daten mit ausreichender Auflösung, um die genaue Symmetrie der induzierten Phase zu erkennen, ließ einen Weg offen, der in dieser Arbeit untersucht werden sollte. Mit Hilfe von hochenergetischen Röntgenstrahlen sowie einer Neutronenquelle und einer Versuchsanordnung mit Detektoren mit hoher Winkelauflösung und einem angelegten elektrischen Feld ist es möglich, die induzierte Phase zu bestimmen und zu quantifizieren.

Diese Art von Experiment wurde bereits bei komplexeren Materialien durchgeführt, bei denen es eine morphotrope Phasengrenze gibt, wie BNT-BT<sup>42–46</sup> oder PZT<sup>13, 14, 47–49</sup>, sowie in Systemen, die eine polymorphe Phasengrenze aufweisen, wie  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ <sup>50–52</sup> oder  $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ <sup>53, 54</sup>. Allerdings wurde der Effekt in den Ausgangssystemen der Mischkristalle bisher weniger gründlich untersucht. Kürzlich berichteten Zhang *et al.*<sup>55, 56</sup> über die durch ein elektrisches Feld induzierte Phasenumwandlung von antiferroelektrisch zu ferroelektrisch in einer  $\text{NaNbO}_3$ -Einzelverbindung, die keine polymorphe oder morphotrope Phasengrenze besitzt. Obwohl BT bei Raumtemperatur eine einphasige Komponente ist, wurde bereits festgestellt, dass es eine Phase gibt, die durch ein elektrisches Feld induziert wird, so dass diese Phase mit ähnlichen Techniken wie den oben genannten gemessen und quantifiziert werden kann.

## 2.2.2 Verdichtung und Kornwachstum

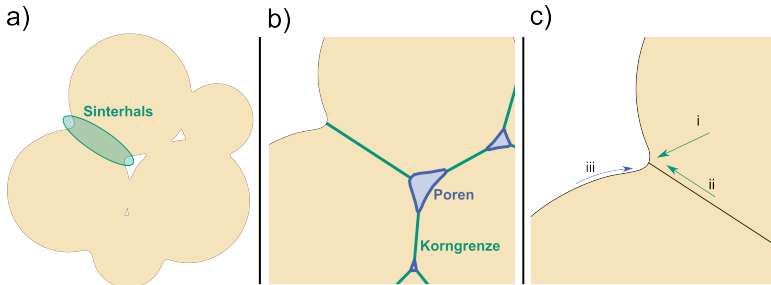
Das Kornwachstum ist eines der Phänomene, die während des Sinterprozesses auftreten. Beim Sintern werden die Partikel eines Pulvers verdichtet, indem die Oberfläche durch Massentransport verkleinert wird und die Partikel zusammenwachsen. Während dieses Prozesses können Gase wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  freigesetzt werden, insbesondere wenn Bindemittel oder Verunreinigungen vorhanden sind<sup>57, 58</sup>. Ideale thermodynamische Bedingungen, wie z.B. Temperatur und Druck, sind die Voraussetzung für das Sintern<sup>59, 60</sup>. Üblicherweise wird ein Widerstandsbeheizter Ofen verwendet, um die Temperatur des Systems zu erhöhen, bis der Massendifusionsprozess in den Partikeln stattfindet. Es gibt jedoch auch andere Möglichkeiten, diese Bedingungen zu erreichen, wie z.B. das Sintern mit

Mikrowellen<sup>61</sup>, das Kaltsintern<sup>62</sup>, das *Flash-Sintern*<sup>63</sup> und sogar Techniken mit Druckbeaufschlagung der Probe<sup>64</sup>.

Im Kontaktbereich zwischen den Partikeln, in den die Masse während des Sinterns transportiert wird, bildet sich ein Sinterhals (Abbildung 2.8a)). Die Grenze zwischen einem Teilchen und einem anderen wird als Korngrenze bezeichnet und die inneren Räume, in denen kein Material vorhanden ist, heißen Poren (Abbildung 2.8b)). Die Poren sind in der Regel mit Gasen gefüllt, abhängig vom Material und der Atmosphäre während des Sinterns. Es gibt verschiedene Merkmale von Poren und deren Einfluss auf die Materialeigenschaften, die im Rahmen dieser Arbeit über dichte Keramik nicht behandelt werden können. Es gibt drei Hauptmechanismen, bei denen der Massentransport während des Sinterns stattfindet (Abbildung 2.8c))<sup>65, 66</sup>:

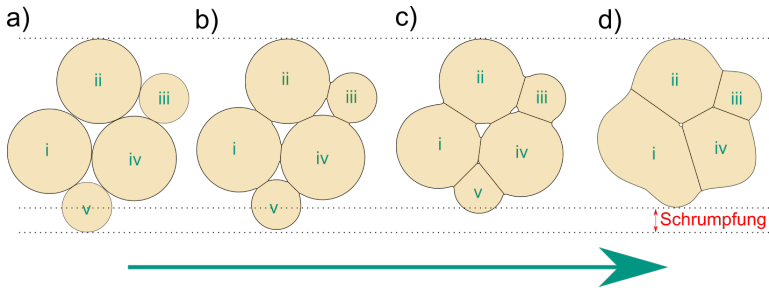
- i – Volumendiffusion (oder Gitterdiffusion);
- ii – Korngrenzendiffusion;
- iii – Oberflächendiffusion;

Die Mechanismen, die effektiv zur Verdichtung beitragen, sind die Volumendiffusion und die Korngrenzendiffusion, da beide die Distanz zwischen den Partikelzentren verringern. Die Oberflächendiffusion trägt hingegen hauptsächlich zum Wachstum der Sinterhalse bei, ohne eine signifikante Schrumpfung des Systems zu verursachen.



**Abbildung 2.8:** Merkmale eines Systems während des Sinterprozesses. a) Im Kontaktbereich zwischen den Teilchen bildet sich ein Sinterhals. b) Die Grenze zwischen einem Teilchen und einem anderen wird als Korngrenze bezeichnet und die Räume ohne Sinterobjekt sind die Poren. c) Das Wachstum des Sinterhalses erfolgt durch sechs Mechanismen der Massendiffusion durch das Gitter (i, ii, und iii) oder die Oberfläche (iv, v, und vi).

Die Konzentration von Defekten und Dotierstoffen, die Atmosphäre, der Druck, die Temperatur, die Zeit und andere Faktoren beeinflussen die Mechanismen der Diffusion in den Partikeln<sup>57</sup>. Dies sind Variablen, die sich darauf auswirken, wie sich jeder Mechanismus durchsetzt und den Grad der Verdichtung, die Geschwindigkeit und Richtung des Kornwachstums und die Stabilität der Mikrostruktur bestimmen. Das Festphasensintern lässt sich in drei Phasen unterteilen (Abbildung 2.9)<sup>65, 67–69</sup>. Zunächst, vor Beginn des Prozesses, berühren sich die Partikel, sind aber nicht miteinander verbunden (Abbildung 2.9a)). Die Anfangsphase der Sinterung ist durch die Bildung von Sinterhälsen gekennzeichnet, wobei bereits eine Diffusion von Material in die Region stattfindet (Abbildung 2.9b)). In der Zwischenphase kommt es zu einer deutlichen Vergrößerung der Kontaktfläche und einer Verkleinerung der Porosität (Abbildung 2.9c)). Im letzten Stadium überwiegt der Mechanismus des Kornwachstums, die Beseitigung der Porosität erfolgt langsam und es findet fast keine Verdichtung statt (Abbildung 2.9d)).



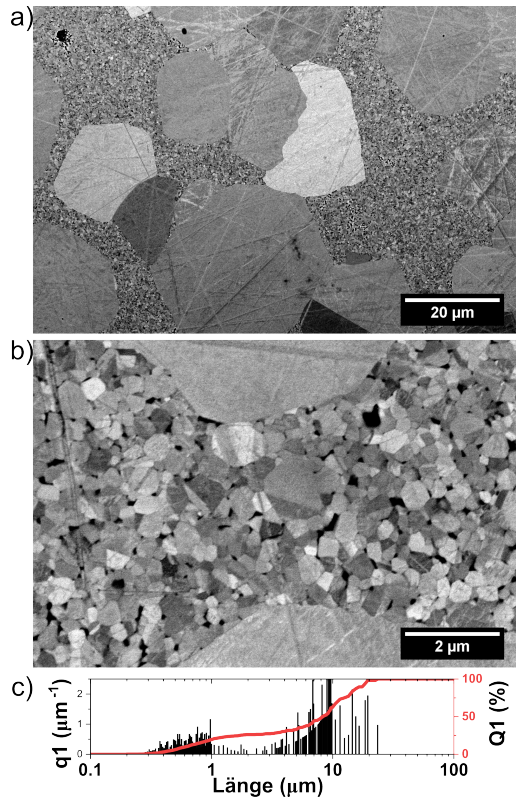
**Abbildung 2.9:** Stufen der Festphasensinterung. a) Unverbundene Partikel. b) Anfangsstufe mit Sinterhalsbildung. c) Zwischenstufe mit deutlicher Vergrößerung der Kontaktfläche und Verkleinerung der Porosität. d) Endstufe, in der das Kornwachstum vorherrscht.

### 2.2.2.1 Herausforderung: abnormales Kornwachstum

Eine bekannte Herausforderung bei der Verarbeitung von einigen Perowskiten ist das abnormale Kornwachstum während des Sinterns<sup>70–72</sup>. Eine typische BT-Mikrostruktur mit bimodaler Korngrößenverteilung ist in der Abbildung 2.10 zu sehen. In diesem Fall wurde die Probe bei 1290 °C für 5 Stunden an Luft gesintert. Man kann deutlich die Existenz von zwei Korngrößenpopulationen auf unterschiedlichen Skalen erkennen. Im Abschnitt 4.1.4 wird der Einfluss der durchschnittlichen Korngröße auf die innere Eigenspannung der Probe im Detail besprochen. Diese wiederum beeinflusst die elektromechanischen Eigenschaften der Probe. Daher ist es bei Proben mit bimodaler Korngrößenverteilung schwierig, die elektromechanischen Eigenschaften der Proben systematisch zu bewerten.

Um dieses Problem zu lösen, nehmen einige Autoren kleine Änderungen am Ba/Ti-Verhältnis der BT-Perowskit-Struktur vor, verwenden Dotierstoffe oder eine modifizierte Atmosphäre oder nutzen aufwendige Sinterstechniken. Bäurer *et al.*<sup>70</sup> haben in ihrer Untersuchung gezeigt, dass BT mit einem Überschuss an Barium abnormales Kornwachstum unterdrückt. Karaki *et al.*<sup>73</sup> zeigten, dass es möglich ist, feinkörniges, dichtes BT durch Two-Steps Sintern in einem konventionellen Sinterofen zu erhalten. Mehrere andere Autoren erzielten BT durch *Field Assisted Sintering* (FAST)<sup>74–76</sup>. Einige Autoren berichteten, dass das Sintern von

BT unterhalb der eutektischen Temperatur, d.h. bei etwa 1320 °C, das Wachstum der {111}-facettierten Zwillingkörner begünstigt, wodurch diese in einer feinkörnigen Matrix riesig werden<sup>77, 78</sup>. Dieser Bericht macht eine abgeschreckte Sinterung plausibel, die diesen Temperaturbereich beim Aufheizen und Abkühlen der Probe vermeidet. Mit einer kontrollierten BT-Verarbeitung ist es möglich, polykristalline Keramiken mit unterschiedlichen durchschnittlichen Korngrößen herzustellen und abnormales Kornwachstum zu vermeiden.



**Abbildung 2.10:** Typische BT Probe mit bimodaler Verteilung der Korngröße. REM-Aufnahme mit a) 2000x und b) 20000x Vergrößerung. c) Verteilungskurve der Korngröße.

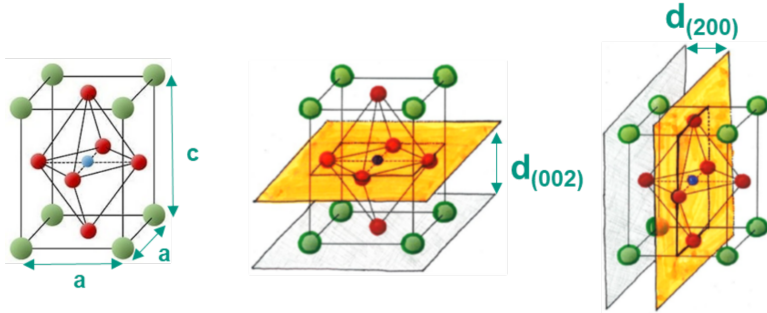
## 2.3 Kristallstrukturanalyse durch Beugung

Die Beugung ist eine von der Physik gut definierte Eigenschaft von Wellen. Eine Wellenfront wird radial gebeugt, wenn sie auf ein Schott in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge trifft. Eine Reihe von Schotts verursacht eine Reihe von radial streuenden Wellen. Die gestreuten Wellen überlagern sich gegenseitig und es kommt unweigerlich zu Interferenzen zwischen ihnen. Diese Interferenz kann die Amplitude der Welle aufheben (destruktiv) oder verstärken (konstruktiv). Die räumliche Position der Schotten steht in einem mathematischen Zusammenhang mit der räumlichen Position und der Stärke der Interferenz.

Der Atomradius der Elemente liegt im Bereich von 0,25 bis 2,6 Å<sup>79</sup>. Röntgenstrahlen sind eine elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 0,1 und 10 Å<sup>80</sup>. Dadurch ist es möglich, kristalline Strukturen mit Hilfe der Röntgenbeugung zu untersuchen. Seit den frühen 1900er Jahren haben Kristallographen Untersuchungen von Kristallstrukturen mit Hilfe der Röntgenbeugung durchgeführt und weiterentwickelt<sup>81</sup>. Im Jahr 1912 veröffentlichte Lawrence Bragg<sup>82</sup> seine Gleichung, die die Beugung durch Kristallstrukturen wie folgt beschreibt,

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta \quad (2.8)$$

wobei  $n$  eine natürliche Zahl,  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Strahls,  $d_{(hkl)}$  der Abstand zwischen den kristallinen Ebenen und  $\theta$  der Einfallswinkel zwischen dem Strahl und der kristallinen Ebene ist. Beachten Sie, dass sich der Index  $(hkl)$  auf die kristallinen Ebenen bezieht, die durch die Miller-Indizes  $hkl$ <sup>83</sup> angesprochen werden. Abbildung 2.11 zeigt ein Beispiel für eine Perowskitstruktur wie die von BaTiO<sub>3</sub> in tetragonaler  $P4mm$ -Symmetrie.



**Abbildung 2.11:** Beziehung zwischen den  $hkl$ -Kristallebenen ( $200_C$ ) und der BT-Einheitszelle in tetragonaler Symmetrie  $P4mm$ .

In dieser Symmetrie hat die Einheitszelle eine eckige Basis und ist entlang der  $c$ -Achse länglich. Die Ebene  $(002)$  verläuft parallel zur Achse  $c$  und es ist daher möglich, den Wert von  $d_{(002)}$  mit Hilfe der Gleichung 2.8 unter Verwendung von Röntgenstrahlen zu messen. Wissend, dass:

$$c = 2d_{(002)} \quad (2.9)$$

und

$$a = 2d_{(200)} \quad (2.10)$$

dann kann Gleichung 2.7 geschrieben werden:

$$\eta_T = \frac{d_{(002)}}{d_{(200)}} - 1 \quad (2.11)$$

so dass die Tetragonalität ( $\eta_T$ ) durch Röntgenbeugung bestimmt werden kann. Ebenso wie alle anderen Gitterparameter, die über das hier beschriebene Beispiel hinausgehen. Neutronen sind subatomare Teilchen mit Welleneigenschaften, d.h.

sie zeigen auch Phänomene wie die Beugung. Die Energie von Neutronen lässt sich mit dem de Broglie-Gesetz<sup>84</sup> in Wellenlängen ausdrücken und reicht von 0,28 bis über 500 Å<sup>85</sup>, je nachdem welche kinetische Energie die Neutronen besitzen.

Neutronen interagieren mit Materie anders als Röntgenstrahlen. Neutronen wechselwirken hauptsächlich mit dem Kern. Außerdem spielt für die Stärke des Signals nicht der Atomformfaktor wie bei der Röntgenstrahlung eine Rolle, sondern die Streulänge. Diese ist nicht von der Ordnungszahl abhängig und kann stark von Element zu Element variieren. Selbst unterschiedliche Isotope können stark voneinander abweichende Streulängen aufweisen. Da Sauerstoff eine vergleichsweise große Streulänge besitzt und kaum mit Röntgenstrahlung detektierbar ist, bietet Neutronenbeugung ein hilfreiches Werkzeug um genaue Informationen über die Sauerstoffmatrix in Perowskiten zu erfahren. Die kombinierten Techniken bieten ein sehr leistungsfähiges Werkzeug für die strukturelle Charakterisierung.

### **2.3.1 Structure, Texture, and Rietveld Analysis for Piezoceramics - STRAP**

Hinterstein et al.<sup>13, 14</sup> entwickelte eine Methode zur Analyse aller Dehnungsmechanismen für Piezokeramiken aus der Pulverdiffraktometrie, STRAP (Structure, Texture, and Rietveld Analysis for Piezoceramics). STRAP-Daten bieten die Möglichkeit, die makroskopische Dehnungshysterese mit einem auf der atomaren Skala basierenden Strukturmodell zu rekonstruieren. Die Tatsache, dass STRAP einen vollständigen Satz von Strukturparametern liefert, bietet Einblicke in die relevanten Verformungsmechanismen während eines bipolaren Zyklus eines piezoelektrischen, kristallinen Materials.

Die bekannten Dehnungsmechanismen in Piezokeramiken sind der intrinsische inverse piezoelektrische Effekt der Dehnung des Kristallgitters und die extrinsische Domänenumschaltung, beide entlang der Richtung des elektrischen Feldes. STRAP ist eine Methode, die die individuellen Beiträge jeder Phase zur gesamten makroskopischen Dehnung der Probe untersucht und so die Gleichung 2.2 löst.

Da die Rietveld-Verfeinerung auf einem einzigen Strukturmodell basiert, wird für jede Phase nur ein einziger Satz von Gitterparametern verwendet. Die orientierungsabhängige Änderung der Gitterparameter wird mit dem WSODF (*Weighted Strain Orientation Distribution Function*) Dehnungsmodell<sup>86</sup> berücksichtigt. Dieses Modell berechnet eine Makrodehnung aller Tensoren anhand der Orientierungen der Kristallite.

Jones *et al.*<sup>14, 87</sup> entwickelten eine Gleichung, die die einzelnen Dehnungswerte liefert, die durch die Domänenschaltung verursacht werden ( $S_{D,i}$ ),

$$S_{D,i} = \eta_i \frac{1}{2\pi} \int_{x=0}^{\pi/2} [\Delta MRD_{hkl}(\alpha) \cos^2 \alpha] (\sin \alpha) d\alpha \quad (2.12)$$

wobei sich der Index  $i$  auf die kristalline Phase bezieht,  $\eta_i$  die Verzerrung der Einheitszelle der jeweiligen kristallinen Phase ist, wie in Gleichung 2.7 für die tetragonale Phase dargestellt,  $\alpha$  der Winkel zwischen den Polachsen und dem elektrischen Feldvektor ist und  $MRD_{hkl}$  die Werte von *Multiples einer Zufallsverteilung* sind. Die  $MRD_{hkl}$  beschreiben den Unterschied in der Polfigurendichte der texturierten Phase und des untexturierten Materials für die Reflexe  $hkl$ .

$$\begin{cases} MRD_{hkl} < 1 - \text{ist die Orientierung von } hkl \text{ unterrepräsentiert} \\ MRD_{hkl} = 1 - \text{liegt eine zufällige, also untexturierte Anordnung vor} \\ MRD_{hkl} > 1 - \text{ist sie häufiger} \end{cases} \quad (2.13)$$

Die Werte von  $MRD_{hkl}$  werden aus der Orientierungsverteilungsfunktion (*Orientation Distribution Function*, ODF) des WSODF-Modells berechnet. Auf diese Weise ist es möglich, mit der STRAP-Methode die drei Dehnungsmechanismen zu quantifizieren: (i) Die Phasenanteile, die die feldinduzierte Phasenumwandlung charakterisieren, werden aus einer Rietveld-Verfeinerung extrahiert. (ii) Die extrinsische Domänenschaltdehnung wird mit einem Texturmodell (WSODF) modelliert und (iii) die Kristallgitterdehnung durch  $\eta_i$  erhalten.



# 3 Experimentelle Durchführung

## 3.1 Pulver

Die Bariumtitanat-Proben wurden aus einem kommerziellen Keramikpulver (Alfa Aesar, 99%) mit der Chargennummer R01F047 hergestellt. Einige Informationen über das Pulver stehen in Tabelle 3.1, und das Analysezertifikat steht in Abschnitt A.1 zur Verfügung.

**Tabelle 3.1:** Pulverdaten aus dem Analysezertifikat des verkaufenden Unternehmens, Alfa Aesar.

Product No.:	12348
Product:	Barium titanium oxide, 99% (metal basis)
Lot No.:	R01F047
Horiba particle size, D <sub>50</sub>	1,14 µm
pH	9,9
Loss on ignition	0,23%
Surface area	1,67 m <sup>2</sup> /g
(Ba+Sr)/Ti mole ratio	1,000

### 3.1.1 Zerkleinerung

Um feinkörnige BT-Proben zu erhalten, wurden 30 g des Pulvers in einer Rührwerkskugelmühle (MicroCer®, NETZSCH-Feinmahltechnik) gemahlen. Dabei wurden etwa 200 g Isopropanol in die Mühle gegeben und mit Hilfe einer

Schlauchpumpe kontinuierlich durch die Mahlkammer rezirkuliert. Zuvor wurden 170 g  $\text{ZrO}_2$ -Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 200  $\mu\text{m}$  in das System gegeben, das mit einer Rotationsgeschwindigkeit von  $3000 \text{ min}^{-1}$  arbeitete. Dann wurde langsam und in kleinen Mengen das BT-Pulver in die Zufuhrkammer gegeben. Der Mahlvorgang fand innerhalb von 45 Minuten nach der vollständigen Zugabe des BT-Pulvers statt. Die Partikelgrößenverteilung der Dispersion wurde mittels Laserbeugung (LA-950, HORIBA) überprüft und ergab eine  $D_{50}$  von 74,8 nm. Die Kurve und das Ergebnis der Analyse können Sie in Abschnitt A.2 sehen. Die Dispersion wurde dann in einem Rotationsverdampfer getrocknet und blieb über Nacht in der Vakuumtrockenkammer bei 60 °C. Anschließend wurde das trockene Pulver mit einem 63- $\mu\text{m}$ -Sieb gesiebt.

## 3.2 Formgebung und Verdichtung

Um Proben mit einer endgültigen relativen Dichte von über 95 % zu erhalten, die Korngrößen zu kontrollieren und abnormales Kornwachstum<sup>77, 88, 89</sup> zu vermeiden, wurden die Grünkörper mit vier verschiedenen Methoden gesintert: konventionelles Sintern, *Two-Steps Sintering*<sup>90-92</sup>, *Rapid Sintering*<sup>93</sup> und *Field Assisted Sintering Technology* (FAST). Das Verfahren zur Formgebung der Grünkörper wird in diesem Abschnitt beschrieben und ist für alle Sintermethoden gleich, mit Ausnahme der FAST-Sintertechnik, die in Abschnitt 3.2.4 näher erläutert wird.

In einer zylindrischen Stahlmatrix mit einem Innendurchmesser von 12 mm wurden die Pulver 60 Sekunden lang uniaxial mit 30 MPa unter mechanischer Belastung gepresst und anschließend entlastet. Mit Ausnahme einer Probe, die in einer 8x20 mm großen rechteckigen Matrix geformt wurde. Die Grünkörper wurden dann aus der Matrix extrahiert und in eine vakuumversiegelte, durchlässige Polymerverpackung eingewickelt, um sie vor dem Eindringen der nachfolgenden Pressflüssigkeit zu schützen. Unter dieser Bedingung wurden die Grünkörper bei 400 MPa 15 Sekunden lang unter maximaler Belastung kalt isostatisch gepresst und dann 90 Sekunden lang langsam entlastet. Die Grünkörper wurden dann aus

der Verpackung genommen und waren bereit zum Sintern. Bei allen Sintermethoden außer FAST wurde der Grünkörper in der Mitte eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegels mit einer Platinmetallschleife positioniert, um eine Kontaktreaktion zwischen der BT-Probe und dem Tiegel<sup>94</sup> zu vermeiden.

### 3.2.1 Konventionelles Sintern

Das konventionelle Sintern erfolgte in einem horizontalen Rohrofen (Gero HRTH 70-600/17) mit einem Luftstrom von etwa 13 l/h. Der Ofen wurde mit einer Heizrate von 1 °C/min bis auf 100 °C aufgeheizt. Dann wurde eine Heiz- und Kühlrate von 5 °C/min verwendet. Die Probe wurde dann 5 Stunden lang bei einer Plateautemperatur von 1400 °C gesintert und anschließend abgekühlt.

### 3.2.2 *Two-step sintering*

Die *Two-Steps sintering* Methode wurde in einem horizontalen Rohrofen (Gero HRTH 70-600/17) mit einem Luftstrom von etwa 13 l/h durchgeführt. Es wurde eine Heizrate von 1 °C/min verwendet, bis der Ofen 100 °C erreichte. Dann wurde der Ofen mit einer Heizrate von 5 °C/min auf 1100 °C aufgeheizt. Der Ofen wurde mit 10 °C/min weiter auf 1370 °C aufgeheizt, wo es 60 Sekunden lang blieb. Der Ofen wurde dann mit einer Abkühlrate von 30 °C/min auf 1150 °C abgekühlt, wo er 15 Stunden lang blieb und dann auf 5 °C/min abgekühlt wurde.

### 3.2.3 *Rapid Sintering*

Diese Sintertechnik wurde in einem vertikalen Rohrofen (Gero HRTV70-250) mit einem Abschrecksystem durchgeführt, das es ermöglicht, die Probe entlang des Ofenrohrs zu bewegen. Bei dieser Methode wurde ein Sauerstoffgasfluss von etwa 6 l/h verwendet. In diesem System befindet sich ein Temperatursensor an der Probe und ein weiterer in der Nähe der Ofenkammer. Der Ofen wird dann mit einer Heizrate von 20 °C/min bis zu einer Plateautemperatur zwischen 1320 °C

und 1335 °C aufgeheizt. An diesem Punkt wird die Probe mit einer Temperatur von etwa 500 °C, in die heiße Zone des Ofens geschoben. Die entsprechende Heizrate beträgt ca. 500 °C/min. Bei einer Probentemperatur von 1300 °C, wird ein Timer gestartet; nach der gewünschten Zeit wird die Probe wieder aus der Ofenkammer bewegt und schnell abgekühlt.

#### **3.2.4 *Field Assisted Sintering Technology***

Mit dem FAST-Versuchsgerät (HP D 25/1, FCT Systeme GmbH) kann während des Sinterns eine mechanische Last auf die Probe ausgeübt werden. Für FAST wurden 5,54 g BT-Pulver in einer zylindrischen Graphitmatrix mit einem Durchmesser von 20 mm bei 10 MPa uniaxial vorgepresst. Zwischen den Matrixteilen und dem Pulver wurden zusätzliche Graphitfolien eingefügt, um einen guten elektrischen und thermischen Kontakt zu gewährleisten. Während des Sinterns befindet sich die Atmosphäre in einem reduzierten Zustand. Die Proben wurden einer Heizrate von 150 °C/min und einer mechanischen Last von 23,8 MPa ausgesetzt, bis das gewünschte Plateau erreicht war, in diesem Fall 1150 °C oder 1200 °C. Wenn das Plateau erreicht ist, wird eine Zeit von 15 Sekunden zur Stabilisierung des Systems gewährt und in den nächsten 45 Sekunden wird die mechanische Last auf bis zu 50 MPa erhöht. Die Probe verbleibt für weitere 2 Minuten in diesem Zustand. Schließlich wird die mechanische Last über 1 Minute auf 16 MPa reduziert, während die Temperatur mit einer Abkühlrate von 100 °C/min auf Raumtemperatur sinkt. Schließlich wird die mechanische Last entlastet und die Probe wird von der Matrix und den zusätzlichen Graphitfolien entfernt.

#### **3.2.5 Glühen**

Um den Einfluss unterschiedlicher Atmosphären während des Sinterprozesses oder durch Schneiden oder Schleifen erzeugte Spannungen zu eliminieren, wurden alle Proben in einem vertikalen Rohrofen (F 100-500/13, Carbolite Gero GmbH & Co.KG) geglüht und reoxidiert. Es wurde ein Sauerstoffgasfluss von 20 l/h

verwendet. Der Ofen wurde mit einer Heizrate von 5 °C/min aufgeheizt, bis 1050 °C erreicht waren. Dort blieb er 32 Stunden lang und wurde dann mit einer Abkühlrate von 5 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Von diesem Zeitpunkt an sind die Proben bereit für die Analyse.

### 3.2.6 Dichtebestimmung

Die gesinterten Proben wurden einer Dichteanalyse nach der Archimedes-Methode in destilliertem Wasser mit einer Präzisionswaage (Sartorius) unterzogen. Die Rohdichte der Proben wurde nach Gleichung 3.1 bestimmt. Die Trockenmasse ( $m_1$ ) der Proben wurde gemessen und anschließend wurden die Proben für 5 Minuten in eine Vakuumkammer gelegt. Ohne die Kammer zu belüften, wurden die Proben in destilliertes Wasser getaucht und blieben dort für 30 Minuten. Für eine genauere Erfassung wurde die Wassertemperatur ständig mit einem analogen Quecksilberthermometer gemessen. Danach wurde die Masse der Probe im eingetauchten Zustand ( $m_2$ ) gemessen, gefolgt von der Nassmasse ( $m_3$ ) der Probe. Für die Berechnungen wurden die Dichte von Wasser ( $\rho_L$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur<sup>95</sup> und die theoretische Dichte ( $\rho_{theo}$ ) von Bariumtitanat von 6,017 g/cm<sup>3</sup> verwendet.

$$\rho_b = \rho_L \frac{m_1}{m_3 - m_2} \quad (3.1)$$

Die relative Dichte ( $\rho_{rel}$ ) wird dann mithilfe von Gleichung 3.2 bestimmt.

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_b}{\rho_{theo}} 100\% \quad (3.2)$$

## 3.3 Mikrostrukturanalyse

Die gesinterten Proben wurden getrennt und in zylindrische Epoxidkörper von 25 mm Durchmesser eingebettet. Die Oberflächen wurden mit einer Diamantscheibe mit einer Korngröße von 20  $\mu\text{m}$  geglättet. Anschließend wurden die Proben auf einer Schleifmaschine (SAPHIR 550, ATM GmbH) mit einer Diamantsuspension mit einer Korngröße von 15, 9, 6, 3, 1 und 0,25  $\mu\text{m}$  in dieser Reihenfolge 6 Minuten lang in jedem Schritt poliert, wobei auf jede Probe eine mechanische Last von 8,5 kPa ausgeübt wurde. Die Schleifmaschine verfügt über zwei Rotationsachsen, die so eingestellt waren, dass sie sich mit 80 und 150 Upm in die gleiche Richtung drehen.

Um die Korngrößenmessungen genauer durchzuführen, wurden die Korngrenzen durch thermisches Ätzen freigelegt. Die Proben wurden dazu dem Epoxidkörper entfernt und in einem vertikalen Rohrofen (Gero HRTV70-250) bei 1100 °C (feinkörnige Proben) oder 1200 °C (grobkörnige Proben) 30 Minuten lang an Luft thermisch geätzt.

### 3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die geätzten Proben wurden mit der Rasterelektronenmikroskopie (SEM, FEI NanoSEM) unter Verwendung eines Rückstreuelektronendetektors untersucht. Um eine elektrische Aufladung durch den Elektronenstrahl auf der Oberfläche der Probe, die selbst ein Isolator ist, zu vermeiden, wird die Probe auf dem Probenhalter mit einem leitenden Kupferband vorbereitet, das einen Teil der Oberfläche bedeckt. Das Scannen wurde mit einer 10 kV Beschleunigungsspannung im Niedrigvakuum-Modus durchgeführt. Es wurden mehrere Abbildungen bei 1000-facher und 20000-facher Vergrößerung aufgenommen.

### 3.3.2 Korngrößenbestimmung

Anhand der erhaltenen Abbildungen wurde die mittlere Korngröße mit Hilfe der Linienschnittmethode gemessen, die in der technischen Norm DIN EN ISO 13383 1 beschrieben und aus der Schnittlinienlänge ( $g_{mli}$ ) bestimmt wird. Um die Korngrößenverteilung mit hoher Statistik zu bestimmen, wurden die REM-Bilder mit 300 dpi auf A4-Din-Sulfitpapier gedruckt. Auf jede ausgedruckte Mikroskopie wurde eine 100  $\mu\text{m}$  dicke ISO 534 KF26066 Transparentfolie aufgeklebt. Die Umrisse der Körner wurden manuell mit einem Schneider OHP F 222 Dauerschreibstift mit einer Dicke von 0,7 mm gezeichnet. Die Filme mit den skelettieren Körnern wurden digitalisiert und in binäre Bilder umgewandelt. Die binären Abbildungen mit den Funktionen der *Image Processing Toolbox* von MATLAB weiter analysiert. Die Fläche der einzelnen Körner wurde bestimmt und zur Berechnung des äquivalenten Kreisdurchmessers verwendet. Um die Zuverlässigkeit zu gewährleisten, wurden mindestens 600 Messungen in mindestens drei verschiedenen Regionen der Probe gemacht.

## 3.4 Bestimmung der elektromechanischen Eigenschaften

Die elektromechanischen Eigenschaften wurden mit einem TF Analyzer 2000 (aixACCT) gemessen. Zu diesem Zweck wurden die Proben in rechteckige Platten mit Abmessungen zwischen 2,8 und 3,5 mm geschnitten und auf eine Dicke von fast 1 mm geschliffen. Mit einer Sputteranlage (Q150T ES, Quorum Technologies Ltd) wurde eine Goldschicht auf jeder Seite auf die gegenüberliegenden und parallelen Flächen der BT-Probenplatte gesputtert. Um eine homogene Elektrode zu gewährleisten, wurde ein Strom von 25 mA für 120 s unter Argonatmosphäre angelegt. Die genaue Fläche der Elektroden wurde unter einem digitalen Lichtmikroskop (VHX 6000, KEYENCE GmbH) gemessen. In Silikonöl getaucht, wurden die ungepolten Proben einem bipolaren elektrischen Feld von 2 kV/mm mit einer Frequenz von 1 Hz ausgesetzt. Anschließend wurden fünf Zyklen des

gleichen elektrischen Feldes angelegt und die Daten der gepolten Probe aufgezeichnet. Anschließend wurden die Proben einer Kleinsignalanalyse unterzogen, um die Daten des piezoelektrischen Koeffizienten ( $d_{33}$ ) und der relativen Permittivität zu erhalten.

## 3.5 Kristallstrukturanalyse

Die Röntgenbeugungsexperimente wurden in einem konventionellen Labor-Diffraktometer (L-XRD) in Reflexionsgeometrie und an einer Hochenergie-Synchrotron-Beamline (S-XRD) in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Geometrien besteht darin, dass L-XRD Informationen über die kristallografische Struktur nahe der Oberfläche der Proben liefert, während S-XRD sich auf die Bulkstruktur bezieht, wie von Kong *et al.*<sup>96</sup> beschrieben.

