

Daniel Schwarz

Prozessvariationen bei der Herstellung von alkalihaltigen Bismuttitanatkeramiken

MASTERARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplomingenieurs

Masterstudiengang: Advanced Materials Science



Technische Universität Graz

Betreuer:

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Klaus Reichmann

Institut für chemische Technologie von Materialien

Graz, 2013

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)

Danksagung

Für die ausgezeichnete Betreuung während dieser Arbeit möchte ich mich bei meinem Betreuer Herrn Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing Dr. Klaus Reichmann bedanken.

Weiterer Dank gilt meiner Familie für die finanzielle Unterstützung während meines Studiums.

Die Unterstützung der Christian Doppler Gesellschaft und der EPCOS OHG, einem Mitglied der TDK-EPC Gruppe, möchte ich an dieser Stelle ebenfalls dankend erwähnen.

Für die Messungen am Elektronenmikroskop und am Röntgendiffraktometer möchte ich mich bei Frau Sanja Simic, Frau Dipl.-Ing. Dr. Brigitte Bitschnau und bei Herrn Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Franz Mautner bedanken.

Zu guter Letzt danke ich der Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung.

Kurzfassung

Im Rahmen der Arbeit wurde untersucht, ob es durch Beeinflussung der Kinetik während des Herstellungsprozesses von Bismut-Alkali-Titanaten $x \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - (1-x) \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ ($x\text{BNT}-(1-x)\text{BKT}$) zu signifikanten Veränderungen der strukturellen oder elektrischen Eigenschaften kommt. Die Änderung der Kinetik erfolgte über eine Variation der Prozessparameter während der Kalzination sowie der Sinterung. Verändert wurden die Heizrate, Abkühlrate sowie die Partialdrücke der flüchtigen Bestandteile Bi, Na und K in der Atmosphäre (realisiert durch offene und geschlossene Umsatz- und Sintertiegel).

Die fertig gesinterten Probekörper wurden strukturell und elektrisch vermessen. Verwendete Methoden waren die Teilchengrößenbestimmung der Pulver, die Elektronenmikroskopie, die Röntgendiffraktometrie, Dichte- und Schwundmessungen, elektrische Kleinsignalmessungen der Kapazität, des dielektrischen Verlustfaktors und der piezoelektrischen Konstante sowie die Messung von Spannungs-Polarisations-, Spannungs-Dehnungs- und Spannungs-Stromkurven. Des Weiteren wurde der Massenverlust während der Kalzinationsreaktion gemessen.

Je nach Zusammensetzung wurden Einflüsse des Syntheseprozesses sowohl im strukturellen als auch im elektrischen Bereich festgestellt. Für BNT-10BKT waren dies ein größeres Korn bei offenem Umsatz, sowie eine höhere relative Permittivität für eine langsame Abkühlrate nach der Sinterung. Der Unterschied bei Keramiken der Zusammensetzung BNT-25BKT war hauptsächlich eine höhere Durchschlagsfestigkeit von Proben mit geschlossener Sinterung. BNT-75BKT wies für offen gesinterte Proben eine höhere Dichte auf. Zu sehen war eine Korrelation der elektrischen Eigenschaften mit der Dichte der gesinterten Probekörper. Des Weiteren kam es bei dieser Zusammensetzung bei langsamer Abkühlrate nach der Sinterung zur Bildung einer bismutreichen Zweitphase.

Abstract

In the course of this work the influence of the kinetics during the production process of $x \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - (1-x) \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ ($x\text{BNT}-(1-x)\text{BKT}$) was investigated, with regard to changes in the structural and electrical properties. The variation of the kinetics was achieved by a variation of the processing parameters. These were the partial pressure of volatile compounds (realized by open and closed crucibles), heating and cooling rate during the calcination and the sintering process.

For the characterization of the samples several structural and electrical measurements were taken. Applied methods were particle size measurements of the powder, microstructural analysis by electron microscopy, x-ray diffraction, density and shrinkage measurements, electrical measurements (small signal) of the capacity, the dielectric loss and the piezoelectric constant as well as measurements (large signal) of electrical hysteresis loops. Moreover the mass loss during the calcinations was determined.

Depending on the composition influences of the synthesis process on the structural and electrical properties have been identified. BNT-10BKT showed a larger grain size for an open calcination and a higher relative permittivity for a slow cooling rate after sintering. The main difference for BNT-25BKT is a higher breakdown voltage for closed sintered samples. The composition BNT-75BKT showed a significant higher density for open sintered ceramics. The density strongly influences the electrical properties. Additionally a bismuth rich third phase was detected for a slow cooling rate after sintering.

Inhalt

1. Motivation und Zielsetzung	1
2. Grundlagen	2
2.1 Festkörperreaktionen	2
2.1.1 Thermodynamische Grundlagen	2
2.1.2 Kinetik	3
Triebkräfte	4
Diffusion.....	4
Ionendiffusion	8
Phasenbildungsreaktionen	10
2.2 Kinetik im Fall BNT-BKT	12
2.2.1 Kalzinationsreaktion.....	12
2.2.2 Sinterung	15
2.3 Phasendiagramm BNT-BKT	17
2.4 Relaxoren	19
3. Experimentelle Durchführung	21
3.1 Herstellung der Proben	21
3.2 Prozessvariationen	22
3.2.1 Kalzination	23
3.2.2 Sinterung	25
4. Charakterisierung	28
Massenbestimmung	28
4.1 Strukturelle Charakterisierung	28
Teilchengrößenbestimmung	28
Dichtebestimmung.....	28
Schwundmessung - Durchmesser.....	29
Röntgendiffraktometrie (XRD)	29
Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	29
4.2 Elektrische Charakterisierung	30
4.2.1 Kleinsignalmessungen	30
Kapazität und Verlustfaktor	30
Piezoelektrische Konstante.....	30
Temperaturabhängige Messungen.....	30
4.2.2 Großsignalmessungen	31
Spannungs-Polarisationskurve	31

Spannungs-Stromkurve	31
Spannungs-Dehnungskurve	31
Messergebnisse und Interpretation.....	32
5. Messungen nach der Kalzination.....	32
5.1 Gewichtsverlust	32
5.2 Röntgenspektroskopie.....	33
5.3 Partikelgröße	36
6. Messungen nach der Sinterung	37
6.1 BNT-10BKT	37
6.1.1 Strukturelle Messungen	37
Dichte- und Schwundmessungen	37
XRD – Messungen	38
Elektronenmikroskopie	39
6.1.2 Elektrische Messungen.....	41
• Kleinsignalmessungen	41
Relative Permittivität und dielektrischer Verlustfaktor	41
Piezoelektrische Konstante.....	42
Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität und des Verlustfaktors.....	43
• Großsignalmessungen	44
6.1.3 Zusammenfassung BNT-10BKT.....	45
6.2 BNT-25BKT	45
6.2.1 Strukturelle Messungen	45
Dichte- und Schwundmessungen	45
XRD – Messungen	46
Elektronenmikroskopie	47
6.2.2 Elektrische Messungen.....	48
• Kleinsignalmessungen	48
Relative Permittivität und dielektrischer Verlustfaktor	48
Piezoelektrische Konstante.....	50
Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität und des Verlustfaktors.....	50
• Großsignalmessungen	51
6.2.3 Zusammenfassung BNT-25BKT.....	53
6.3 BNT-75BKT	53
6.3.1 Strukturelle Messungen	53
Dichte- und Schwundmessungen	53

XRD - Messungen	54
Elektronenmikroskopie	55
6.3.2 Elektrische Messungen.....	57
• Kleinsignalmessungen	57
Relative Permittivität und dielektrischer Verlustfaktor.....	57
Piezoelektrische Konstante.....	58
Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität und des Verlustfaktors.....	59
• Großsignalmessungen	60
6.3.3 Zusammenfassung BNT-75BKT.....	61
7. Zusammenfassung	63
8. Quellenverzeichnis	65
9. Anhang	i

1. Motivation und Zielsetzung

BNT-BKT Materialien haben das Potential, die in der Herstellung und Entsorgung gesundheitlich bedenklichen [1,2] bleihaltigen Piezokeramiken im Aktuatorbereich zu ersetzen. Es liegt daher nahe, den Einfluss von Prozessparametern auf die strukturellen und elektrischen Eigenschaften genauer zu untersuchen, um damit die reproduzierbare Herstellung in größerem Maßstab zu unterstützen.

Während der Bildung der Verbindung (Typ ABO_3 mit Perowskitstruktur) aus den einzelnen Oxiden und Carbonaten und der Sinterung kommt es zur Verflüchtigung von Alkalioxiden und Bismutoxid sowie zu Sekundärphasenbildung [3,4]. Dies wirkt sich im Weiteren auch auf die elektrischen Eigenschaften aus. Durch Veränderung von Temperatur und Atmosphäre kann die Kinetik der Reaktion verändert werden. Sowohl während der Festphasensynthese (der Kalzination) als auch des Sintervorgangs werden diese Parameter im Experiment durch unterschiedliche Heiz- bzw. Abkühlraten und durch offene und geschlossene Umsatztiegel bzw. Sinterschiffchen verändert. Durch strukturelle und elektrische Messungen an den hergestellten Probekörpern wurden die Auswirkungen der einzelnen Prozessparameter ermittelt, um das Verständnis der kinetischen Vorgänge im Material zu vertiefen.

Insbesondere in der Umgebung der morphotropen Phasengrenze [1,5], zwischen dem rhomboedrischen BNT und dem tetragonalen BKT, kommt es zu einer starken Veränderung der elektrischen Eigenschaften. Untersucht wurde deshalb die Zusammensetzung BNT-25BKT, die in der Nähe der Phasengrenze liegt. Weiters wurden die Zusammensetzungen BNT-10BKT und BNT-75BKT untersucht. Beide weisen laut [6] einen hohen (unerwünschten) Massenverlust während der Kalzination auf.

2. Grundlagen

2.1 Festkörperreaktionen

Sowohl während der Festphasensynthese als auch der Sinterung spielen Diffusion, Phasenumwandlungen sowie die dazu notwendigen Triebkräfte eine entscheidende Rolle. Deshalb wird im Folgenden darauf eingegangen.

2.1.1 Thermodynamische Grundlagen

Die Thermodynamik beschäftigt sich mit den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Energieformen im statischen Zustand. Sie gibt Auskunft darüber, in welche Richtung eine Reaktion abläuft. Grundsätzlich nimmt ein System immer den Zustand niedrigster Energie an. Die Energie eines Systems wird mit der Gibbs-Energie G

$$G = U + p * V - TS = H - TS$$

U... innere Energie

p...Druck

V...Volumen

T...Temperatur

S...Entropie

H...Enthalpie

charakterisiert. Ein System wird also den Zustand mit dem kleinsten möglichen G annehmen. Bezogen auf die allgemein verwendete Reaktionsgleichung



beschreibt die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S$$

in welche Richtung die Reaktion abläuft. Ist $\Delta G < 0$ wird sie nach rechts ablaufen, bei $\Delta G > 0$ nach links und bei $\Delta G = 0$ befinden sich die beiden Zustände im Gleichgewicht, d.h. die Reaktion nach rechts (Hinreaktion) läuft mit der gleichen Geschwindigkeit ab, wie die Reaktion nach links (Rückreaktion).