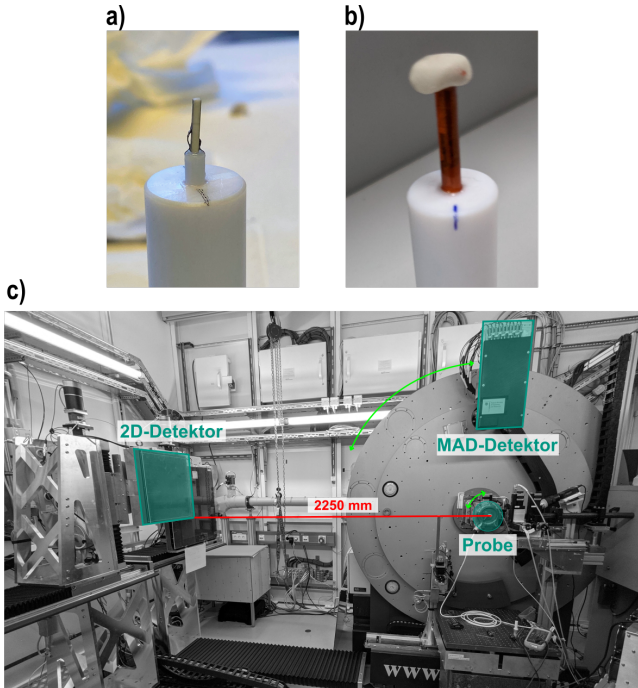
### 3.5.1 Röntgenbeugung Reflektionsgeometrie

Röntgenbeugungsexperimente mit L-XRD wurden an den polierten und thermisch geätzten Probenoberflächen auf einem Diffraktometer (Bruker D8 Advance) mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $1,54187 \text{ \AA}$  durchgeführt. Die Messungen wurden in einem  $2\theta$ -Winkelbereich von  $15$  bis  $95^\circ$  mit einer Datenerfassung in einem Schritt von  $0,01^\circ$  und einer Erfassungszeit von  $0,2$  Sekunden pro Punkt durchgeführt. Aufgrund der kleinen Abmessungen der Probe wurde eine  $4 \text{ mm}$  Blende verwendet, um den Untergrund zu reduzieren, und mit einem Skalierungsfaktor von  $4$  wurde die Erfassungszeit pro Messpunkt auf  $0,8$  Sekunden erhöht. Die Proben wurden mit Knetmasse auf dem Probenhalter fixiert, ausgerichtet und zentriert.

### 3.5.2 Hochenergie-Röntgenbeugung in Transmissionsgeometrie

Röntgenbeugungsexperimente mit S-XRD wurden an der P02.1 Beamline bei DESY in Hamburg durchgeführt<sup>97</sup>. Diese Beamline liefert hochenergetische (60 keV) Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von 0,20718 Å. Das Experiment wurde in Transmissionsgeometrie durchgeführt, um die strukturellen Eigenschaften der Bulkstruktur zu charakterisieren. Parallel dazu wurde ein elektrisches Feld angelegt, um die durch das elektrische Feld induzierten strukturellen Reaktionen zu untersuchen.

Für dieses Experiment wurden die Proben in den Maßen 1x1x5 mm geschnitten und Goldelektroden auf zwei parallelen, flachen Flächen auf die gleiche Weise wie in Abschnitt 3.4 angebracht. Die Probe wird auf einem Teflon-Probenhalter positioniert und zwei Kontaktdrähte werden an ihren Elektroden mit Silberpaste verbunden (Abbildung 3.1a)). Anschließend wird die Probe in eine Kapton-Kapillare mit einem Innendurchmesser von 1,8 mm und einer Länge von etwa 15 mm eingewickelt. Die Kapillare wird dann mit Hilfe einer Spritze mit Silikonöl gefüllt. Die Öffnung der Kapillare wird dann mit Knetmasse verschlossen (Abbildung 3.1b)). Der Probenhalter wird so positioniert und ausgerichtet, dass der Synchrotronstrahl mit einer Querschnittsfläche von 1x1 mm auf die Probe zwischen den Elektroden trifft. Nach der Zentrierung kann der Drehkreis, auf dem der Probenhalter befestigt ist, gedreht werden, so dass der  $\omega$ -Winkel verändert werden kann. Die Drähte des Probenhalters sind mit einem Hochspannungsverstärker (10/40A-HS, TREK Inc.) verbunden, der Signale aus dem Kontrollraum empfängt, um das elektrische Feld an die Probe anzulegen.

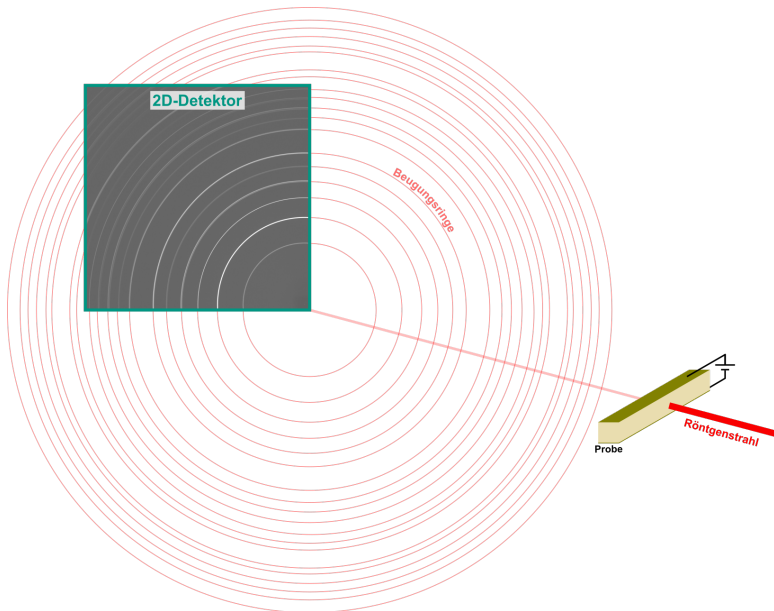


**Abbildung 3.1:** Die Probenumgebung in der DESY PETRA III Beamline P02.1 Anlage. a) Die Probe ist im Probenhalter positioniert und die leitenden Drähte sind angeschlossen. b) Die Probe ist mit einer Kapillare und Silikonöl umhüllt. c) Die Messhütte, in der die Probe positioniert ist, und deren Abstand zu den Detektoren.

### 3.5.2.1 2D-Detektor

Ein 16-Zoll 2D-Detektor (XRD 1621N ES Series, PerkinElmer) mit einer Auflösung von  $2048 \times 2048$  Pixeln und  $200 \mu\text{m}^2$  Pixelgröße wurde in einem Abstand von 2250 mm von der Probe verwendet, um eine hohe Abstandsauflösung zu erreichen<sup>43, 98</sup>. Abbildung 3.2 zeigt die Aufstellung des Detektors im Verhältnis zu den Beugungsringen. In dieser Konfiguration deckt der Detektor die Beugungsringe in einem  $\varphi$ -Winkel von  $90^\circ$  ab und liefert Informationen über die Textur der Probe,

hauptsächlich die durch das elektrische Feld verursachte Anisotropie. Zu diesem Zweck werden die zweidimensionalen Daten in 18 Schichten von je  $5^\circ$  unterteilt und integriert.



**Abbildung 3.2:** 2D-Detektor in einem Quadranten positioniert, der  $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$  der Beugungsringe abdeckt, die durch die kristalline Struktur der Probe transmittiert werden. Die Zeichnung ist zur besseren Darstellung nicht maßstabsgetreu, die Abmessungen der Probe sind  $1 \times 1 \times 5$  mm bei 2250 mm Abstand vom Detektor.

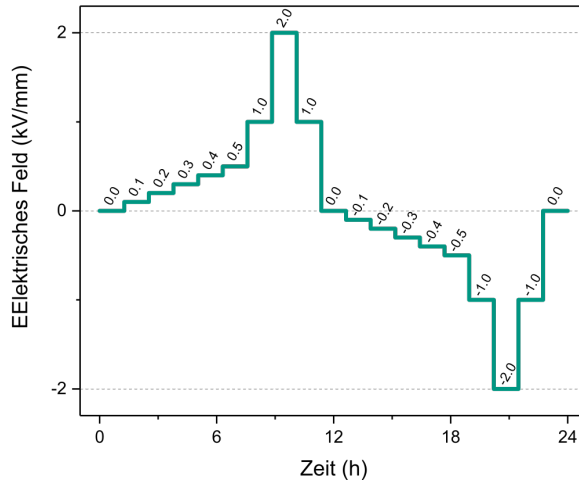
### 3.5.2.2 MAD-Detektor

Die Messungen mit hoher Winkelauflösung wurden mit dem *Multi-Analyzer Detector* (MAD) durchgeführt<sup>99</sup>. Dieser Detektor ist ein Szintillationszähler, der aus zehn 55 mm langen Si(111)-Analysatorkristallen besteht, die konzentrisch angeordnet sind. Damit bietet MAD eine Winkelauflösung von  $0,00045^\circ$ , was den

physikalischen Grenzbedingungen sehr nahe liegt. Der Detektor tastet den Beugungsstreifen ab, wenn er entlang des  $2\theta$ -Winkels bewegt wird (Abbildung 3.1c)). Der Winkel zwischen dem angelegten elektrischen Feld und dem einfallenden Röntgenstrahl wird durch Drehen des Probenhalters verändert (Abbildung 3.1c)). Das Experiment wurde bei Probenausrichtungen von  $\omega = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ$  und  $90^\circ$  im statischen, maximal angelegten Feld (2 kV/mm), im ungepolten und im remanenten Zustand (0 kV/mm) durchgeführt.

### 3.5.3 Neutronenbeugung

Die Neutronenbeugungsexperimente wurden bei der *Australian Nuclear Science and Technology Organisation* (ANSTO) an der High-Flux Neutron Beamline Wombat durchgeführt<sup>100–102</sup>. Der Detektor mit einem  $^3\text{He}$ -Detektionsprinzip und Halbkreisform deckt einen großen Winkelbereich ab. Für dieses Experiment wurden die Proben in rechteckigen Stäben von 3,5x3,5x20 mm präpariert und Silberpastenelektroden für die Anwendung des elektrischen Feldes auf die gegenüberliegenden parallelen Flächen aufgetragen. Ein bipolarer elektrischer Feldzyklus mit einer maximalen Amplitude von 2 kV/mm wurde in 20 Schritten an die Probe angelegt, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Das Feld wurde in Schritten von 0,1 kV/mm in der Nähe des Koerzitivfeldes (bis zu 0,5 kV/mm) des BT angelegt, um die Mechanismen des Dämonenaustauschs detaillierter analysieren zu können. Bei jedem Schritt wurde der  $\omega$ -Winkel 12 Mal in  $15^\circ$ -Intervallen geändert, mit einer  $\omega$  Gesamtvariation von 0 bis  $180^\circ$ . Jedes Beugungsmuster wurde mit einer Aufnahmezeit von 6 Minuten aufgenommen. Dies ergibt 240 Beugungsmuster pro Probe.



**Abbildung 3.3:** Elektrisches Feldprofil, welches während des *in-situ*-Neutronenbeugungsexperiments auf die Probe einwirkt.

### 3.5.4 Auswertung von Beugungsdaten

Hinterstein *et al.* entwickelten eine systematische Methode zur Dehnungs- und Texturanalyse von Piezokeramiken durch Rietveld-Verfeinerung, genannt STRAP (*Strain, Texture, and Rietveld Analysis for Piezoceramics*)<sup>13, 14, 42, 103</sup>. In dieser Arbeit wurden für alle Proben die tetragonalen  $P4mm$ - und orthorhombischen  $Amm2$ -Phasen für die Verfeinerung verwendet. Mit dieser Methode ist es möglich, die vorhandenen Phasen und die durch das elektrische Feld verursachte Phasenumwandlungen zu quantifizieren. Es ist auch möglich, den Beitrag der makroskopischen Dehnungsmechanismen zu quantifizieren: die Kristallgitterdehnung, die Domänenwechseldehnung und die Phasenumwandlungsdehnung. Auf diese Weise ist es möglich, eine piezoelektrische Dehnungshysterese aus den durch Beugung gewonnenen Strukturdaten zu rekonstruieren, wie es in Abbildung 4.43 in Abschnitt 4.3.4 dieser Arbeit geschieht.

Die durch Röntgenbeugung und Neutronenbeugung gewonnenen Daten wurden mit den Programmen Fit2d<sup>104</sup>, Fullprof<sup>105</sup> und MAUD<sup>106</sup> analysiert und bearbeitet. In einer ersten Verfeinerung des ungepolten Zustands wurden die Atompositionen, die Gitterparameter sowie die Mikrodehnungs- und Größenparameter verfeinert. Für die STRAP-Analyse wurden die Gitterparameter, die Gitterdehnung und die Texturparameter verfeinert. Um die Phasenumwandlung zu berücksichtigen, wurden die Skalenparameter der einzelnen Phasen verfeinert und der Hintergrund durch eine linear interpolierte Hintergrundfunktion berücksichtigt.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

## 4.1 Korngrößeneinfluss auf die Eigenschaften

### 4.1.1 Übersicht der hergestellten Proben

Nach Optimierung der Sintermethoden und -parameter wurden Proben mit unimodaler Korngrößenverteilung erhalten. Einzelheiten zum Sinterverfahren, zur durchschnittlichen Korngröße und zur relativen Dichte der Proben sind in der Tabelle 4.1 aufgeführt.

In Tabelle 4.1 sind 11 Proben aufgeführt. Sechs davon wurden mit der FAST-Technik hergestellt, wobei zwei verschiedene Temperaturprogramme mit Haltezeiten bei 1150 °C und 1200 °C verwendet wurden. Die Probe mit einer mittleren Korngröße von 0,44(1)  $\mu\text{m}$  und der höchsten relativen Dichte von 99(2) % unterscheidet sich von den anderen, da ihr Pulver zuvor zerkleinert wurde, um die mittlere Partikelgröße des Pulvers zu verringern und eine kleinere Korngröße zu erhalten. Die Proben mit den Korngrößen 0,73(2) und 0,80(2)  $\mu\text{m}$  wurden unter identischen Sinterbedingungen hergestellt, was zu ähnlichen mittleren Korngrößen und relativen Dichten führte. Die Proben mit den mittleren Korngrößen 2,05(6), 2,12(6) und 2,14(6)  $\mu\text{m}$  wurden ebenfalls unter den gleichen Bedingungen mit der FAST-Technik hergestellt. Das konventionelle Sinterverfahren, das bei einer relativ hohen Temperatur von 1400 °C über 300 Minuten durchgeführt wurde, ergab eine grobkörnige Probe mit einer mittleren Korngröße von 14,8(4)  $\mu\text{m}$  und einer relativen Dichte von 97,8(1) %. Das *Rapid Sintering*-Verfahren, bei dem das Aufheizen und Abkühlen auf ein Minimum reduziert wird, führte zu Proben mit breiten Korngrößen von 0,84(3), 9,2(3) und 15,1(4)  $\mu\text{m}$  und einer hohen Dichte.

Das *Two-Steps Sintering*-Verfahren führte zu einer Probe mit mittlerer Korngröße von 9,1(3)  $\mu\text{m}$  und einer relativen Dichte von 97,5(1) %.

**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung der gesinterten Proben. Die mittlere Korngröße ( $g_{mli}$ ) und die relative Dichte sind ebenfalls angegeben.

Sinterverfahren	Atmosphäre	Temp. (°C)	Zeit (min)	$g_{mli}$ ( $\mu\text{m}$ )	Rel. Dichte (%)
FAST	Ar / Vakuum	1150	3	0,44(1)	99(2)
		1150	3	0,73(2)	95,9 (1)
		1150	3	0,80(2)	95,5(1)
		1200	3	2,05(6)	97(2)
		1200	3	2,12(6)	97(1)
		1200	3	2,14(6)	98(1)
Konventionelles	Luft	1400	300	14,8(4)	97,8(1)
Rapid sintering	Sauerstoff	1325	5	0,84(3)	97(2)
		1330	20	9,2(3)	98,4(1)
		1355	20	15,1(4)	98,7(1)
Two-steps sintering	Luft	1370/1150	1/900	9,1(3)	97,5 (1)

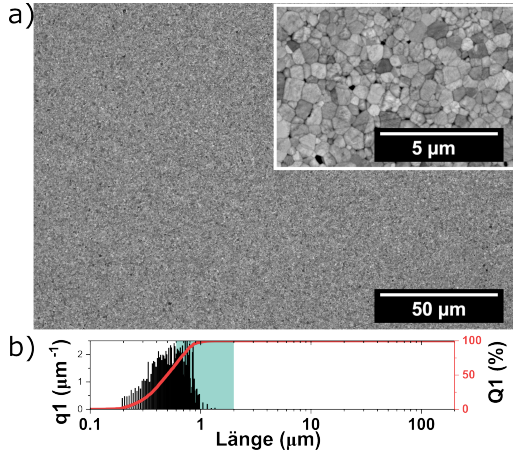
## 4.1.2 Mikrostruktur

Die Abbildungen 4.1 bis 4.11 zeigen das Mikrogefüge der mit den verschiedenen Sinterverfahren erhaltenen Proben. Die Mikrostrukturen zeigen eine hohe Dichte mit geringer Porosität und Korngrößen mit einer engen und unimodalen Korngrößenverteilung im Bereich von 0,4 bis 15,1  $\mu\text{m}$ . Die mit der Linienschnittmethode gewonnenen Daten wurden nach Länge gewichtet und zur Darstellung der Dichteverteilungskurve in Teil b) jeder Abbildung verwendet. Es trat keine bimodale Korngrößenverteilung auf, was darauf hindeutet, dass abnormales Kornwachstum mit den in dieser Arbeit verwendeten Präparationsmethoden erfolgreich verhindert wurde.

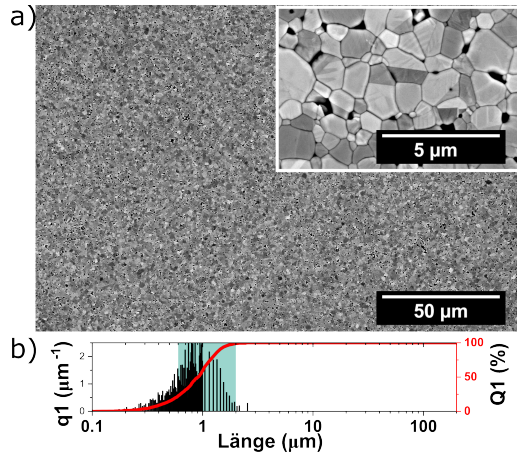
Für BT bei Raumtemperatur haben bereits mehrere Autoren<sup>7,9,35-39</sup> über die Abhängigkeit der elektromechanischen Eigenschaften von der Korngröße berichtet. Das Maximum der relativen Permittivität, über das in der Literatur berichtet wird, variiert mit der Korngröße von  $0,6 \mu\text{m}^{39}$  bis  $2,0 \mu\text{m}^7$ , wobei sich die überwiegende Mehrheit auf eine Korngröße um  $1 \mu\text{m}$  konzentriert. Diese Diskrepanz kann mit der Methodik der Korngrößenbestimmung, der Stöchiometrie<sup>107</sup> und der Verarbeitung zusammenhängen. Buscaglia und Randall<sup>6</sup> berichten, dass die hohen Werte der relativen Permittivität auf die Mobilität der Domänenwände und die hohen Domänenwanddichten in diesem Korngrößenbereich zurückzuführen sind. Sowohl die Abnahme als auch die Zunahme der Korngröße führen zu einer Abschwächung der elektromechanischen Eigenschaften, jedoch aus unterschiedlichen Gründen. Mit der Verringerung der Korngröße nimmt die Mobilität der Domänenwände aufgrund der Klemmwirkung der Korngrenzen ab. Mit zunehmender Korngröße verringert sich die Dichte der Domänenwände, wobei nach Arlt et al.<sup>9</sup> die Breite der Domänen proportional zur Quadratwurzel der Korngröße ist. In dieser Arbeit wird dieser Korngrößenbereich zwischen  $0,6$  und  $2 \mu\text{m}$  hervorgehoben und als Korngrößenbereich mit höherer Domänenwanddichte und Mobilität (SDM)<sup>17</sup> bezeichnet.

Obwohl die in dieser Arbeit ausgewählten Proben eine relative Dichte von über 95 % aufweisen, sind sie nicht vollständig verdichtet. Das bedeutet, dass die noch vorhandene Porosität entweder zwischen den Körnern, intergranular, oder innerhalb der Körner, intragranular, liegt. Die feinkörnigen Proben oder die Proben mit mittlerer Korngröße weisen überwiegend intergranulare Porosität auf. Die grobkörnigen Proben  $9,2(3)$  und  $15,1(4) \mu\text{m}$  (Abbildungen 4.9 und 4.11), die mit dem *Rapid Sintering* Verfahren gesintert wurden, weisen jedoch eindeutig intragranulare Porosität auf. Die mit der konventionellen Methode gesinterte Probe  $14,8(4) \mu\text{m}$  (Abbildung 4.10) weist eine noch ausgeprägtere intragranulare Porosität auf. Möglicherweise ist die bimodale Struktur der Probe mit abnormalem Kornwachstum und anschließendem normalem Wachstum aller abnormal gewachsenen Körner die Ursache für die intragranulare Porosität. Dies ist wichtig

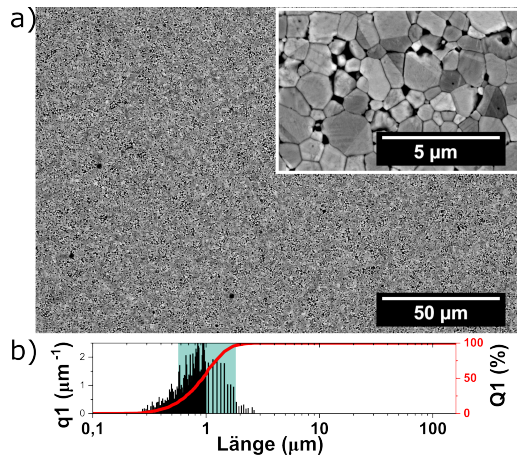
zu betonen, da die Porosität und ihre Form die elektromechanischen Eigenschaften (Abschnitt 4.1.3) des Materials beeinflussen, wie in der Literatur dargestellt und diskutiert wird<sup>108, 109</sup>.



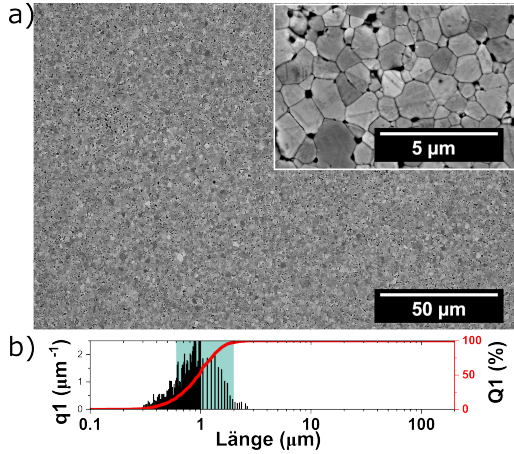
**Abbildung 4.1:** a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der  $g_{mli} = 0,44(1)$  µm Probe.



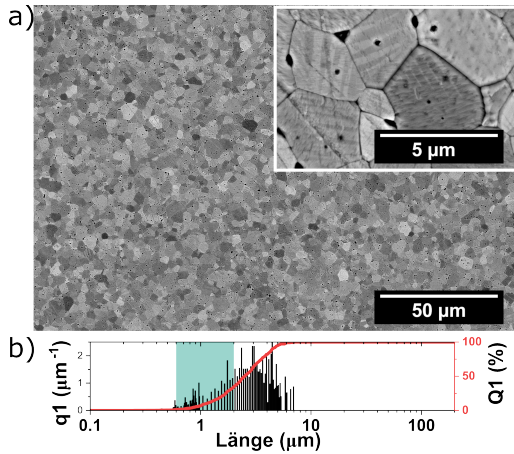
**Abbildung 4.2:** a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der  $g_{mli} = 0,73(2)$  μm Probe.



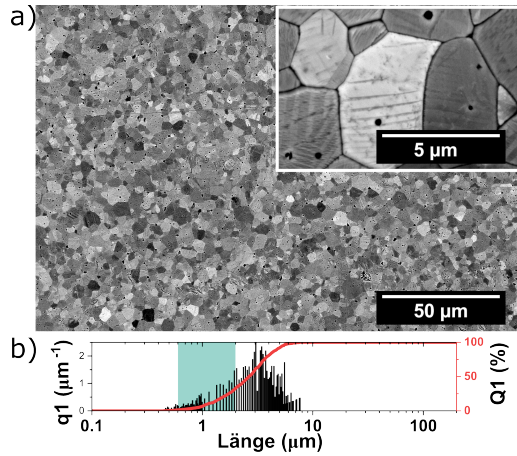
**Abbildung 4.3:** a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der  $g_{mli} = 0,80(2)$  μm Probe.



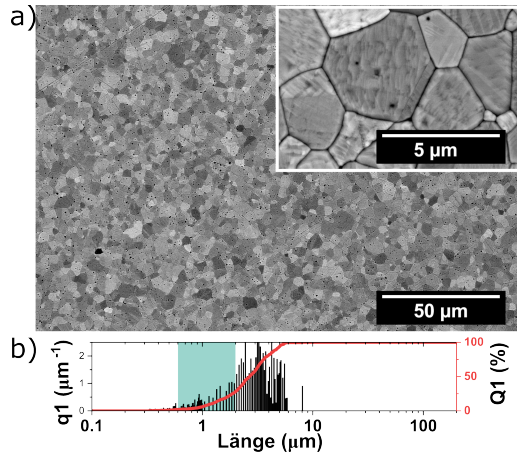
**Abbildung 4.4:** a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der  $g_{mli} = 0,84(3) \mu\text{m}$  Probe.



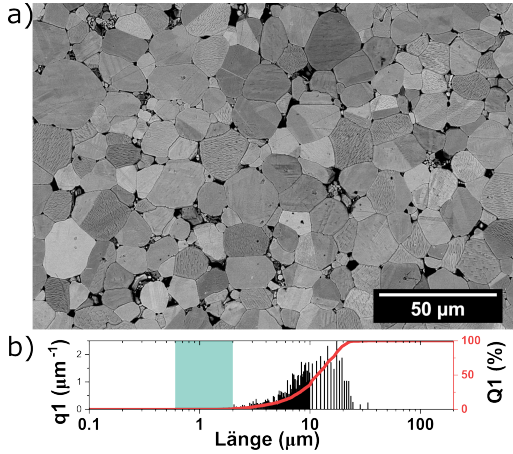
**Abbildung 4.5:** a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der  $g_{mli} = 2,05(6) \mu\text{m}$  Probe.



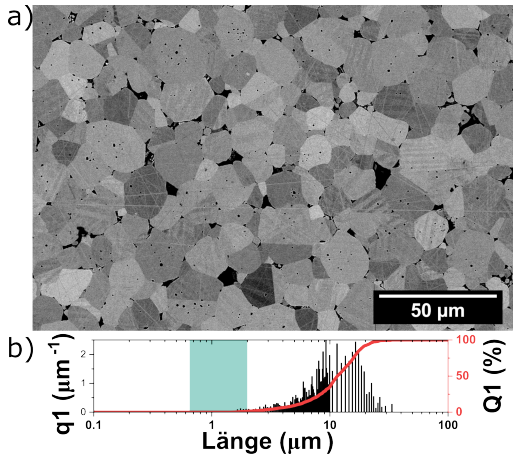
**Abbildung 4.6:** a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der  $g_{mli} = 2,12(6) \mu\text{m}$  Probe.



**Abbildung 4.7:** a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der  $g_{mli} = 2,14(6) \mu\text{m}$  Probe.



**Abbildung 4.8:** a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der  $g_{mli} = 9,1(3)$  μm Probe.



**Abbildung 4.9:** a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der  $g_{mli} = 9,2(3)$  μm Probe.

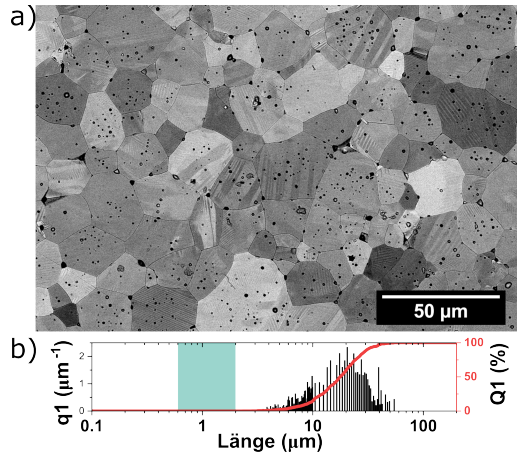


Abbildung 4.10: a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der  $g_{mli} = 14,8(4)$  μm Probe.

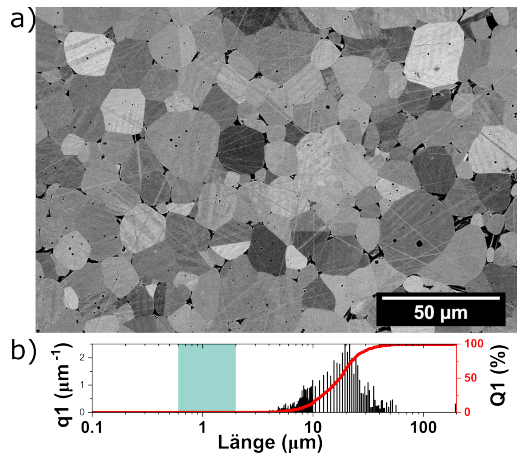
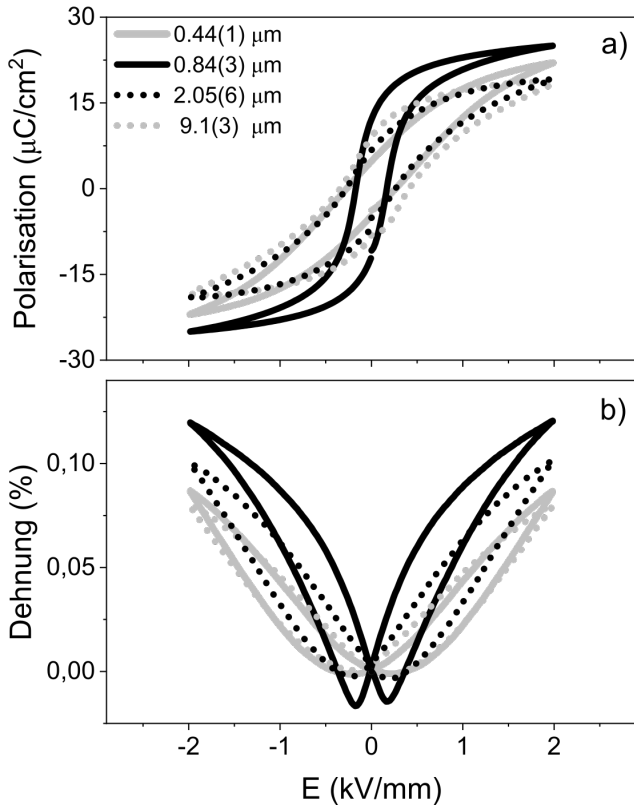


Abbildung 4.11: a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der  $g_{mli} = 15,1(4)$  μm Probe.

### 4.1.3 Elektromechanische Eigenschaften

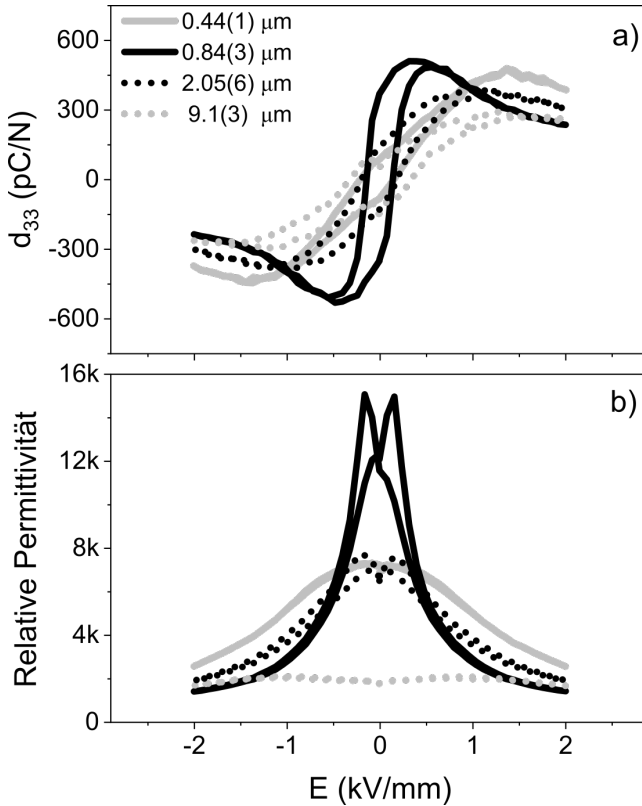
Die vollständigen Polarisations- und Dehnungshysteresen bei Raumtemperatur sind in Abbildung 4.12 a) und b) für vier repräsentative Proben dargestellt. Und die vollständigen Hysteresen des piezoelektrischen Koeffizienten ( $d_{33}$ ) und der relativen Permittivität ( $\epsilon'$ ) sind in Abbildung 4.13 a) und b) für dieselben vier Proben unter den gleichen Bedingungen dargestellt.

Die durch das elektrische Feld induzierten Mechanismen werden bei der 0,84(3)  $\mu\text{m}$  Probe leichter aktiviert. Dies ist deutlich an der Auswertung der  $d_{33}$ -Kurve (Abbildung 4.13 a)) zu erkennen. Bei der 0,84(3)  $\mu\text{m}$  Probe steigt  $d_{33}$  bei niedrigeren elektrischen Feldwerten schnell an. Bei Proben mit kleineren oder größeren Korngrößen tritt dieser Anstieg bei höheren elektrischen Feldern auf.



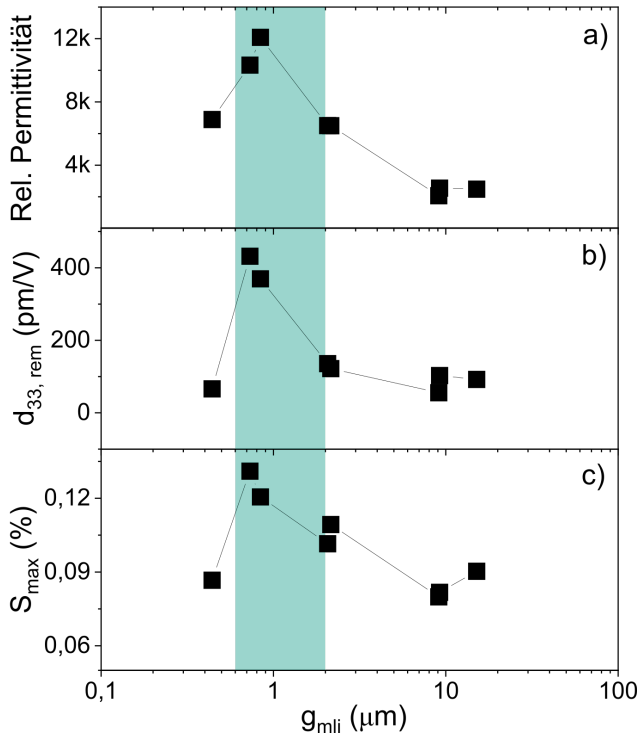
**Abbildung 4.12:** Vollständige Hysteresekurven von a) Polarisation und b) Dehnung für vier repräsentative Proben.