Bei bekannter Gibbs-Energie bzw. der Enthalpie und der Entropie der Reaktionskomponenten, lässt sich mittels der Gleichung

$$\Delta G = (d * G_D + e * G_E) - (a * G_A + b * G_B)$$

die Richtung der Reaktion leicht berechnen.

ΔG , ΔH sowie ΔS von einzelnen Komponenten sind oft in der Literatur [7] zu finden, insbesondere für Standardbedingungen (298 K, Druck von 1 atm = H_{298} , S_{298}). Eine Interpolation der Werte für anderen Temperaturen erfolgt über

$$H_T^o = H_{298}^o + \int_{298}^T c_p dT \text{ und } S_T^o = S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{c_p}{T} dT$$

mit $c_p = a + b * T + c * T^2$ als empirisch berechnete Näherung für die Wärmekapazität (Druck konstant).

Findet während der Reaktion eine Phasenumwandlung statt, muss man außerdem die Umwandlungsenthalpie, Umwandlungsentropie sowie die eventuell veränderte Wärmekapazität berücksichtigen.

Eine Interpolation der Druckabhängigkeit von G erfolgt über

$$\Delta G = G_T^o + R * T * \ln (K_p)$$

K_p ... Gleichgewichtskonstante der Reaktionsgleichung

Bei Erhöhung des Partialdrucks eines gasförmigen Reaktionspartners kommt es zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in entgegengesetzte Richtung.

Mit thermodynamischen Überlegungen lassen sich also relativ genaue Aussagen über ein statisches Gleichgewicht treffen. Um Aussagen über Reaktionsgeschwindigkeiten zu treffen, wird anschließend die Kinetik mit einbezogen.

2.1.2 Kinetik

Zum Erreichen des thermodynamisch favorisierten Zustands ist eine Teilchenbewegung (Diffusion) bzw. in manchen Fällen auch eine Phasenbildung notwendig. Sogenannte Triebkräfte charakterisieren den Energiegewinn zwischen zwei Zuständen. Im Folgenden wird auf die einzelnen Faktoren eingegangen.

Triebkräfte

Die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen wird mit der Gibbs-Energie zusammenhängenden freien (Helmholtz) Energie

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

F...freie (Helmholtz) Energie

U...innere Energie

S...Entropie

beschrieben. Das System wird sich im Idealfall so lange verändern, bis $\Delta F = 0$.

Betrachtet man isotherme Bedingungen, bestimmt demnach die innere Energie U die freie Energie. Diese hängt von den chemischen (chemische Energie, Grenz- und Oberflächenenergie), mechanischen (Verzerrungsenergie), elektrischen (Coulomb Energie) und magnetischen (magnetische Energie) Zuständen des Systems ab.

Im Allgemeinen lassen sich die verschiedenen Energien ineinander überführen.

Für eine vollständige und schnelle Reaktion ist also eine Maximierung der Triebkraft zum Endzustand erwünscht, d.h. man versucht die Energie des Anfangszustands zu erhöhen bzw. die Energie des Endzustands zu verkleinern. Ein Erhöhen der Anfangsenergie könnte zum Beispiel durch ein kleineres Korn vor der Sinterung (Erhöhung der Oberflächenenergie) erreicht werden.

Die Triebkraft gibt nun an, mit welcher „Stärke“ das System in eine Richtung drängt. Die „ausführenden“ Komponenten der Reaktion werden im Folgenden beschrieben: Diffusion und Phasenbildung.

Diffusion

Für viele Zustandsänderungen ist eine Verschiebung der Teilchen innerhalb des Materials notwendig. Man unterscheidet im Allgemeinen zwischen vier solcher Diffusionsmechanismen:

- Leerstellenmechanismus: Ein Atom springt von seinem Gitterplatz in eine benachbarte Leerstelle

- (direkter) Zwischengittermechanismus: Ein Atom wandert über Zwischengitterplätze im Material
- Zwischengitterstoßmechanismus oder indirekter Zwischengittermechanismus: Ein Atom im regulären Gitter wird von einem anderen im Zwischengitter auf einen Zwischengitterplatz gestoßen. Letzteres nimmt den Platz im regulären Gitter ein.
- Platzwechselmechanismus: Zwei benachbarte Atome im regulären Gitter tauschen Plätze.

Bei entsprechenden Größenverhältnissen ist der energetisch günstigste Mechanismus die Teilchenwanderung im Zwischengitter (Abbildung 2.1.2. 1) [8]. Der Platzwechselmechanismus ist der ungünstigste Vorgang.

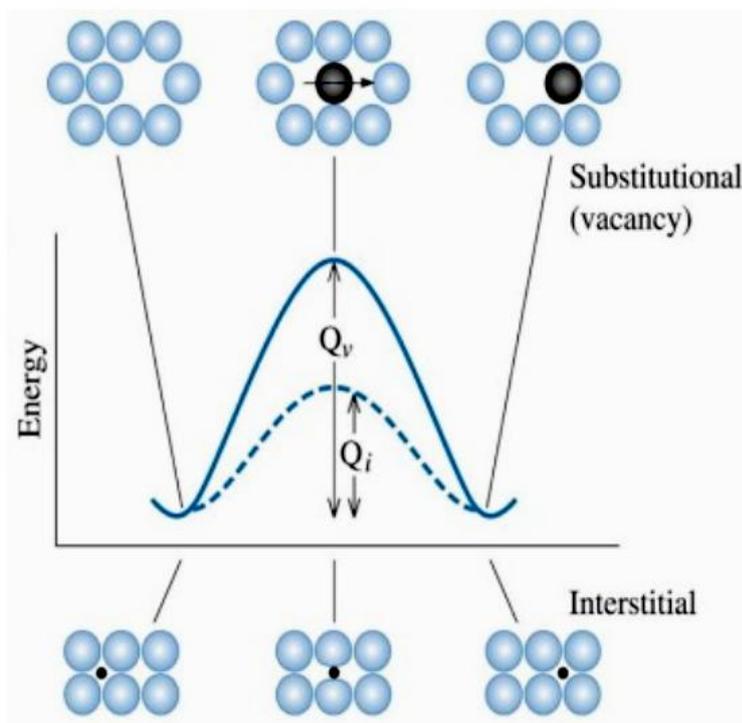


Abbildung 2.1.2. 1: Schematische Darstellung des Energieaufwands für Zwischengitter- und Leerstellensprünge [8]

Die für die Diffusion benötigte Energie wird durch Wärmeenergie aufgebracht. Wird die Energie Q für einen Sprung benötigt, dann ist die Wahrscheinlichkeit W für einen Sprung durch die Boltzmannverteilung gegeben:

$$W = e^{-Q/kT}$$

k...Boltzmann-Konstante (Proportionalitätsfaktor zwischen Temperatur und Energie)
Q...Aktivierungsenergie für einen Sprung

Anders ausgedrückt ist dies die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen mehr Energie besitzt, als die für den Sprung benötigte Aktivierungsenergie Q .

Konkret beeinflussen folgende Faktoren die Diffusionsrate [⁹]:

- Temperatur: Dies ist unmittelbar aus W herauszulesen. Eine höhere Temperatur begünstigt die Diffusion.
- Diffusionsmechanismus:
 - Fließt über Q ebenfalls in die Boltzmann-Verteilung ein. Bei einer hohen Aktivierungsenergie verkleinert sich W und somit die Diffusionsrate.
 - Anzahl der beteiligten Atome pro Sprung.
- Koordinationszahl des Gitters: Beschreibt die möglichen Atompositionen, in die eine Leerstelle springen kann.
- Schwingungsfrequenz der Atome: Gibt die Anzahl der „Sprungversuche“ des Atoms pro Sekunde an.
- Leerstellenkonzentration c_v : Mehr Leerstellen bedeuten mehr Sprungmöglichkeiten. Die Leerstellenkonzentration ist abhängig von der Temperatur: $c_v = e^{-E^F/kT}$, wobei es sich bei E^F um die Leerstellenbildungsenergie handelt.
- Art der Struktur:
 - Amorphe Strukturen weisen eine höhere Diffusionsrate als kristalline Strukturen auf – dies bedeutet für den Polykristall eine gegenüber der Volumendiffusion (Diffusion im Kristallgitter) wesentlich höhere Korngrenzendiffusionsgeschwindigkeit.
 - Dichte oder offene Strukturen.
- Bindungskräfte zwischen Teilchen.
- Größe der diffundierenden Teilchen.

Zusammengefasst ergibt sich folgende Proportionalität zur Diffusionsgeschwindigkeit v [⁹]:

$$v \propto N * KZ * \omega * W * c_v$$

N...Anzahl der pro Sprung beteiligten Atome

KZ...Koordinationszahl

ω ...Schwingungsfrequenz der Atome

Da es sich bei Diffusionssprüngen im Allgemeinen um statistische Vorgänge handelt, kommt es erst im Zusammenspiel mit einer Triebkraft (siehe Kapitel Triebkraft) zu einem Materialtransport.

Die Fickschen-Gesetze beschreiben dabei diese gerichteten Diffusionsströme:

1. Ficksches Gesetz: $J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)$

Das erste Gesetz beschreibt den Materialfluss für einen örtlichen Konzentrationsunterschied. Dies gilt für den stationären, also zeitunabhängigen Fall.

2. Ficksches Gesetz: $\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$

Die zeitliche Konzentrationsänderung wird durch das zweite Ficksche Gesetz beschrieben. Bei D handelt es sich in beiden Fällen um den Diffusionskoeffizienten, welcher als Proportionalitätskonstante fungiert. Dieser ist materialspezifisch und unterliegt einer Temperaturabhängigkeit:

$$D = D_0 * e^{-Q/RT}$$

Wobei der Faktor D_0 die zuvor genannten Abhängigkeiten (Koordinationszahl, Schwingungsfrequenz,...) enthält.

Für die meisten wichtigen praktischen Anwendungen gibt es schon Lösungen der Differentialgleichung, diese sind nachzuschlagen [10]. Grundsätzlich ist zu erwähnen, dass zwischen der gesamten diffundierten Menge Q oft folgende Zeitabhängigkeit zu beobachten ist [9]:

$$Q \propto \sqrt{t}$$

Dieser über die Zeit abgeschwächte Materialfluss lässt sich durch den kleiner werdenden Konzentrationsunterschied, und die somit kleiner werdende chemische Triebkraft, gut nachvollziehen.

Im Folgenden wird auf die für diese Arbeit wichtige Ionendiffusion eingegangen.

Ionendiffusion

Da Elektroneutralität innerhalb des Materials gewährleistet sein muss, müssen immer mehrere Ionensorten zusammen wandern (Interdiffusion). Dabei wird die Diffusionsgeschwindigkeit durch das langsamste Ion bestimmt.

In den meisten Fällen gilt weiters

$$\text{Diffusion von } A^{+n} > A^{+m} \text{ für } n < m$$

da ein niedriger ionisiertes Atom im Allgemeinen nicht so stark an die Struktur gebunden ist. Allerdings kommt es durch eine höhere Ionisierungsstufe auch zu einer Verkleinerung des Ionenradius und zu einer Begünstigung der Diffusion. Dies spielt bei Normalbedingungen gegenüber der stärkeren Bindung aber eine untergeordnete Rolle.

Abbildung 2.1.2.2 zeigt die Diffusionskoeffizienten von Fremdionen in einem MgO Einkristall. Hier ist die O^{2-} Diffusion am langsamsten und somit geschwindigkeitsbestimmend. Im Bezug auf die Perowskitstruktur kann aber die Sauerstoffionendiffusion wesentlich größer als die der Kationen sein [11].