Dieser Effekt spiegelt sich auch in den Polarisations- und Dehnungshysteresen wider (Abbildung 4.12). Dahingegen wird in Abbildung 4.13 b) die relative Permittivität der 0,84(3)  $\mu\text{m}$  Probe, obwohl sie den höchsten Wert aufweist, bei Anlegen des elektrischen Feldes drastisch um mindestens 70% reduziert. Die grobkörnige 9,1(3)  $\mu\text{m}$  Probe ist stabiler und ihre relative Permittivität reagiert weniger auf die Wirkung des elektrischen Feldes.



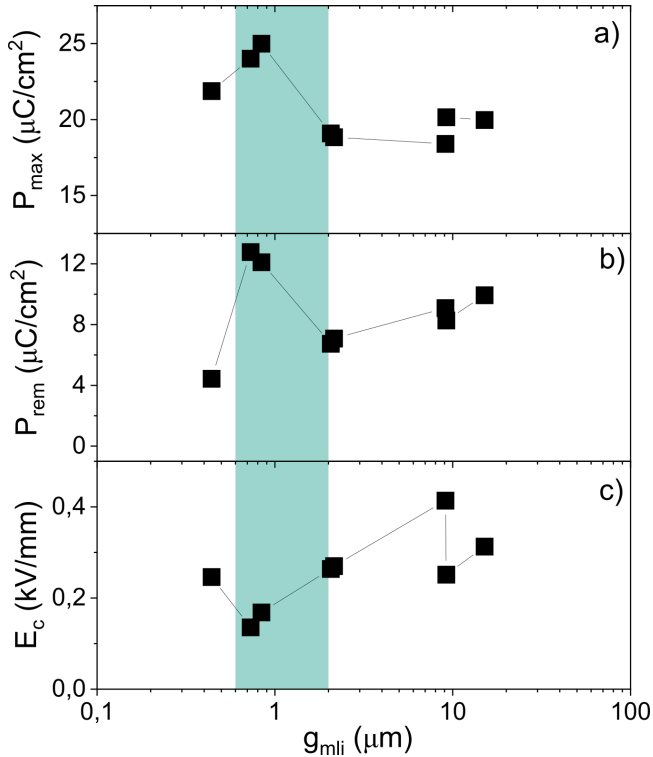
**Abbildung 4.13:** Vollständige Hysteresekurven von a) piezoelektrischem Koeffizienten und d) Permittivität für vier repräsentative Proben.

Die relevanten charakteristischen Parameter, die aus Messungen wie in Abbildungen 4.12-4.13 extrahiert wurden, sind als Funktion der Korngröße in Abbildung 4.14 a)-c) und 4.15 a)-c) dargestellt.



**Abbildung 4.14:** Für alle Proben sind die Werte a) der relativen Permittivität ( $\epsilon'$ ), b) des remanenten piezoelektrischen Koeffizienten ( $d_{33,rem}$ ) und c) der maximalen Dehnung  $S_{max}$  angegeben. Der farblich gekennzeichnete Korngrößenbereich entspricht dem SDM-Bereich.

Bei den Proben mit einer Korngröße von 0,73(2) und 0,84(3)  $\mu\text{m}$  erreichen die Werte die Extrema. Die meisten Hysteresen (Abbildung 4.14 a) - c) und 4.15 a) und b)) zeigen den maximalen Wert für eine Korngröße von 0,84(3)  $\mu\text{m}$ . Proben mit einer größeren oder kleineren Korngröße haben kleinere Werte.



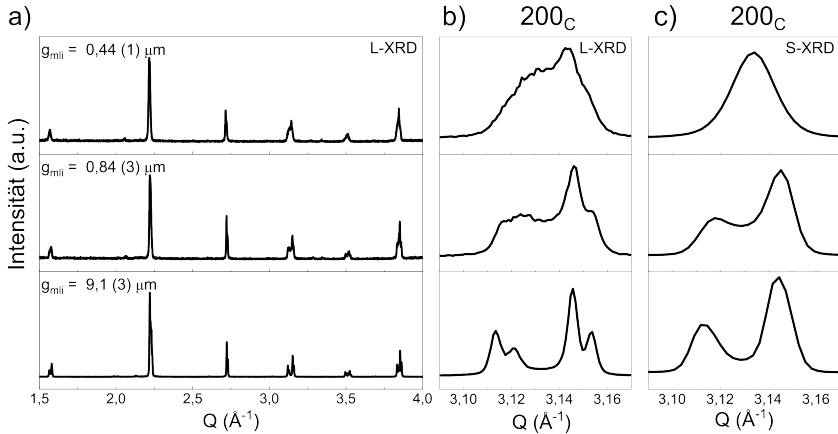
**Abbildung 4.15:** Für alle Proben werden die Werte von a) maximaler Polarisation  $P_{max}$ , b) remanenter Polarisation  $P_{rem}$  und c) Koerzitivfeld  $E_c$  gezeigt. Der farblich gekennzeichnete Korngrößenbereich entspricht dem SDM-Bereich.

Das Koerzitivfeld  $E_c$  (Abbildung 4.15 c)) zeigt das entgegengesetzte Verhalten. Hier ist der Minimalwert für die 0,84(3)  $\mu\text{m}$  große Probe zu finden. Die Ergebnisse bestätigen die Eigenschaften innerhalb des SDM. Im Falle der für diese Studie verwendeten BT-Zusammensetzung ist das Maximum des SDM bei Korngrößen von 0,73(2) und 0,84(3)  $\mu\text{m}$  zu finden. Der Sprung in den elektromechanischen Eigenschaften (Abbildungen 4.14 und 4.15) in Proben mit einer Korngröße über ca. 10  $\mu\text{m}$  kann mit den Auswirkungen der intragranularen Porosität in Verbindung gebracht werden<sup>108, 109</sup>. Wie für komplexere Systeme typisch, spielt die durch ein

elektrisches Feld induzierte Phasenumwandlung eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung der ferroelektrischen Eigenschaften. Bei BT ist es möglich, dass diese Phasenumwandlung in Abhängigkeit von der Korngröße eine wichtige Rolle spielt. Mit dieser Studie werden ein hochkomplexes Verhalten und ein breites Spektrum an feldinduzierten Prozessen aufgeklärt.

#### 4.1.4 Kristallstruktur: Bulk und Oberfläche

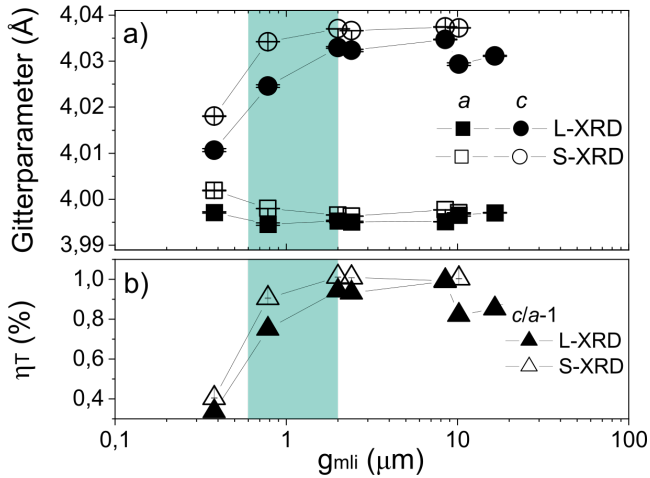
Abbildung 4.16 zeigt die Diffraktogramme von drei ungepolten Proben mit Korngrößenverteilungen unterhalb, innerhalb und oberhalb des SDM. Die Messung wurde in zwei Geometrien durchgeführt: die Reflexionsgeometrie (L-XRD, 4.16b)), bei der die Beugungsmuster von der Probenoberfläche erzeugt werden. Und die Transmissionsgeometrie (S-XRD, 4.16c)), die Informationen über das Innere (*Bulk*) der Proben liefert. Alle Proben weisen eine überwiegend monophase tetragonale Struktur auf. Allerdings wurden in nicht quantifizierbaren Anteilen für alle Proben einige Reflexe sekundärer Phasen von nichtstöchiometrischem Bariumtitanat identifiziert – wie beispielsweise  $\text{Ba}_{1,054}\text{Ti}_{0,964}\text{O}_{2,964}$ . Wenig intensive Reflexe, die dieser sekundären Phase zugeordnet werden können, sind in Abbildung 4.16a) bei 2,1 und  $3,3 \text{ \AA}^{-1}$  nachweisbar. In Abbildung 4.16b), in der die  $200_C$ -Reflexe des im Labor erhaltenen Diffraktogramms detailliert dargestellt sind, ist ein zweiter Reflex erkennbar, der wie eine Schulter erscheint. Dies ist auf die nicht gefilterte K-alpha-2-Strahlung des Geräts zurückzuführen. Mit abnehmender Korngröße nimmt die tetragonale Reflexaufspaltung des  $200_C$  Reflexes ( $002_T$  und  $200_T$ ) ab und die Reflexe werden breiter. Im Folgenden stehen die Indizes T, O und C für tetragonale, orthorhombische und kubische Indizierung. Während die Reflexverbreiterung ein Effekt der abnehmenden Korngröße aufgrund von Größeneffekten bei der Beugung ist, resultiert die verringerte Reflexaufspaltung aus zunehmenden Spannungen und verringerten Domänengrößen, wie kürzlich in der Literatur beschrieben<sup>6, 34</sup>.



**Abbildung 4.16:** Diffraktogramm von verschiedenen Geometrien. Für Proben mit Korngrößen unterhalb, innerhalb und oberhalb des SDM. (a) Vollständiges Diffraktogramm aus der Reflektionsgeometrie (L-XRD), (b)  $002_T$ - und  $200_T$ -Reflexe aus L-XRD und (c)  $002_T$ - und  $200_T$ -Reflexe aus S-XRD.

Ein weiterer Effekt, der gleichzeitig mit der Verringerung der Korngröße unter  $1 \mu\text{m}$  auftritt, ist der Temperaturanstieg bei der tetragonal-orthorhombischen Phasenumwandlung, die bei grobkörnigem BT<sup>110</sup> zwischen  $0$  und  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  stattfindet. Bei Korngrößen kleiner als  $0,3 \mu\text{m}$  findet diese Umwandlung bei etwa  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  statt<sup>110, 111</sup>. Wie in Abbildung 4.1-4.11 zu sehen ist, besteht die Keramik aus einer Korngrößenverteilung, wobei nur ein Teil dieser Körner von diesem Effekt betroffen ist.

Die durch Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Gitterparameter und die berechneten Gitterverzerrungen sind in Abbildung 4.17 grafisch dargestellt und in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Proben mit Korngrößen oberhalb des SDM haben ähnliche Gitterparameter und zeigen keine Unterschiede zwischen S-XRD und L-XRD. Bei Korngrößen unterhalb des SDM nimmt die Einheitszellenverzerrung,  $\eta_T$ , deutlich ab. Die Proben innerhalb des SDM zeigen den Übergang zwischen den großen und den kleinen Korngrößen.



**Abbildung 4.17:** a) Gitterparameter und b) Einheitszellenverzerrung aus der Rietveld-Verfeinerung von L-XRD- und S-XRD-Daten.

**Tabelle 4.2:** Zusammenfassung der verfeinerten Werte, die aus Diffraktogrammen berechnet wurden, die sowohl im Labor (L-XRD) als auch am Synchrotron (S-XRD) für BaTiO<sub>3</sub> mit verschiedenen Korngrößen gewonnen wurden.

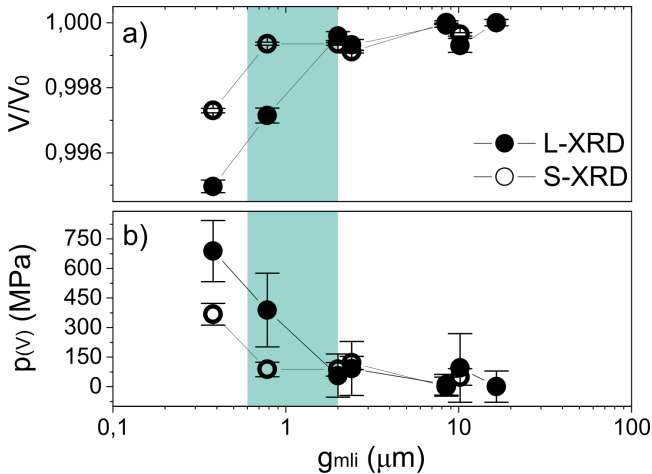
$g_{mli}$ ( $\mu\text{m}$ )	a ( $\text{\AA}$ )		c ( $\text{\AA}$ )		$\eta_T$ (%)		$V/V_O$		$p_{(V)}$ (GPa)	
	L-XRD	S-XRD	L-XRD	S-XRD	L-XRD	S-XRD	L-XRD	S-XRD	L-XRD	S-XRD
0,44(1)	3,9971(2)	4,0019(1)	4,0106(3)	4,0180(1)	0,34(1)	0,404(3)	0,9950(2)	0,9973(1)	0,7(2)	0,4(1)
0,84(3)	3,9945(2)	3,99800(2)	4,0246(3)	4,03419(3)	0,75(1)	0,905(1)	0,9971(2)	0,9993(1)	0,4(2)	0,09(4)
2,05(6)	3,9953(1)	3,99659(1)	4,0329(2)	4,03702(3)	0,94(1)	1,012(1)	0,9996(1)	0,99935(4)	0,1(1)	0,09(3)
2,14(6)	3,9951(2)	3,99632(1)	4,0323(2)	4,03661(2)	0,93(1)	1,008(1)	0,9993(2)	0,99911(4)	0,1(1)	0,12(3)
9,1(3)	3,9951(1)	3,99771(3)	4,0347(1)	4,0374(1)	0,990(3)	0,993(2)	0,9999(1)	1,0000(1)	0,01(5)	0,0(1)
9,2(3)	3,9965(2)	3,99708(2)	4,0294(3)	4,0372(1)	0,82(1)	1,004(2)	0,9993(2)	0,9996(1)	0,1(2)	0,05(4)
15,1(4)	3,9970(1)	-	4,0311(1)	-	0,852(5)	-	1,0000(1)	-	0,0(1)	-

Aus den Gitterparametern lässt sich das Volumen der Einheitszelle berechnen (Abb. 4.18 a)). Bei kleinen Korngrößen nimmt das Volumen der Einheitszelle deutlich ab. Der Beginn dieser Abnahme ist für den Bulk (S-XRD) geringer als für die Oberfläche (L-XRD). Dies deutet auf zusätzliche Spannungen an der Oberfläche hin. Aus dem Volumen der Einheitszelle kann ein quasi-hydrostatischer Druck

$p_{(V)}$  berechnet werden, wie kürzlich für Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) gezeigt wurde<sup>34</sup>. Dies ist mithilfe der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung möglich<sup>112</sup>:

$$p_{(V)} = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \quad (4.1)$$

mit  $V_0 = 64,403(4) \text{ \AA}^3$  bei einer Korngröße von  $15,1(4) \text{ \mu m}$  und einem Volumenmodul  $B_0 = 135 \text{ GPa}$ <sup>113</sup>. Der berechnete Druck ist in Abbildung 4.18 b) aufgetragen.



**Abbildung 4.18:** a) Relatives Einheitszellvolumen und b) neu berechneter quasi-hydrostatischer Druck aus der Rietveld-Verfeinerung von L-XRD- und S-XRD-Daten.

Für das Bulk-Material (unter Verwendung des S-XRD-Datensatzes) steigt  $p_V$  auf mehr als 300 MPa an. Dieser Wert ist etwa eine Größenordnung höher als die Blockierkraft von Keramiken auf Bariumtitanatbasis<sup>1</sup>. Das erklärt die geringere elektromechanische Reaktion bei der Probe mit einer Korngröße von  $0,44(1) \text{ \mu m}$ . Dies ist jedoch genau der Spannungsbereich, der für BT-basierte Keramiken

mit der Dunkelfeld-Röntgenmikroskopie<sup>114</sup> ermittelt wurde. Hier wurden Spannungen von bis zu 300 MPa in Bereichen mit der höchsten Domänenwanddichte festgestellt.

## 4.2 Bestimmung der Koexistenz und der induzierten Phasenumwandlung

### 4.2.1 Schlüsselprobe für Synchrotron-Röntgenbeugung

Um den Ursprung der hohen Eigenschaften im SDM zu untersuchen, sind anspruchsvollere strukturelle Studien erforderlich. Wie Abbildung 4.16 zeigt, sind die Reflexe der Proben mit kleinen Korngrößen aufgrund von Größeneffekten und der hohen Dichte der Domänenwände deutlich verbreitert. Bei größeren Korngrößen werden die Reflexe jedoch schärfer und eine detaillierte Strukturuntersuchung wird möglich. Die strukturelle Reaktion auf ein angelegtes elektrisches Feld kann mit *in-situ*-Synchrotron-Experimenten und der STRAP-Analyse<sup>13</sup> untersucht werden. Um die einzelnen Mechanismen und mögliche Phasenumwandlungen unterscheiden zu können, muss die Verbreiterung der Reflexe durch Probeneffekte minimiert werden. Der ideale Kompromiss aus ausgeprägter Reaktion und kleiner Korngröße kann in einer Probe mit einer Korngröße von etwa 2  $\mu\text{m}$  gefunden werden.

### 4.2.2 Kombinierte Verfeinerung: $\omega = 45^\circ$

In den folgenden Abschnitten (4.2.2 - 4.2.4) wurde eine einzige Verfeinerung mit dem Datensatz durchgeführt, der sowohl mit dem MAD-Detektor als auch mit dem 2D-Detektor auf kombinierte Weise gewonnen wurde. Beide Datensätze wurden in einer einzigen Verfeinerung mit einem Strukturmodell aus einer orthorhombischen *Amm2* und einer tetragonalen *P4mm*-Phase verfeinert. Die in den

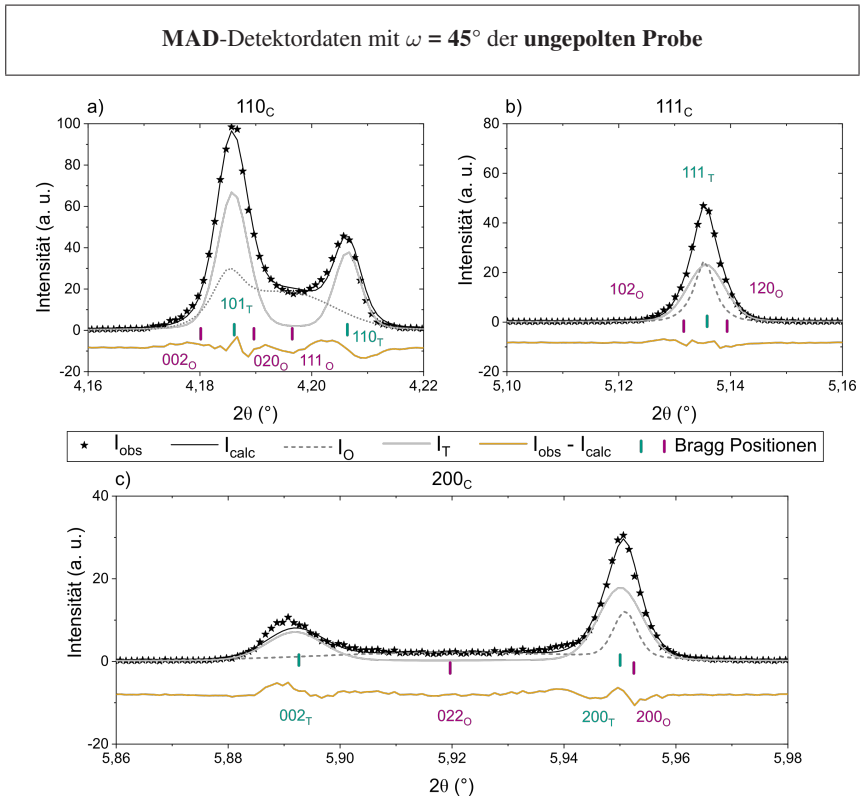
folgenden Abschnitten gezeigten Diffraktogramme (Abbildungen 4.19 bis 4.28) wurden aufgeteilt. Die Abbildungen zeigen im Detail, wie sich unser Modell an die gemessenen Daten anpasst. Drei Reflexe ( $110_C$ ,  $111_C$  und  $200_C$ ) werden dargestellt. In diesen Reflexen lässt sich klar die Überlagerung der Reflexe der tetragonalen und orthorhombischen Phase erkennen. Die Ergebnisse und Übereinstimmungsfaktoren der Verfeinerungen stehen in Tabelle 4.3 am Ende dieses Abschnitts.

Man muss darauf hinweisen, dass die Qualität der Verfeinerungen in einigen Abbildungen gewisse Schwächen zeigt. Der Hauptgrund dafür ist, dass alle Orientierungen der Probe in einem einzigen globalen Fit zusammen ausgewertet wurden. Diese vereinfachte Methode führt zwangsläufig zu etwas höheren Abweichungen, vor allem beim maximal angelegten elektrischen Feld ( $R_p = 22,2\%$ ,  $R_{wp} = 17,0\%$ ) und im remanenten Zustand ( $R_p = 21,7\%$ ,  $R_{wp} = 15,4\%$ ), im Vergleich zum ungepolten Zustand ( $R_p = 17,7\%$ ,  $R_{wp} = 10,1\%$ ). Diese Werte stehen in Tab. 4.3. Die höheren Werte zeigen, dass das einfache Strukturmodell mit zwei Phasen nicht ausreicht, um alle beobachteten Effekte vollständig zu erklären. Gründe dafür können kleine Unterschiede in der Ausrichtung und Position der Probe während der Messungen sein, mögliche Verkippungen, strukturelle Fehler im Material selbst wie Kristalldefekte oder lokale Spannungen, und Beiträge von Domänenwänden, deren Struktur nicht genau im Modell enthalten ist. Solche Fehlerquellen erschweren es, dass die Verfeinerung die experimentellen Daten genau wiedergibt.

#### 4.2.2.1 Ungepolte Probe

Abbildung 4.19 zeigt die Rietveld-Verfeinerung mit Daten aus dem hoch auflösenden MAD-Detektor<sup>99</sup> von einer ungepolten Probe mit einer mittleren Korngröße von  $2,05(6)\ \mu\text{m}$ . In Abbildung 4.19a) zeigen die beobachteten Daten ( $I_{obs}$ ) zwei deutlich sichtbare Reflexe bei den Winkelpositionen  $4,1861^\circ$  ( $101_T$ ) und  $4,2063^\circ$  ( $110_T$ ). Allerdings ist die Vertiefung zwischen ihnen nicht tief genug, was darauf hinweist, dass sich dort ein weiterer Reflex, nämlich  $111_O$ , befindet. Die Reflexe  $002_O$  und  $020_O$  verstärken und verbreitern den Reflex  $101_T$ . In

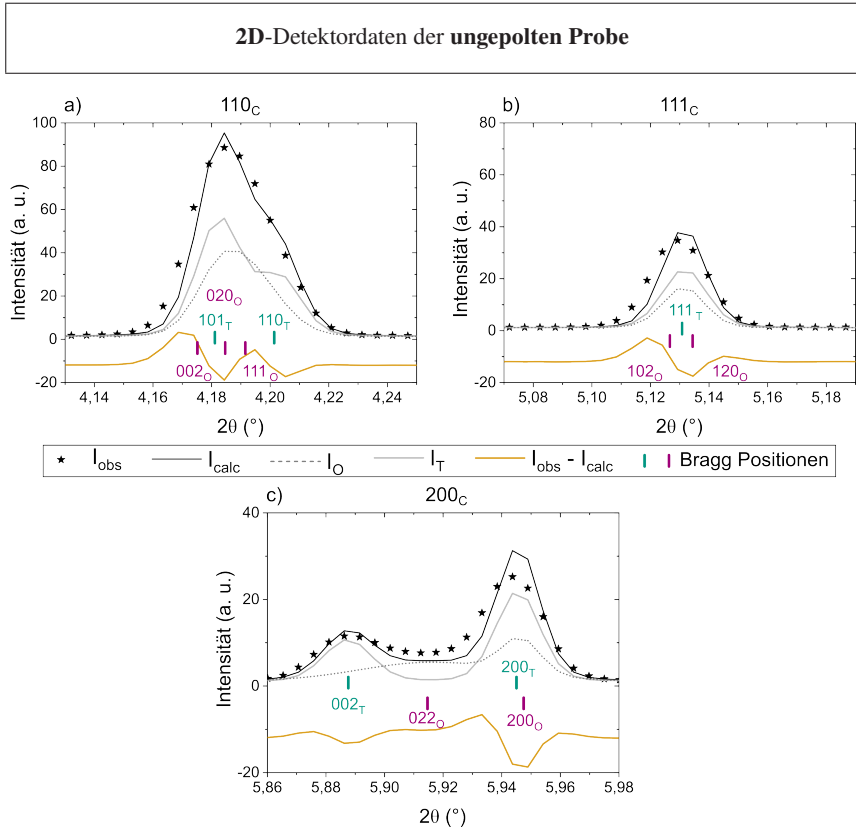
Abbildung 4.19b) zeigt sich keine Aufspaltung des Reflexes, jedoch führt eine leichte Verbreiterung und Verzerrung des Reflexes  $111_T$  zu den Reflexen  $102_O$  und  $120_O$ . In Abbildung 4.19c) wird die Erhöhung im Intensität zwischen den Reflexen  $002_T$  und  $200_T$  durch den Reflex  $022_O$  verursacht. Zusätzlich führt der Reflex  $200_O$  zu einer leichten Verzerrung des beobachteten Reflexes an dieser Position.



**Abbildung 4.19:** Verfeinerung mit hochauflösenden MAD-Beugungsdaten von einer ungepolten Probe mit  $2,05(6)$   $\mu\text{m}$  Korngröße. Probenorientierung  $\omega = 45^\circ$ . a)  $110_C$ , b)  $111_C$  und c)  $200_C$  Reflexe. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_O$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_T$ ).

Die MAD-Daten zeigen, dass ein einphasiges Strukturmodell nicht in der Lage wäre, die Intensitäten zwischen den aufgespaltenen Reflexen wie dem  $110_C$  (Abbildung 4.19a) oder dem  $200_C$  (Abbildung 4.19c)) Reflex zu modellieren. Der  $2\theta$ -Bereich der  $200_C$ -Reflexe ist mit  $0,12^\circ$  doppelt so groß wie der Bereich für die  $110_C$ - und  $111_C$ -Reflexe mit  $0,06^\circ$ . Daher zeigen alle Teile von Abbildung 4.19 das gleiche Vergrößerungsverhältnis. Die orthorhombische Phase sorgt für zusätzliche Intensität. In früheren Veröffentlichungen über Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) konnten die zusätzlich Reflex mit Domänenwandbeiträgen und Effekten der Domänenmorphologie in Verbindung gebracht werden<sup>34, 115, 116</sup>.

Abbildung 4.20 zeigt die Verfeinerung mit den Daten des 2D-Detektors im hochauflösenden Abstand von  $2250 \text{ nm}$ <sup>98</sup>. Das gleiche Experiment wird wiederholt, aber diesmal mit einem Detektor, der eine geringere Winkelauflösung hat. In Abbildung 4.20a) ist der beobachtete Reflex nicht aufgespalten wie in Abbildung 4.19a). Das liegt daran, dass eine geringere Winkelauflösung dazu führt, dass sich die Reflexe überlagern. Dadurch sind höchstens eine Schulter und einige Verzerrungen zu sehen, die durch die Überlagerung von drei Reflexen der Phase  $Amm2$  mit zwei Reflexen der Phase  $P4mm$  entstehen. In Abbildung 4.20b) gibt es kaum Unterschiede, da die Reflexe bereits mit hoher Winkelauflösung überlagert waren. In Abbildung 4.20c) sind die Reflexe  $002_T$  und  $200_T$  stark genug aufgespalten, sodass sie sich nicht überlagern, mit Ausnahme der Reflexe  $200_T$  und  $200_O$ .



**Abbildung 4.20:** Verfeinerung mit 2D-Detektordaten von einer ungepolten Probe mit  $2,05(6) \mu\text{m}$  Korngröße. a)  $110_{\text{C}}$ , b)  $111_{\text{C}}$  und c)  $200_{\text{C}}$  Reflexe. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_{\text{O}}$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_{\text{T}}$ ).

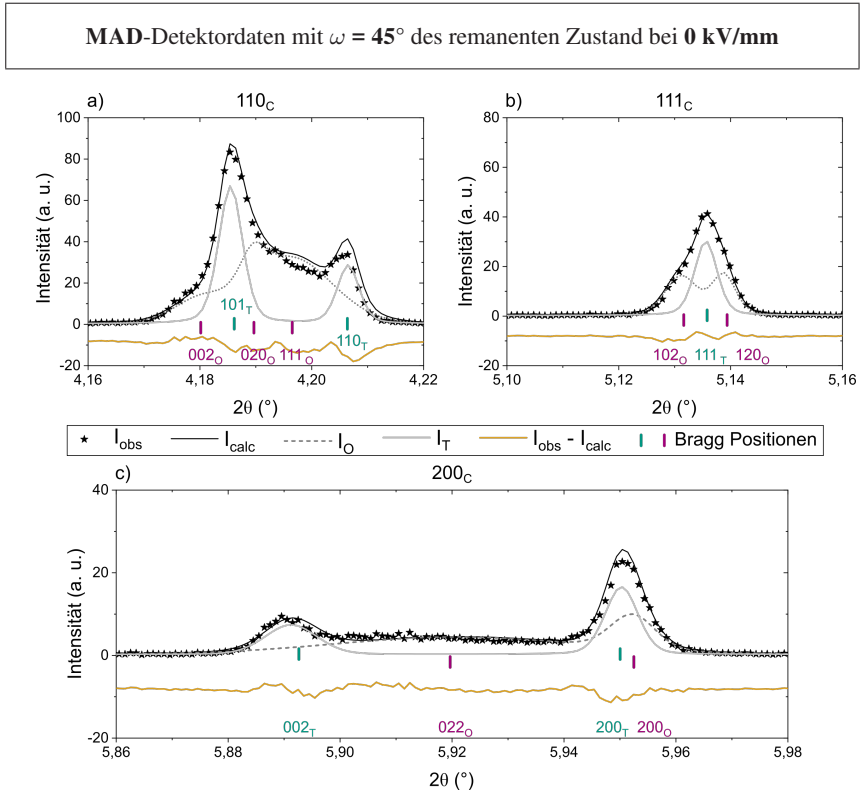
Die Verfeinerung zeigt deutlich, dass ein Einphasenstrukturmodell die Beobachtungen nur unzureichend beschreibt. Es treten jedoch keine ausgeprägten Reflexe auf, die eindeutig auf eine orthorhombische Sekundärphase hinweisen. Aus der Literatur ist bekannt, dass Korngrößeneffekte<sup>6</sup> und Spannungen<sup>117</sup> die Umwandlungstemperatur von der tetragonalen in die orthorhombische Phase auf höhere

Werte verschieben können<sup>110, 111</sup>. Die für eine signifikante Verschiebung der Umwandlungstemperatur erforderlichen Spannungen können an den Domänenwänden auftreten und das Materialverhalten bei einer hohen Domänenwanddichte beeinflussen<sup>34</sup>. Das Strukturmodell sollte jedoch nicht als klassische Phasenkoexistenz zwischen einer tetragonalen und einer orthorhombischen Phase im ungepolten Zustand interpretiert werden. Die verfeinerten Phasenanteile in Tabelle 4.4 zeigen, dass diese Probe starke Realstrukturbeiträge von Domänenwänden enthält. Der orthorhombische Phasenanteil im ungepolten Zustand ist als Abweichung von der langreichweitigen durchschnittlichen tetragonalen Struktur zu interpretieren. Da mehr als 40% dieser Phase bestimmt wurden, liegt diese Probe gut im SDM-Bereich und enthält eine hohe Domänenwanddichte, was die hohen Eigenschaften erklärt, die in Abbildung 4.14a)-c) und Abbildung 4.15a)-c) dargestellt sind.

Die Verfeinerungsdiagramme der 2D-Detektordaten zeigen die Herausforderungen der strukturellen Charakterisierung von feinkörnigem BT (Abbildung 4.20). Hier ist zu beachten, dass die  $2\theta$ -Bereiche der  $110_C$  (Abbildung 4.20a)),  $111_C$  (Abbildung 4.20b)) und  $200_C$  (Abbildung 4.20c)) Reflexe mit  $0,12^\circ$  gleich sind. Aufgrund einer wesentlich breiteren Profilfunktion ist die Reflexaufspaltung des  $110_C$  Reflexes weniger sichtbar. Mit den 2D-Detektordaten allein lässt sich eine orthorhombische Sekundärphase nicht rechtfertigen. Die Verfeinerung mit dem zweiphasigen Strukturmodell erklärt die Intensitäten jedoch angemessen.

#### 4.2.2.2 Probe im remanenten Zustand

Abbildung 4.21 zeigt die gleichen Reflexe aus der Verfeinerung mit MAD-Daten für eine gepolte Probe im remanenten Zustand bei 0 kV/mm. Die gleiche Probe wie in Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 wurde mit 2 kV/mm in fünf bipolaren Zyklen gepolt. Da das angelegte Feld eine Textur erzeugt, spielt die Ausrichtung der Probe eine entscheidende Rolle. In Abbildung 4.21 ist die Probe mit  $\omega = 45^\circ$  ausgerichtet.



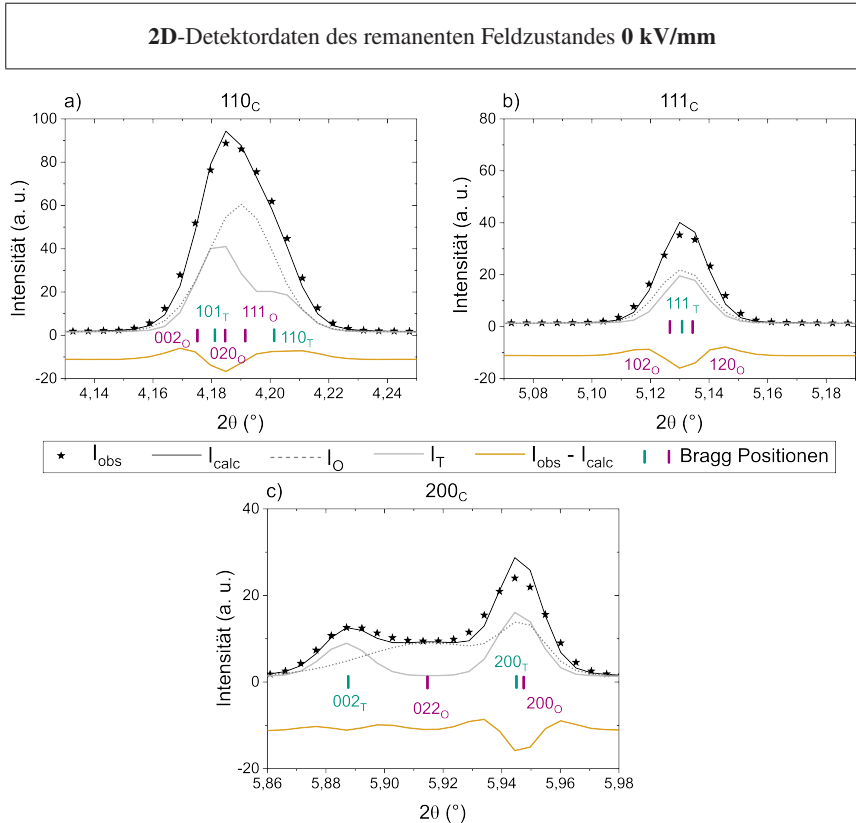
**Abbildung 4.21:** Verfeinerung mit hochauflösenden MAD-Beugungsdaten von einer gepolten Probe im remanenten Zustand mit 2,05(6)  $\mu\text{m}$  Korngröße. Probenorientierung  $\omega = 45^\circ$ . a)  $110_C$ , b)  $111_C$  und c)  $200_C$  Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_{\text{O}}$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_{\text{T}}$ ).