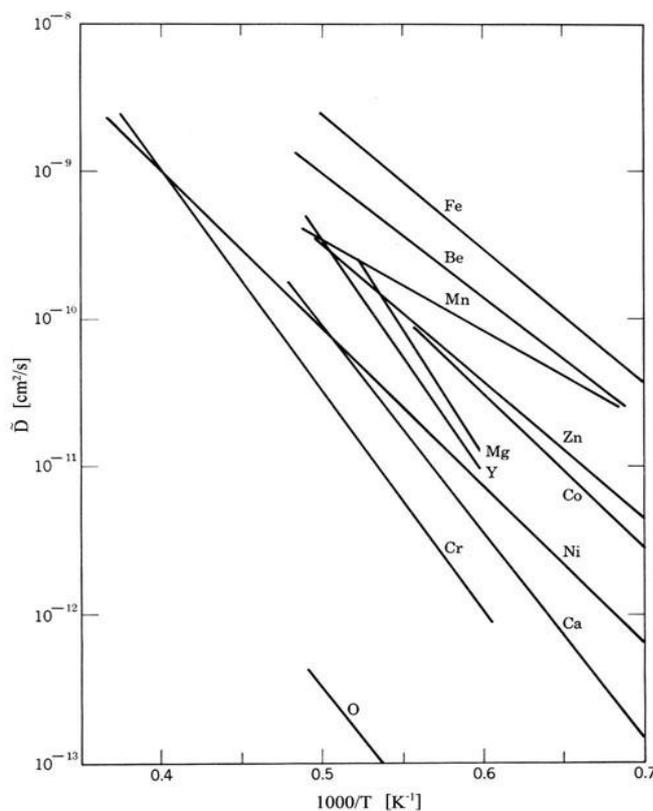


Abbildung 2.1.2.2: Arrhenius Darstellung der Tracerdiffusionskoeffizienten für verschiedene Elemente in einem MgO Einkristall [9]. Zu sehen ist, dass der Koeffizient der Metalle um einige Ordnungen größer als der des Sauerstoffs ist.

Bei kristallinen Strukturen ist weiters zwischen Volumen- D_v (innerhalb des Kristalls), Grenzflächen- D_g (entlang der Korngrenzen) und Oberflächendiffusion D_o zu unterscheiden, wobei

$$D_v < D_g < D_o$$

Der Unterschied zwischen den Diffusionsarten kann mehrere Größenordnungen betragen und hängt stark von äußeren Bedingungen wie Temperatur oder Verunreinigungen ab. So kann zum Beispiel eine Ablagerung von Verunreinigungen an Grenzflächen bei Oxidkeramiken zu einem höheren D_g führen [9].

Kombiniert man nun die geforderte Ladungsneutralität mit den Diffusionsarten, resultiert daraus, dass der Gesamtmaterialtransport durch das langsamste Ion auf seinem schnellsten Weg bestimmt ist. Abbildung 2.1.2.3 zeigt als Beispiel welche Diffusionsmechanismen bei der Sinterung von MgO in Abhängigkeit der wachsenden Korngröße geschwindigkeitsbestimmend sind.

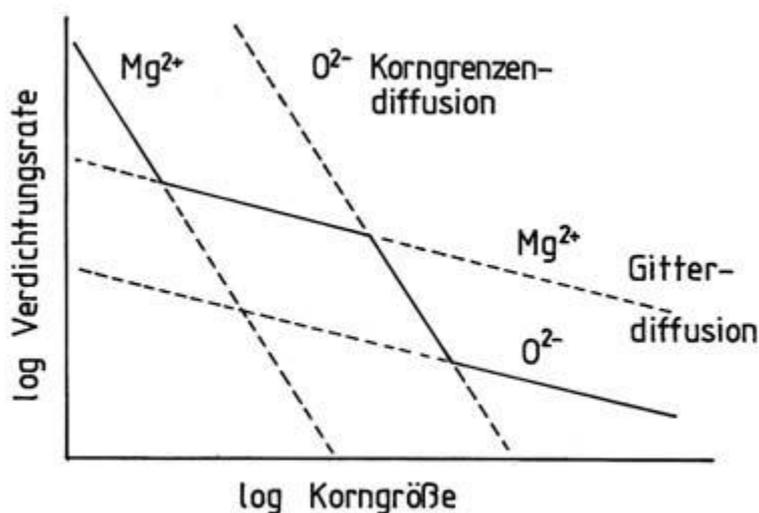


Abbildung 2.1.2.3: Diffusion bei der Sinterung von MgO. Die durchgezogene Linie zeigt immer den geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsmechanismus [9]

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei Ionenkristallen ist die Fremddiffusion von aliovalenten (haben andere Ionisierungsstufe als die Wirtsgitteratome) Ionen. Hierbei kommt es aufgrund der erwähnten geforderten Ladungsneutralität zur Leerstellenbildung im Anionen- bzw.

Kationengitter oder zu einer Zwischengitterplatzbesetzung. Erhöhte Leerstellenbildung führt zu einer größeren Diffusion.

Phasenbildungsreaktionen

In diesem Kapitel wird die für diese Arbeit wichtige heterogene Phasenbildung behandelt, bei der mehrere Reaktionspartner beteiligt sind. Der grundlegende, von der Kinetik bestimmte, Mechanismus besteht aus der Zufuhr der Reaktionspartner, der Bildungsreaktion und dem Abtransport der Reaktionsprodukte.

Nur die Phasenbildung ist durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, Ab- und Antransport der Edukte und Produkte durch die Diffusion. Naheliegender unterscheidet man deshalb zwischen einer diffusions- und einer phasenbildungskontrollierten Reaktion. Da in der Regel die Reaktionsgeschwindigkeit durch den langsamsten Schritt bestimmt wird, spricht man bei langsamer Diffusion von diffusionskontrolliert und bei langsamer Phasenbildungsreaktion von phasenbildungskontrolliert.

Bei einer diffusionskontrollierten Reaktion liegt eine zeitliche parabolische Abhängigkeit der gebildeten Phase vor. Im Gegensatz dazu findet sich bei der phasenbildungskontrollierten Reaktion ein linearer Zusammenhang. Liegen Keimbildungsschwierigkeiten vor tritt eine gehemmte Phasenbildung ein. Abbildung 2.1.2.4 zeigt die auf die Bildungskonstante normierten zeitlichen Verläufe der Phasenbildung. Die Bildungskonstante τ beschreibt dabei jene Zeit, bei der die Hälfte des Materials umgewandelt ist und ist durch

$$\tau = \frac{1}{k} \ln(2)$$

bestimmt. Bei k handelt es sich um die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Diese ist thermisch aktiviert und durch

$$k = A * e^{-\frac{Q}{RT}}$$

mit dem Stoßfaktor A bestimmt.

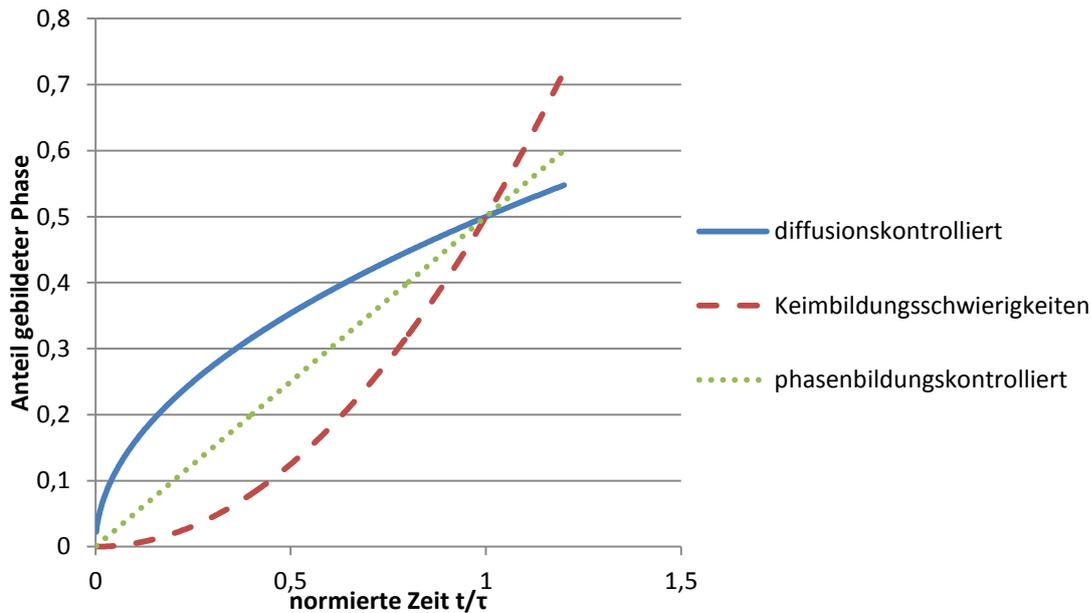


Abbildung 2.1.2.4: Vergleich der Kinetik unterschiedlicher Phasenbildungsreaktionen

Die Geschwindigkeitskonstante, und somit die Phasenbildungsgeschwindigkeit, hängt von folgenden Faktoren ab [12]:

- Kontaktfläche zwischen den reagierenden Teilchen.
- Keimbildung in der Produktphase: strukturelle Ähnlichkeit zwischen Edukt- und Produktphase erleichtert in den meisten Fällen die Keimbildung; des Weiteren beeinflussen Kristalldefekte die Keimbildung.
- Diffusionsraten der einzelnen beteiligten Ionen – durch Edukt- und Produktphase.
- Temperatur – wobei T_{\max} durch die Flüchtigkeit von Komponenten begrenzt ist.
- Homogene Verteilung der Inhaltsstoffe: dadurch entstehen mehr Kontaktflächen und kürzere Diffusionszeiten.

In der Praxis gilt es nun, die Parameter für eine schnelle Phasenbildung mit wenigen Verlusten zu optimieren.

2.2 Kinetik im Fall BNT-BKT

Sowohl während des Kalzinations- als auch während des Sinterprozesses bestimmen thermodynamische Gleichgewichte, die daraus resultierenden Triebkräfte, die Diffusion sowie die Phasenbildung den Verlauf der Reaktion.

2.2.1 Kalzinationsreaktion

Besprochen wird die in der Arbeit verwendete Mischoxidmethode, bei welcher die Ausgangsmaterialien als Oxide und Carbonate (Bi_2O_3 , TiO_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) vorliegen. Diese werden homogenisiert und bei erhöhter Temperatur ($800\text{ }^\circ\text{C}$) geglüht. Dadurch kommt es zur Festkörperreaktion und somit zur Bildung der gewünschten Perowskitstruktur. Abbildung 2.2.1.1 zeigt ein ternäres Phasendiagramm mit Na_2CO_3 als Alkalimetallkomponente, welches als Grundlage für folgende Beschreibungen dienen soll.

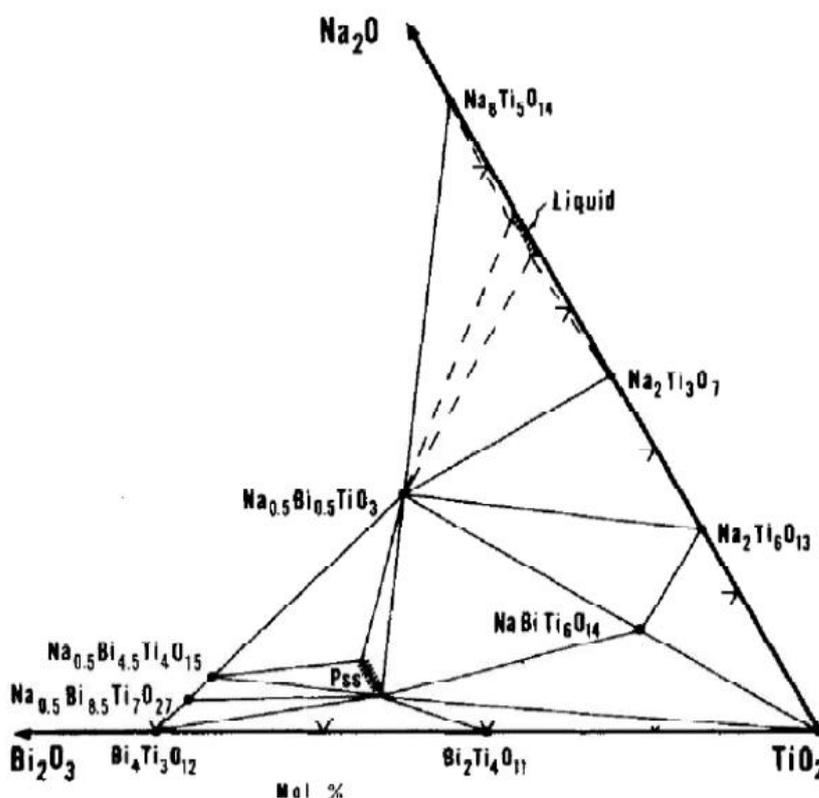


Abbildung 2.2.1.1: ternäres Phasendiagramm von Bi_2O_3 , TiO_2 und Na_2O [13]

Über die genaue Bildungsreaktion der gewünschten Phase während der Umsatzreaktion gibt es verschiedene Theorien. Laut Aksel et al. [14] dient die Kristallstruktur des Bismutoxids als Wirtsgitter, in welches die übrigen Elemente diffundieren. Für andere Prozessparameter wird

auch eine direkte Keimbildung der Phase aus Bismut, Titan und dem Alkalimetall vorgeschlagen. Hingegen gehen Kainz et al. [6] von Titanoxid als Wirtsgitter aus. Beide Argumentationen stützen sich auf in-situ Hochtemperatur XRD Messungen. Während des Prozesses kommt es über die Bildung von Zwischenphasen auch zu einer mehrstufigen Reaktion. Diese metastabilen Phasen sind laut Aksel et al. [14] ab 500 °C $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, das bei 600 °C zu $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ zerfällt und ab 650 °C (für reines BNT) verschwindet. Kainz et al. [6] beschreiben die Bildung der Zwischenphase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ für die meisten BNT-BKT Mischungen bei etwa 530°C, etwa zeitgleich mit der Bildung des Perowskits. Bei höheren Temperaturen kommt es zur Bildung von Alkalipolytitanaten, welche zusammen mit der Bismuttitanatphase die Perowskitkphase bilden. Andere Autoren [15, 16] gehen von ähnlichen Reaktionen während des Kalzinationsprozesses aus.

Darüber hinaus wird auf die Gefahr der Flüchtigkeit der Alkalimetalle, insbesondere des Kaliums, im Bereich zwischen der Dissoziation bei etwa 300 °C und dem Einbau bei etwa 500 °C in die neue Kristallstruktur hingewiesen. Abbildung 2.2.1.2 zeigt eine TG-MS Messung der Bildungsreaktion, in welcher die beiden Temperaturen gut durch die CO_2 Peaks zu erkennen sind.

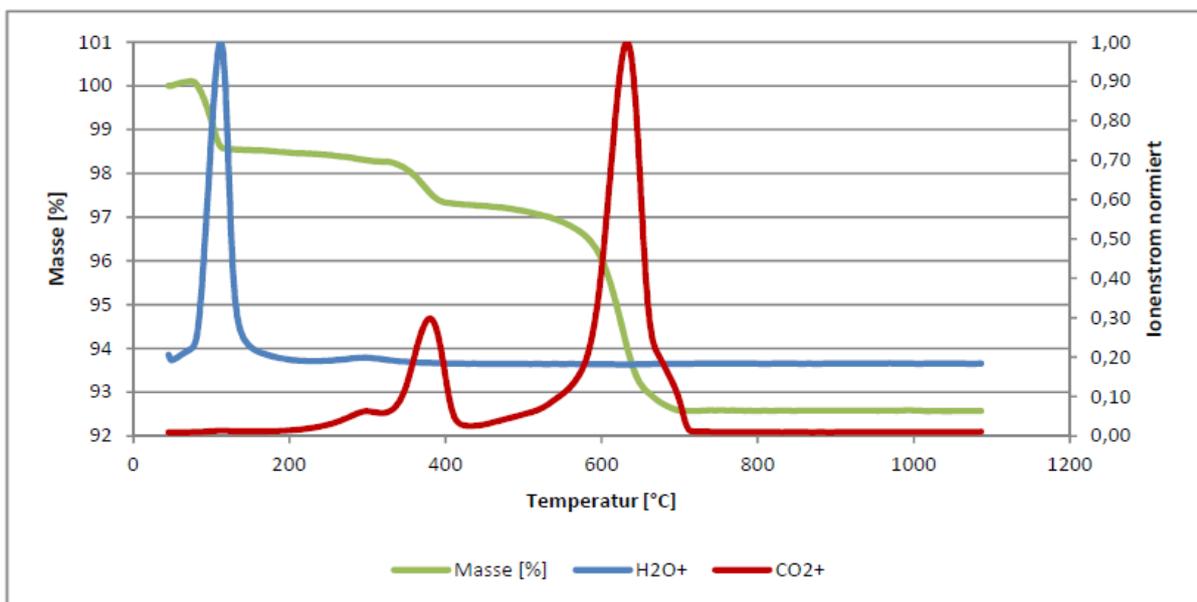


Abbildung 2.2.1.2: TG-MS Messung von BNT-10BKT bei einer Heizrate von 10 K/min. Der erste CO_2 Peak entsteht aufgrund der Dissoziation der Carbonate, der zweite größere aufgrund der Phasenbildung [6]

Wünschenswert sind eine vollständige Reaktion (reine Perowskitphase) und eine möglichst geringe Verflüchtigung von Komponenten mit hohem Dampfdruck (z.B. Alkaliverbindungen). Ein Homogenisieren und kleine Agglomerate der Ausgangsmaterialien zur Erhöhung der für die Reaktion notwendigen Berührungsflächen sollten dafür aus vorigen theoretischen Betrachtungen klar förderlich sein.

Andere Prozessparameter wirken sich allerdings komplizierter aus. So dient eine Verdichtung des Ausgangsmaterials zwar dem Verkürzen der Diffusionswege, lässt im Gegenzug aber auch den Dampfdruck an den Reaktionsorten ansteigen, was zu einer Verringerung der Triebkraft führt. Weiters führt eine Verdichtung zu einer stärkeren Versinterung der Agglomerate. Da das Endprodukt eine höhere Dichte als die Ausgangsstoffe aufweist, werden die naturgemäß entstehenden Freiräume nicht wieder bzw. nur zu einem geringen Teil wieder aufgefüllt. Dies führt zu einer Verminderung der Kontaktfläche.

Eine höhere Temperatur ermöglicht eine schnellere Reaktion, führt aber auch zu einer größeren Verflüchtigung der Alkalimetalle.

Im Rahmen der Arbeit wird die Heizrate des Kalzinationsprozesses verändert. Des Weiteren wird die Umsatzreaktion sowohl mit geschlossenem als auch mit offenem Umsatztiegel durchgeführt.

Hierbei kann argumentiert werden, dass eine höhere Heizrate sowie ein geschlossener Tiegel zu einer Reduktion der Verflüchtigung führt. Ein schnelles Erreichen der Endtemperatur führt zu einer zeitlichen Verkleinerung des besprochenen kritischen Bereichs, und ein Schließen des Tiegels verändert die Atmosphäre in Richtung der ausgasenden Materialien und sollte eine weitere Verflüchtigung hemmen. Doch man kann ebenso gegenteilig argumentieren: bei schneller Heizrate verschiebt sich die Bildung des Perowskits zu höheren Temperaturen. Folglich kommt es zur Vergrößerung des kritischen Temperaturbereichs. Ein geschlossener Tiegel wiederum führt zu einer Verkleinerung des Partialdruckgradienten zwischen den Reaktionsgasen und der umgebenden Atmosphäre, verkleinert also die Triebkraft der Reaktion und somit die Reaktionsgeschwindigkeit der Perowskitbildung.

2.2.2 Sinterung

Im Allgemeinen lässt sich der Sintervorgang in drei Stadien einteilen: Anfangs-, Schwindungs- und Endstadium. Abbildung 2.2.2.1 zeigt schematisch die Verdichtungsraten während der Sinterung.

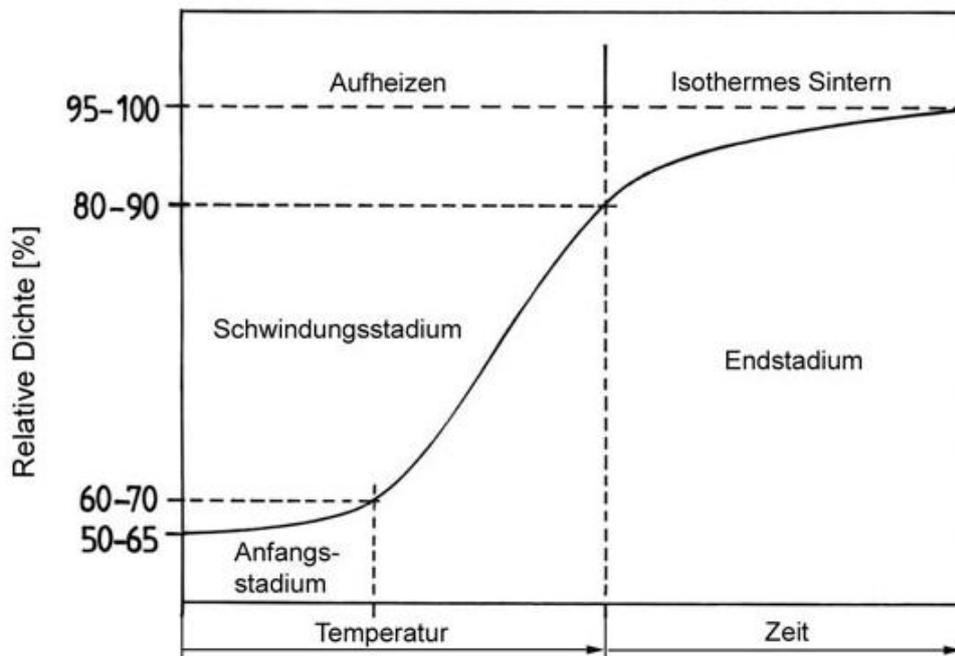


Abbildung 2.2.2.1: Verdichtung eines keramischen Formteils während der Sinterung [9]

Zu Beginn kommt es an den Kontaktflächen der einzelnen Teilchen zur Ausbildung von Sinterhälsen. Der vorherrschende Diffusionsmechanismus ist hierbei die Oberflächendiffusion [17]. Im Zwischenstadium, in welchem es zum größten Schwund kommt, dominiert die Korngrenzendiffusion. Abbildung 2.2.2.2 zeigt die Gefügestruktur am Ende des Zwischenstadiums für Titandiborid [9]. Zu sehen ist, dass noch Porenkanäle existieren, durch welche Gase entweichen können. Im Endstadium werden diese Kanäle durch Volumendiffusion geschlossen. Die Verdichtung findet so lange statt, bis der Druck des in den Poren eingeschlossenen Gases gleich dem Kapillardruck der Pore ist [18].