Die Reflexe  $110_C$  (Abbildung 4.21a)) zeigen deutlich den Einfluss zusätzlicher Reflexe, die der orthorhombischen Phase zugeordnet werden können. Der Reflex  $002_{\text{O}}$  erzeugt eine asymmetrische Schulter auf der linken Seite des beobachteten Reflexes. Die Reflexe  $020_{\text{O}}$  und  $111_{\text{O}}$  tragen zur Intensität zwischen den Reflexen  $101_{\text{T}}$  und  $110_{\text{T}}$  der tetragonalen Phase bei. Der Reflex  $111_C$  (Abbildung 4.21b)) zeigt eine Aufspaltung, die in einer reinen tetragonalen Symmetrie nicht auftreten

würde. Der Reflex  $102_O$  verursacht eine Asymmetrie auf der linken Seite des Reflexes  $111_T$ , während der Reflex  $120_O$  eine auf der rechten Seite bewirkt. Der Reflex  $200_C$  (Abbildung 4.21c)) zeigt eine leichte Intensitätszunahme zwischen den tetragonalen Reflexen  $002_T$  und  $200_T$ , verursacht durch den Reflex  $022_O$ . Zusätzlich entsteht eine kleine Asymmetrie auf der rechten Seite des Reflexes  $200_T$ , die durch den Reflex  $200_O$  hervorgerufen wird.

Das zweiphasige Strukturmodell, das eine orthorhombische und eine tetragonale Phase enthält, kann die Intensitäten der beobachteten Reflexe gut erklären. Im Vergleich zu den Diffraktogrammen der ungepolten Probe (Abbildung 4.19) sind kleine Unterschiede erkennbar. Die Reflexe der orthorhombischen Phase sind stärker ausgeprägt, was darauf hinweist, dass ihr Anteil durch die angewendeten elektrischen Feldzyklen verändert wurde. Wie bereits bei PZT<sup>14, 47, 48</sup> beobachtet, veranschaulicht dieser Reflex sehr gut die feldinduzierten Phasenumwandlungen und ein ähnlicher Effekt wurde bereits von Gosh *et al.*<sup>7</sup> für BT berichtet. In dieser Arbeit können die zusätzlichen Reflexe zusammen mit anderen eindeutig als ferroelektrische orthorhombische Phase interpretiert werden, die durch das elektrische Feld induziert wird. Die Probe enthält immer noch eine hohe Domänenwanddichte, aber die orthorhombische Phase wurde durch das elektrische Feld induziert und kann durch die beobachteten Reflexe eindeutig identifiziert werden. Auch hier sind die 2D-Detektordaten aufgrund der unzureichenden Winkelauflösung nicht in der Lage, die Details der Phasenumwandlung zu erkennen (Abbildung 4.22).

Der Reflex  $110_C$  in Abbildung 4.22a) weist Asymmetrien auf. Diese entstehen durch die Überlagerung von fünf Reflexen. Die begrenzte Winkelauflösung des 2D-Detektors reicht nicht aus, um diese Struktur korrekt aufzulösen. In Abbildung 4.22b) zeigt der beobachtete Reflex  $111_C$  fast keine Asymmetrien, obwohl er aus der Überlagerung von drei Reflexen resultiert. Der Reflex  $200_C$  in Abbildung 4.22c) deutet jedoch darauf hin, dass hier etwas vorhanden ist, das in den anderen Reflexen nicht sichtbar ist. Eine leichte Intensität wird zwischen den tetragonalen Reflexen  $002_T$  und  $200_T$  erkennbar. Aufgrund der hohen Winkelauflösung des MAD-Detektors (Abbildung 4.21) wissen wir, dass diese Intensität vom Reflex  $022_O$  der orthorhombischen Phase stammt. Früher in der Literatur wurde dieser Reflex mit der pseudokubischen oder monoklinen Phase korreliert<sup>7, 118</sup>.



**Abbildung 4.22:** Verfeinerung mit 2D-Detektordaten von einer gepolten Probe im remanenten Zustand bei 0 kV/mm mit 2,05(6)  $\mu\text{m}$  Korngröße. a)  $110_{\text{C}}$ , b)  $111_{\text{C}}$  und c)  $200_{\text{C}}$  Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_{\text{O}}$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_{\text{T}}$ ).

Der 2D-Detektor bietet zwar eine hohe Statistik und Texturinformationen, aber keine hohe Winkelauflösung. Der MAD hat trotz der geringen Statistik eine sehr hohe Winkelauflösung, welche die Detektierung von Reflexen ermöglicht, die sehr nahe beieinander liegen oder sich in den 2D-Detektordaten überlagern. Selbst die höchste Auflösung des 2D-Detektors reicht nicht aus, um die deutlichen Reflexe

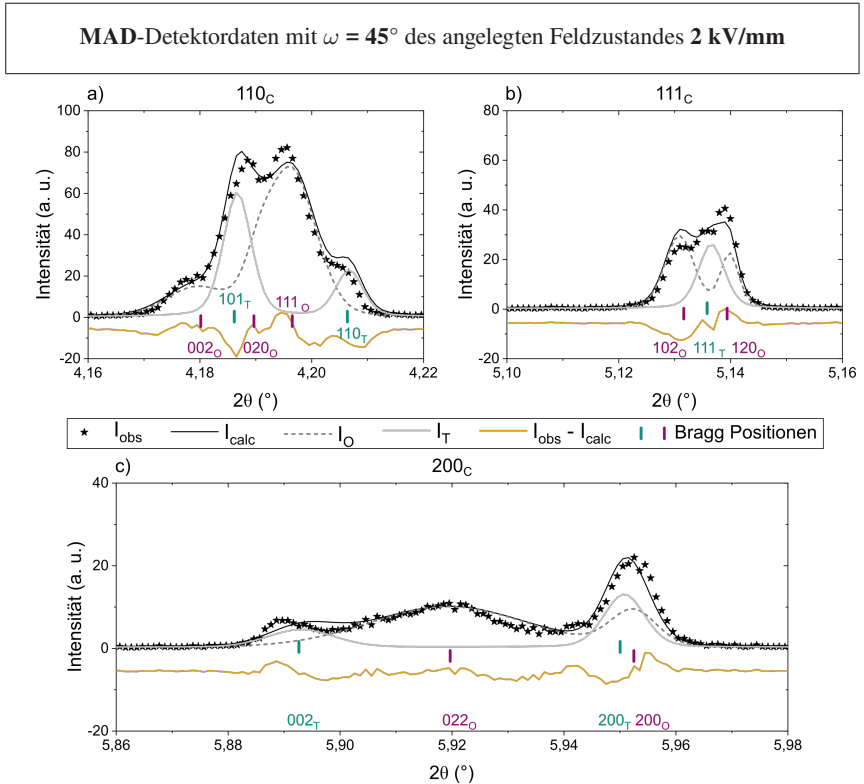
der orthorhombischen Phase zu erkennen. Dies zeigt deutlich, dass nur hoch winkelauflösende Daten die Besonderheiten der feldinduzierten Prozesse in BT abbilden.

### 4.2.2.3 Probe im angelegten Feldzustand

Abbildung 4.23 zeigt die Diffraktogramme derselben Probe, diesmal mit dem gleichen Orientierungswinkel  $\omega = 45^\circ$  und einem angelegten elektrischen Feld von 2 kV/mm. In diesem Zustand ist das Kristallgitter der Probe gestreckt und steht unter Spannung durch das elektrische Feld. Die feldinduzierte Umwandlung der orthorhombischen Phase wird dadurch verdeutlicht.

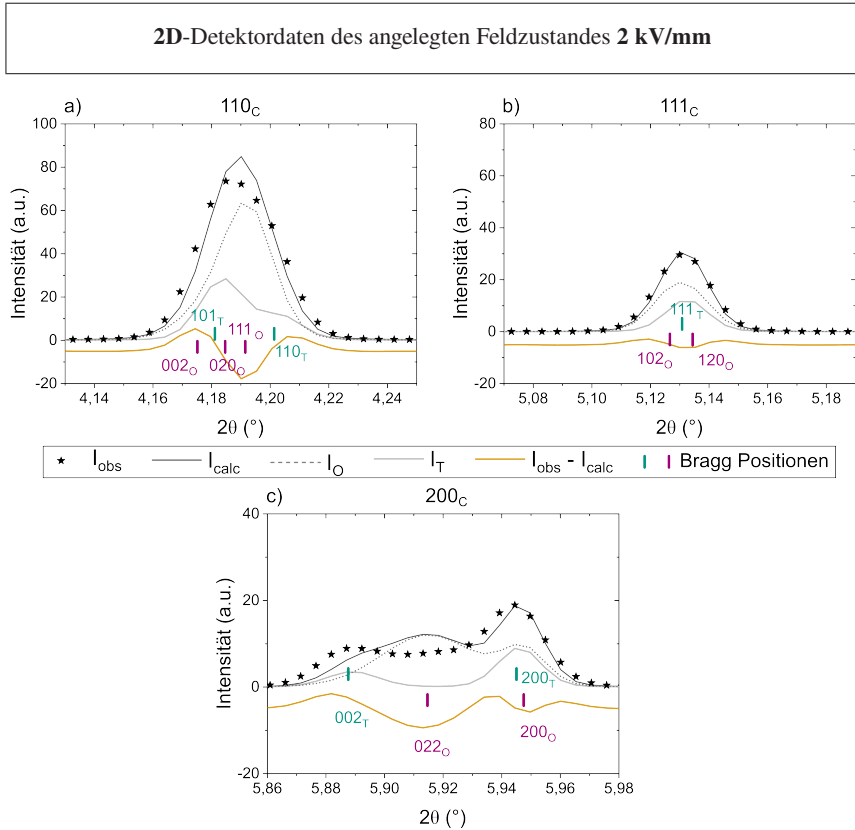
Im Reflex  $110_C$  (Abbildung 4.23a)) sind mindestens vier Reflexe klar erkennbar. Lediglich der Reflex  $020_O$  ist nicht deutlich sichtbar, da er von den Reflexen  $101_T$  und  $111_O$  überlagert wird. Die charakteristischen Reflexen der orthorhombischen Phase,  $111_O$  und  $002_O$ , treten unter diesen Bedingungen erkennbar hervor. Die Aufspaltung der Reflexe im  $111_C$ -Reflex ist jetzt gut sichtbar (Abbildung 4.23b)). Die Reflexe  $102_O$  und  $120_O$  heben sich stärker vom Reflex  $111_T$  der tetragonalen Phase ab. In Abbildung 4.23c) zeigt sich die zusätzliche Intensität des Reflexes  $200_C$ . Der  $022_O$  Reflex ist jetzt deutlich ausgeprägter.

Das zweiphasige Strukturmodell, das im STRAP-Verfeinerungsprozess verwendet wird, beschreibt die Intensität der Beugungsreflexe vollständig. Die Intensitäten der orthorhombischen Phase nehmen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes zu, was darauf hinweist, dass diese Phase durch das Feld begünstigt wird.



**Abbildung 4.23:** Verfeinerung mit hochauflösenden MAD-Beugungsdaten von einer gepolten Probe im Zustand des angelegten Feldes bei 2 kV/mm mit  $2,05(6) \mu\text{m}$  Korngröße. Probenorientierung  $\omega = 45^\circ$ . a)  $110_C$ , b)  $111_C$  und c)  $200_C$  Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_O$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_T$ ).

Abbildung 4.24 zeigt das Diffraktogramm, das mit dem 2D-Detektor unter denselben Bedingungen für dieselbe Probe aufgenommen wurde. In Abbildung 4.24a) sind alle fünf Reflexe überlagert und erscheinen als ein breiter, leicht verzerrter Reflex. Gleiches ist in Abbildung 4.24b) zu sehen. In Abbildung 4.24c) ist die integrale Intensität des Reflexes  $022_O$  vergleichbar mit der des Reflexes  $002_T$ . Allerdings kann das Modell im Verfeinerungsprozess nicht genauer angepasst werden, da der 2D-Detektor eine zu geringe Winkelauflösung hat.



**Abbildung 4.24:** Verfeinerung mit 2D-Detektordaten von einer gepolten Probe im angelegten Feldzustand bei 2 kV/mm mit 2,05(6)  $\mu\text{m}$  Korngröße. a)  $110_{\text{C}}$ , b)  $111_{\text{C}}$  und c)  $200_{\text{C}}$  Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_{\text{O}}$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_{\text{T}}$ ).

In der folgenden Tabelle 4.3 sind die Verfeinerungsergebnisse für die Schlüsselprobe bei einer Probenorientierung  $\omega = 45^\circ$  aufgeführt. Die Kristallgitterparameter sowie die Übereinstimmungsfaktoren für den ungepolten, den angelegten Feld- und den remanenten Zustand.

Die Tabelle 4.3 zeigt auf, dass der Gitterparameter  $a_T$  im ungepolten Zustand am größten ist. Wenn das elektrische Feld angelegt wird, erreicht  $a_T$  seinen kleinsten Wert. Im remanenten Zustand bleibt er auf einem mittleren Wert zwischen den beiden anderen Zuständen. Der Gitterparameter  $c_T$  hingegen ist im remanenten Zustand am größten und erreicht seinen kleinsten Wert unter dem Einfluss des elektrischen Feldes. Die Verzerrung der Einheitszelle ( $\eta_T$ ) zeigt ein ähnliches Verhalten: Sie ist bei 2 kV/mm am geringsten und im remanenten Zustand am größten.

Die Gitterparameter der orthorhombischen Phase ( $Amm2$ ) verhalten sich anders als die der tetragonalen Phase ( $P4mm$ ). Der Parameter  $a_O$  ist im ungepolten Zustand am größten, verringert sich unter dem elektrischen Feld und sinkt im remanenten Zustand weiter. Der Parameter  $b_O$  folgt einem ähnlichen Muster: Er ist im ungepolten Zustand am höchsten, im elektrischen Feld am niedrigsten und nimmt im remanenten Zustand einen mittleren Wert ein. Der Parameter  $c_O$  hingegen hat seinen kleinsten Wert im ungepolten Zustand und zeigt nur geringe Schwankungen zwischen dem Feldmaximum und dem remanenten Zustand. Die Verzerrung der Einheitszelle  $\eta_O$  ist im ungepolten Zustand minimal. Durch das elektrische Feld nimmt sie um zwei Größenordnungen zu, und auch nach dem Entfernen des Feldes bleibt ein Teil der Verzerrung im remanenten Zustand erhalten. Diese Werte und ihr Verhalten müssen unter Berücksichtigung der Tatsache analysiert werden, dass die Phasen  $P4mm$  und  $Amm2$  koexistieren. Dies erschwert die Interpretation der Feldwirkung auf die Kristallebenen, da verschiedene Richtungen und strukturelle Symmetrien auf komplexe Weise interagieren.

Die Parameter  $R_p$  und  $R_{wp}$  sind Gütemaße zur Bewertung der Qualität der Verfeinerung: kleinere Werte deuten auf eine bessere Anpassung hin. Je kleiner diese Werte, desto mehr stimmt das theoretische Modell mit den experimentellen Daten überein. Beide Faktoren zeigen ein ähnliches Verhalten: Sie sind im ungepolten Zustand am kleinsten und erreichen ihren höchsten Wert unter der Einwirkung des elektrischen Feldes. In Systemen mit Phasenkoexistenz und Messungen unter elektrischem Feld gelten Werte zwischen 10 % und 25 % als Hinweis auf eine gute Anpassung.

**Tabelle 4.3:** Verfeinerungsergebnisse und Übereinstimmungsfaktoren der Probe mit einer durchschnittlichen Korngröße von 2,05(6)  $\mu\text{m}$  im ungepolten, maximalen Feld (2 kV/mm) und remanenten (0 kV/mm) Zustand.

Parameter	Ungepolnt	Maximum Feld (2 kV/mm)	Remanent (0 kV/mm)
$a_T$	3,995447(5) $\text{\AA}$	3,995230(13) $\text{\AA}$	3,995387(6) $\text{\AA}$
$c_T$	4,034841(15) $\text{\AA}$	4,03408(3) $\text{\AA}$	4,035315(12) $\text{\AA}$
$V_T$	64,41 $\text{\AA}^3$	64,39 $\text{\AA}^3$	64,41 $\text{\AA}^3$
$\eta_T$	0,9860(5) %	0,9723(11) %	0,9993(5) %
$a_O$	3,994877(15) $\text{\AA}$	3,994372(16) $\text{\AA}$	3,993970(17) $\text{\AA}$
$b_O$	5,67921(5) $\text{\AA}$	5,67242(3) $\text{\AA}$	5,67382(2) $\text{\AA}$
$c_O$	5,67891(3) $\text{\AA}$	5,68683(4) $\text{\AA}$	5,68617(4) $\text{\AA}$
$V_O$	64,42 $\text{\AA}^3$	64,43 $\text{\AA}^3$	64,43 $\text{\AA}^3$
$\eta_O$	0,0054(14) %	0,2540(11) %	0,2176(12) %
$R_p$	0,177	0,222	0,217
$R_{wp}$	0,101	0,170	0,154

In diesem Abschnitt wurde die kombinierte Verfeinerung auf Grundlage von Datensätzen vorgestellt, die sowohl mit dem hochauflösenden MAD-Detektor als auch mit dem 2D-Detektor mit hoher statistischer Genauigkeit erfasst wurden. Es wurde deutlich, dass eine hohe Winkelauflösung notwendig ist, um die Struktur aufzulösen, die als Koexistenz der tetragonalen Phase  $P4mm$  und der orthorhombischen Phase  $Amm2$  erscheint. Die Kristallstruktur des Materials reagierte auf das elektrische Feld..

### 4.2.3 Kombinierte Verfeinerung: $\omega = 90^\circ$ und $0^\circ$

In Abschnitt 4.2.2 wurde gezeigt, dass die mit dem 2D-Detektor gesammelten Daten nicht für ein einphasiges tetragonales  $P4mm$ -Verfeinerungsmodell ausreichen. Ein Verfeinerungsmodell auf der Basis von zwei Phasen, tetragonalem  $P4mm$  und orthorhombischem  $Amm2$ , ist aufgrund der mangelnden Winkelauflösung ebenfalls nicht möglich. Der MAD-Punkt-detektor mit hoher Winkelauflösung lieferte ausreichend Daten für die zweiphasige Verfeinerung mit einer  $\omega = 45^\circ$ -Ausrichtung der Probe. Es ist wichtig nochmals zu betonen, dass die Verfeinerung

gemeinsam für alle Daten durchgeführt wurde, also für alle  $\omega$  gleichzeitig. In den einzelnen Abschnitten werden lediglich die verschiedenen Orientierungen der Probe ( $\omega$ ) gesondert hervorgehoben und im Detail diskutiert. Das elektrische Feld wirkt immer in derselben Richtung relativ zur Probe. Die Elektroden sind fest auf der Probe angebracht und ihre Position ändert sich nicht. Was sich ändert, ist der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und dem elektrischen Feld. Durch die Änderung von  $\omega$  erfüllen jeweils andere Netzebenen die Bragg-Bedingung. Dadurch erhält man strukturelle Informationen aus verschiedenen Richtungen innerhalb des Kristallgitters der Probe.

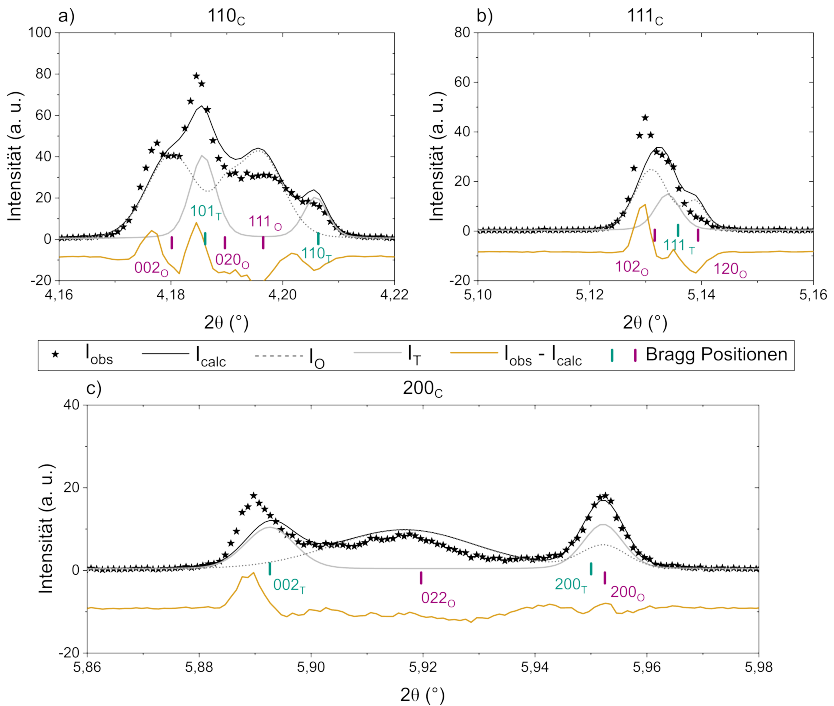
Dieser Abschnitt zeigt ausgewählte Ausschnitte der Diffraktionsmuster und der Verfeinerungsergebnisse für die Orientierung senkrecht und parallel zum elektrischen Feld. Der Winkel  $\omega$  stammt aus dem experimentellen Aufbau. Bei dessen Betrachtung in Bezug zur Richtung des elektrischen Feldes bedeutet  $\omega = 90^\circ$ , dass die Ausrichtung parallel zum elektrischen Feld ist, und  $\omega = 0^\circ$ , dass sie senkrecht dazu ist. Eine detaillierte Darstellung der Verfeinerung für Probenorientierungen  $\omega = 90^\circ$  und  $0^\circ$  sowohl im Zustand mit maximalem elektrischem Feld von 2 kV/mm als auch im remanenten Zustand sind in den Abbildungen 4.25 bis 4.28 zu sehen.

Abbildung 4.25 zeigt das Diffraktogramm und die Verfeinerung für die Schlüsselprobe mit einer mittleren Korngröße von 2,05(6)  $\mu\text{m}$  parallel zur Anwendung des elektrischen Feldes von 2 kV/mm. Die Aufspaltung in den Reflexen  $110_C$  in Abbildung 4.25a) sowie die Schultern, die in den Reflexen  $111_C$  in Abbildung 4.25b) zu sehen sind, unterstreichen, dass ein Verfeinerungsmodell, das nur die tetragonale  $P4mm$ -Phase verwendet, unzureichend ist.

In Abbildung 4.25a) kann man eine leichte Verschiebung der Reflexe  $002_O$  und  $101_T$  nach links erkennen. Dies zeigt einen vergrößerten Abstand der Kristallebenen, verursacht durch die Dehnung des Gitters unter dem Einfluss des elektrischen Feldes. Mindestens vier der fünf Reflexe sind gut sichtbar, lediglich der Reflex  $020_O$  ist überlagert. In Abbildung 4.25b) sind alle drei Reflexe deutlich zu sehen, und auch hier ist die Verschiebung nach links erkennbar. Der dominierende Reflex ist hier  $102_O$ , während in Abbildung 4.23b) (bei  $\omega = 45^\circ$ ) der Reflex

$120_O$  stärker war. Abbildung 4.25c) zeigt, dass der Reflex  $200_T$  schwächer wird, während der Reflex  $002_T$  stärker wird. Dies deutet auf eine Neuausrichtung der ferroelektrischen Domänen in Richtung des angelegten elektrischen Feldes hin. Eine Verschiebung nach links ist hier nur bei den Reflexen  $002_T$  und  $022_O$  zu sehen. Die Reflexe  $200_T$  und  $200_O$  zeigen keine Verschiebung, da diese Ebenen senkrecht zum elektrischen Feld stehen und deshalb nicht gedehnt werden.

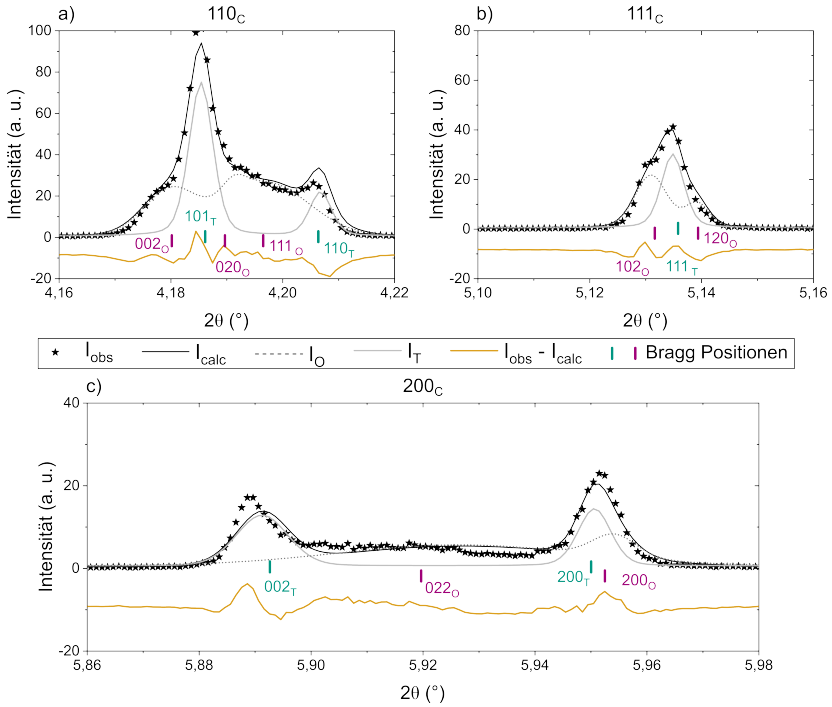
MAD-Detektordaten mit  $\omega = 0^\circ$  des angelegten Feldzustandes 2 kV/mm



**Abbildung 4.25:** Verfeinerung mit MAD-Daten von einer gewolten Probe im Zustand des angelegten Feldes bei 2 kV/mm mit 2,05(6)  $\mu\text{m}$  Korngröße. Probenorientierung  $\omega = 0^\circ$ . a)  $110_C$ , b)  $111_C$  und c)  $200_C$  Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_O$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_T$ ).

Wird die Probe gepolt, richten sich die ferroelektrischen Domänen in Richtung des elektrischen Feldes aus. Dies führt zu einer Veränderung der Kristallstruktur, welche in den Diffraktogrammen sichtbar wird. Ist der Winkel  $\omega$  parallel zum elektrischen Feld, nimmt die Intensität des Reflexes  $002_T$  zu und er verschiebt sich nach links. Gleichzeitig wird der Reflex  $200_T$  schwächer. Das zeigt, dass eine Umorientierung der Domänen in Richtung des Feldes stattgefunden hat. Wenn die Probe hingegen in einem Winkel von  $\omega = 45^\circ$  ausgerichtet ist (Abbildungen 4.19 und 4.21), lässt sich keine klare verbleibende Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen erkennen.

MAD-Detektordaten mit  $\omega = 0^\circ$  des remanenten Feldzustandes  $0 \text{ kV/mm}$

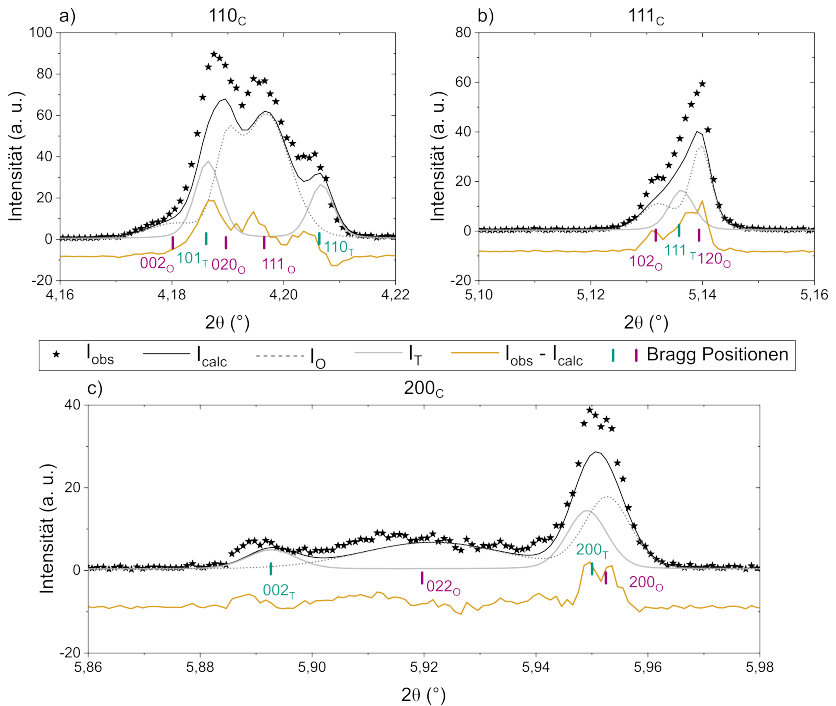


**Abbildung 4.26:** Verfeinerung mit MAD-Daten von einer gepolten Probe im Zustand des remanenten Feldes bei  $0 \text{ kV/mm}$  mit  $2,05(6) \mu\text{m}$  Korngröße. Probenorientierung  $\omega = 0^\circ$ . a)  $110_C$ , b)  $111_C$  und c)  $200_C$  Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_{\text{O}}$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_{\text{T}}$ ).

Der Reflex  $110_C$  belegt eindeutig die Existenz einer remanenten orthorhombischen Phase. In Abbildung 4.26 ist die Texturierung, die durch den  $200_C$ -Reflex sichtbar wird, bei der Probenorientierung  $\omega = 0^\circ$  nicht so deutlich erkennbar. Die remanente orthorhombische Phase ist weiterhin durch die Reflexe  $110_C$  und  $111_C$  erkennbar.

Abbildung 4.27 zeigt das Beugungsmuster für dieselbe Probe, die noch unter der Einwirkung des elektrischen Feldes steht. Im Gegensatz zur vorherigen Abbildung ist das elektrische Feld hier parallel zum einfallenden Strahl ausgerichtet, also bei  $\omega = 90^\circ$ .

MAD-Detektordaten mit  $\omega = 90^\circ$  des angelegten Feldzustandes **2 kV/mm**



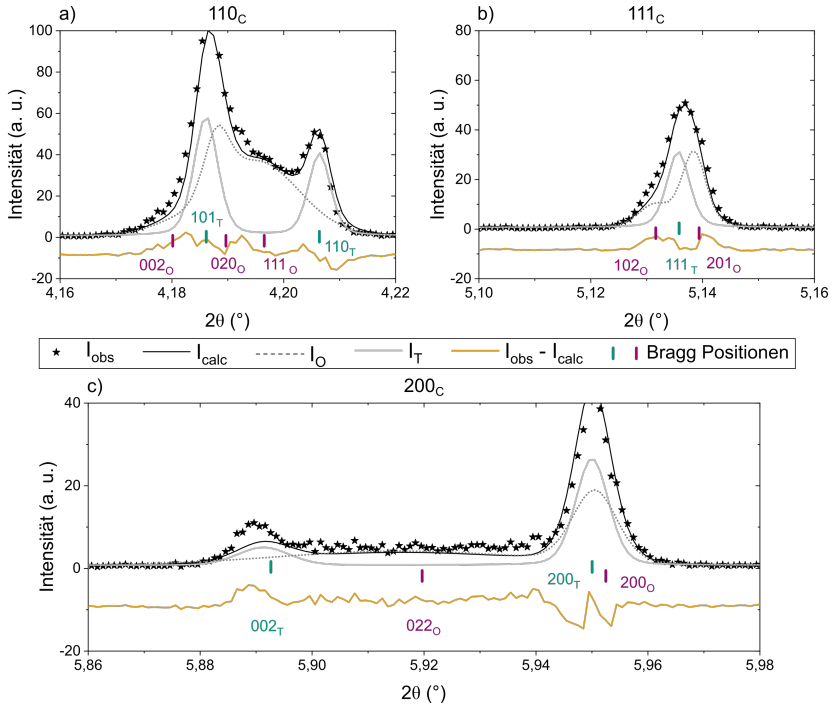
**Abbildung 4.27:** Verfeinerung mit MAD-Daten von einer gepolten Probe im Zustand des angelegten Feldes bei 2 kV/mm mit 2,05(6)  $\mu\text{m}$  Korngröße. Probenorientierung  $\omega = 90^\circ$ . a) 110<sub>C</sub>, b) 111<sub>C</sub> und c) 200<sub>C</sub> Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_{\text{O}}$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_{\text{T}}$ ).

In Abbildung 4.27a) ist der Reflex  $002_O$  deutlich schwächer als in Abbildung 4.25a). Reflexe sowohl der tetragonalen als auch der orthorhombischen Phase sind eindeutig vorhanden. In Abbildung 4.27b) dominiert der Reflex  $120_O$  der orthorhombischen Phase, anders als der Reflex  $102_O$ , der in Abbildung 4.25b) stärker war. In Abbildung 4.27c) nimmt der Reflex  $002_T$  stark ab, während die Reflexe  $200_T$  und  $200_O$  intensiver werden. Dies zeigt den Effekt der Domänenorientierung, die durch das elektrische Feld verursacht wurde.

Sowohl in Abbildung 4.25 als auch in Abbildung 4.27 ist der Anteil der vorhandenen orthorhombischen Phase von großer Relevanz. Dies wird unabhängig von der Ausrichtung der Probe in Bezug auf den Röntgenstrahl und die Richtung des elektrischen Feldes festgestellt, insbesondere bei der Betrachtung des  $110_C$  Reflexes (Abbildung 4.25a) und 4.27a)).

In Abbildung 4.28 wird die Probe in einer Richtung untersucht, in der das remanente elektrische Feld parallel zum einfallenden Strahl liegt, also bei  $\omega = 90^\circ$ . Eine Textur ist durch den  $200_C$ -Reflex recht deutlich zu erkennen, insbesondere durch die hohe Intensität des  $200_T$ -Reflexes. Dies ist zu erwarten, da dies einer der Mechanismen ist, der die remanente Polarisation erklärt, die bei den makroskopischen Messungen in Abbildung 4.12a) beobachtet wurde. Die remanente orthorhombische Phase ist auch in den  $110_C$ - und  $111_C$ -Reflexen erkennbar.

**MAD-Detektordaten mit  $\omega = 90^\circ$  des remanenten Feldzustandes 0 kV/mm**



**Abbildung 4.28:** Verfeinerung mit MAD-Daten von einer gewolten Probe im Zustand des remanenten Feldes bei 0 kV/mm mit 2,05(6)  $\mu\text{m}$  Korngröße. Probenorientierung  $\omega = 90^\circ$ . a)  $110_C$ , b)  $111_C$  und c)  $200_C$  Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_{\text{O}}$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_{\text{T}}$ ).

In diesem Abschnitt wurden die Ergebnisse für  $\omega = 90^\circ$  und  $\omega = 0^\circ$  präsentiert, sowohl im Zustand mit maximal angelegtem Feld als auch im remanenten Zustand. So lässt sich mit hoher Winkelauflösung erkennen, wie das elektrische Feld eine Texturierung verursacht und welche Phasen nach dem Abschalten des Feldes erhalten bleiben. In folgendem Abschnitt wird die Entwicklung der Reflexe anhand

von zweidimensionalen Darstellungen gezeigt, die den Zusammenhang zwischen dem Winkel  $\omega$  und dem Winkel  $2\theta$  zeigen.