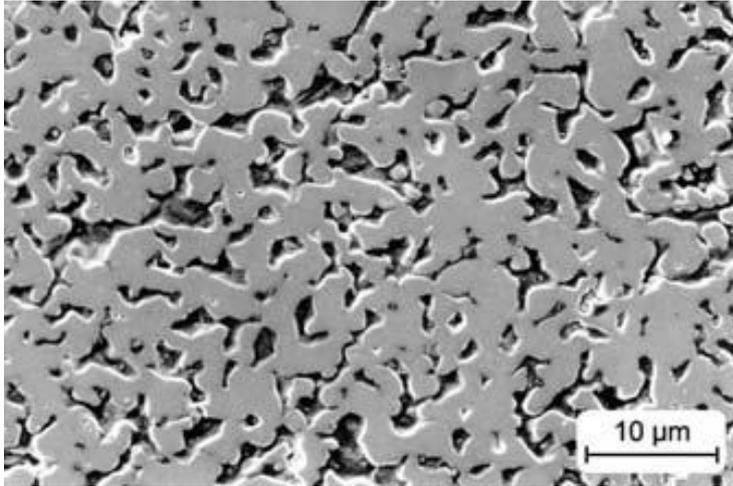


Abbildung 2.2.2.2: Gefüge am Ende des Zwischenstadiums bei Titandiborid. Zu erkennen sind die typischen Porenkanäle [9]

BNT-BKT

Je nach Zusammensetzung finden sich in der Literatur Sintertemperaturen zwischen 1050 °C und 1150 °C [19, 6]. Während der Sinterung kann es zusätzlich zur Verflüchtigung der Alkalimetalle auch zu einem Verlust von Bismut kommen. Bei ca. 1050 °C kommt es zur Bildung von Alkalipolytitanaten [16, 19]. Grund dafür ist laut [19] die geringere Phasenbildungsenergie. Andere Quellen [20] geben als Grund die vorhandene Nichtstöchiometrie insbesondere aufgrund der Verflüchtigung von Bismut während des Temperaturverlaufs an. Für kaliumreichere Proben wurde zusätzlich eine tertiäre bismutreiche Phase gefunden.

Durch die angenommene, überdurchschnittliche Verflüchtigung des dreiwertigen Bismuts, kommt es aufgrund der erwähnten geforderten Elektroneutralität zum Einbau von Sauerstoffleerstellen. Dies lässt sich anhand der Kröger-Vink-Notation folgendermaßen darstellen:



V...Leerstellen – negativ ' oder positiv ° geladen

Leerstellen und andere Defekte wirken sich auf Eigenschaften des Materials, wie Leckstrom oder Polarisierbarkeit, aus [19].

Eine wünschenswerte Sinterung ginge nun mit einer geringen Verflüchtigung der Komponenten sowie einem dichten Sinterkörper einher.

Wie bei der Umsatzreaktion kann man auch hier bei der Änderung von Prozessparametern keine eindeutigen positiven oder negativen Effekte vorhersagen.

Die Höhe der Sintertemperatur, die aufgrund der höheren Diffusion so hoch wie möglich gewählt werden sollte, ist durch ein Schmelzen von Komponenten begrenzt und somit nur sehr bedingt veränderbar.

Eine höhere Heizrate führt im Allgemeinen zu einem beschleunigten Sintervorgang, kann aber auch zu einer inhomogenen Sinterung zwischen Oberfläche und Probeninnerem führen.

In dieser Arbeit wurden die Sinteratmosphäre durch schließen und öffnen des Sinterschiffchens sowie die Abkühlrate verändert.

Ein geschlossenes Sinterschiffchen soll, wie bei der Kalzination, ein Abgasen der flüchtigen Elemente verhindern. Zusätzlich wird dem geschlossenen Tiegel umgesetztes Pulver der gleichen Zusammensetzung beigegeben, um durch die große Oberfläche des Pulvers die gewünschten Partialdrücke schneller zu erreichen. Andererseits ist ein Unterdrücken der Sinteraktivität aufgrund der Reduzierung des Partialdruckgradienten zu befürchten. Die Effekte sollten an der Enddichte der Probekörper erkennbar sein.

Eine langsame Abkühlrate gibt dem Gefüge Zeit, chemische Gleichgewichte einzustellen sowie mechanische Spannungen abzubauen. Dies kann zu einer Homogenisierung, Ausscheidungen, Abbau von Fehlstellen oder weiterer Nebenphasenbildung führen. Angenommen wird, dass der Einfluss der Abkühlrate bei kleinerem Korn größer ist, da die Korngrenzendiffusion im Allgemeinen wesentlich schneller als die Volumendiffusion ist. Aufgrund der rein passiven Kühlung des Ofens, wirkt sich der Unterschied der Abkühlraten nur im höheren Temperaturbereich bis etwa 400 °C stark aus (siehe Kapitel „Experimentelle Durchführung“).

2.3 Phasendiagramm BNT-BKT

Im Folgenden wird auf die für die elektrischen Eigenschaften relevanten Phasenübergänge im Niedertemperaturbereich eingegangen. Abbildung 2.3.1 zeigt einen Bereich des Phasendiagramms von BNT-BKT, in Abbildung 2.3.2 ^[21] sind temperaturabhängige Hysteresekurven für die Zusammensetzung BNT-22BKT zu sehen.

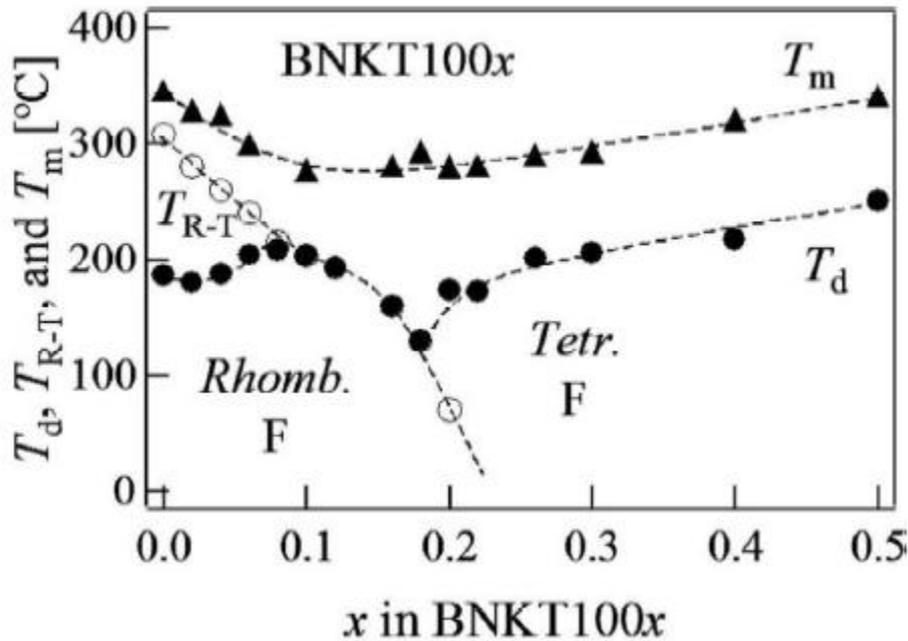


Abbildung 2.3.1: Phasendiagramm für BNT-BKT [22]

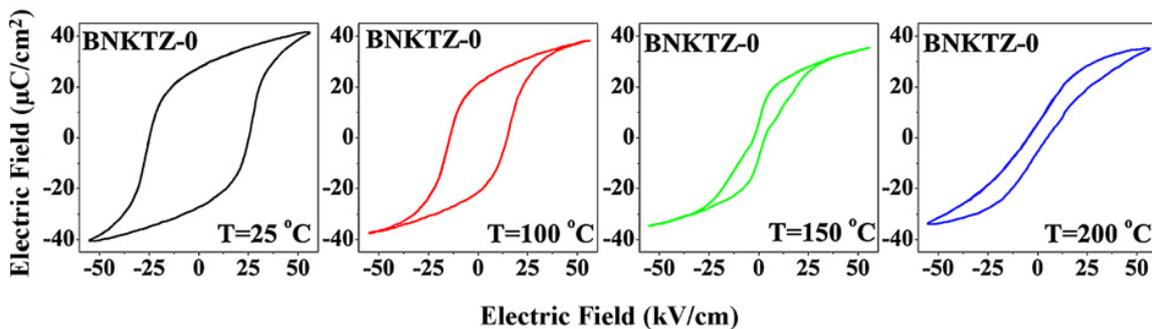


Abbildung 2.3.2: Veränderung der elektrischen Hysteresekurve in Abhängigkeit der Temperatur für die Zusammensetzung BNT-22BKT [21]

Unterhalb der Depolarisationstemperatur T_d weist das Material ferroelektrische Eigenschaften (Abbildung 2.3.2 links) und je nach Zusammensetzung eine rhomboedrische (natriumreiche Seite) oder tetragonale Struktur (kaliumreiche Seite) auf. Ab der Temperatur T_d verschwindet die remanente Polarisation (Bild 3 von Abbildung 2.3.2). Im Temperaturbereich T_d - T_m kann allerdings durch Anlegen eines äußeren Feldes eine ferroelektrische Polarisation induziert werden. Ab der Temperatur T_m , welche durch eine maximale relative Permittivität gekennzeichnet ist, weist das Material paraelektrische Eigenschaften und eine kubische Kristallstruktur auf.

Im Folgenden wird auf zwei weitere relevante Begriffe eingegangen:

Morphotrope Phasengrenze: Im Übergangsbereich von tetragonal-rhomboedrisch (siehe Abbildung 2.3.1) liegt die sogenannte morphotrope Phasengrenze vor, bei welcher es zu einer starken Veränderung der elektrischen Eigenschaften kommt.

Domänen: Durch die oben erwähnten Gittertransformationen entstehen sogenannte Domänen [23]. Hierbei handelt es sich um Bereiche, deren Polarisationsrichtungen in der tetragonalen Struktur 90° oder 180° bzw. im rhomboedrischen Gitter 71° , 109° oder 180° zueinander verschoben sind. 180° -Domänen dienen in erster Linie der Minimierung der Energie des elektrischen Feldes, andersartige Domänen dem Abbau mechanischer Spannungen.

2.4 Relaxoren

BNT-BKT zählt zu der Gruppe der Relaxormaterialien, welche die Charakteristik einer verbreiterten Phasenumwandlung haben [24].

Wie in Abbildung 2.4.1 zu sehen, kommt es bei Materialien mit Relaxoreigenschaften zu frequenzabhängigen Temperaturkurven der relativen Permittivität und des Verlustfaktors [25]. Angenommen wird, dass bei Relaxormaterialien schon bei hohen Temperaturen chemisch heterogene Bereiche (chemische Mikrodomänen) existieren. Diese weisen eine Größe im ein- bis zweistelligen Nanometerbereich auf. Eine Erklärung ist nun, dass diese Mikrodomänen ab einer gewissen Temperatur, die noch im paraelektrischen Bereich liegt, durch eine Ordnung auf den B-Plätzen polar werden [25]. Da die Temperatur die Kopplung der Teilchen beeinflusst, werden mit abnehmender Temperatur diese Domänen größer und es entstehen fluktuierende ferroelektrische Domänen. Dies führt zu einer Verschiebung der maximalen Resonanzfrequenz. Dadurch ist das Maximum der relativen Permittivität nicht thermodynamisch (z.B. Phasenumwandlung), sondern kinetisch bestimmt. Ab einer Temperatur T_F sind alle Bereiche im Material polar. Unterhalb von T_F kann man also von normalem ferroelektrischen Verhalten sprechen.

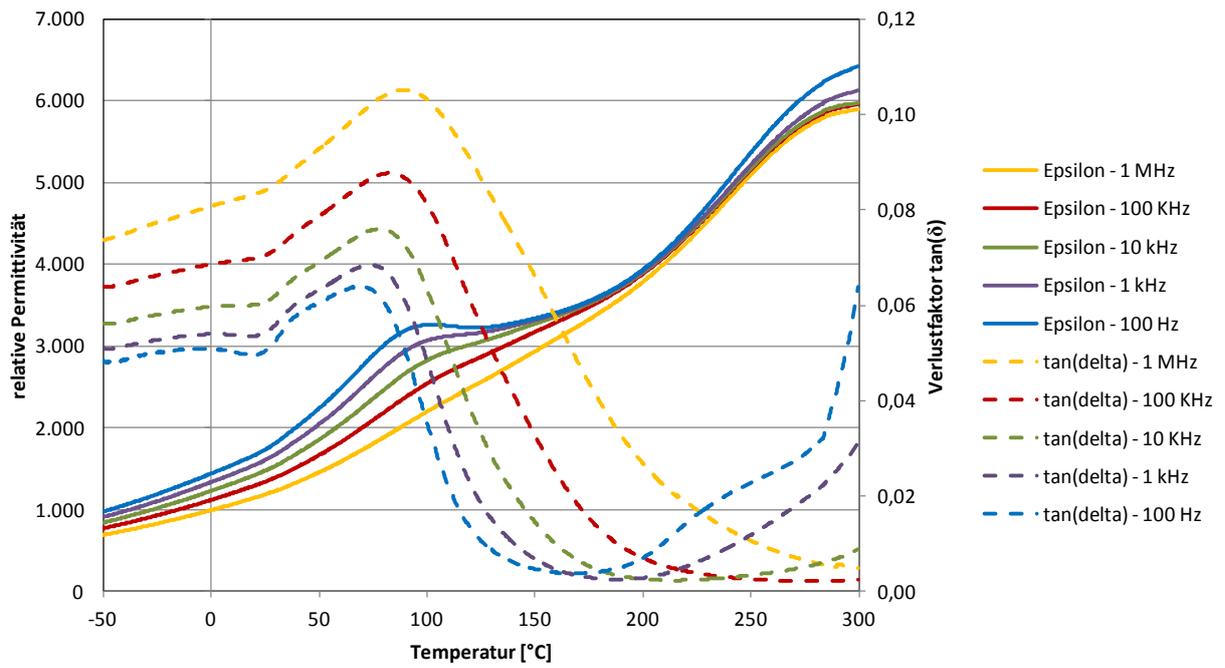


Abbildung 2.4.1: Relaxorverhalten von BNT-25BKT. Zu sehen ist eine Frequenzabhängigkeit der relativen Permittivität und des dielektrischen Verlustfaktors

3. Experimentelle Durchführung

3.1 Herstellung der Proben

Abbildung 3.1.1 skizziert den Ablauf der Probenherstellung. Die Punkte Kalzination und Sinterung werden als variable Parameter für die Prozessvariationen im Anschluss separat behandelt. Hergestellt wurden Proben der Zusammensetzungen $x = 0,1; 0,25; 0,75$ für $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$. Die Auswahl der Proben für $x = 0,1$ und $x = 0,75$ erfolgte aufgrund des höchsten Massenverlusts laut Kainz T. [6], $x = 0,25$ wurde aufgrund der Lage in der Nähe der morphotropen Phasengrenze gewählt.

Zuerst wurden die Ausgangsmaterialien Na_2CO_3 (99,99; Merck), K_2CO_3 (99,99; Ferro GmbH), TiO_2 (99,8%; Tronox) und Bi_2O_3 (99,9; MCP-HEK GmbH) im Verhältnis der gewünschten stöchiometrischen Zusammensetzung gemischt (Mischoxidmethode). Tabelle 3.1.1 zeigt die Einwaage für die drei Zusammensetzungen. Die Vormahlung bzw. Homogenisierung erfolgte im Walzenstuhl (Germatec, Bj.: 2009, Typ: UR1400FUEH) für 24 h mit 5 mm Yttrium-stabilisierten Zirkonkugeln unter der Beigabe von Ethanol. Das Ethanol wurde anschließend durch Eindampfen entfernt. Das getrocknete Pulver wurde gesiebt (500 μm).

Die darauf folgende Kalzination erfolgte 5 Stunden lang bei 800 °C (siehe Kapitel Kalzination) in einem Kammerofen (Carbolite CWF 1300). Die anschließende Nachmahlung erfolgte mit 2 mm Yttrium-stabilisierten Zirkonkugeln und der Beigabe von Ethanol und eines Dispergiermittels (Dispex A40, Ciba Spezialitätenchemie) in einer Kugelmühle (Fritsch PULVERISETTE4). Es wurde mit 200 Umdrehungen/min 5x20 min mit je 10 min Pause gemahlen. Das anschließende Eindampfen erfolgte bei 120 °C. Die Agglomeratgröße nach der Mahlung wies einen d_{90} von unter 1 μm auf. Nach Siebung mit einem 180 μm Sieb wurde dem gemahlten Pulver 5 % Polyethylenglycol (als 30 %ige Lösung; PEG20000; Alfa Aesar) durch Einreiben mit den Fingern beigegeben. Nach anschließender Trocknung bei 120 °C und erneutem sieben (180 μm) wurden zylindrische Grünkörper zu ca. 0,5 g mit 13 mm Durchmesser gepresst (150 MPa axialer Pressdruck, 5 min). Eine darauf folgende Entbinderung erfolgte für 5 Stunden bei 350 °C. Die notwendige Verdichtung wurde während des Sintervorgangs mit einer von der Zusammensetzung abhängigen Temperatur zwischen 1050 °C und 1150 °C erreicht (siehe Kapitel Sinterung).

Anschließend erfolgte ein Präparation der Proben für die jeweiligen Untersuchungen (für Elektronenmikroskopie Präparation am Felmi, für elektrische Messungen Beschichtungen mit Silberleitlack/goldspattern).

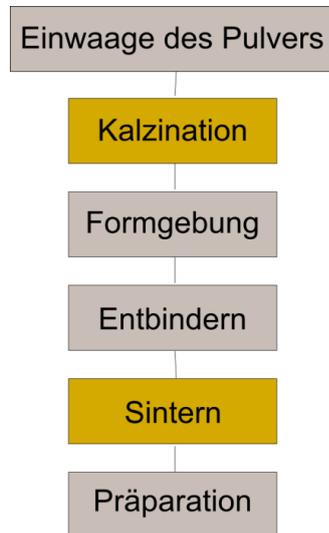


Abbildung 3.1.1: Ablauf der Probenherstellung

Tabelle 3.1.1: tatsächliche und berechnete Einwaagen der Oxide und Carbonate

Zusammensetzung	Einwaage [g]	Bi_2O_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	TiO_2
BNT-10BKT	berechnet	104,1680	21,3248	3,0897	71,4175
	tatsächlich	104,1686	21,3248	3,0903	71,4178
BNT-25BKT	berechnet	77,7063	13,2564	5,7620	53,2753
	tatsächlich	77,7063	13,2562	5,7616	53,2757
BNT-75BKT	berechnet	76,3391	4,3411	16,9818	52,3380
	tatsächlich	76,3391	4,3412	16,9820	52,3385

3.2 Prozessvariationen

Während des Herstellungsprozesses wurden vier Parameter im Prozess verändert, wie in Abbildung 3.2.1 zu sehen ist. Dies führt zu 16 verschiedenen Herstellungsvarianten je Zusammensetzung. Zusätzlich wurde für die 10BKT Mischung noch zwei weitere Varianten hinzugefügt, in welchen ein zweistufiges Umsatzprogramm verwendet wurde (siehe Kapitel Kalzination). Da ein ständiges Ausschreiben der einzelnen Prozessvariationen nicht sinnvoll ist, wurden Kürzel verwendet (siehe Tabelle 3.2.1).

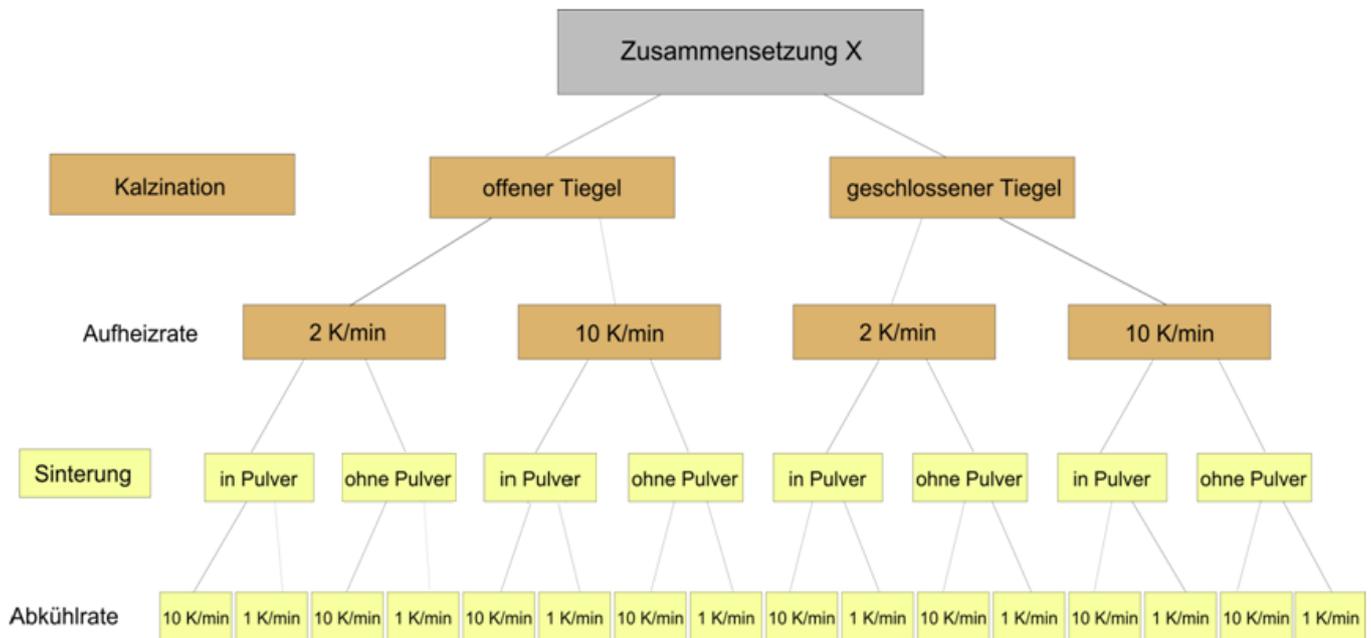


Abbildung 3.2.1: Prozessvariationen für die Zusammensetzungen x...BNT-10BKT, BNT-25BKT, BNT-75BKT

Tabelle 3.2.1: Erklärung der in der Arbeit verwendeten Kürzel

Probenbezeichnung: Buchstabe/Zahl1/Zahl2					
Buchstabe	Zusammensetzung	Zahl1	Kalzination	Zahl2	Sinterung
A	BNT-10BKT	1	offen, 2 K/min	1	offen, 10 K/min
B	BNT-25BKT	2	offen, 10 K/min	2	offen, 1 K/min
C	BNT-75BKT	3	geschlossen, 2 K/min	3	geschlossen, 10 K/min
		4	geschlossen, 10 K/min	4	geschlossen, 1 K/min
		5	offen, 2stufig		
		6	geschlossen, 2stufig		

Wie im Grundlagenkapitel beschrieben, können alle vier veränderten Parameter unterschiedliche Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf haben. Die experimentelle Vorgehensweise mit anschließender Messung der wichtigen strukturellen und elektrischen Parameter soll eine Beschreibung der Vorgänge erleichtern.