## 4.2.4 Kombinierte Verfeinerung: alle $\omega$

Eine Darstellung der Daten und Verfeinerungen aller Probenorientierungen der charakteristischen  $110_C$ -,  $111_C$ - und  $200_C$ -Reflexe sind in Abbildungen 4.29-4.34 zu sehen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das STRAP-Modell die feldinduzierte Phasenumwandlung von tetragonal zu orthorhombisch bei angelegtem elektrischen Feld erklären kann und dass dies ein entscheidender Teil der Reaktion auf ein angelegtes elektrisches Feld ist. Die Daten wurden in sieben Schritten von jeweils  $15^\circ$  im Winkel  $\omega$  gesammelt. Zur Erinnerung:  $\omega = 90^\circ$  entspricht der Ausrichtung parallel zum elektrischen Feld, und  $\omega = 0^\circ$  steht für die senkrechte Ausrichtung zum elektrischen Feld.

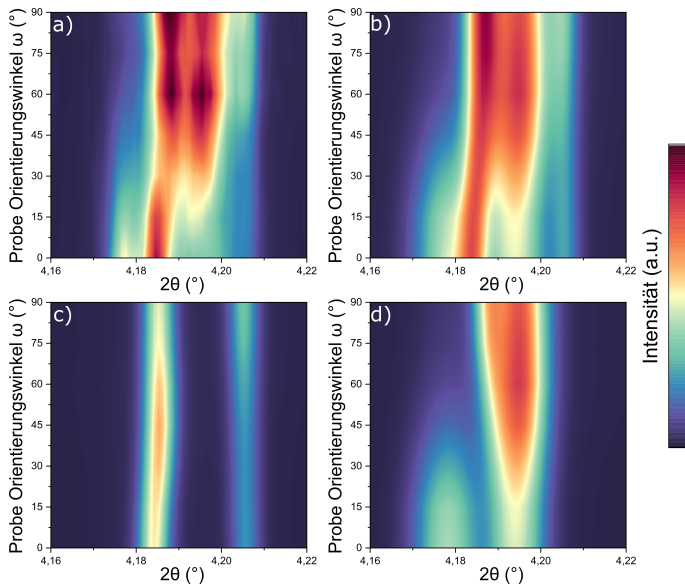
### 4.2.4.1 Angelegter Feldzustand bei 2 kV/mm

Abbildung 4.29a) zeigt die Beugungsdaten des  $110_C$ -Reflexes, die unter Anwendung eines maximalen elektrischen Feldes von 2 kV/mm aufgenommen wurden. Abbildung 4.29b) zeigt das Modell, das mit der STRAP-Methode erstellt wurde, bei dem die tetragonale und orthorhombische Phase zusammen berücksichtigt wurden. Abbildung 4.29c) zeigt das Modell nur mit der isolierten tetragonalen Phase und Abbildung 4.29d) das Modell nur mit der isolierten orthorhombischen Phase.

Von der tetragonalen Phase sind zwei Reflexe zu sehen,  $101_T$  und  $110_T$ . Diese sind besonders gut in Abbildung 4.29c) zu erkennen. Der Reflex  $101_T$  ( $2\theta = 4,183^\circ$ ) zeigt seine größte Intensität bei  $\omega = 45^\circ$ . Bei senkrechter Ausrichtung zum elektrischen Feld ( $\omega = 0^\circ$ ) verschiebt er sich leicht nach links und wird schwächer. Bei paralleler Ausrichtung zum Feld ( $\omega = 90^\circ$ ) nimmt die Intensität noch weiter ab. Der Reflex  $110_T$  ( $2\theta = 4,205^\circ$ ) dagegen wird bei paralleler Ausrichtung stärker und bei senkrechter Ausrichtung schwächer.

Von der orthorhombischen Phase sind drei Reflexe zu sehen,  $002_O$ ,  $020_O$  und  $111_O$ . Diese sind besonders gut in Abbildung 4.29d) zu erkennen. Der Reflex  $002_O$  ( $2\theta = 4,178^\circ$ ) ist bereits bei  $\omega = 0^\circ$  nur schwach und verliert bei steigendem  $\omega$  weiter an Intensität, bis er fast verschwindet. Die Reflexe  $020_O$  ( $2\theta = 4,190^\circ$ ) und  $111_O$  ( $2\theta = 4,195^\circ$ ) liegen sehr nah beieinander und zeigen ein ähnliches Verhalten bei unterschiedlicher Intensität. Beide sind bei  $\omega = 0^\circ$  schwächer und bei  $\omega = 90^\circ$  deutlich stärker.

**MAD-Detektordaten des angelegten Feldzustandes 2 kV/mm  $110_C$ -Reflex**



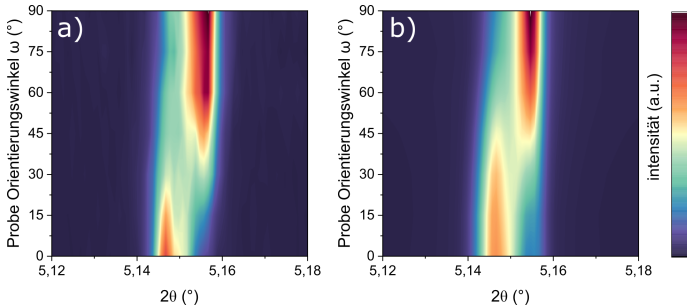
**Abbildung 4.29:** 2D-Diagramm, das den Winkel  $\omega$  und  $2\theta$  des  $110_C$ -Reflexes unter einem elektrischen Feld von 2 kV/mm korreliert. a) Daten vom MAD-Detektor, b) verfeinertes Zweiphasenmodell, c) verfeinerte tetragonale und d) verfeinerte orthorhombische Phasen.

Das Zwei-Phasen-Strukturmodell ist in der Lage, die beobachteten Reflexintensitäten mit einer tetragonalen und einer orthorhombischen Phase zu erklären. Insbesondere der  $110_C$  Reflex zeigt deutlich zusätzliche Reflexe für die orthorhombische Phase.

Abbildung 4.30 zeigt den Reflex  $111_C$ , der sich aus einem Reflex der tetragonalen Phase ( $111_T$ ) und zwei Reflexen der orthorhombischen Phase ( $102_O$  und  $120_O$ ) zusammensetzt. Abbildung 4.30a zeigt die experimentell gemessenen Daten und Abbildung 4.30b) das berechnete zweiphasige Strukturmodell. Der Reflex  $111_T$  ( $2\theta = 5,155^\circ$ ) liegt zwischen den beiden Reflexen der orthorhombischen Phase und ist fast überlagert. Dieser Reflex ist generell schwach, wird aber bei  $\omega = 45^\circ$  intensiver.

Der Reflex  $102_O$  ( $2\theta = 5,148^\circ$ ) ist bei senkrechter Ausrichtung zum elektrischen Feld, also bei  $\omega = 0^\circ$ , stark ausgeprägt und verliert bei zunehmendem  $\omega$  allmählich an Intensität. Der Reflex  $120_O$  ( $2\theta = 5,158^\circ$ ) zeigt das entgegengesetzte Verhalten. Er ist bei paralleler Ausrichtung zum Feld am stärksten und wird schwächer, wenn  $\omega$  kleiner wird.

**MAD-Detektordaten des angelegten Feldzustandes 2 kV/mm  $111_C$ -Reflex**



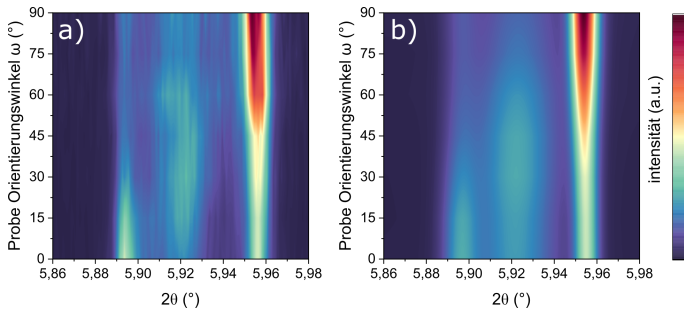
**Abbildung 4.30:** 2D-Diagramm, das den Winkel  $\omega$  und  $2\theta$  aus der  $111_C$ -Reflex unter einem elektrischen Feld von 2 kV/mm korreliert. a) Vom MAD-Detektor erfasste Daten, b) verfeinertes Modell.

Abbildung 4.31 zeigt das Verhalten des Reflexes  $200_C$  bei verschiedenen  $\omega$ -Winkeln unter maximalem elektrischem Feld von 2 kV/mm. Der Reflex  $200_C$  besteht aus zwei Reflexen der tetragonalen Phase ( $002_T$  und  $200_T$ ) und zwei Reflexen der orthorhombischen Phase ( $022_O$  und  $200_O$ ). Abbildung 4.31a) zeigt die experimentell gemessenen Daten, und Abbildung 4.31b) das berechnete Modell.

Dieses Reflexmuster der tetragonalen Phase ist am einfachsten zu verstehen. Der Reflex  $002_T$  steht im Zusammenhang mit dem Gitterparameter  $c$  der Einheitszelle, während der Reflex  $200_T$  mit dem Gitterparameter  $a$  verbunden ist. Man sieht, dass der Reflex  $002_T$  ( $2\theta = 5,893^\circ$ ) bei  $\omega = 0^\circ$ , also senkrecht zum elektrischen Feld, am intensivsten ist und schwächer wird, je weiter die Probe in  $\omega$  gedreht wird. Der Reflex  $200_T$  ( $2\theta = 5,955^\circ$ ) verändert sich beim Drehen kaum. Der beobachtete Intensitätsanstieg bei  $\omega$  über  $45^\circ$  liegt daran, dass der überlagerte Reflex  $200_O$  ( $2\theta = 5,957^\circ$ ) aus der orthorhombischen Phase stärker wird.

Der breite und schwache Reflex  $022_O$  ( $2\theta = 5,922^\circ$ ) aus der orthorhombischen Phase wird besser sichtbar, wenn  $\omega$  zwischen  $15^\circ$  und  $75^\circ$  liegt und das elektrische Feld eingeschaltet ist. Unter diesen Bedingungen ist dieser Reflex in den Messdaten schwer zu erkennen, weshalb eine hohe Winkelauflösung nötig ist. Das Erkennen dieses feinen Reflexes war der Auslöser und die Motivation für diese Doktorarbeit.

**MAD-Detektordaten des angelegten Feldzustandes 2 kV/mm  $200_C$ -Reflex**



**Abbildung 4.31:** 2D-Diagramm, das den Winkel  $\omega$  und  $2\theta$  des  $200_C$ -Reflexes unter einem elektrischen Feld von 2 kV/mm korreliert. a) Vom MAD-Detektor erfasste Daten, b) verfeinertes Modell.

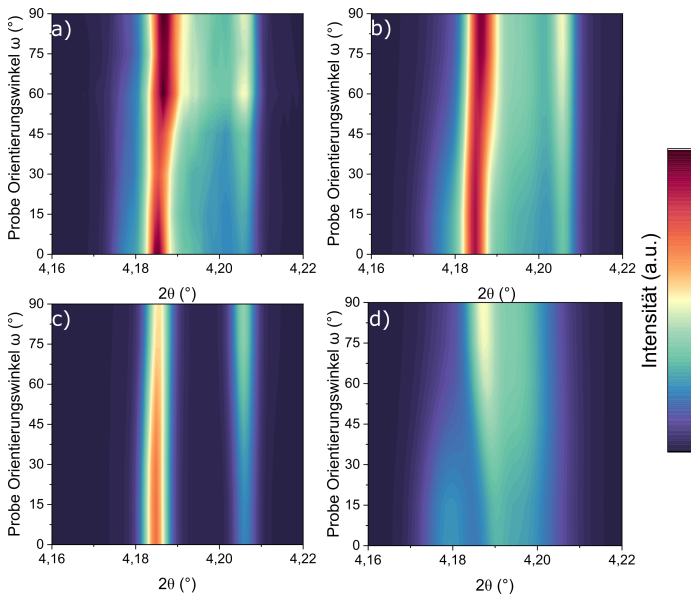
In diesem Abschnitt wurde das strukturelle Verhalten der Probe mit einer Korngröße von  $2,05(6) \mu\text{m}$  unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes und bei verschiedenen  $\omega$ -Winkeln untersucht. Die Messdaten wurden in sieben Schritten zu

je  $15^\circ$  im Winkel  $\omega$  aufgenommen, wobei der hochauflösende MAD-Detektor verwendet wurde.

#### 4.2.4.2 Remanenter Zustand bei 0 kV/mm

In den Abbildungen 4.32, 4.33 und 4.34 sind die Daten und die Verfeinerung in allen Probeorientierungen für die charakteristischen  $110_C$ -,  $111_C$ - und  $200_C$ -Reflexe in einem remanenten Zustand bei 0 kV/mm dargestellt.

MAD-Detektordaten des remanenten Feldzustandes 0 kV/mm  $110_C$ -Reflex

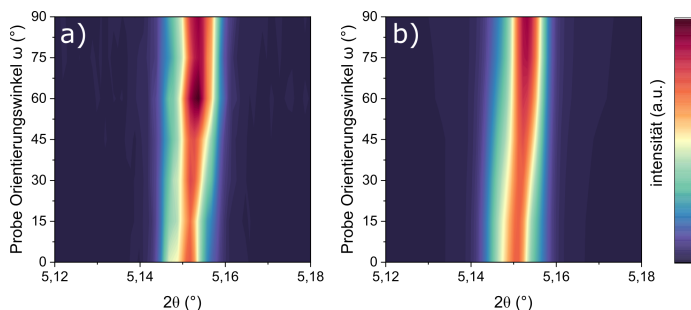


**Abbildung 4.32:** 2D-Diagramm, das den Winkel  $\omega$  und  $2\theta$  aus der  $110_C$ -Reflex im remanenten Feldzustand 0 kV/mm korreliert. a) Daten vom MAD-Detektor, b) verfeinertes Zweiphasenmodell, c) verfeinerte tetragonale und d) verfeinerte orthorhombische Phasen.

Abbildung 4.32 kann auf ähnliche Weise beschrieben werden wie Abbildung 4.29. Allerdings befindet sich die Probe nun im remanenten Zustand, in dem das elektrische Feld entfernt wurde. Die durch das Feld induzierte orthorhombische Phase ist zurückgegangen, und ihre zugehörigen Reflexe sind schwächer geworden. Dafür tritt jetzt die tetragonale Phase deutlicher in den Vordergrund und wird zur dominierenden Struktur.

Selbst im remanenten Zustand mit einem elektrischen Feld von 0 kV/mm, modelliert das mathematische Zwei-Phasen-Modell (4.32b) das Diagramm in a) sehr gut. Die Modelle der getrennt beobachteten tetragonalen c) und orthorhombischen Phase d) verstärken die Koexistenz der Phasen. Das Gleiche gilt für die Reflexe  $111_C$  und  $200_C$  auf den Abbildungen 4.33 und 4.34.

MAD-Detektordaten im remanenten Feldzustand 0 kV/mm aus der  $111_C$ -Reflex



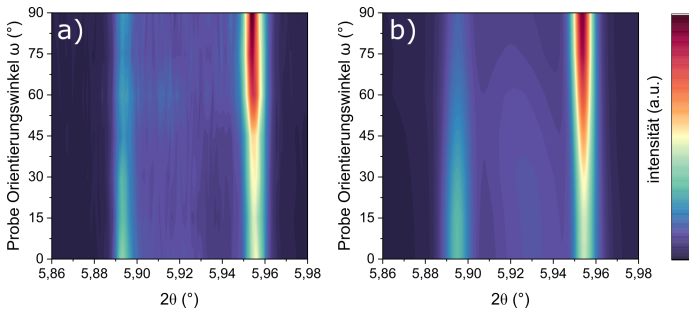
**Abbildung 4.33:** 2D-Diagramm, das den Winkel  $\omega$  und  $2\theta$  aus der  $111_C$ -Reflex im remanenten Feldzustand 0 kV/mm korreliert. a) Daten vom MAD-Detektor und b) verfeinertes Zweiphasenmodell.

In Abbildung 4.33 scheint es auf den ersten Blick so, als würde sich ein Reflex mit zunehmendem  $\omega$  nach rechts verschieben. In Wirklichkeit handelt es sich jedoch um die Überlagerung von drei Reflexen, die sich unterschiedlich verhalten. Der Reflex  $111_T$  ( $2\theta = 5,155^\circ$ ) verändert sich kaum bei  $\omega = 0$  oder  $90^\circ$ , gewinnt aber deutlich an Intensität bei  $\omega$  nahe  $45^\circ$ . Man erkennt auch eine Intensitätszunahme bei  $\omega = 60^\circ$ . Dies liegt am Verhalten des überlagerten Reflexes  $120_O$  ( $2\theta = 5,158^\circ$ ),

der bei Winkeln nahe  $90^\circ$  stärker wird. Die Reflexe  $102_O$  ( $2\theta = 5,148^\circ$ ) und  $120_O$  aus der orthorhombischen Phase zeigen dasselbe Verhalten wie in Abbildung 4.30.

Abbildung 4.34 kann auf ähnliche Weise erklärt werden wie Abbildung 4.31, jedoch zeigt sie den remanenten Zustand, nachdem das elektrische Feld entfernt wurde. Der wichtigste Unterschied ist, dass der Reflex  $022_O$  ( $2\theta = 5,922^\circ$ ) jetzt deutlich schwächer und weniger sichtbar ist. Dominant sind nun die Reflexe der tetragonalen Phase, nämlich  $002_T$  ( $2\theta = 5,893^\circ$ ) und  $200_T$  ( $2\theta = 5,955^\circ$ ). Für  $\omega$  über  $45^\circ$  nimmt der Reflex  $200_O$  ( $2\theta = 5,957^\circ$ ) aus der orthorhombischen Phase an Intensität zu und überlagert sich mit dem Reflex  $200_T$ .

**MAD-Detektordaten im remanenten Feldzustand 0 kV/mm aus der  $200_C$ -Reflex**



**Abbildung 4.34:** 2D-Diagramm, das den Winkel  $\omega$  und  $2\theta$  aus der  $200_C$ -Reflex im remanenten Feldzustand 0 kV/mm korreliert. a) Daten vom MAD-Detektor und b) verfeinertes Zweiphasenmodell.

Eine durch ein elektrisches Feld induzierte Phasenumwandlung in BT ist in der Literatur beschrieben<sup>7</sup>, aber nicht erklärt worden. Mit diesem Experiment ist es möglich, die Art der Phasenumwandlung zu klären. Die Ergebnisse der STRAP-Analyse in Tabelle 4.4 zeigen einen Anstieg des orthorhombischen Phasenanteils auf 55,1(3) % im remanenten Zustand bei 0 kV/mm und 67,0(4) % im Zustand des angelegten Feldes bei 2 kV/mm. Selbst wenn die 42,0(2) % als Domänenwandbeiträge betrachtet werden, führt dies zu einer Veränderung der Phasenanteile von 13,1 % für den remanenten und 25,0 % für den angelegten Feldzustand.

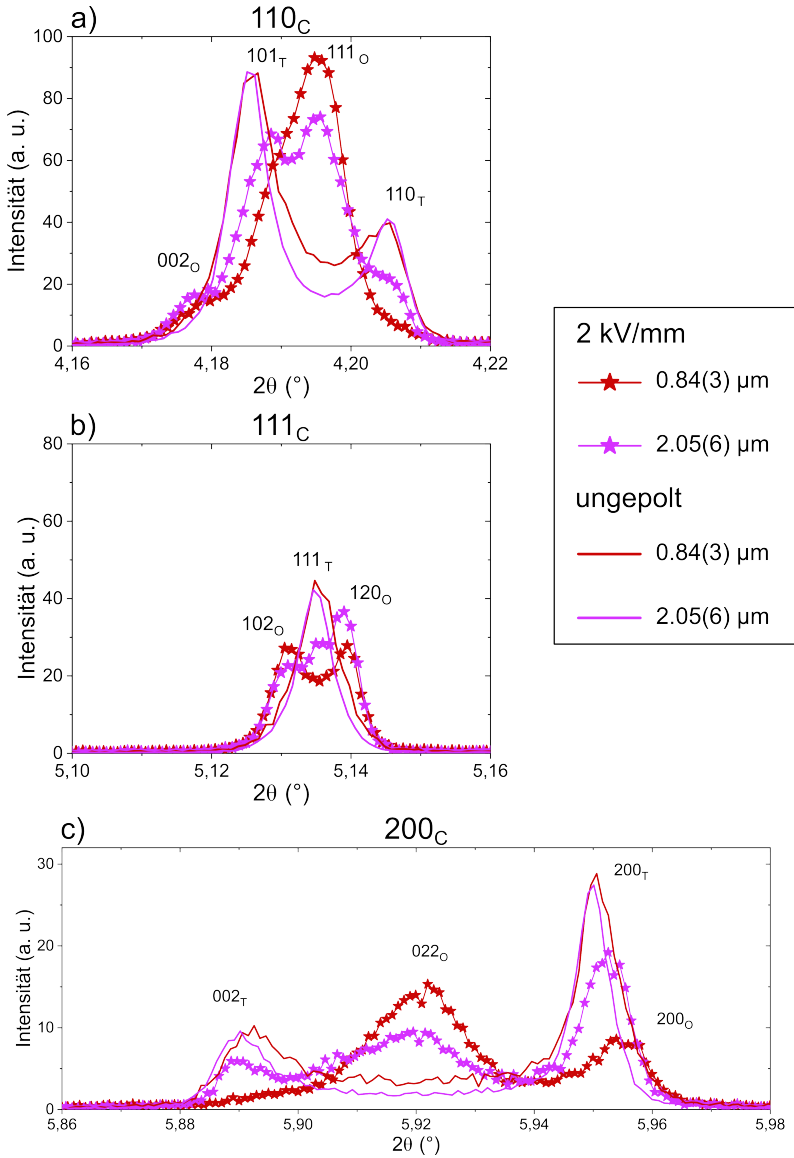
## 4.2.5 Induzierte Phasenanteile als Funktion der Korngröße

Wie die Ergebnisse zeigen, weist die Probe mit einer Korngröße von  $2,05(6) \mu\text{m}$  das ausgewogenste Erscheinungsbild mit scharfen Reflexen und einer starken, durch ein elektrisches Feld induzierten Phasenumwandlung auf. Die dielektrischen und elektromechanischen Messungen zeigen jedoch, dass die Probe mit einer Korngröße von  $0,84(3) \mu\text{m}$  die besten Eigenschaften aufweist (Abbildung 4.14 und 4.15). Vergleicht man die hochauflösenden MAD-Beugungsmuster der Proben mit Korngrößen von  $2,05(6) \mu\text{m}$  und  $0,84(3) \mu\text{m}$ , so spiegeln sich diese Maxima der höchsten Eigenschaften auch in einem Maximum der feldinduzierten Phasenumwandlung wider (Abbildung 4.35).

**Tabelle 4.4:** Daten zur durch ein elektrisches Feld induzierten Phasenumwandlung in BT mit zwei verschiedenen Korngrößen und ihren jeweiligen Polarisationswerten.

Korngröße ( $\mu\text{m}$ )	Orthorhombischer Phasenanteil (%)		Polarisation ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )		
	Ungepolt	2 kV/mm	Remanent	2 kV/mm	Remanent
0.84(3)	46.0(1.2)	82.3(1.0)	77.6(7)	25	12
2.05(6)	42.0(2)	67.0(4)	55.1(3)	18	7

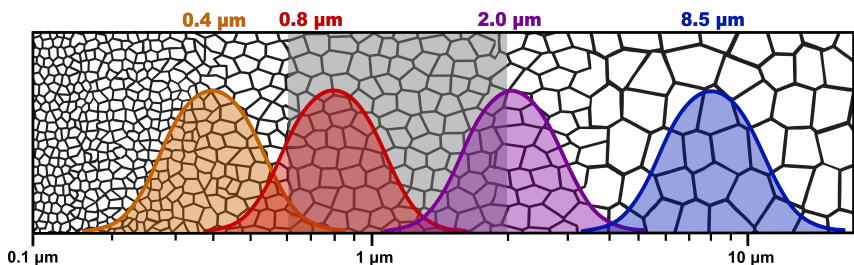
Der  $111_O$ -Reflex bei etwa  $2\theta = 4,195^\circ$  und der  $022_O$ -Reflex zwischen den  $002_T$ - und  $200_T$ -Reflexen zeigt in der  $0,84(3) \mu\text{m}$ -Probe deutlich höhere Intensität als in der  $2,05(6) \mu\text{m}$ -Probe. Dies deutet darauf hin, dass der orthorhombische Phasenanteil in der  $0,84(3) \mu\text{m}$ -Probe unter dem angelegten elektrischen Feld drastisch zunimmt. Die STRAP-Analyse zeigt einen orthorhombischen Phasenanteil von  $67,0(4) \%$  für  $2,05(6) \mu\text{m}$  und  $82,3(1,0) \%$  für  $0,84(3) \mu\text{m}$  im Zustand des angelegten Feldes bei  $2 \text{ kV}/\text{mm}$ . Die Zusammenfassung der quantifizierten Werte der durch das elektrische Feld induzierten Phase sowie der maximalen Polarisation in den beiden Hauptproben sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.



**Abbildung 4.35:** Vergleich der hochauflösenden MAD-Beugungsmuster von zwei Proben mit Korngrößen von 0,84(3)  $\mu\text{m}$  und 2,05(6)  $\mu\text{m}$  im angelegten Feldzustand (2 kV/mm). a) die 110<sub>C</sub>-, b) die 111<sub>C</sub>- und c) die 200<sub>C</sub>-Reflexe bei einem Probenausrichtungswinkel von  $\omega = 45^\circ$ .

Bei Anlegen eines elektrischen Feldes (oder einer mechanischen Last) bewegen sich die Domänenwände und die Domänenbreite ändert sich, je nach Richtung des angelegten Feldes und der Richtung der Polarisierung der Domänen. Arlt *et al.*<sup>40, 119, 120</sup> haben ein mathematisches Modell vorgeschlagen, das die Verschiebung einer 90°-Domänenwand proportional zur Gesamtverformung in Beziehung setzt. Das heißt, die elektromechanischen Eigenschaften sind besser, wenn eine hohe Domänenendichte mit einer hohen Mobilität der Domänenwände vorliegt. Es gibt einen optimalen Punkt, an dem die inneren Spannungen hoch genug sind, um eine große Anzahl von Domänen zu erzeugen, und niedrig genug, um die Mobilität der Domänenwände nicht zu behindern.

Das Gefüge von polykristallinem Bariumtitanat zeichnet sich durch eine Korngrößenverteilung aus. Wie in Abbildung 4.1-4.11 und schematisch in Abbildung 4.36 zu sehen ist, weist die Korngrößenverteilung von Bariumtitanat ein Maximum auf, d.h. die häufigste Korngröße liegt bei einem bestimmten Wert. Dies bedeutet, dass die durchschnittliche Korngröße nicht das gesamte Gefüge der Probe repräsentiert, sondern lediglich die am häufigsten vorkommende Korngröße. Der Anteil dieser Korngrößenverteilung, der innerhalb des SDM (*grain Size range of higher domain wall Density and Mobility*) liegt, ist ausschlaggebend für das Erreichen hoher elektromechanischer Eigenschaften. So weisen in dieser Arbeit die Proben mit einer durchschnittlichen Korngröße von 0,84(3)  $\mu\text{m}$  (Rapid Sintering) und 0,73(2)  $\mu\text{m}$  (FAST), deren Korngrößenverteilung überwiegend innerhalb des SDM liegt, die besten Eigenschaften auf (Abbildung 4.14 und 4.15).



**Abbildung 4.36:** Darstellung der Korngrößenanteile im SDM, wo die Dichte und Mobilität der Domänen größer ist.

Die Koexistenz der tetragonalen und orthorhombischen Phasen spielt eine entscheidende Rolle für die hohen elektromechanischen Eigenschaften. Die Phasendifferenzierung wird durch die Überlagerung von Reflexen (Abbildung 4.16) in Proben mit einer Korngrößenverteilung unterhalb des SDM erschwert, wo interne Spannungen eine Verzerrung der Einheitszelle verhindern (Abbildung 4.17). In der 2,05(6)  $\mu\text{m}$  Probe mit einer Korngrößenverteilung, die teilweise innerhalb und leicht oberhalb des SDM liegt, ist es jedoch möglich, die Koexistenz von tetragonalen und orthorhombischen Phasen mit dem hochauflösenden MAD-Detektor aufzulösen und sie mit der STRAP-Methode zu quantifizieren. Ähnlich wie bei Keramiken auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)<sup>13, 14</sup> oder Bismut-Natrium-Titanat<sup>121, 122</sup> zeigt auch Barium-Titanat eine Koexistenz benachbarter thermodynamisch stabiler Phasen. Mit dieser Koexistenz von Phasen lässt sich der Ursprung der verbesserten elektromechanischen Eigenschaften analog zu Systemen mit morphotropen Phasengrenzen erklären, bei denen eine große strukturelle Instabilität auftritt. Damjanovic *et al.*<sup>122, 123</sup> haben gezeigt, dass das Vorhandensein dieser Instabilitäten leichte Wege für die Rotation des Polarisationsvektors in einem abgeflachten Profil der freien Energie schafft. Da die Gitterverzerrung bei kleineren Korngrößen und insbesondere innerhalb des SDM (Abbildung 4.18b) abnimmt, ist die Aktivierungsenergie der feldinduzierten Phasenumwandlung geringer. Die erhöhte Domänenwanddichte in Verbindung mit der hohen Mobilität der Domänenwände führt zu einer maximalen Reaktion auf ein angelegtes elektrisches Feld. Bei Korngrößen unterhalb des SDM nimmt der Einfluss der Domänenwände auf die Kristallstruktur zu und wie kürzlich für PZT<sup>34</sup> und BT<sup>114</sup> gezeigt wurde, ist die Struktur erheblichen Spannungen ausgesetzt (Abbildung 4.18d)). Diese Spannungen schränken die Mobilität der Domänenwände ein und verhindern auch die Phasenumwandlung. Außerdem nimmt die Verzerrung der Einheitszelle drastisch ab, was eine Voraussetzung für einen starken Domänenumwandlungseffekt ist. Daher ist die Kombination aus hoher Domänenwanddichte und -beweglichkeit zusammen mit der durch ein elektrisches Feld induzierten Phasenumwandlung die Ursache für das Maximum an Eigenschaften im SDM.

## 4.2.6 Schlussfolgerungen des Abschnitts

Bis zu diesem Punkt in dieser Untersuchung ist es möglich, den Ursprung der hohen elektromechanischen Eigenschaften von BT im Korngrößenbereich um 1  $\mu\text{m}$  zu klären. Die hohe Domänenwanddichte und -beweglichkeit spielen eine entscheidende Rolle und definieren den Korngrößenbereich des Maximums an Eigenschaften. Das angelegte elektrische Feld induziert eine Phasenumwandlung, die bereits in der Literatur beschrieben wurde<sup>7, 10, 124, 125</sup>. Trotz der unzureichenden experimentellen Auflösung, um die induzierte Phasensymmetrie zu bestimmen, haben Ghosh *et al.*<sup>7</sup> einen robusten und strukturierten Datensatz vorgelegt, der die Teilschlussfolgerungen dieses Arbeitsabschnitts untermauert. In Übereinstimmung mit ihrem Modell ist der Volumenanteil der induzierten Phase für die Verstärkung der feldinduzierten Ausdehnung bei dieser Korngröße verantwortlich. In dieser Arbeit wurde die Natur der durch ein elektrisches Feld induzierten tetragonal-orthorhombischen Phasenumwandlung zum ersten Mal aufgeklärt. Die *in-situ*-Synchrotron-Experimente mit hoher Winkelauflösung und die quantitative Analyse mit der STRAP-Methode beweisen dies zweifelsfrei. Domänenwanddichte und -beweglichkeit sind zusammen mit der Phasenumwandlung die Ursache für die Maxima der Eigenschaften im Korngrößenbereich um 1  $\mu\text{m}$ . Die Ergebnisse ermöglichen ein tieferes Verständnis der durch ein elektrisches Feld induzierten Reaktion in dem Modellsystem Bariumtitanat und unterstreichen die Bedeutung von Phasenumwandlungen für hohe elektromechanische Eigenschaften. Dieses Wissen bildet die Grundlage für neue Richtlinien zur Entwicklung und Anpassung neuer fortschrittlicher funktioneller Elektrokeramiken.

## 4.3 Analyse der elektromechanischen Mechanismen

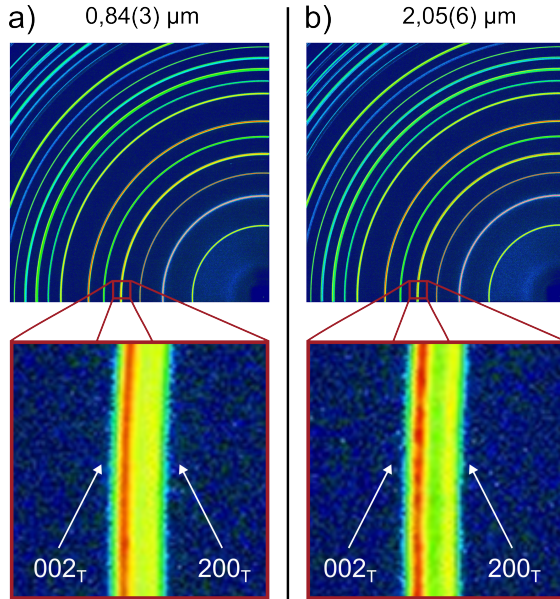
Dieser Abschnitt zeigt eine systematische Untersuchung, bei der die STRAP-Methode auf Neutronenbeugungsdaten angewendet wurde. Drei Proben mit unterschiedlichen Korngrößen wurden analysiert und ihre Strain-Hysteresen wurden

auf Basis eines mathematischen Modells rekonstruiert. Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse wurden bereits in einer früheren Veröffentlichung präsentiert<sup>126</sup>.

### 4.3.1 Einschränkungen bei der Synchrotronstrahlung

Zuvor wurde eine feldinduzierte Phasenumwandlung in BT für Korngrößen von  $0,84(3) \mu\text{m}$  und  $2,05(6) \mu\text{m}$  aufgedeckt<sup>17</sup>. Abbildung 4.37 zeigt die 2D-Beugungsmuster dieser beiden Proben und Abbildung 4.38 zeigt Proben mit einer Korngröße von  $9,1(3) \mu\text{m}$  und mit ca.  $50 \mu\text{m}$ . Die Daten wurden mit einer hohen Winkelauflösung bei einem Abstand von  $2200 \text{ mm}$  zwischen Probe und Detektor aufgenommen.