3.2.1 Kalzination

Abbildung 3.2.1.1 - Abbildung 3.2.1.3 zeigen die Temperaturverläufe für beide Heizraten sowie für das zweistufige Temperaturprogramm. Für die Abkühlrate wurde in beiden Fällen

5 K/min gewählt, wobei es durch die rein passive Ofenkühlung besonders bei niedrigeren Temperaturen zu einer wesentlich geringeren Abkühlung kommt.

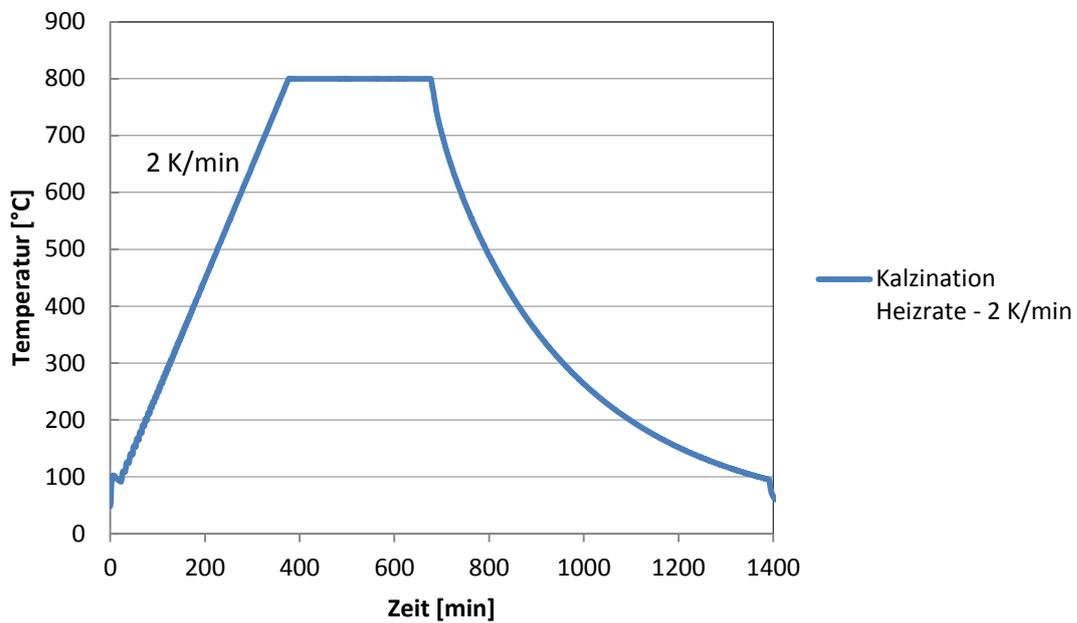


Abbildung 3.2.1.1: realer Temperaturverlauf der Kalzination für eine Heizrate von 2 K/min

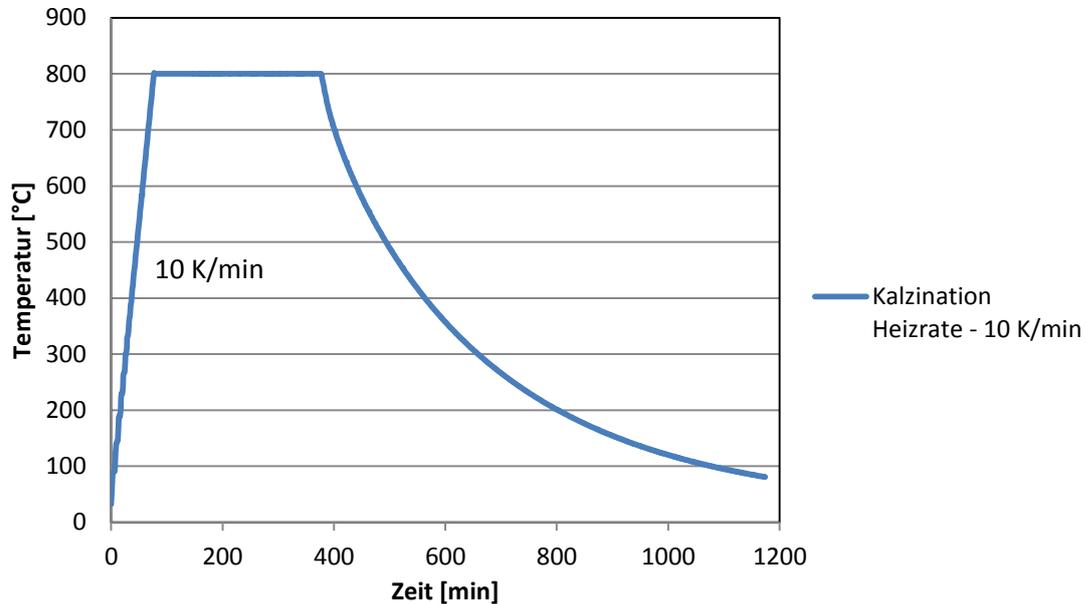


Abbildung 3.2.1.2: realer Temperaturverlauf der Kalzination für eine Heizrate von 10 K/min

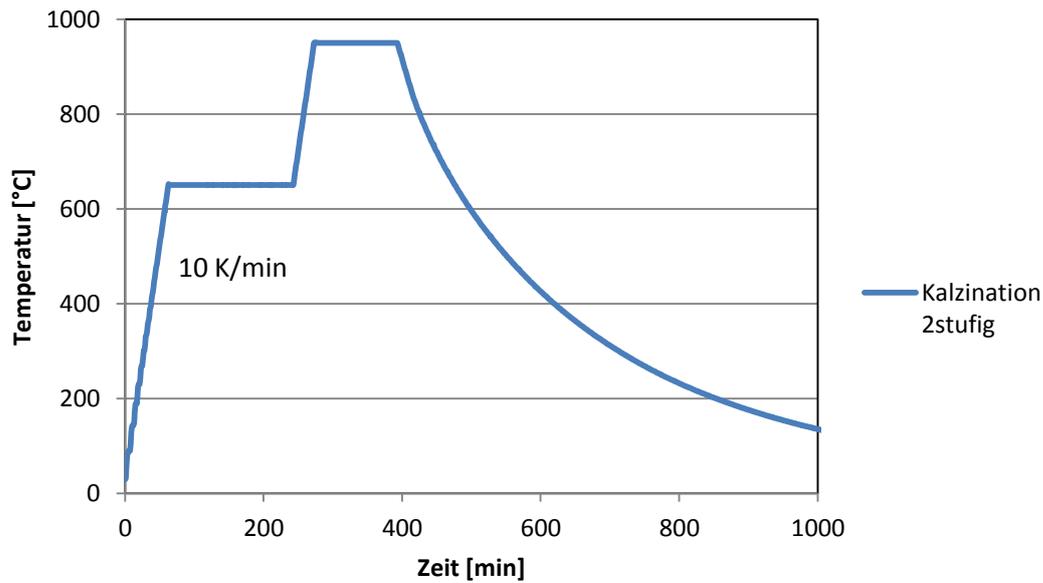


Abbildung 3.2.1.3: Temperaturverlauf der 2stufigen Kalzination

3.2.2 Sinterung

Abbildung 3.2.2.1 und Abbildung 3.2.2.2 zeigen die Temperaturverläufe der Temperaturprogramme für die Zusammensetzung BNT-75BKT ($T_{\max} = 1050\text{ °C}$ für 5 Stunden), Abbildung 3.2.2.3 die reale Abkühlrate für 10 K/min. Die Sinterverläufe für die Zusammensetzungen BNT-10BKT und BNT-25BKT sind bis auf die Sintertemperatur (1150 °C) analog.

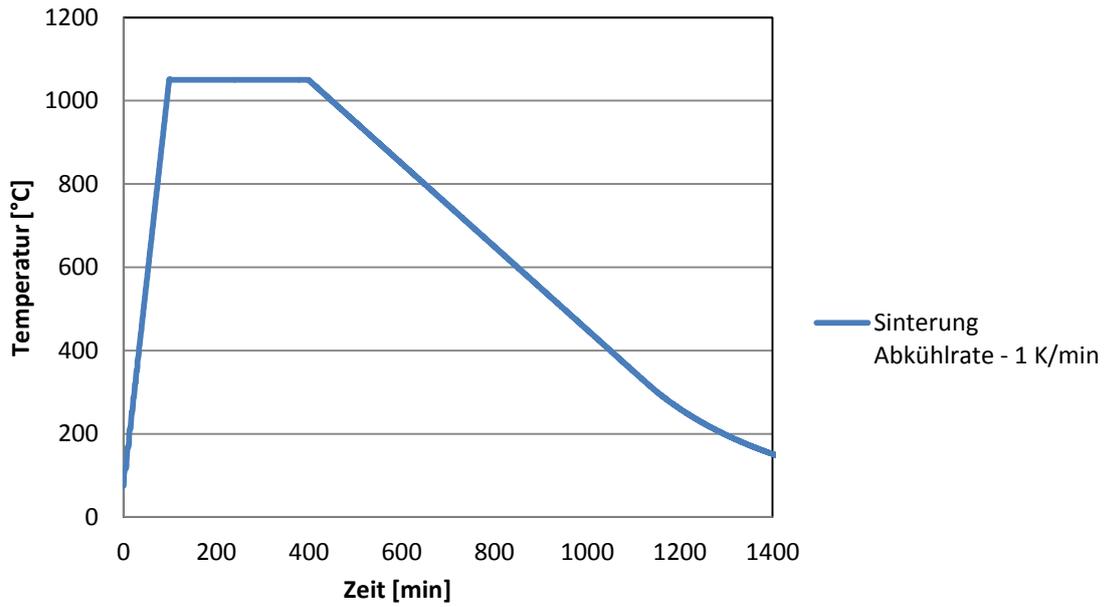


Abbildung 3.2.2.1: realer Temperaturverlauf der Sinterung für eine Abkühlrate von 1 K/min