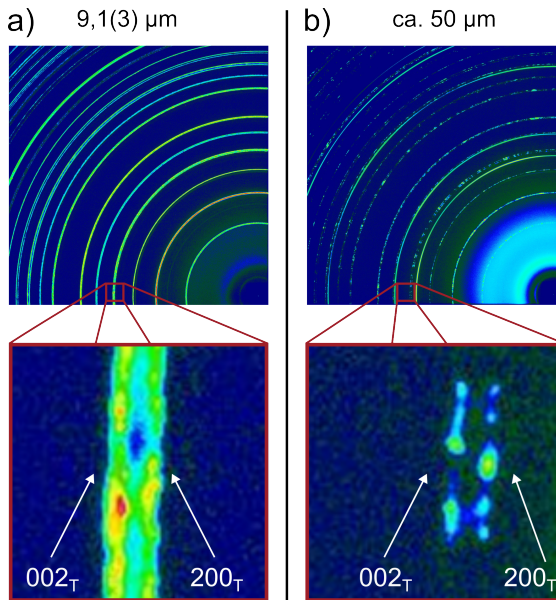
Mit diesem Aufbau war es nicht möglich, die feldinduzierte Phasenumwandlung mit der STRAP-Methode anhand der 2D-Detektordaten zu quantifizieren. Die 2D-Detektordaten veranschaulichen die Auswirkung von groben Körnern auf die Beugungsmuster. Eine detailliertere Ansicht des charakteristischen 200 Reflexes ist in den Bildern der unteren Reihe vergrößert dargestellt. Die 200 Reflexe zeigen kontinuierliche Beugungsringe mit gleichmäßigen Intensitätsverteilungen, insbesondere bei der Probe mit einer Korngröße von  $0,84(3) \mu\text{m}$ . Die Probe mit einer Korngröße von  $2,05(6) \mu\text{m}$  weist bereits geringe Intensitätsschwankungen auf, insbesondere bei dem  $200_T$ -Reflex.



**Abbildung 4.37:** 2D-Beugungsmuster der P02.1 Beamline an PETRA III bei einem hochauflösenden Abstand von 2200 mm zwischen Probe und Detektor für Proben mit a) 0,84(3) µm und b) 2,05(6) µm Korngröße. Der untere Teil ist die Vergrößerung des 200-Reflexes<sup>126</sup>.

Die beiden Beispiele mit einer groben Korngröße zeigen ein signifikant anderes Beugungsbild. Die Probe mit 9,1(3) µm Korngröße weist bereits eine fleckige Intensitätsverteilung entlang der Beugungsringe auf. Bei der Probe mit einer Korngröße von 50 µm tragen nur wenige Körner zu den Beugungsringen bei, was zu isolierten Intensitäten entlang des Beugungsrings führt. Der durchgehende Beugungsring auf Abbildung 4.38b) stammt von einer Silberelektrode mit feinen Körnern. Die Vergrößerungen in Abbildung 4.38 zeigen einen Detektorausschnitt bei den 200 Reflexen von  $\eta_{2D} \approx 5^\circ$ . Die Divergenz des Röntgenstrahls an der Beamline P021 ist gering. In vielen Fällen ist das positiv, weil der Strahl dadurch besser gebündelt ist. Allerdings führt die geringe Divergenz auch dazu, dass nur ein kleiner Teil der Probe beleuchtet wird. Bei grobkörnigen Proben bedeutet das, dass in diesem kleinen beleuchteten Volumen nur sehr wenige Körner enthalten

sind. Dadurch entstehen Lücken im Beugungsmuster, weil nicht genug Kristallite die Beugungsbedingungen erfüllen. Dies zeigt, dass die Probe mit  $9,1(3) \mu\text{m}$  bereits nicht mehr für hoch winkelauflösende Messungen an dieser Beamline mit einem MAD-Detektor geeignet ist. Daher können keine korngößenabhängigen Studien in Richtung grober Korngrößen durchgeführt werden. Da die Winkelauflösung des 2D-Detektors für diese Experimente nicht ausreichte, ist eine *in situ* Untersuchung von BT für grobkörnige Proben mit Synchrotronstrahlung nicht möglich.

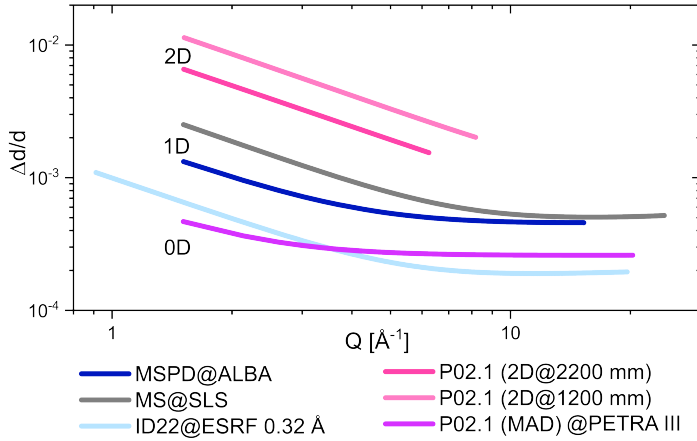


**Abbildung 4.38:** 2D-Beugungsmuster der P02.1-Beamline an PETRA III bei einem hochauflösenden Abstand von 2200 mm zwischen Probe und Detektor für Proben mit a)  $9,1(3) \mu\text{m}$  und b)  $50 \mu\text{m}$  Korngröße. Der untere Teil zeigt die Vergrößerung der 200 Reflexe. Die Probe mit einer Korngröße von  $50 \mu\text{m}$  weist zusätzlich Elektrodenreflexe auf, die bei der Vergrößerung vermieden wurden<sup>126</sup>.

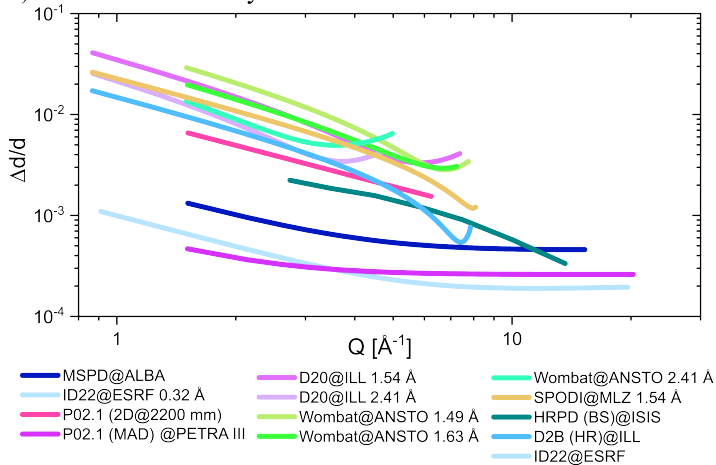
Abbildung 4.39a) veranschaulicht die Funktionen der instrumentellen Winkelauflösung für verschiedene Detektortypen an Synchrotronstrahlführungen. Da die

Grafik Beamlines bei verschiedenen Wellenlängen im Bereich von 30 - 60 keV Photonenenergien vergleicht, sind die Auflösungsfunktionen als Funktion des Streuvektors  $Q$  aufgetragen. Um die stark voneinander abweichenden Werte vergleichen zu können, wird eine doppelt logarithmische Skala verwendet. Wie erwartet zeigt der 0D MAD-Detektor an der Beamline P02.1 die höchste Winkelauflösung, die nahe an der physikalischen Grenze liegt. Die 1D-Mythen-Detektoren an der MS-Beamline der SLS und der MSPD-Beamline von ALBA zeigen gute mittlere Winkelauflösungsfunktionen. Da diese Detektoren hunderte oder sogar tausende von Kanälen (Streifen) haben können, sind die Aufnahmezeiten um Größenordnungen kürzer als bei 0D-Detektoren. Aufgrund ihres Aufbaus sind die Detektoren jedoch auf maximale Photonenenergien von etwa 30 keV beschränkt, was für *in-situ*-Experimente in Transmissionsgeometrie nicht ausreichend ist. Die 2D-Detektoren, wie sie in den Abbildungen 4.37 und 4.38 verwendet werden, können bei hohen Photonenenergien betrieben werden und haben aufgrund der großen Anzahl von Pixeln ( $> 4$  MP) kurze Aufnahmezeiten, allerdings um den Preis einer deutlich geringeren Winkelauflösung.

a) Synchrotroninstrumente



b) Neutronen- und Synchrotroninstrumente



**Abbildung 4.39:** a) Instrumentelle Auflösungsfunktionen von Synchrotroninstrumenten mit verschiedenen Detektoren (0D, 1D, 2D). b) Vergleich der instrumentellen Auflösungsfunktionen für ausgewählte Detektoren von Synchrotroninstrumenten mit Neutroneninstrumenten <sup>126</sup>.

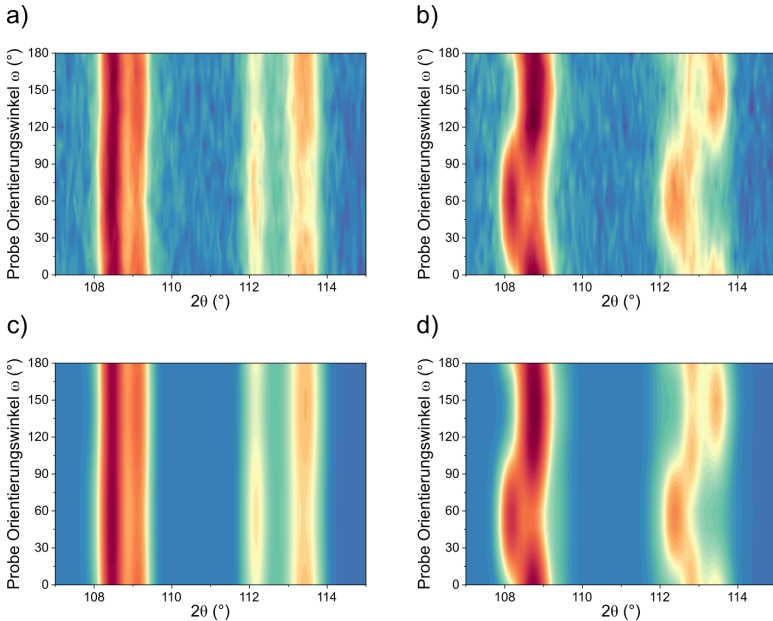
Abbildung 4.39b) vergleicht die instrumentellen Winkelauflösungsfunktionen der 0D-, 1D- und 2D-Detektoren mit denen von Neutronenbeugungs-Beamlines. Die Winkelauflösungsfunktion der HRPD TOF-Beamline bei ISIS ist dem Rest der Neutronen-Beamlines deutlich überlegen und liegt sogar im gleichen Bereich wie der 0D-Detektor der P02.1-Beamline bei PETRA III. Die meisten *in-situ*-Experimente werden jedoch an Beamlines mit konstanter Wellenlänge durchgeführt, wo die notwendige Infrastruktur für solche Studien bereits vorhanden ist. Die Winkelauflösungsfunktionen der SPODI-Beamline am MLZ, der D20-Beamline am ILL und der Wombat-Beamline am ANSTO liegen alle in einem ähnlichen Bereich und sind mit den Auflösungsfunktionen des 2D-Detektors an der P02.1-Beamline bei PETRA III vergleichbar. Dies deutet darauf hin, dass, ähnlich wie bei den 2D-Ergebnissen von P02.1, *in situ*-Experimente mit BT-Proben aufgrund der mangelnden Winkelauflösung nicht durchführbar sind<sup>17</sup>. Die Intensitäten bei Neutronenbeugungsexperimenten weisen jedoch eine deutlich andere Verteilung auf als die bei Röntgenexperimenten. Bei Neutronenexperimenten sind die Intensitäten hoch indizierter Reflexe deutlich höher und die Auflösungsfunktionen weisen ein ausgeprägtes Minimum bei hohen Beugungswinkeln auf, insbesondere bei sorgfältig ausgewählten Monochromatorwinkeln wie im Fall des 1,49 Å-Aufbaus der Wombat-Beamline oder des 1,54 Å-Aufbaus der SPODI-Beamline (Abbildung 4.39b)). In einer früheren Studie wurde bereits gezeigt, dass die Daten von SPODI ähnliche strukturelle Details offenbaren können wie hochauflösende Synchrotron-Daten mit einem 0D-Analysator-Detektor<sup>127</sup>.

Um herauszufinden, ob die *in situ*-Neutronenbeugung auch die strukturellen Reaktionen in komplexen funktionalen Materialien aufdecken kann, haben wir *in situ*-Experimente mit angelegtem elektrischem Feld an BT an der Wombat-Beamline bei ANSTO durchgeführt, ähnlich wie zuvor berichtet<sup>17</sup>. Aufgrund des größeren Probenvolumens waren wir jedoch in der Lage, eine breite Palette von Korngrößen zu untersuchen, nämlich 0,80(2) µm, 2,12(6) µm und 14,8(4) µm. Wie aus Abbildung 4.38 zu ersehen ist, wäre ein Synchrotron-Experiment für die Probe mit einer Korngröße von 14,8(4) µm zwar durchführbar, würde jedoch keinen eindeutigen Beitrag zur Beantwortung der vorliegenden Fragestellung leisten.

### 4.3.2 Diffraktionsmuster von grobkörnigem BaTiO<sub>3</sub>

Abbildung 4.40 und Abbildung 4.41 zeigen gemessene Beugungsmuster und entsprechende Verfeinerungen mit einem zweiphasigen Strukturmodell einer tetragonalen  $P4mm$ -Phase und einer orthorhombischen  $Amm2$ -Phase der Probe mit einer Korngröße von  $14,8(4) \mu\text{m}$ . Aufgrund der deutlich größeren Probe von  $3,5 \times 3,5 \times 20 \text{ mm}^3$ , die vollständig in den Neutronenstrahl eingetaucht ist, spielt die Kornstatistik selbst für diese relativ großen Korngrößen keine Rolle. Außerdem ist die Divergenz in Neutronenexperimenten deutlich größer. Daher gibt es größere Akzeptanzwinkel für die Entstehung von Beugungsinterferenz. Der ausgewählte Bereich zeigt die Reflexe 420 und 421, die im Bereich der höchsten Winkelauflösung der Wombat-Beamline im  $1,49 \text{ \AA}$  Setup liegen.

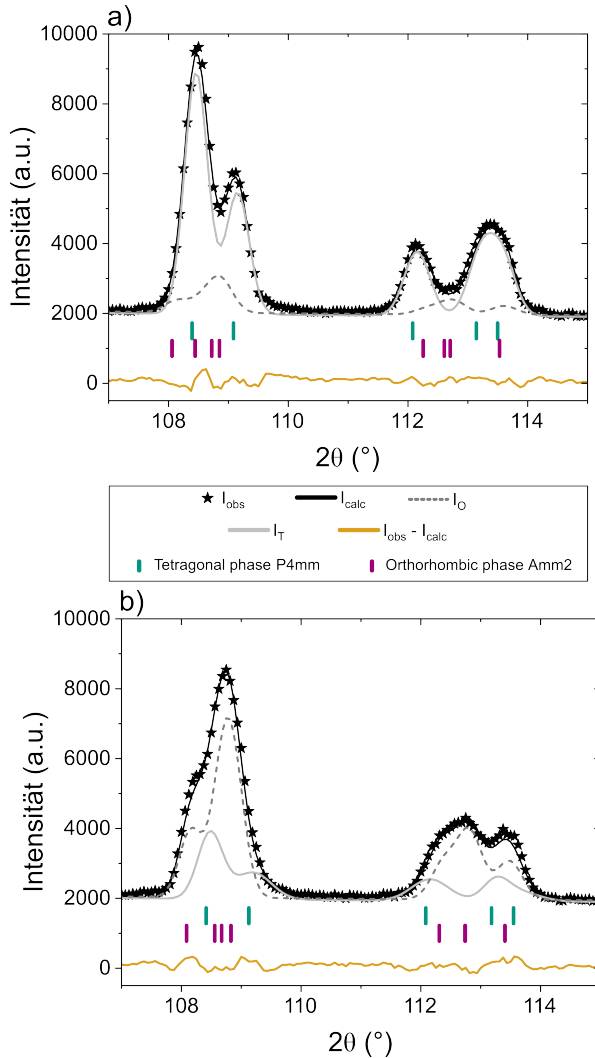
Abbildung 4.40b) und Abbildung 4.41b) zeigen, dass die Winkelauflösung hoch genug ist, um die ausgeprägte und komplexe strukturelle Reaktion auf das angelegte elektrische Feld aufzulösen. Abbildung 4.40 c) und d) sowie Abbildung 4.41 a) und b) zeigen, dass die quantitative Analyse mit der STRAP-Methode zu einer sehr genauen Anpassung führt, die alle strukturellen Merkmale der Messungen reproduzieren kann.



**Abbildung 4.40:** Probenorientierungsreihe für die Probe mit einer Korngröße von  $14,8(4) \mu\text{m}$ . Gemessene Beugungsmuster der Reflexe 420 und 421 in a) dem remanenten Zustand bei  $0 \text{ kV/mm}$  und b) dem angelegten Feldzustand bei  $2 \text{ kV/mm}$ . Berechnete Beugungsmuster der 420- und 421-Reflexe in c) dem remanenten Zustand bei  $0 \text{ kV/mm}$  und d) dem angelegten Feldzustand bei  $2 \text{ kV/mm}$  <sup>126</sup>.

Die Überlagerung aller gemessenen Orientierungen in Abbildung 4.41 könnte darauf hindeuten, dass die Winkelauflösung nicht hoch genug ist, um genau zwischen der tetragonalen und der orthorhombischen Phase zu unterscheiden. Die Details in Abbildung 4.40 b) und d) zeigen jedoch, dass die einzelnen Phasen bei verschiedenen Ausrichtungswinkeln der Probe mit unterschiedlicher Intensität erscheinen. Dies bestätigt einmal mehr, dass die Koexistenz von Phasen und der Phasenanteil, der durch das elektrische Feld induziert wird, eine entscheidende Rolle für die elektromechanische Reaktion von Piezokeramiken spielen. Die unterschiedlich orientierten Körner in dem polykristallinen Material reagieren auf unterschiedliche Weise, je nach ihrer Orientierung in Bezug auf die Richtung des angelegten

elektrischen Feldes. Auf diese Weise ist das Material in der Lage, die Reaktion auf ein angelegtes elektrisches Feld zu verstärken, da mehr Richtungen für die Polarisationsrichtung zugänglich sind. Dies wurde kürzlich mit Phasenfeldsimulationen an PZT bestätigt<sup>128</sup>. Da die Verfeinerungen für die gemessenen Daten ausgezeichnet zu sein scheinen, sind *in situ*-Messungen an der Wombat-Beamline, oder ähnlichen Instrumenten, eine Alternative zu *in situ*-Synchrotron-Messungen, wenn die Korngrößen die Machbarkeitsgrenze überschreiten.

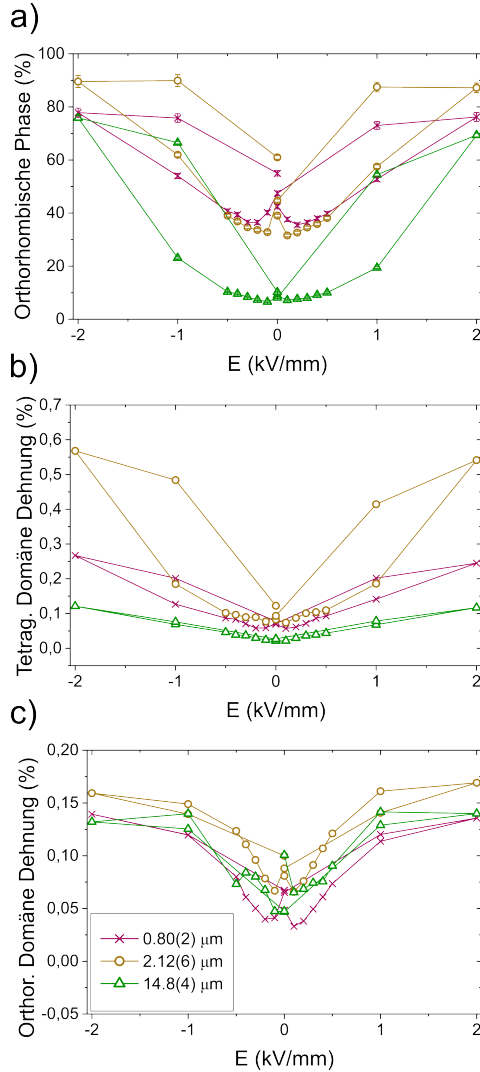


**Abbildung 4.41:** Ausgewählter Bereich der Rietveld-Verfeinerung der Reflexe 420 und 421 in a) dem remanenten Zustand bei 0 kV/mm und b) dem angelegten Feldzustand bei 2 kV/mm. Die Verfeinerung zeigt eine Überlagerung aller gemessenen Probenorientierungen und eine Verfeinerung mit einem Zweiphasenstrukturmodell einer tetragonalen  $P4mm$ -Phase und einer orthorhombischen  $Amm2$ -Phase<sup>126</sup>.

### 4.3.3 Eine quantitative Untersuchung

Abbildung 4.40 und Abbildung 4.41 zeigen bereits eine ausgeprägte Reaktion der Probe mit  $14,8(4) \mu\text{m}$  Korngröße. Dies wird durch die quantitative Analyse der Daten mit der STRAP-Methode bestätigt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.42 dargestellt. Die Phasenanteile in Abbildung 4.42a) zeigen, dass die feldinduzierte Phasenumwandlung bei der grobkörnigen Probe am größten ist. Im remanenten Zustand bei  $0 \text{ kV/mm}$  erscheint die Probe fast rein tetragonal mit einem orthorhombischen Phasenanteil von unter  $10 \%$ . Mit angelegtem Feld nimmt der Phasenanteil kontinuierlich zu und erreicht bei  $2 \text{ kV/mm}$  fast  $80 \%$ . Mit einer Änderung des Phasenanteils von fast  $70 \%$  ist dies die größte Amplitude der reversiblen feldinduzierten Phasenumwandlung in dieser Arbeit. Die Probe mit einer Korngröße von  $2,12(6) \mu\text{m}$  erreicht immer noch eine Amplitude von etwa  $50 \%$ . Die Probe mit der kleinsten Korngröße von  $0,80(2) \mu\text{m}$  hat eine Gesamtamplitude von etwa  $40 \%$  und zeigt ein deutliches Minimum beim Koerzitivfeld. Dies deutet auf eine grundlegende Änderung des vom elektrischen Feld abhängigen Dehnungsverhaltens bei abnehmender Korngröße hin.

Abbildung 4.42 b) und c) veranschaulichen den Einfluss des Domänenschaltprozesses auf die mittels STRAP-Analyse ermittelte Dehnung der beiden untersuchten Phasen. Beim Vergleich der Dehnungsmechanismen der beiden Phasen zeigen sich deutliche Unterschiede. Die orthorhombischen Dehnungshysteresen aller drei Proben scheinen ähnlich zu sein, mit leicht unterschiedlichen Werten für die remanente Dehnung (Abbildung 4.42c)). Während die Dehnungsmessung der Probe mit einer Korngröße von  $14,8(4) \mu\text{m}$  fast keine Hysterese aufweist, zeigt die Dehnungsmessung der Probe mit  $0,80(2) \mu\text{m}$  eine ausgeprägte negative Dehnung um das Koerzitivfeld und eine signifikante Hysterese.



**Abbildung 4.42:** Verfeinerungsergebnisse der Analyse mit der STRAP-Methode bei einem zweiphasigen Strukturmodell mit einer tetragonalen  $P4mm$ -Phase und einer orthorhombischen  $Amm2$ -Phase. a) Orthorhombischer Phasenanteil, b) tetragonale und c) orthorhombische Domänenschaltdehnung für Proben mit Korngrößen von 0,80(2)  $\mu\text{m}$ , 2,12(6)  $\mu\text{m}$  und 14,8(4)  $\mu\text{m}$ <sup>126</sup>.

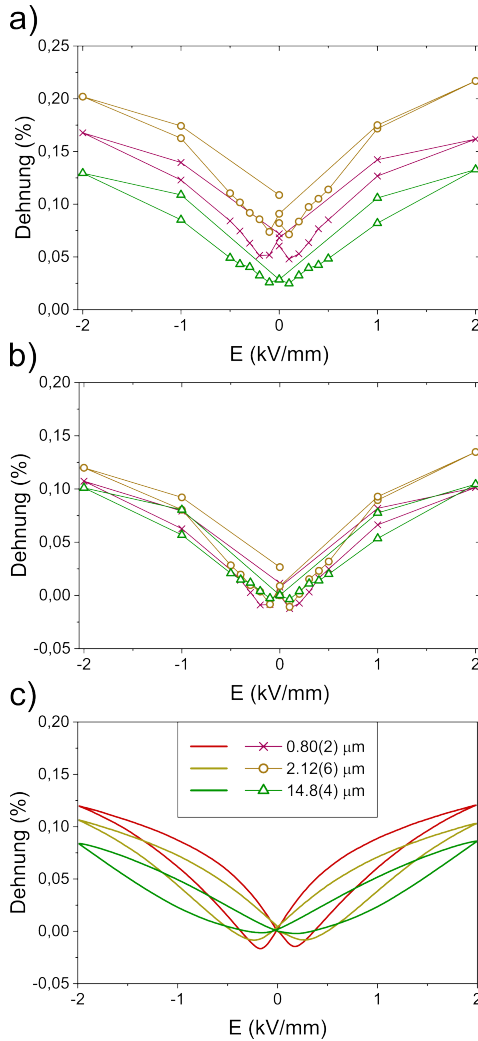
Die tetragonalen Dehnungswerte in Abbildung 4.42b) zeigen ein völlig anderes Erscheinungsbild. Das Gesamtniveau der Remanenz ist deutlich niedriger. Während die Probe mit einer Korngröße von  $14,8(4) \mu\text{m}$  fast keine remanente Dehnung aufweist, zeigen die beiden anderen Proben eine deutlich höhere remanente Dehnung. Beachten Sie, dass die Skala von Abbildung 4.42 b) und c) erheblich voneinander abweicht. Dies liegt vor allem an der enormen tetragonalen Domänenschaltdehnung der Probe mit einer Korngröße von  $2,12(6) \mu\text{m}$ . Der Grund hierfür ist der extrem niedrige tetragonale Phasenanteil von unter 10 % (siehe Abbildung 4.42a)). Dies führt zu geringen Intensitäten der tetragonalen Phase und damit zu erheblichen Unsicherheiten bei der Berechnung der Domänentexturierung und damit auch der Domänenschaltdehnung. Die Hysteresekurven der tetragonalen Domänenschaltdehnung weisen ein analoges Verhalten zur orthorhombischen Phase auf, wobei die Hysterese mit Korngröße im Bereich der SDM deutlich ansteigt und ein ausgeprägtes Dehnungsverhalten um das Koerzitivfeld herum beobachtet wird.

### 4.3.4 Die Rolle der Frequenz

Die STRAP-Methode ermöglicht die Berechnung der resultierenden Dehnungshysterese aus den Phasenanteilen und den einzelnen Dehnungsmechanismen. Da BT keine signifikante Gitterdehnung aufweist, sind die Hauptdehnungsmechanismen die Domänenschaltprozesse der einzelnen Phasen. Abbildung 4.43a) zeigt die berechneten Dehnungshysteresen für die verschiedenen Korngrößen. Abbildung 4.43b) zeigt die gleichen Dehnungshysteresen, korrigiert um die remanenten Werte bei  $0 \text{ kV/mm}$  zum besseren Vergleich mit den makroskopischen Dehnungshysteresen in Abbildung 4.43c). Während die makroskopischen Messungen deutliche Unterschiede in der Dehnungsamplitude und der Form der Dehnungshysteresen zeigen, erscheinen die aus der Beugung berechneten Dehnungsschleifen fast identisch. Dies ist besonders überraschend, wenn man die starken Unterschiede in den Phasenanteilen (Abbildung 4.42a)) und die tetragonale Domänenschaltdehnung (Abbildung 4.42b)) berücksichtigt. Es wurde bereits über solche

komplexen Dehnungsmechanismen berichtet, die sich in einer bleifreien NBT-BT-Zusammensetzung zu recht einfachen Dehnungsschleifen addieren<sup>42, 43</sup>. Wie dort berichtet wurde, spielt die Frequenz eine wichtige Rolle für das Auftreten der Dehnungsschleifen. Während die makroskopischen Messungen in Abbildung 4.43c) bei 1 Hz durchgeführt wurden, dauerte das Neutronenbeugungsexperiment fast einen ganzen Tag, was zu einer effektiven Frequenz von etwa 10  $\mu\text{Hz}$  führt. Daraus ergibt sich ein Unterschied in der Frequenz von etwa fünf Größenordnungen, was die signifikanten Unterschiede im Erscheinungsbild der Dehnungsschleifen erklärt.

Beim Vergleich der Dehnungshysteresen in Abbildung 4.43 a) und b) der Proben mit unterschiedlichen Korngrößen wird die ausgeprägte negative Dehnung am Koerzitivfeld der Probe mit einer Korngröße von 0,80(2)  $\mu\text{m}$  deutlich. Bei der Probe mit einer Korngröße von 2,12(6)  $\mu\text{m}$  ist dieses Merkmal nur für einen Messpunkt sichtbar und die Probe mit einer Korngröße von 14,8(4)  $\mu\text{m}$  zeigt überhaupt keine negative Dehnung. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den makroskopischen Messungen, trotz der stark unterschiedlichen Frequenzen der beiden Experimente. Abbildung 4.43b) zeigt die drei Dehnungshysteresen, korrigiert um die remanente Dehnung bei 0 kV/mm. Dieser Vergleich zeigt, dass die Dehnungsamplitude bei allen drei Proben sehr ähnlich ist. Nur die Probe mit einer Korngröße von 2,12(6)  $\mu\text{m}$  weist eine etwas höhere Dehnung auf. Beim Vergleich der Dehnungsschleifen in Abbildung 4.43c) aus den makroskopischen Messungen zeigen die drei Proben deutliche Unterschiede. Hier nimmt die Dehnungsamplitude mit abnehmender Korngröße zu.



**Abbildung 4.43:** Dehnungshysteresen für die Proben mit Korngrößen von 0,80(2)  $\mu\text{m}$ , 2,12(6)  $\mu\text{m}$  und 14,8(4)  $\mu\text{m}$  a) aus der Beugung mit der STRAP-Methode berechnet, b) aus der Beugung mit der STRAP-Methode berechnet und um die Remanenzwerte korrigiert und c) makroskopisch gemessen, um die Dehnungshysteresen mit den makroskopischen Messungen zu vergleichen<sup>126</sup>.

Die Unterschiede zwischen den Beugungsexperimenten und den makroskopischen Messungen lassen sich durch die stark unterschiedlichen Messfrequenzen erklären. Die 1 Hz der makroskopischen Messungen erlauben keine langsamen Prozesse, die zu den Dehnungshysteresen beitragen. Wie bereits für PZT<sup>13</sup> und NBT-BT<sup>42, 43</sup> gezeigt werden konnte, ändern sich die Dehnungsmechanismen erheblich, wenn die Frequenz in den mHz- oder  $\mu$ Hz-Bereich verschoben wird. Dieser Prozess wurde als ferroelektrisches Kriechen bezeichnet<sup>129</sup>. Dieses Kriechen wurde jedoch immer für Mischkristalle beschrieben, bei denen von der Zusammensetzung abhängige Phasen nebeneinander existieren. Mit BT ist dies das erste Mal, dass ein solcher Prozess in einem Einkomponentenmaterial identifiziert wird. Auch die Abhängigkeit von der Korngröße wurde nie untersucht.

Die Dehnungsamplituden der Probe mit einer Korngröße von  $0,80(2) \mu\text{m}$  sind sowohl im makroskopischen als auch im Beugungsexperiment nahezu identisch. Dies deutet darauf hin, dass die zeitabhängige Reaktion in dieser feinkörnigen Probe nicht stark variiert. Die Dehnungsmechanismen haben eine schnelle Reaktion mit voller Amplitude im Subsekundenbereich. Dies könnte auf die hohe Dichte der Domänenwände und die hohe Mobilität der Domänenwände zurückzuführen sein. Dies ist die Erklärung für das Maximum der Eigenschaften bei Korngrößen im Bereich von  $1 \mu\text{m}$ . Eine Frequenzabhängigkeit über einen breiten Bereich von Frequenzen in Richtung mHz und  $\mu$ Hz wurde nie untersucht, da solche Messungen aufgrund äußerer Einflüsse wie Vibrationen, Drift oder Temperaturschwankungen makroskopisch extrem schwierig werden. Daher sind die vorliegenden Ergebnisse äußerst wertvoll für das Verständnis der korngrößenabhängigen Eigenschaften. Aus Abbildung 4.43b) ist ersichtlich, dass die Dehnungsamplituden bei sehr langsamen Frequenzen im Bereich von  $\mu$ Hz vergleichbar werden. Die Form der Dehnungshysteresen ist immer noch dieselbe wie bei makroskopischen Messungen bei Frequenzen im Bereich von Hz mit der negativen Dehnung am Koerzitivfeld für kleine Korngrößen. Allerdings nehmen die Amplituden bei großen Korngrößen deutlich zu.

Dies deutet darauf hin, dass die geringere Dichte der Domänenwände in großen Körnern zu einer deutlichen Verlangsamung der Dehnungsmechanismen führt.

Solche Effekte langsamer Reaktionen bei niedrigen Frequenzen wurden von Zhukov *et al.* bereits für PZT<sup>130</sup>, aber auch für BT-basierte Zusammensetzungen<sup>131</sup> berichtet. Diese Experimente deuten darauf hin, dass immer dann, wenn ein elektrisches Feld mit ausreichender Intensität angelegt wird, die maximale Polarisierung erreicht wird. Mit abnehmender elektrischer Feldstärke kann die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Polarisierung in den Bereich von Minuten oder sogar Stunden fallen. Die Ergebnisse aus Abbildung 4.42a) zeigen auch, dass bei großen Korngrößen die feldinduzierte Phasenumwandlung eine wichtigere Rolle spielt. In einer solchen Mikrostruktur nimmt die Korngrenzendichte deutlich ab, so dass die mit einer Änderung der Kristallstruktur verbundenen Spannungen leichter aufgenommen werden können. Es ist bereits bekannt, dass die Temperatur der orthorhombisch-tetragonalen Phasenumwandlung mit abnehmender Korngröße steigt<sup>6</sup>. Dies erklärt den geringen orthorhombischen Phasenanteil im remanenten Zustand bei der Probe mit einer Korngröße von 14,8(4)  $\mu\text{m}$  (Abbildung 4.42a)). Ein Grund dafür könnten die erhöhten Spannungen in den kleinen Körnern sein, über die bereits für PZT<sup>34</sup> und BT<sup>17</sup> berichtet wurde. Bei BT können Spannungen die Phasenumwandlungstemperatur erheblich verändern<sup>117</sup>. Zusammen erklären diese Effekte die große Amplitude der Phasenumwandlung bei großen Korngrößen. Da diese verschiedenen Dehnungsmechanismen unterschiedliche Reaktionszeiten haben<sup>102</sup>, sind die Dehnungsamplituden bei extrem langsamen Frequenzen vergleichbar.

### 4.3.5 Abschließende Bemerkungen

Die Ergebnisse zeigen, dass *in situ*-Neutronenbeugungsexperimente in der Lage sind, selbst hochgradig anspruchsvolle Strukturmechanismen aufzulösen, die normalerweise höchste Winkelauflösung für Synchrotron-Experimente erfordern. Aufgrund der großen Neutronenstrahlfläche und des großen Probenvolumens (3,5x3,5x20 mm<sup>3</sup>) ermöglicht dies die Untersuchung von grobkörnigen Funktionsmaterialien mit komplexer Struktur und Mikrostruktur. Am Beispiel von BT konnten die Dehnungsmechanismen über einen weiten Bereich von Korngrößen aufgedeckt werden. Die kürzlich entdeckte feldinduzierte Phasenumwandlung

ist in hohem Maße von der Korngröße und auch von der Frequenz abhängig. Die einzelnen Phasen zeigen ein deutlich unterschiedliches Verhalten bei ihren Verformungsmechanismen. Das Zusammenspiel zwischen den koexistierenden Phasen und ihren Dehnungsmechanismen zusammen mit der Korngrößen- und Frequenzabhängigkeit deckt die komplexen Details des durch elektrische Felder induzierten Dehnungsverhaltens von Bariumtitanat auf.



# 5 Zusammenfassung und Ausblick

## 5.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Strukturmechanismen im Zusammenhang mit der piezoelektrischen Dehnung in Bariumtitanat und zusätzlich den Korngrößeneffekt zu untersuchen. Das Verständnis dieser Mechanismen in einem Material mit relativ einfacher Perowskitstruktur wie Bariumtitanat trägt zu einer schnelleren Entwicklung komplexerer Systeme mit gewünschten und verbesserten Eigenschaften bei, die in Geräten zur Energiegewinnung, -umwandlung und -speicherung und vielen anderen möglichen Anwendungen eingesetzt werden können, die auf der Grundlage der elektromechanischen Eigenschaften dieser Materialklasse entwickelt werden können. Bariumtitanat wird seit den 1940er Jahren ausgiebig erforscht, aber es gibt noch viele offene Fragen zu den Mechanismen, die hinter den elektromechanischen Eigenschaften dieser Materialklasse stehen.

Bariumtitanatproben mit einer relativen Dichte von über 95 % und verschiedenen durchschnittlichen Korngrößen von 0,44(1)  $\mu\text{m}$  bis 15,1(4)  $\mu\text{m}$  und mit einer unimodalen Korngrößenverteilung ohne abnormales Kornwachstum wurden erfolgreich hergestellt. Um diese Bedingungen zu erfüllen, wurden konventionelle Sinterverfahren, sowie *Two-steps sintering*, *Rapid sintering* und *Field Assisted Sintering* eingesetzt.

Die Verkleinerung der Korngröße unter 0,6  $\mu\text{m}$ , der Untergrenze des Korngrößenbereich mit höherer Domänenwanddichte und Mobilität, wirkt sich erheblich auf die Kristallgitterparameter aus und führt zu einer deutlichen Abnahme der

Tetragonalität und des Volumens der Einheitszelle. Dies hängt mit den Eigenspannungen zusammen, die durch die Korngrenzen während des Übergangs von der kubischen paraelektrischen Phase zur ferroelektrischen tetragonalen Phase erzeugt werden. Parallel dazu wurde durch den Vergleich der Röntgenbeugungsergebnisse in Reflexions- und Transmissionsgeometrie festgestellt, dass die Kristallgitterparameter nahe der Oberfläche und im Inneren des Materials leicht unterschiedlich sind.

Die Variation der durchschnittlichen Korngröße beeinflusste direkt die elektromechanischen Eigenschaften des Materials. Bei einer Korngröße von  $0,84(3) \mu\text{m}$  wurde innerhalb des SDM ein Maximum der Werte für Polarisation, Dehnung, piezoelektrischen Koeffizienten und relative Permittivität beobachtet. Sowohl die Verkleinerung als auch die Vergrößerung der Korngröße führten zu einer Abschwächung dieser Werte, allerdings durch unterschiedliche Mechanismen. Diese elektromechanischen Eigenschaften hängen mit der Mobilität und der Domänenwanddichte zusammen<sup>6, 114</sup>. Eigenspannungen, die durch die Verringerung der Korngröße verursacht werden, erhöhen die ferroelektrischen Domänenwanddichte, hemmen aber gleichzeitig ihre Mobilität, was zu einer Abschwächung dieser Eigenschaften führt. Grobkörniges Bariumtitanat hat eine erleichterte Domänenwandmobilität, aber das Fehlen von Eigenspannungen verringert die Domänenwanddichte, was ebenfalls zu einer Abschwächung der elektromechanischen Eigenschaften führt<sup>7</sup>. Ein Gleichgewichtspunkt zwischen Domänenwanddichte und Mobilität wird bei Korngrößen innerhalb des SDM zwischen  $0,6$  und  $2 \mu\text{m}$  gefunden<sup>17</sup>. Bei Korngrößen in diesem Bereich wurde eine leichte Veränderung der Form der Hysteresekurven und ein negativer Anteil in der Dehnungshysteresis in der Nähe des Koerzitivfeldes beobachtet, zusätzlich zu einem Maximum in den Werten, für das es noch keine eindeutig Erklärung gibt.

Unter Verwendung hochenergetischer Synchrotron-Röntgenstrahlung und eines 2D-Detektors im Abstand von hoher Auflösung wurden *in situ* Experimente durchgeführt. Die Verfeinerung der Kristallstruktur unter Verwendung des tetragonalen  $P4mm$  Einphasenmodells erwies sich als unzureichend, um die tatsächliche Struktur zu modellieren, was auf die Koexistenz zweier Phase hindeutet. Mit diesem Versuchsaufbau lieferten die Ergebnisse nicht genügend Informationen, um die

Symmetrie der koexistierenden kristallinen Phase zu bestimmen. Die Experimente wurden erneut mit einem Punktdetektor (MAD) mit hoher Winkelauflösung durchgeführt und lieferten genügend Informationen, um die koexistierende orthorhombische *Amm2* Phase zu identifizieren. Zusätzlich zur Bestimmung der Koexistenz der orthorhombischen Phase war es auch möglich, das Phasenverhältnis vor, während und nach der Anwendung des elektrischen Feldes zu quantifizieren. Aufgrund experimenteller Einschränkungen konnten die grobkörnigen Proben nicht analysiert werden, da die geringe Anzahl von Körnern pro Probenvolumen zu einer geringen Statistik und unvollständigen Beugungsringen führte.

Durch die Möglichkeit, mit Hilfe der Neutronenbeugung Proben mit größeren Dimensionen *in situ* zu untersuchen, ermöglichte der Versuchsaufbau die Analyse von grobkörnigen Proben. Mit den durch dieses Experiment gewonnenen Daten wurde die Dehnungskurve aus den Strukturdaten rekonstruiert. Der intrinsische und extrinsische Beitrag der tetragonalen Phase und der orthorhombischen Phase sowie der Beitrag der Phasenanteile zwischen ihnen wurden bestimmt. Die Strukturanalyse ergab, dass die Dehnung im Bariumtitanat fast ausschließlich auf Domänenschichten der tetragonalen und der orthorhombischen Phase zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu ist die Gitterdehnung in polykristallinem Bariumtitanat praktisch vernachlässigbar.

Die Ergebnisse der Neutronenbeugung zeigten, dass die maximale Dehnung der grobkörnigen Proben sehr ähnlich war wie die der Probe mit einer Korngröße von  $0,80(2) \mu\text{m}$  innerhalb des SDM. Dies wird von den makroskopischen elektromechanischen Experimenten nicht reflektiert. Dies unterstreicht, dass die Frequenz, mit der das elektrische Feld an die Probe angelegt wird, eine wichtige Rolle bei der Kinetik der Domänenschaltens spielt. Während die makroskopischen Messungen auf der Hz-Skala durchgeführt werden, liegen die Messungen bei der Neutronenbeugung auf der  $\mu\text{Hz}$ -Skala. Aus asymptotischer Sicht zeigt dies, dass grobkörnige Proben elektromechanische Ergebnisse in der gleichen Größenordnung erzielen wie feinkörnige Proben innerhalb des SDM, wenn ein ausreichend starkes elektrisches Feld lange genug anliegt.

Diese Arbeit stellt einen bedeutenden Fortschritt im Verständnis der elektromechanischen Mechanismen, sowie der Auswirkungen der Korngröße auf die Eigenschaften des Bariumtitanat-Modellsystems dar. Die hier erzielten Ergebnisse klären nicht nur viele der Mechanismen, sondern eröffnen auch neue Forschungsmöglichkeiten und -perspektiven, auf die im nächsten Abschnitt kurz eingegangen werden soll.

## 5.2 Ausblick

Während der Durchführung dieser Untersuchung wurden Phänomene beobachtet, für die es noch keine abschließende Erklärung gibt und die weiter untersucht werden müssen. Sie sind im Folgenden zusammengefasst:

- **Unterschied Oberfläche zu Bulkstruktur:** Grenzflächeneffekte auf verschiedenen Größenordnungen beeinflussen die Eigenschaften von Materialien. In dieser Untersuchung wurden die von ferroelektrischen Domänenwänden und Korngrenzen verursachten Auswirkungen untersucht. Es wurde jedoch festgestellt, dass sich die Kristallgitterparameter in der Nähe der Probenoberfläche leicht von denen der Bulkstruktur unterscheiden. Ein tieferes Verständnis dieses Effekts in Verbindung mit additiven Fertigungstechniken ermöglicht die optimale Nutzung der gewünschten Eigenschaften in spezifischen Anwendungen. Wie zum Beispiel die Skalierung der *Figure of Merit* von Bariumtitanat für die Energiegewinnung<sup>132</sup>. Eine Möglichkeit, diesen Effekt weiter zu untersuchen, kann mit schmalen Strahlen hochenergetischer Röntgenstrahlen realisiert werden. Auf diese Weise ist es möglich, die Kristallstruktur des Materials in Scheiben zu untersuchen, die so dünn sind, wie der Strahl sein kann, wobei man von der Oberfläche der Probe ausgeht und sich einige hundert Mikrometer vorwärts bewegt. Experimente dieser Art wurden bereits für andere Materialien durchgeführt<sup>96</sup>.
- **Negative Dehnung bei Koerzitivfeld:** Es wurde beobachtet, dass Proben mit Korngrößen innerhalb des SDM, zusätzlich zu einem Maximum in den

Werten, eine leichte Veränderung in der Form der Hysteresekurven und einen negativen Teil in der Dehnungsschleife in der Nähe des Koerzitivfeldes aufweisen, was bei Proben mit Korngrößen außerhalb des SDM nicht beobachtet wurde. Weitere Untersuchungen in der Nähe des Koerzitivfeldes könnten helfen, den Ursprung dieses Effekts zu verstehen. Die Polarisierung einer Probe und die Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten in situ, während das elektrische Feld in kleinen Schritten über einen Bereich von 0,2 bis 0,6 kV/mm in die entgegengesetzte Richtung angelegt wird, können Details über diesen Effekt enthüllen.

- **Der Frequenzeffekt:** Der Unterschied in der makroskopischen Dehnungshysterese, der bei grob- und feinkörnigem Bariumtitanat beobachtet wurde, wurde in der durch Verfeinerung anhand der Neutronenbeugungsdaten rekonstruierten Kurve nicht beobachtet. Eine stroboskopische Untersuchung der Neutronenbeugung zur Untersuchung des Einflusses von Frequenz oder Zeit auf die elektromechanischen Eigenschaften könnte diesen Effekt klären.



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Querschnitt durch ein poliertes Korn aus Bariumtitanat. Die Bereiche, die sich in ihrer grauen Farbe unterscheiden und wie eine Treppe aussehen, sind die ferroelektrischen Domänen, die sich aufgrund von Eigenspannungen beim Abkühlen gebildet haben. . . . .	6
2.2	Eine typische hysteretische Schleife der Polarisations $P$ eines Ferroelektrikums, die die Reversibilität seiner elektrischen Dipole darstellt. . . . .	7
2.3	Eine typische hysteretische Schleife der feldinduzierten Dehnung $S$ eines Ferroelektrikums, die die Reversibilität seiner elektrischen Dipole darstellt. . . . .	9
2.4	Eine typische hysteretische Schleife des piezoelektrischen Effekts $d_{33}$ eines Ferroelektrikums, die die Reversibilität seiner elektrischen Dipole darstellt. . . . .	10
2.5	Eine typische Schleife der Permittivität $\epsilon_r$ eines Ferroelektrikums, die die Reversibilität seiner elektrischen Dipole darstellt. . . . .	11
2.6	Einheitszelle der Perowskitstruktur von $\text{BaTiO}_3$ im tetragonalen ferroelektrischen (unter $T_C$ ) und kubischen paraelektrischen (über $T_C$ ) Zustand. Im ferroelektrischen Zustand ist die Einheitszelle entlang der $c$ -Achse verzerrt. Die Verschiebung der Ionen führt zur Bildung einer spontanen Polarisations. . . . .	13
2.7	Schematische Darstellung der Einheitszelle des Perowskites $\text{BT}$ . a) tetragonale und c) orthorhombische Symmetrie. Die möglichen Richtungen der spontanen Polarisations sind für b) tetragonale und d) orthorhombische Symmetrie dargestellt. . . . .	14

---

2.8	Merkmale eines Systems während des Sinterprozesses. a) Im Kontaktbereich zwischen den Teilchen bildet sich ein Sinterhals. b) Die Grenze zwischen einem Teilchen und einem anderen wird als Korngrenze bezeichnet und die Räume ohne Sinterobjekt sind die Poren. c) Das Wachstum des Sinterhalses erfolgt durch sechs Mechanismen der Massendiffusion durch das Gitter (i, ii, und iii) oder die Oberfläche (iv, v, und vi). . . . .	19
2.9	Stufen der Festphasensinterung. a) Unverbundene Partikel. b) Anfangsstufe mit Sinterhalsbildung. c) Zwischenstufe mit deutlicher Vergrößerung der Kontaktfläche und Verkleinerung der Porosität. d) Endstufe, in der das Kornwachstum vorherrscht. . . . .	20
2.10	Typische BT Probe mit bimodaler Verteilung der Korngröße. REM-Aufnahme mit a) 2000x und b) 20000x Vergrößerung. c) Verteilungskurve der Korngröße. . . . .	21
2.11	Beziehung zwischen den $hkl$ -Kristallebenen ( $200_C$ ) und der BT-Einheitszelle in tetragonaler Symmetrie $P4mm$ . . . . .	23
3.1	Die Probenumgebung in der DESY PETRA III Beamline P02.1 Anlage. a) Die Probe ist im Probenhalter positioniert und die leitenden Drähte sind angeschlossen. b) Die Probe ist mit einer Kapillare und Silikonöl umhüllt. c) Die Messhütte, in der die Probe positioniert ist, und deren Abstand zu den Detektoren. . . . .	36
3.2	2D-Detektor in einem Quadranten positioniert, der $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$ der Beugungsringe abdeckt, die durch die kristalline Struktur der Probe transmittiert werden. Die Zeichnung ist zur besseren Darstellung nicht maßstabsgetreu, die Abmessungen der Probe sind $1 \times 1 \times 5$ mm bei 2250 mm Abstand vom Detektor. . . . .	37
3.3	Elektrisches Feldprofil, welches während des <i>in-situ</i> -Neutronenbeugungsexperiments auf die Probe einwirkt. . . . .	39
4.1	a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der $g_{mli} = 0,44(1) \mu\text{m}$ Probe. . . . .	44

---

4.2	a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der $g_{mli} = 0,73(2) \mu\text{m}$ Probe. . . . .	45
4.3	a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der $g_{mli} = 0,80(2) \mu\text{m}$ Probe. . . . .	45
4.4	a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der $g_{mli} = 0,84(3) \mu\text{m}$ Probe. . . . .	46
4.5	a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der $g_{mli} = 2,05(6) \mu\text{m}$ Probe. . . . .	46
4.6	a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der $g_{mli} = 2,12(6) \mu\text{m}$ Probe. . . . .	47
4.7	a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der $g_{mli} = 2,14(6) \mu\text{m}$ Probe. . . . .	47
4.8	a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der $g_{mli} = 9,1(3) \mu\text{m}$ Probe. . . . .	48
4.9	a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der $g_{mli} = 9,2(3) \mu\text{m}$ Probe. . . . .	48
4.10	a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der $g_{mli} = 14,8(4) \mu\text{m}$ Probe. . . . .	49
4.11	a) REM-Gefügeaufnahme bei zwei Vergrößerungen von 1000x und 20000x und b) Korngrößenverteilungskurve der $g_{mli} = 15,1(4) \mu\text{m}$ Probe. . . . .	49
4.12	Vollständige Hysteresekurven von a) Polarisation und b) Dehnung für vier repräsentative Proben. . . . .	51
4.13	Vollständige Hysteresekurven von a) piezoelektrischem Koeffizienten und d) Permittivität für vier repräsentative Proben. . . . .	52

- 4.14 Für alle Proben sind die Werte a) der relativen Permittivität ( $\epsilon'$ ), b) des remanenten piezoelektrischen Koeffizienten ( $d_{33,rem}$ ) und c) der maximalen Dehnung  $S_{max}$  angegeben. Der farblich gekennzeichnete Korngrößenbereich entspricht dem SDM-Bereich. . . . . 53
- 4.15 Für alle Proben werden die Werte von a) maximaler Polarisierung  $P_{max}$ , b) remanenter Polarisierung  $P_{rem}$  und c) Koerzitivfeld  $E_C$  gezeigt. Der farblich gekennzeichnete Korngrößenbereich entspricht dem SDM-Bereich. . . . . 54
- 4.16 Diffraktogramm von verschiedenen Geometrien. Für Proben mit Korngrößen unterhalb, innerhalb und oberhalb des SDM. (a) Vollständiges Diffraktogramm aus der Reflektionsgeometrie (L-XRD), (b)  $002_T$ - und  $200_T$ -Reflexe aus L-XRD und (c)  $002_T$ - und  $200_T$ -Reflexe aus S-XRD. . . . . 56
- 4.17 a) Gitterparameter und b) Einheitszellenverzerrung aus der Rietveld-Verfeinerung von L-XRD- und S-XRD-Daten. . . . . 57
- 4.18 a) Relatives Einheitszellvolumen und b) neu berechneter quasi-hydrostatischer Druck aus der Rietveld-Verfeinerung von L-XRD- und S-XRD-Daten. . . . . 58
- 4.19 Verfeinerung mit hochauflösenden MAD-Beugungsdaten von einer ungepolten Probe mit  $2,05(6) \mu\text{m}$  Korngröße. Probenorientierung  $\omega = 45^\circ$ . a)  $110_C$ , b)  $111_C$  und c)  $200_C$  Reflexe. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_O$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_T$ ). . . . . 61
- 4.20 Verfeinerung mit 2D-Detektordaten von einer ungepolten Probe mit  $2,05(6) \mu\text{m}$  Korngröße. a)  $110_C$ , b)  $111_C$  und c)  $200_C$  Reflexe. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_O$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_T$ ). . . . . 63
- 4.21 Verfeinerung mit hochauflösenden MAD-Beugungsdaten von einer gepolten Probe im remanenten Zustand mit  $2,05(6) \mu\text{m}$  Korngröße. Probenorientierung  $\omega = 45^\circ$ . a)  $110_C$ , b)  $111_C$  und c)  $200_C$  Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_O$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_T$ ). . . . . 65

- 
- 4.22 Verfeinerung mit 2D-Detektordaten von einer gepolten Probe im remanenten Zustand bei 0 kV/mm mit 2,05(6)  $\mu\text{m}$  Korngröße. a) 110<sub>C</sub>, b) 111<sub>C</sub> und c) 200<sub>C</sub> Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_O$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_T$ ). . . . . 67
- 4.23 Verfeinerung mit hochauflösenden MAD-Beugungsdaten von einer gepolten Probe im Zustand des angelegten Feldes bei 2 kV/mm mit 2,05(6)  $\mu\text{m}$  Korngröße. Probenorientierung  $\omega = 45^\circ$ . a) 110<sub>C</sub>, b) 111<sub>C</sub> und c) 200<sub>C</sub> Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_O$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_T$ ). . . . . 69
- 4.24 Verfeinerung mit 2D-Detektordaten von einer gepolten Probe im angelegten Feldzustand bei 2 kV/mm mit 2,05(6)  $\mu\text{m}$  Korngröße. a) 110<sub>C</sub>, b) 111<sub>C</sub> und c) 200<sub>C</sub> Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_O$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_T$ ). . . . . 70
- 4.25 Verfeinerung mit MAD-Daten von einer gepolten Probe im Zustand des angelegten Feldes bei 2 kV/mm mit 2,05(6)  $\mu\text{m}$  Korngröße. Probenorientierung  $\omega = 0^\circ$ . a) 110<sub>C</sub>, b) 111<sub>C</sub> und c) 200<sub>C</sub> Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_O$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_T$ ). . . . 74
- 4.26 Verfeinerung mit MAD-Daten von einer gepolten Probe im Zustand des remanenten Feldes bei 0 kV/mm mit 2,05(6)  $\mu\text{m}$  Korngröße. Probenorientierung  $\omega = 0^\circ$ . a) 110<sub>C</sub>, b) 111<sub>C</sub> und c) 200<sub>C</sub> Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_O$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_T$ ). . . . 76
- 4.27 Verfeinerung mit MAD-Daten von einer gepolten Probe im Zustand des angelegten Feldes bei 2 kV/mm mit 2,05(6)  $\mu\text{m}$  Korngröße. Probenorientierung  $\omega = 90^\circ$ . a) 110<sub>C</sub>, b) 111<sub>C</sub> und c) 200<sub>C</sub> Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase ( $I_O$ ) und einer tetragonalen Phase ( $I_T$ ). . . . 77

---

4.28	Verfeinerung mit MAD-Daten von einer gepolten Probe im Zustand des remanenten Feldes bei 0 kV/mm mit 2,05(6) $\mu\text{m}$ Korngröße. Probenorientierung $\omega = 90^\circ$ . a) 110 <sub>C</sub> , b) 111 <sub>C</sub> und c) 200 <sub>C</sub> Reflex. Das Strukturmodell besteht aus einer orthorhombischen Phase (I <sub>O</sub> ) und einer tetragonalen Phase (I <sub>T</sub> ). . . . .	79
4.29	2D-Diagramm, das den Winkel $\omega$ und $2\theta$ des 110 <sub>C</sub> -Reflexes unter einem elektrischen Feld von 2 kV/mm korreliert. a) Daten vom MAD-Detektor, b) verfeinertes Zweiphasenmodell, c) verfeinerte tetragonale und d) verfeinerte orthorhombische Phasen. . . . .	81
4.30	2D-Diagramm, das den Winkel $\omega$ und $2\theta$ aus der 111 <sub>C</sub> -Reflex unter einem elektrischen Feld von 2 kV/mm korreliert. a) Vom MAD-Detektor erfasste Daten, b) verfeinertes Modell. . . . .	82
4.31	2D-Diagramm, das den Winkel $\omega$ und $2\theta$ des 200 <sub>C</sub> -Reflexes unter einem elektrischen Feld von 2 kV/mm korreliert. a) Vom MAD-Detektor erfasste Daten, b) verfeinertes Modell. . . . .	83
4.32	2D-Diagramm, das den Winkel $\omega$ und $2\theta$ aus der 110 <sub>C</sub> -Reflex im remanenten Feldzustand 0 kV/mm korreliert. a) Daten vom MAD-Detektor, b) verfeinertes Zweiphasenmodell, c) verfeinerte tetragonale und d) verfeinerte orthorhombische Phasen. . . . .	84
4.33	2D-Diagramm, das den Winkel $\omega$ und $2\theta$ aus der 111 <sub>C</sub> -Reflex im remanenten Feldzustand 0 kV/mm korreliert. a) Daten vom MAD-Detektor und b) verfeinertes Zweiphasenmodell. . . . .	85
4.34	2D-Diagramm, das den Winkel $\omega$ und $2\theta$ aus der 200 <sub>C</sub> -Reflex im remanenten Feldzustand 0 kV/mm korreliert. a) Daten vom MAD-Detektor und b) verfeinertes Zweiphasenmodell. . . . .	86
4.35	Vergleich der hochauflösenden MAD-Beugungsmuster von zwei Proben mit Korngrößen von 0,84(3) $\mu\text{m}$ und 2,05(6) $\mu\text{m}$ im angelegten Feldzustand (2 kV/mm). a) die 110 <sub>C</sub> -, b) die 111 <sub>C</sub> - und c) die 200 <sub>C</sub> -Reflexe bei einem Probenausrichtungswinkel von $\omega = 45^\circ$ . . . . .	88
4.36	Darstellung der Korngrößenanteile im SDM, wo die Dichte und Mobilität der Domänen größer ist. . . . .	89

---

4.37	2D-Beugungsmuster der P02.1 Beamline an PETRA III bei einem hochauflösenden Abstand von 2200 nm zwischen Probe und Detektor für Proben mit a) 0,84(3) $\mu\text{m}$ und b) 2,05(6) $\mu\text{m}$ Korngröße. Der untere Teil ist die Vergrößerung des 200-Reflexes <sup>126</sup> .	93
4.38	2D-Beugungsmuster der P02.1-Beamline an PETRA III bei einem hochauflösenden Abstand von 2200 nm zwischen Probe und Detektor für Proben mit a) 9,1(3) $\mu\text{m}$ und b) 50 $\mu\text{m}$ Korngröße. Der untere Teil zeigt die Vergrößerung der 200 Reflexe. Die Probe mit einer Korngröße von 50 $\mu\text{m}$ weist zusätzlich Elektrodenreflexe auf, die bei der Vergrößerung vermieden wurden <sup>126</sup> .	94
4.39	a) Instrumentelle Auflösungsfunktionen von Synchrotroninstrumenten mit verschiedenen Detektoren (0D, 1D, 2D). b) Vergleich der instrumentellen Auflösungsfunktionen für ausgewählte Detektoren von Synchrotroninstrumenten mit Neutroneninstrumenten <sup>126</sup> .	96
4.40	Probenorientierungsreihe für die Probe mit einer Korngröße von 14,8(4) $\mu\text{m}$ . Gemessene Beugungsmuster der Reflexe 420 und 421 in a) dem remanenten Zustand bei 0 kV/mm und b) dem angelegten Feldzustand bei 2 kV/mm. Berechnete Beugungsmuster der 420- und 421-Reflexe in c) dem remanenten Zustand bei 0 kV/mm und d) dem angelegten Feldzustand bei 2 kV/mm <sup>126</sup> .	99
4.41	Ausgewählter Bereich der Rietveld-Verfeinerung der Reflexe 420 und 421 in a) dem remanenten Zustand bei 0 kV/mm und b) dem angelegten Feldzustand bei 2 kV/mm. Die Verfeinerung zeigt eine Überlagerung aller gemessenen Probenorientierungen und eine Verfeinerung mit einem Zweiphasenstrukturmodell einer tetragonalen $P4mm$ -Phase und einer orthorhombischen $Amm2$ -Phase <sup>126</sup> .	101

4.42 Verfeinerungsergebnisse der Analyse mit der STRAP-Methode bei einem zweiphasigen Strukturmodell mit einer tetragonalen *P4mm*-Phase und einer orthorhombischen *Amm2*-Phase. a) Orthorhombischer Phasenanteil, b) tetragonale und c) orthorhombische Domänenschaltdehnung für Proben mit Korngrößen von 0,80(2)  $\mu\text{m}$ , 2,12(6)  $\mu\text{m}$  und 14,8(4)  $\mu\text{m}$ <sup>126</sup>. . . . . 103

4.43 Dehnungshysteresen für die Proben mit Korngrößen von 0,80(2)  $\mu\text{m}$ , 2,12(6)  $\mu\text{m}$  und 14,8(4)  $\mu\text{m}$  a) aus der Beugung mit der STRAP-Methode berechnet, b) aus der Beugung mit der STRAP-Methode berechnet und um die Remanenzwerte korrigiert und c) makroskopisch gemessen, um die Dehnungshysteresen mit den makroskopischen Messungen zu vergleichen<sup>126</sup>. . . . . 106

# Tabellenverzeichnis

3.1	Pulverdaten aus dem Analysezertifikat des verkaufenden Unternehmens, Alfa Aesar. . . . .	27
4.1	Zusammenfassung der gesinterten Proben. Die mittlere Korngröße ( $g_{mli}$ ) und die relative Dichte sind ebenfalls angegeben. . .	42
4.2	Zusammenfassung der verfeinerten Werte, die aus Diffraktogrammen berechnet wurden, die sowohl im Labor (L-XRD) als auch am Synchrotron (S-XRD) für BaTiO <sub>3</sub> mit verschiedenen Korngrößen gewonnen wurden. . . . .	57
4.3	Verfeinerungsergebnisse und Übereinstimmungsfaktoren der Probe mit einer durchschnittlichen Korngröße von 2,05(6) $\mu\text{m}$ im ungepolten, maximalen Feld (2 kV/mm) und remanenten (0 kV/mm) Zustand. . . . .	72
4.4	Daten zur durch ein elektrisches Feld induzierten Phasenumwandlung in BT mit zwei verschiedenen Korngrößen und ihren jeweiligen Polarisationswerten. . . . .	87





# A Anhang

## A.1 Analysezertifikat des Rohpulvers

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC

Certificate of Analysis

Product No.: 12348  
Product: Barium titanium oxide, 99% (metals basis)  
Lot No.: R01F047

Horiba particle size, D50 1.14  $\mu\text{m}$   
pH 9.9  
Loss on ignition 0.23 %  
Surface area 1.67  $\text{m}^2/\text{g}$

BaO + SrO assay 65.54 %  
TiO<sub>2</sub> assay 34.16 %  
(Ba +Sr)/ Ti mole ratio 1.000

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00 %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0 %
CaO	0.00 %	SiO <sub>2</sub>	0.06 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.003 %	SrO	0.06 %
Na <sub>2</sub> O	0.01 %	ZrO <sub>2</sub>	0.03 %
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01 %		

Order our products online [alfa.com](http://alfa.com)

This document has been electronically generated and does not require a signature.

This is to certify that units of the lot number above were tested and found to comply with the specifications of the grade listed. Certain data have been supplied by third parties. Thermo Fisher Scientific expressly disclaims all warranties, expressed or implied, including the implied warranties of merchantability and fitness for a particular purpose. Products are for research use or further manufacturing. Not for direct administration to humans or animals. It is the responsibility of the purchaser, formulator or those performing further manufacturing to determine suitability based upon the intended use of the end product. Products are tested to meet the analytical requirements of the noted grade. The above information is the actual analytical results obtained.

# A.2 Partikelgrößenverteilung

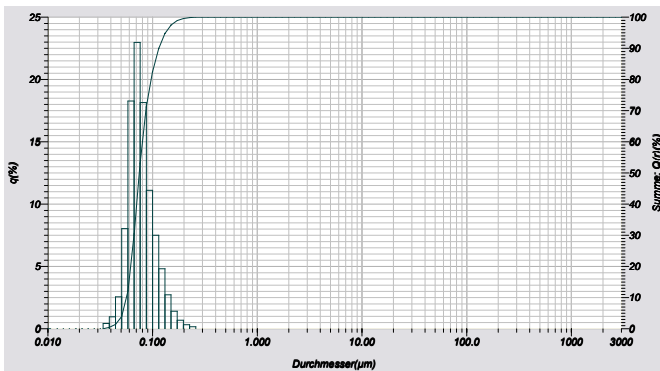


## Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950

2019.10.30 18:34:44

Probenname/Lot Nr. : 17\_TIR\_001  
 Operator : Reinheimer  
 Material/Medium : 135g BST / 325g IPA  
 ID# : 201910301137221  
 Datenbezeichnung : BT\_45min\_RWKM\_M2  
 Transmission (R) : 93.7(%)  
 Transmission (S) : 71.7(%)  
 Zirkulationsgeschwindigkeit : 5  
 Rührgeschwindigkeit : 4  
 Ultraschall : AUS  
 Art der Verteilung : Volumen  
 Auftraggeber : Reinheimer, Timo  
 Brechungsindex (R) : BST[BST( 2.400 - 0.100i).Isopropanol( 1.378)]  
 Präparation : RWKM, 0,2mm-Mahlkörper, P01  
 Datenbezeichnung Darstellung Median  
 BT\_45min\_RWKM\_M2 0.07480(µm)

D10 : 0.05621(µm)  
 Median : 0.07480(µm)  
 D90 : 0.11475(µm)  
 Modalwert : 0.0712(µm)  
 Durchschnittswert : 0.08126(µm)  
 Standardabweichung : 0.0264(µm)  
 Chi-2 : 1.261178  
 R-Parameter : 1.6498E-1



Nr	Durchmesser(µm)	q(%)	Summe: Qj(%)	Nr	Durchmesser(µm)	q(%)	Summe: Qj(%)	Nr	Durchmesser(µm)	q(%)	Summe: Qj(%)
10	0.039	0.416	0.416	25	0.296	0.000	100.000	40	2.269	0.000	100.000
11	0.044	0.555	1.371	26	0.329	0.000	100.000	41	2.599	0.000	100.000
12	0.051	2.560	3.931	27	0.369	0.000	100.000	42	2.976	0.000	100.000
13	0.058	8.026	11.957	28	0.445	0.000	100.000	43	3.409	0.000	100.000
14	0.067	18.268	30.225	29	0.510	0.000	100.000	44	3.905	0.000	100.000
15	0.076	22.952	53.187	30	0.584	0.000	100.000	45	4.472	0.000	100.000
16	0.087	18.146	71.333	31	0.669	0.000	100.000	46	5.122	0.000	100.000
17	0.100	11.156	82.439	32	0.766	0.000	100.000	47	5.867	0.000	100.000
18	0.116	7.496	89.935	33	0.877	0.000	100.000	48	6.720	0.000	100.000
19	0.131	4.809	94.744	34	1.005	0.000	100.000	49	7.697	0.000	100.000
20	0.150	2.718	97.462	35	1.151	0.000	100.000	50	8.816	0.000	100.000
21	0.172	1.396	98.858	36	1.318	0.000	100.000	51	10.097	0.000	100.000
22	0.197	0.674	99.532	37	1.510	0.000	100.000	52	11.565	0.000	100.000
23	0.226	0.317	99.850	38	1.729	0.000	100.000	53	13.246	0.000	100.000
24	0.259	0.150	100.000	39	1.981	0.000	100.000				



## B Eigene Veröffentlichungen

### B.1 Im Verlauf der Promotion

Journalartikel - Subhadip Bhandari, Gaurav Vajpayee, **Lucas Lemos da Silva**, Manuel Hinterstein, Giorgia Franchin, Paolo Colombo. *A review on additive manufacturing of piezoelectric ceramics: From feedstock development to properties of sintered parts*. Materials Science and Engineering: R: Reports. **2024**. DOI: [10.1016/j.mser.2024.100877](https://doi.org/10.1016/j.mser.2024.100877)

Journalartikel - Xin Xiong, Hui Liu, Ji Zhang, **Lucas Lemos da Silva**, Zhonghui Sheng, Yonghao Yao, Ge Wang, Manuel Hinterstein, Shujun Zhang, Jun Chen. *Ultrahigh Energy-Storage in Dual-Phase Relaxor Ferroelectric Ceramics*. Advanced Materials. **2024**. DOI: [10.1002/adma.202410088](https://doi.org/10.1002/adma.202410088)

Journalartikel - Liming Quan, Biao Zhang, Kaiyuan Chen, Yingzhi Meng, Wangxin Li, Changbai Long, Liang Fang, Biaolin Peng, Xue Chen, Dingyuan Wang, Yisong Bai, **Lucas Lemos da Silva**, Laijun Liu. *Phase structure and electrical properties of  $(Ba_{1/2}Sr_{1/2})^{2+}$  modified high Curie temperature  $CaBi_2Nb_2O_9$ -based ceramics*. Journal of the American Ceramic Society. **2024**. DOI: [10.1111/jace.19867](https://doi.org/10.1111/jace.19867)

Journalartikel - David K. Dobesh, Ahmed Gadelmawla, Hidetoshi Miyazaki, Manuel Hinterstein, Koji Kimura, Juliana G. Maier, Semanti Banerjee, Omar Zeair, Sharly C. Mehta, **Lucas Lemos da Silva**, Neamul H. Khansur,

Koichi Hayashi, Dominique de Ligny, Kyle G. Webber, Maria Rita Cicconi. *The role of Ca/Zr ratio on the local structure and phase transitions in lead-free (Ba,Ca)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>*. Journal of the European Ceramic Society. **2024**. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2024.03.003](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.03.003)

Journalartikel - Manuel Hinterstein, **Lucas Lemos da Silva**, Michael Knapp, Alexander Schoekel, Martin Etter and Andrew Studer. *In situ neutron diffraction for analysing complex coarse-grained functional materials*. Journal of Applied Crystallography. **2023**. DOI: [10.1107/S1600576723005940](https://doi.org/10.1107/S1600576723005940)

Journalartikel - Gobinda Das Adhikary, Gudeta Jafo Muleta, Getaw Abebe Tina, Deepak Sharma, Bhoopesh Mahale, **Lucas Lemos da Silva**, Manuel Hinterstein, Anatoliy Senyshyn, and Rajeev Ranjan. *Structural insights into electric field induced polarization and strain responses in K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> modified morphotropic phase boundary compositions of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-based lead-free piezoelectrics*. Physical Review B. **2023**. DOI: [10.1103/PhysRevB.107.134108](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.134108)

Journalartikel - Manuel Hinterstein, **Lucas Lemos da Silva**, Gaurav Vajpayee, Kai-Yang Lee, and Andrew Studer. *Stroboscopic in situ neutron diffraction approach to elucidate the kinetics of strain mechanisms in ferroelectric materials*. Physical Review Materials. **2023**. DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.7.034406](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.034406)

Journalartikel - Mao-Hua Zhang, Chen Shen, Changhao Zhao, Mian Dai, Fang-Zhou Yao, Bo Wu, Jian Ma, Hu Nan, Dawei Wang, Qibin Yuan, **Lucas Lemos da Silva**, Lovro Fulanović, Alexander Schökel, Peitao Liu, Hongbin Zhang, Jing-Feng Li, Nan Zhang, Ke Wang, Jürgen Rödel, and Manuel Hinterstein. *Deciphering the phase transition-induced ultrahigh piezoresponse in (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based piezoceramics*. Nature Communications.

**2022.** DOI: 10.1038/s41467-022-31158-x

Journalartikel - David Menne, **Lucas Lemos da Silva**, Magnus Rotan, Julia Glaum, Manuel Hinterstein, and Norbert Willenbacher. *Giant functional properties in porous electroceramics through additive manufacturing of capillary suspensions*. ACS Applied Materials & Interfaces. **2022**. DOI: 10.1021/acsaami.1c19297

Buchkapitel - **Lucas Lemos da Silva** and Manuel Hinterstein. *Size effect on ferroelectricity in nanoscaled BaTiO<sub>3</sub>*. In: Annelise Kopp Alves (eds) Technological Applications of Nanomaterials. Engineering Materials. Springer. **2022**. DOI: 10.1007/978-3-030-86901-4\_7

Journalartikel - **Lucas Lemos da Silva**, Kai-Yang Lee, Simon Petrick, Martin Etter, Alexander Schökel, Cesar Giovanni Chaves, Nilson Oliveira da Silva, K. V. Lalitha, Gunnar Picht, Michael J. Hoffmann, and Manuel Hinterstein. *Uncovering the symmetry of the induced ferroelectric phase transformation in polycrystalline barium titanate*. Journal of Applied Physics. **2021**. DOI: 10.1063/5.0068703

Journalartikel - Kai-Yang Lee, Xi Shi, Nitish Kumar, Mark Hoffman, Martin Etter, Jens Winter, **Lucas Lemos da Silva**, Daniela Seifert, and Manuel Hinterstein. *The complex structural mechanisms behind strain curves in bismuth sodium titanate–barium titanate*. Applied Physics Letters. **2020**. DOI: 10.1063/5.0005401

Journalartikel - Kai-Yang Lee, Xi Shi, Nitish Kumar, Mark Hoffman, Martin Etter, Stefano Checchia, Jens Winter, **Lucas Lemos da Silva**, Daniela Seifert and Manuel Hinterstein. *Electric-field-induced phase transformation and*

*frequency-dependent behavior of bismuth bodium titanate–barium titanate*. Materials. **2020**. DOI: 10.3390/ma13051054

## B.2 Vorgängerforschung

Journalartikel - **Lucas Lemos da Silva**, Leila Cristina Nunes Ribeiro, Galileo Santacruz, Sabrina Arcaro, Annelise Kopp Alves, and Carlos Pérez Bergmann. *Glass foams produced from glass and yerba mate (ilex paraguayensis) waste*. FME Transactions. **2018**. DOI: 10.5937/fmet1801070L

Journalartikel - Margarete Soares da Silva, Eliane F. de Souza, Talita Cuenca Pina Moreira Ramos, Graciele Vieira Barbosa, Eliane Kujat Fischer, **Lucas Lemos da Silva**, Máximo Siu Li, Ana Paula de Moura, Alberto Adriano Cavalheiro. *Photonic Properties of PZT Powders along the Crystallization Process of the Polymeric Precursor*. Materials Science Forum. **2018**. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.930.107

Journalartikel - Margarete Soares da Silva, **Lucas Lemos da Silva**, Eliane F. de Souza, Talita Cuenca Pina Moreira Ramos, Igor Silva de Sá, Graciele Vieira Barbosa, Elson Longo, Alberto Adriano Cavalheiro. *Structural Effects on Perovskite Phase Formation for PZT Powders Obtained by Polymeric Precursor Method*. Materials Science Forum. **2018**. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.930.101

## B.3 Konferenzbeiträge und Vorträge

Mündlicher Vortrag - Lucas Lemos da Silva and Manuel Hinterstein. *Field-induced ferroelectric phase transformation in barium titanate*. XVII European Ceramic Society Conference, Symposium E - Functional Ceramics. **ECerS 2022**. Krakau, Polen.

Posterpräsentation - Lucas Lemos da Silva and Manuel Hinterstein. *Grain size correlation with field-induced ferroelectric phase transformation in barium titanate ceramics*. 97. DKG-Jahrestagung, Topic 11 - Funktionskeramik. **Keramik 2022**. Deutschland (virtuell).

Posterpräsentation - Lucas Lemos da Silva and Manuel Hinterstein. *Electric field-induced tetragonal-orthorhombic phase transformation in polycrystalline barium titanate*. 17<sup>th</sup> European Powder Diffraction Conference, MS05 Functional materials: Structure and Properties. **EPDIC17 2022**. Šibenik, Kroatien.

Posterpräsentation - Lucas Lemos da Silva and Manuel Hinterstein. *Induced ferroelectric phase transformation in polycrystalline BaTiO<sub>3</sub>*. XXV General Assembly and Congress of the International Union of Crystallography. **IUCr 2021**. Prag, Tscheschische Republik.

Mündlicher Vortrag - Lucas Lemos da Silva, Swen Subotić, Daniela Seifert, Kai-Yang Lee, Michael J. Hoffmann, and Manuel Hinterstein. *Grain size dependence of electric field induced strain in barium titanate*. 96. DKG-Jahrestagung, Topic 10 - Funktionskeramiken. **Keramik 2021**. Deutschland (virtuell).

Mündlicher Vortrag - Lucas Lemos da Silva. *Electric field induced structural behaviour of barium titanate with different grain sizes*. 7<sup>th</sup> Materials Science and Engineering Congress. **MSE 2020**. Darmstadt, Deutschland (virtuell).

Posterpräsentation - Lucas Lemos da Silva, Daniela Seifert, Swen Subotić, Michael J. Hoffmann, and Manuel Hinterstein. *Influence of impurities and the stoichiometry on the piezoelectric properties of barium titanate*. XVI European Ceramic Society Conference, Topic 7 - Functional Ceramics. **ECerS 2019**. Turin, Italien.

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G. A. Rossetti Jr, and J. A. P. Rödel. BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. *Applied Physics Reviews*, 4(4):041305, 2017.
- [2] G. H. Haertling. Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4):797–818, 1999.
- [3] J. Ajayan, P. Mohankumar, D. Nirmal, L. M. I. L. Joseph, S. Bhattacharya, S. Sreejith, S. Kollem, S. Rebelli, S. Tayal, and B. Mounika. Ferroelectric field effect transistors (FeFETs): Advancements, challenges and exciting prospects for next generation non-volatile memory (NVM) applications. *Materials Today Communications*, page 105591, 2023.
- [4] W. R. Buessem, L. E. Cross, and A. K. Goswami. Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 49(1):33–36, 1966.
- [5] K. Kinoshita and A. Yamaji. Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, 47(1):371–373, 1976.
- [6] V. Buscaglia and C. A. Randall. Size and scaling effects in barium titanate. an overview. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(11):3744–3758, 2020.
- [7] D. Ghosh, A. Sakata, J. Carter, P. A. Thomas, H. Han, J. C. Nino, and J. L. Jones. Domain wall displacement is the origin of superior permittivity and piezoelectricity in BaTiO<sub>3</sub> at intermediate grain sizes. *Advanced Functional Materials*, 24(7):885–896, 2014.

- [8] H. Diamond. Variation of permittivity with electric field in perovskite-like ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, 32(5):909–915, 1961.
- [9] G. Arlt, D. Hennings, and G. De With. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, 58(4):1619–1625, 1985.
- [10] Z. Wang, K. G. Webber, J. M. Hudspeth, M. Hinterstein, and J. E. Daniels. Electric-field-induced paraelectric to ferroelectric phase transformation in prototypical polycrystalline BaTiO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 105(16):161903, 2014.
- [11] F. H. Schader, E. Aulbach, K. G. Webber, and G. A. Rossetti Jr. Influence of uniaxial stress on the ferroelectric-to-paraelectric phase change in barium titanate. *Journal of Applied Physics*, 113(17):174103, 2013.
- [12] D. J. Franzbach, Y. J. Gu, L.-Q. Chen, and K. G. Webber. Electric field-induced tetragonal to orthorhombic phase transitions in [110] c-oriented BaTiO<sub>3</sub> single crystals. *Applied Physics Letters*, 101(23):232904, 2012.
- [13] M. Hinterstein, K.-Y. Lee, S. Esslinger, J. Glaum, A. J. Studer, M. Hoffman, and M. J. Hoffmann. Determining fundamental properties from diffraction: Electric field induced strain and piezoelectric coefficient. *Physical Review B*, 99(17):174107, 2019.
- [14] M. Hinterstein, M. Hoelzel, J. Rouquette, J. Haines, J. Glaum, H. Kungl, and M. Hoffman. Interplay of strain mechanisms in morphotropic piezoceramics. *Acta Materialia*, 94:319–327, 2015.
- [15] B. E. R. N. A. R. D. Jaffe, W. R. Cook, and H. J. P. C. Jaffe. The piezoelectric effect in ceramics. *Piezoelectric Ceramics*, pages 7–21, 1971.
- [16] H. Azuma, S. Ogata, R. Kobayashi, M. Uranagase, T. Tsuzuki, D. Durdiev, and F. Wendler. Microscopic structure and migration of 90° ferroelectric domain wall in BaTiO<sub>3</sub> determined via molecular dynamics simulations. *Journal of Applied Physics*, 133(10):104101, 2023.

- [17] L. Lemos da Silva, K.-Y. Lee, S. Petrick, M. Etter, A. Schökel, C. G. Chaves, N. Oliveira da Silva, K. V. Lalitha, G. Picht, M. J. Hoffmann, and M. Hinterstein. Uncovering the symmetry of the induced ferroelectric phase transformation in polycrystalline barium titanate. *Journal of Applied Physics*, 130(23):234101, 2021.
- [18] W. Liu and X. Ren. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Physical Review Letters*, 103(25):257602, 2009.
- [19] N. Binhayeeniyi, P. Sukvisut, C. Thanachayanont, and S. Muensit. Physical and electromechanical properties of barium zirconium titanate synthesized at low-sintering temperature. *Materials Letters*, 64(3):305–308, 2010.
- [20] K. K. Deb, M. D. Hill, and J. F. Kelly. Pyroelectric characteristics of modified barium titanate ceramics. *Journal of Materials Research*, 7(12):3296–3305, 1992.
- [21] R. Ramesh, S. Aggarwal, and O. Auciello. Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 32(6):191–236, 2001.
- [22] P. Tang, D. J. Towner, T. Hamano, A. L. Meier, and B. W. Wessels. Electrooptic modulation up to 40 GHz in a barium titanate thin film waveguide modulator. *Optics Express*, 12(24):5962–5967, 2004.
- [23] M. Kumar, S. Rani, M. C. Bhatnagar, and S. C. Roy. Structure, ferroelectric and gas sensing properties of sol–gel derived (Ba,Sr)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 107(2-3):399–403, 2008.
- [24] C. Teichmann and Jörg Töpfer. Low-temperature sintering of BaTiO<sub>3</sub> positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29:17881–17886, 2018.
- [25] H.-W. Lee, M. S. H. Chu, and H.-Y. Lu. Phase mixture and reliability of BaTiO<sub>3</sub>-based X7R multilayer ceramic capacitors: X-ray diffractometry and Raman spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(5):1556–1562, 2011.

- [26] H. Saito, H. Chazono, H. K. H. Kishi, and N. Y. N. Yamaoka. X7R multilayer ceramic capacitors with nickel electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(9S):2307, 1991.
- [27] T. Nakatani, A. Yoshiasa, A. Nakatsuka, T. Hiratoko, T. Mashimo, M. Okube, and S. Sasaki. Variable-temperature single-crystal X-ray diffraction study of tetragonal and cubic perovskite-type barium titanate phases. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 72(1):151–159, 2016.
- [28] J. Frantti, S. Ivanov, S. Eriksson, Håkan Rundlöf, Vilho Lantto, Jyrki Lapalainen, and M Kakihana. Phase transitions of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics. *Physical Review B*, 66(6):064108, 2002.
- [29] V. A. Lukacs, M. Airimioaei, L. Padurariu, L. P. Curecheriu, C. E. Ciomaga, A. Bencan, G. Drazic, M. Avakian, J. L. Jones, G. Stoian, et al. Phase coexistence and grain size effects on the functional properties of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(5):2230–2247, 2022.
- [30] L. Mitoseriu and L. P. Curecheriu. Nanostructured barium titanate ceramics: intrinsic versus extrinsic size effects. *Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics: Key Processing and Characterization Issues, and Nanoscale Effects*, pages 473–511, 2016.
- [31] K. Tsuji, A. Ndayishimiye, S. Lowum, R. Floyd, K. Wang, M. Wetherington, J.-P. Maria, and C. A. Randall. Single step densification of high permittivity  $\text{BaTiO}_3$  ceramics at 300 °c. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(4):1280–1284, 2020.
- [32] C. Fang, L. Chen, and D. Zhou. Influence of domain on grain size effects of the dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  nanoceramics and nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 409:83–86, 2013.
- [33] J. Petzelt. Dielectric grain-size effect in high-permittivity ceramics. *Ferroelectrics*, 400(1):117–134, 2010.

- [34] G. Picht, N. H. Khansur, K. G. Webber, H. Kungl, M. J. Hoffmann, and M. Hinterstein. Grain size effects in donor doped lead zirconate titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, 128(21):214105, 2020.
- [35] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, and P. Nanni. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Physical Review B*, 70(2):024107, 2004.
- [36] T. Hoshina, K. Takizawa, J. Li, T. Kasama, H. Kakemoto, and T. Tsurumi. Domain size effect on dielectric properties of barium titanate ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(9S):7607, 2008.
- [37] T. Hoshina, Y. Kigoshi, S. Hatta, H. Takeda, and T. Tsurumi. Domain contribution to dielectric properties of fine-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(9S1):09KC01, 2009.
- [38] Y. Huan, X. Wang, J. Fang, and L. Li. Grain size effect on piezoelectric and ferroelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(5):1445–1448, 2014.
- [39] M. H. Frey, Z. Xu, P. Han, and D. A. Payne. The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics. *Ferroelectrics*, 206(1):337–353, 1998.
- [40] G. Arlt, H. Dederichs, and R. Herbiet. 90-domain wall relaxation in tetragonally distorted ferroelectric ceramics. *Ferroelectrics*, 74(1):37–53, 1987.
- [41] L. L. da Silva and M. Hinterstein. Size effect on ferroelectricity in nanoscaled BaTiO<sub>3</sub>. *Technological Applications of Nanomaterials*, pages 123–133, 2022.
- [42] K.-Y. Lee, X. Shi, N. Kumar, M. Hoffman, M. Etter, J. Winter, L. Lemos da Silva, D. Seifert, and M. Hinterstein. The complex structural mechanisms behind strain curves in bismuth sodium titanate–barium titanate. *Applied Physics Letters*, 116(18):182902, 2020.

- [43] K.-Y. Lee, X. Shi, N. Kumar, M. Hoffman, M. Etter, S. Checchia, J. Winter, L. Lemos da Silva, D. Seifert, and M. Hinterstein. Electric-field-induced phase transformation and frequency-dependent behavior of bismuth sodium titanate–barium titanate. *Materials*, 13(5):1054, 2020.
- [44] A. R. Paterson, H. Nagata, X. Tan, J. E. Daniels, M. Hinterstein, R. Ranjan, P. B. Groszewicz, W. Jo, and J. L. Jones. Relaxor-ferroelectric transitions: Sodium bismuth titanate derivatives. *MRS Bulletin*, 43(8):600–606, 2018.
- [45] M. Hinterstein, L. A. Schmitt, M. Hoelzel, W. Jo, J. Rödel, H.-J. Kleebe, and M. Hoffman. Cyclic electric field response of morphotropic  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  piezoceramics. *Applied Physics Letters*, 106(22):222904, 2015.
- [46] M. Hinterstein, M. Knapp, Markus Hölzel, Wook Jo, Antonio Cervellino, Helmut Ehrenberg, and Hartmut Fuess. Field-induced phase transition in  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Applied Crystallography*, 43(6):1314–1321, 2010.
- [47] M. Hinterstein and J. Rouquette. Structural description of the macroscopic piezo- and ferroelectric properties of lead zirconate titanate.
- [48] M. Hinterstein, J. Rouquette, J. Haines, P. Papet, J. Glaum, M. Knapp, J. Eckert, and M. Hoffman. Structural contribution to the ferroelectric fatigue in lead zirconate titanate ceramics. *Physical Review B*, 90(9):094113, 2014.
- [49] D. J. Franzbach, Y.-H. Seo, A. J. Studer, Y. Zhang, J. Glaum, J. E. Daniels, J. Koruza, Andreja Benčan, Barbara Malič, and Kyle G Webber. Electric-field-induced phase transitions in co-doped  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  at the morphotropic phase boundary. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2014.
- [50] H. E. Mgbemere, G. A. Schneider, L. A. Schmitt, and J. M. Hinterstein. Electric-field-induced phase transition in Mn-doped  $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.04})\text{NbO}_3$  lead-free ceramics. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 8(1):45–52, 2017.
- [51] T. Iamsasri, G. Tutuncu, C. Uthaisar, S. Wongsanmai, S. Pojprapai, and J. L. Jones. Electric field-induced phase transitions in Li-modified

- $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  at the polymorphic phase boundary. *Journal of Applied Physics*, 117(2):024101, 2015.
- [52] M.-K. Lee, S.-A. Yang, J.-J. Park, and G.-J. Lee. Proposal of a rhombohedral-tetragonal phase composition for maximizing piezoelectricity of (K, Na) $\text{NbO}_3$  ceramics. *Scientific Reports*, 9(1):4195, 2019.
- [53] R. Hayati, M. A. Bahrevar, Y. Ganjkanlou, V. Rojas, and J. Koruza. Electromechanical properties of Ce-doped  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  lead-free piezoceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 8:186–195, 2019.
- [54] D. S. Keeble, F. Benabdallah, P. A. Thomas, M. Maglione, and J. Kreisel. Revised structural phase diagram of  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)$ - $(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)$ . *Applied Physics Letters*, 102(9):092903, 2013.
- [55] M.-H. Zhang, Lovro Fulanović, Sonja Egert, Hui Ding, Pedro B Groszewicz, Hans-Joachim Kleebe, Leopoldo Molina-Luna, and Jurij Koruza. Electric-field-induced antiferroelectric to ferroelectric phase transition in polycrystalline  $\text{NaNbO}_3$ . *Acta Materialia*, 200:127–135, 2020.
- [56] M.-H. Zhang, C. Zhao, Lovro Fulanović, Jürgen Rödel, Nikola Novak, Alexander Schökel, and Jurij Koruza. Revealing the mechanism of electric-field-induced phase transition in antiferroelectric  $\text{NaNbO}_3$  by *in situ* high-energy x-ray diffraction. *Applied Physics Letters*, 118(13):132903, 2021.
- [57] W. D. Callister and D. G. Rethwisch. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: Eine Einführung*. John Wiley & Sons, 2012.
- [58] M. J. Mayo. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. *International materials reviews*, 41(3):85–115, 1996.
- [59] R. M. German. *Sintering theory and practice*. Springer, 1996.
- [60] S.-J. L. Kang. *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. Elsevier, 2004.

- [61] K. I. Rybakov, E. A. Olevsky, and E. V. Krikun. Microwave sintering: fundamentals and modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(4):1003–1020, 2013.
- [62] J. Guo, R. Floyd, S. Lowum, J.-P. Maria, T. Herisson de Beauvoir, J.-H. Seo, and C. A. Randall. Cold sintering: progress, challenges, and future opportunities. *Annual Review of Materials Research*, 49:275–295, 2019.
- [63] M. Biesuz and V. M. Sglavo. Flash sintering of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(2-3):115–143, 2019.
- [64] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, Jan Räthel, and Mathias Herrmann. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments. *Advanced Engineering Materials*, 16(7):830–849, 2014.
- [65] M. N. Rahaman. *Ceramic processing and sintering*, volume 1. CRC press, 2017.
- [66] J. S. Reed. *Principles of ceramics processing*. Wiley New York, 1995.
- [67] W. E. Lee and M. Rainforth. *Ceramic microstructures: property control by processing*. Springer Science & Business Media, 1994.
- [68] M. J. A. M. Hillert. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta Metallurgica*, 13(3):227–238, 1965.
- [69] F. J. Humphreys. A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures. *Acta Materialia*, 45(10):4231–4240, 1997.
- [70] Abnormal grain growth in undoped strontium and barium titanate. *Acta Materialia*, 58(1):290–300, 2010.
- [71] J. E. Burke. Role of grain boundaries in sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 40(3):80–85, 1957.

- [72] B.-K. Lee, S.-Y. Chung, and S.-J. L. Kang. Grain boundary faceting and abnormal grain growth in BaTiO<sub>3</sub>. *Acta Materialia*, 48(7):1575–1580, 2000.
- [73] T. Karaki, K. Yan, T. Miyamoto, and M. Adachi. Lead-free piezoelectric ceramics with large dielectric and piezoelectric constants manufactured from BaTiO<sub>3</sub> nano-powder. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(No. 4):L97–L98, jan 2007.
- [74] H. Maiwa. Electromechanical properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics prepared by spark plasma sintering and other methods. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(9S1):09KD04, 2009.
- [75] T. Takeuchi, M. Tabuchi, H. Kageyama, and Y. Suyama. Preparation of dense BaTiO<sub>3</sub> ceramics with submicrometer grains by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4):939–943, 1999.
- [76] L. Curecheriu, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, Z. Zhao, and L. Mitoseriu. Grain size effect on the nonlinear dielectric properties of barium titanate ceramics. *Applied Physics Letters*, 97(24):242909, 2010.
- [77] B. C. Kim, K. W. Chae, and C. I. Cheon. Effect of sintering temperature on the ferroelectric properties and the electro-caloric effect in barium-titanate ceramics. *Journal of the Korean Physical Society*, 76(3):226–230, 2020.
- [78] H. Oppolzer and H. Schmelz. Investigation of twin lamellae in BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(6):444–446, 1983.
- [79] J. C. Slater. Atomic radii in crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 41(10):3199–3204, 1964.
- [80] J. Yano and V. K. Yachandra. X-ray absorption spectroscopy. *Photosynthesis Research*, 102:241–254, 2009.
- [81] W. Friedrich, P. Knipping, and M. T. F. von Laue. interferenz-erscheinungen bei röntgenstrahlen. sitzungsberichte der mathematischen-physikalischen klasse der königlich bayerischen akademie der wissenschaften zu münchen. *unbekannt*, 1912.

- [82] W. L. Bragg and J. J. Thomson. Diffraction of short electromagnetic waves. In *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society: Mathematical and physical sciences*, volume 17, page 43. Cambridge Philosophical Society, 1914.
- [83] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*, published by Holt. Rinehart and Winston, New York, USA, 1976.
- [84] L. De Broglie. The reinterpretation of wave mechanics. *Foundations of Physics*, 1:5–15, 1970.
- [85] N. J. Carron. *An introduction to the passage of energetic particles through matter*. Taylor & Francis, 2006.
- [86] N. C. Popa and D. Balzar. Elastic strain and stress determination by rietveld refinement: generalized treatment for textured polycrystals for all laue classes. *Journal of Applied Crystallography*, 34(2):187–195, 2001.
- [87] J. L. Jones, M. Hoffman, and K. J. Bowman. Saturated domain switching textures and strains in ferroelastic ceramics. *Journal of Applied Physics*, 98(2):024115, 2005.
- [88] M Bäurer, S-J Shih, C Bishop, MP Harmer, D Cockayne, and MJ Hoffmann. Abnormal grain growth in undoped strontium and barium titanate. *Acta Materialia*, 58(1):290–300, 2010.
- [89] B.-K. Lee, S.-Y. Chung, and S.-J. L. Kang. Grain boundary faceting and abnormal grain growth in BaTiO<sub>3</sub>. *Acta Materialia*, 48(7):1575–1580, 2000.
- [90] T. Karaki, K. Yan, T. Miyamoto, and M. Adachi. Lead-free piezoelectric ceramics with large dielectric and piezoelectric constants manufactured from BaTiO<sub>3</sub> nano-powder. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(2L):L97, 2007.
- [91] H. T. Kim and Y. H. Han. Sintering of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>. *Ceramics International*, 30(7):1719–1723, 2004.

- [92] I.-W. Chen and X.-H. Wang. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*, 404(6774):168–171, 2000.
- [93] S. M. Landin and W. A. Schulze. Rapid sintering of stoichiometric zinc-modified lead magnesium niobate. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(4):913–918, 1990.
- [94] B.-K. Lee, Y.-I. Jung, S.-J. L. Kang, and J. Nowotny.  $\{111\}$  twin formation and abnormal grain growth in barium strontium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(1):155–160, 2003.
- [95] S. C. McCutcheon, J. L. Martin, and T. O. Barnwell Jr. Water quality in maidment in handbook of hydrology, 1993.
- [96] S. Kong, N. Kumar, S. Checchia, C. Cazorla, and J. Daniels. Defect-driven structural distortions at the surface of relaxor ferroelectrics. *Advanced Functional Materials*, 29(27):1900344, 2019.
- [97] A.-C. Dippel, H.-P. Liermann, J. T. Delitz, P. Walter, H. Schulte-Schrepping, O. H. Seeck, and H. Franz. Beamline P02.1 at PETRA III for high-resolution and high-energy powder diffraction. *Journal of Synchrotron Radiation*, 22(3):675–687, 2015.
- [98] M. Herklotz, F. Scheiba, M. Hinterstein, K. Nikolowski, M. Knapp, A.-C. Dippel, L. Giebeler, J. Eckert, and H. Ehrenberg. Advances in situ powder diffraction of battery materials: a case study of the new beamline P02.1 at DESY, Hamburg. *Journal of Applied Crystallography*, 46(4):1117–1127, 2013.
- [99] Alexander Schökel, Martin Etter, Andreas Berghäuser, Alexander Horst, Dirk Lindackers, Thomas A Whittle, Siegbert Schmid, Matias Acosta, Michael Knapp, Helmut Ehrenberg, et al. Multi-analyser detector (MAD) for high-resolution and high-energy powder X-ray diffraction. *Journal of Synchrotron Radiation*, 28(1):146–157, 2021.

- [100] A. J. Studer, M. E. Hagen, and T. J. Noakes. Wombat: The high-intensity powder diffractometer at the OPAL reactor. *Physica B: Condensed Matter*, 385:1013–1015, 2006.
- [101] H. Simons, J. E. Daniels, A. J. Studer, J. L. Jones, and M. Hoffman. Measurement and analysis of field-induced crystallographic texture using curved position-sensitive diffraction detectors. *Journal of Electroceramics*, 32:283–291, 2014.
- [102] M. Hinterstein, L. L. da Silva, G. Vajpayee, K.-Y. Lee, and A. Studer. Stroboscopic in situ neutron diffraction approach to elucidate the kinetics of strain mechanisms in ferroelectric materials. *Physical Review Materials*, 7(3):034406, 2023.
- [103] N. H. Khansur, M. Hinterstein, Z. Wang, C. Groh, W. Jo, and J. E. Daniels. Electric-field-induced strain contributions in morphotropic phase boundary composition of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  during poling. *Applied Physics Letters*, 107(24):242902, 2015.
- [104] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Hausermann. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*, 14(4-6):235–248, 1996.
- [105] T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal. WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis. *Materials Science Forum*, 2001.
- [106] S. Matthies, L. Lutterotti, and H. R. Wenk. Advances in texture analysis from diffraction spectra. *Journal of Applied Crystallography*, 30(1):31 – 42, 1997.
- [107] P. Sapkota, S. Ueno, I. Fujii, G. P. Khanal, S. Kim, and S. Wada. Influence of grain size effect and Ba/Ti ratios on dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 58(SL):SLLC05, 2019.

- [108] T. Zeng, X. Dong, C. Mao, Z. Zhou, and H. Yang. Effects of pore shape and porosity on the properties of porous PZT 95/5 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(4):2025–2029, 2007.
- [109] L. Padurariu, L.-P. Curecheriu, C.-E. Ciomaga, M. Airimioaei, N. Horchidan, C. Cioclea, V.-A. Lukacs, R.-S. Stirbu, and L. Mitoseriu. Modifications of structural, dielectric and ferroelectric properties induced by porosity in BaTiO<sub>3</sub> ceramics with phase coexistence. *Journal of Alloys and Compounds*, 889:161699, 2021.
- [110] A. V. Polotai, A. V. Ragulya, and C. A. Randall. Preparation and size effect in pure nanocrystalline barium titanate ceramics. *Ferroelectrics*, 288(1):93–102, 2003.
- [111] J. E. Daniels, G. Picht, S. Kimber, and K. G. Webber. Mechanical double loop behavior in BaTiO<sub>3</sub>: Stress induced paraelastic to ferroelastic phase transformation. *Applied Physics Letters*, 103(12):122902, 2013.
- [112] F. Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71(11):809, 1947.
- [113] P. Pruzan, D. Gourdain, J. C. Chervin, B. Canny, B. Couzinet, and M. Hanfland. Equation of state of BaTiO<sub>3</sub> and KNbO<sub>3</sub> at room temperature up to 30 GPa. *Solid State Communications*, 123(1-2):21–26, 2002.
- [114] Jan Schultheiß, Lukas Porz, Lalitha Kodumudi Venkataraman, Marion Höfling, Can Yildirim, Phil Cook, Carsten Detlefs, Semën Gorfman, Jürgen Rödel, and Hugh Simons. Quantitative mapping of nanotwin variants in the bulk. *Scripta Materialia*, 199:113878, 2021.
- [115] M. Hinterstein, K. A. Schoenau, J. Kling, H. Fuess, M. Knapp, H. Kungl, and M. J. Hoffmann. Influence of lanthanum doping on the morphotropic phase boundary of lead zirconate titanate. *Journal of Applied Physics*, 108(2):024110, 2010.

- [116] J. E. Daniels, J. L. Jones, and T. R. Finlayson. Characterization of domain structures from diffraction profiles in tetragonal ferroelastic ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(24):5294, 2006.
- [117] F. H. Schader, N. Khakpash, G. A. Rossetti Jr, and K. G. Webber. Phase transitions in BaTiO<sub>3</sub> under uniaxial compressive stress: Experiments and phenomenological analysis. *Journal of Applied Physics*, 121(6):064109, 2017.
- [118] H. Cao, C. P. Devreugd, W. Ge, J. Li, D. Viehland, H. Luo, and X. Zhao. Monoclinic mc phase in (001) field cooled BaTiO<sub>3</sub> single crystals. *Applied Physics Letters*, 94(3), 2009.
- [119] G. Arlt and N. A. Pertsev. Force constant and effective mass of 90 domain walls in ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 70(4):2283–2289, 1991.
- [120] R. Herbiet, U. Robels, H. Dederichs, and G. Arlt. Domain wall and volume contributions to material properties of PZT ceramics. *Ferroelectrics*, 98(1):107–121, 1989.
- [121] M. Acosta, L. A. Schmitt, C. Cazorla, A. Studer, A. Zintler, J. Glaum, H.-J. Kleebe, W. Donner, M. Hoffman, Jürgen Rödel, et al. Piezoelectricity and rotostriction through polar and non-polar coupled instabilities in bismuth-based piezoceramics. *Scientific Reports*, 6(1):1–8, 2016.
- [122] D. Damjanovic. A morphotropic phase boundary system based on polarization rotation and polarization extension. *Applied Physics Letters*, 97(6):062906, 2010.
- [123] D. Damjanovic. Comments on origins of enhanced piezoelectric properties in ferroelectrics. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 56(8):1574–1585, 2009.
- [124] S. Wada, S. Suzuki, T. Noma, T. Suzuki, M. Osada, M. Kakihana, S.-E. Park, L. E. Cross, and T. R. Shroud. Enhanced piezoelectric property

- of barium titanate single crystals with engineered domain configurations. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(9S):5505, 1999.
- [125] A. K. Kalyani, D. K. Khatua, B. Loukya, R. Datta, A. N. Fitch, A. Senyshyn, and R. Ranjan. Metastable monoclinic and orthorhombic phases and electric field induced irreversible phase transformation at room temperature in the lead-free classical ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 91(10):104104, 2015.
- [126] Manuel Hinterstein, Lucas Lemos da Silva, Michael Knapp, Alexander Schoekel, Martin Etter, and Andrew Studer. In situ neutron diffraction for analysing complex coarse-grained functional materials. *Journal of Applied Crystallography*, 56(4):1242–1251, Aug 2023.
- [127] M. Hinterstein, H. E. Mgbemere, M. Hoelzel, W. Rheinheimer, E. Adabifiroozjaei, P. Koshy, C. C. Sorrell, and M. Hoffman. Influence of microstructure on symmetry determination of piezoceramics. *Journal of Applied Crystallography*, 51(3):670–678, 2018.
- [128] L. Fan, W. Werner, Swen Subotić, Daniel Schneider, Manuel Hinterstein, and Britta Nestler. Multigrain phase-field simulation in ferroelectrics with phase coexistences: An improved phase-field model. *Computational Materials Science*, 203:111056, 2022.
- [129] D. Zhou and M. Kamlah. Room-temperature creep of soft PZT under static electrical and compressive stress loading. *Acta Materialia*, 54(5):1389–1396, 2006.
- [130] S. Zhukov, H. Kungl, Y. A. Genenko, and H. von Seggern. Statistical electric field and switching time distributions in PZT 1Nb2Sr ceramics: Crystal- and microstructure effects. *Journal of Applied Physics*, 115(1):014103, 2014.
- [131] S. Zhukov, M. Acosta, Y. A. Genenko, and H. von Seggern. Polarization dynamics variation across the temperature- and composition-driven phase transitions in the lead-free Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3-x</sub>(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, 118(13):134104, 2015.

- [132] D. Menne, L. Lemos da Silva, M. Rotan, J. Glaum, M. Hinterstein, and N. Willenbacher. Giant functional properties in porous electroceramics through additive manufacturing of capillary suspensions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(2):3027–3037, 2022.