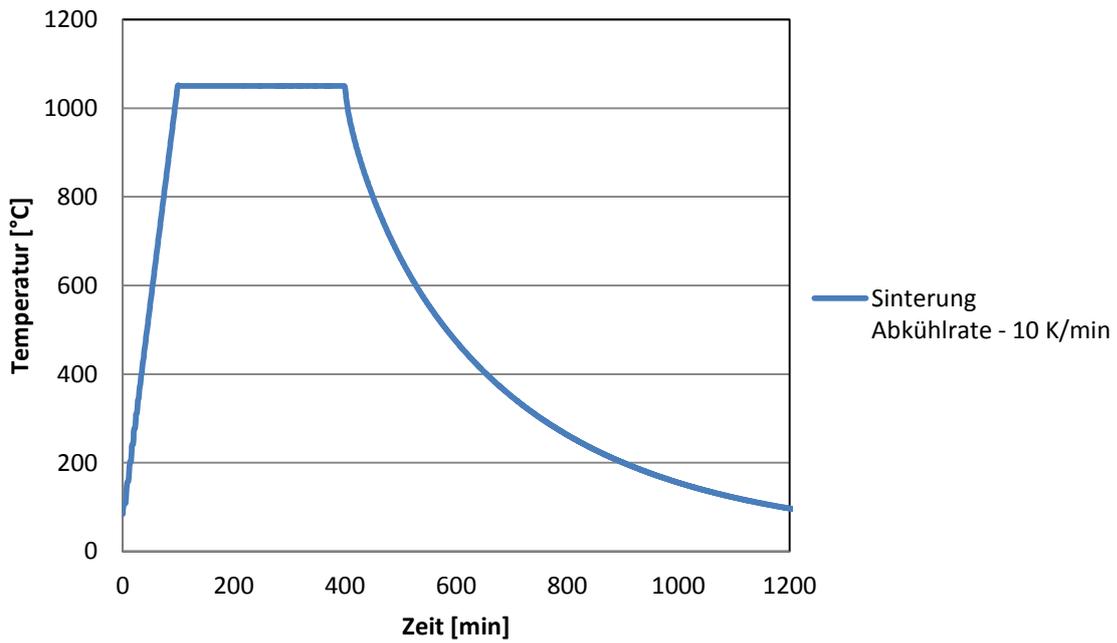


Abbildung 3.2.2.2: realer Temperaturverlauf der Sinterung für eine Abkühlrate von 10 K/min

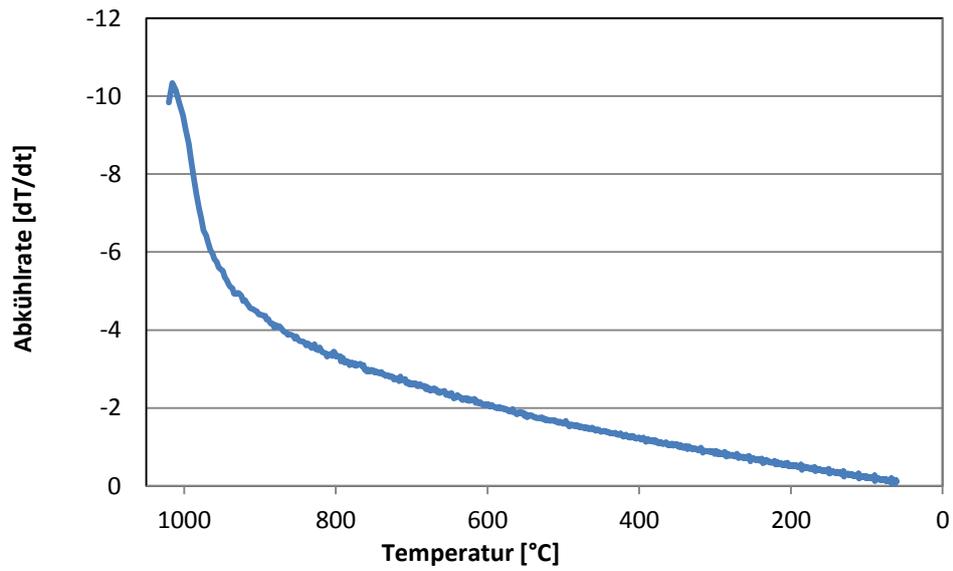


Abbildung 3.2.2.3: reale Abkühlrate für 10 K/min – durch die passive Kühlung wird eine wesentlich langsamere Rate erreicht

4. Charakterisierung

Im Folgenden werden die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Messungen erläutert.

Massenbestimmung

Der Gewichtsverlust während der Kalzination wurde durch Auswaage des Tiegels und des Pulvers vor (Messung 1) und nach der Kalzination (Messung 2) bestimmt. Dazu wurden die leeren Tiegel (Aluminiumoxid) zuerst im Kammerofen bei 1400 °C fünf Stunden lang ausgeheizt. Anschließend wurden sie mit dem Ansatzpulver gefüllt. Die gefüllten Tiegel wurden nun etwa 4 Stunden bei 220 °C in den Ofen gegeben, um das adsorbierte Wasser aus den hygroskopischen Carbonaten zu entfernen. Die Tiegel wurden anschließend direkt aus dem heißen Ofen in den Exsikkator gestellt, um eine erneute Adsorption von Wasser durch das Pulver zu vermeiden. Der abgekühlte Tiegel (+ Pulver) wurde anschließend abgewogen (Messung 1). Nach der Kalzination erfolgte eine erneute Messung des Tiegels mitsamt Pulver (Messung 2).

4.1 Strukturelle Charakterisierung

Teilchengrößenbestimmung

Eine Größenbestimmung der Agglomerate vor und nach der Kalzination sowie nach der Nachmahlung erfolgte mittels Laserstreuung (Messgerät: cilas 1064). Zum Vergleich der Messungen untereinander wurde der d_{90} (90 % der Teilchen < d_{90}) verwendet.

Dichtebestimmung

Die Bestimmung der Dichte erfolgte auf zweierlei Arten:

Geometrische Dichte: Die gesinterten Proben wurden mit einer Schiebelehre vermessen, abgewogen und daraus die Dichte berechnet.

Archimedesdichte: Hier erfolgt die Volumenbestimmung über Wasserverdrängung. Die Methode ist für dicht gesinterte Proben, bei denen eine signifikante Wasseraufnahme ausgeschlossen werden kann wesentlich genauer und wird auch immer als Vergleich herangezogen.

Schwundmessung - Durchmesser

Diese erfolgte über die Messung des Durchmessers vor und nach der Sinterung. Eine Abnahme des Durchmessers in Prozent wird angegeben.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Es wurden $\theta/2\theta$ -Messungen durchgeführt, bei denen Probenpulver nach der Kalzination und Sinterung (gemörsert) über Röntgenbeugung analysiert wird. Datenbanken mit Vergleichsmessungen dienen zur Identifizierung der Kristallstruktur der Probe. Über die Kristallstruktur gelangt man zur theoretischen Dichte des Materials.

Eine Sekundärphasenbestimmung wurde versucht, war allerdings aufgrund des relativ geringen Anteils bzw. aufgrund der zu geringen Streuwirkung der Zweitphase nur eingeschränkt möglich.

Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die Elektronenmikroskopie bietet verschiedene Methoden der Strukturanalyse. Die Detektion der Sekundärelektronen dient der topografischen Auflösung und somit der Sichtbarmachung von Poren. Rückstreuelektronen variieren mit der Intensität je nach Gewicht der Atomkerne im untersuchten Punkt. Bei schweren Atomkernen (in Falle BNT-BKT = Bismut) kommt es zu größerer elastischer Streuung und somit zu einem intensiverem (helleren) Signal. Damit sind Sekundärphasen mit Bismutüberschuss (heller) bzw. Bismutunterschuss (dunkler) gut von der Hauptphase zu unterscheiden.

Des Weiteren kann bei der Kontrastgebung der sogenannte „Channeling Contrast“ [²⁶] verwendet werden, bei welchem unterschiedliche Kristallorientierungen mit verschiedener Intensität rückstreuen. Dadurch sind die einzelnen Körner sowie die ferroelektrischen 90° Domänen innerhalb eines Kornes gut sichtbar zu machen. Durch diese Methode lässt sich die Korngröße des Materials gut bestimmen.

Für eine quantitative Analyse im mikroskopischen Bereich dient die Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX). Allerdings ist die quantitative Aussagekraft durch eine relativ große Eindringtiefe des Elektronenstrahls ($>1 \mu\text{m}$) und durch eine teilweise Überlagerung der Röntgenpeaks der untersuchten Elemente begrenzt. Insbesondere der durchgehend zu geringe gemessene Anteil des nicht flüchtigen Titans lässt auf einen systematischen Messfehler

schließen. Im Folgenden wird die Quantifizierung deshalb nur zur Analyse der Sekundärphase verwendet, um einen groben Überblick der Stöchiometrie zu bekommen.

4.2 Elektrische Charakterisierung

Die elektrischen Messungen unterteilen sich in Klein- und Großsignalmessungen. Kleinsignalmessungen werden mit kleiner Spannung (ca. 1 Volt) durchgeführt. In diesem Bereich ist ein lineares Verhalten der gemessenen Größen zu erwarten. Bei Großsignalmessungen (im kV Bereich) tritt in der Regel nichtlineares Verhalten (bei ferroelektrischen Materialien z.B. Domänenwandbewegung, Phasenübergänge) auf. Eine Messung des gleichen Kennwerts mit Klein- und Großsignal erfasst also teilweise unterschiedliche Phänomene.

4.2.1 Kleinsignalmessungen

Kapazität und Verlustfaktor

Kapazität und Verlustfaktor werden im Wechselstrom bei einer Frequenz von 1 kHz und einer Spannung von ca. 1V gemessen. Über die Geometrie der Probe gelangt man über die Kapazität zur materialspezifischen Permittivität ϵ , welche die Durchlässigkeit des Materials für elektrische Felder angibt.

Piezoelektrische Konstante

Diese ist die Proportionalitätskonstante zwischen angelegtem elektrischen Feld und Länge der Dehnung. Die Messung erfolgt über eine mechanische Belastung von 0,25 Newton mit einer Schwingungsfrequenz von 110 Hz und der Messung der daraus resultierenden elektrischen Ladung.

Temperaturabhängige Messungen

Im Bereich zwischen -50 °C und 250 °C wurde in Intervallschritten sowohl die relative Permittivität als auch der Verlustfaktor für je 5 verschiedene Frequenzen (in Zehnerpotenzen: 100 Hz – 1 MHz) gemessen. Änderungen lassen Rückschlüsse auf Phasenumwandlungen bzw. Relaxoreffekte zu, welche im Grundlagenkapitel besprochen wurden.

4.2.2 Großsignalmessungen

Der Inputparameter der Großsignalmessungen ist eine Hochspannung in Form einer Dreiecksschwingung mit einer Frequenz von 0,1 Hz. In Abhängigkeit dieses Signals wurden folgende Parameter gemessen:

Spannungs-Polarisationskurve

Es wurde die Ladung der Probe in Abhängigkeit der Spannung gemessen. Daraus lässt sich die Polarisation bestimmen. Des Weiteren lassen sich aus der Kurve die remanente Polarisation sowie die Koerzitivfeldstärke ablesen. Ist das Material bei der maximalen Spannung in Sättigung, lässt sich auch die maximale Polarisation bestimmen.

Spannungs-Stromkurve

Stromspitzen lassen Rückschlüsse auf Vorgänge im Material zu. So stimmt zum Beispiel die Lage des Strompeaks bei BNT-10BKT relativ genau mit der Koerzitivfeldstärke überein.

Spannungs-Dehnungskurve

Aus dem Längenunterschied zwischen 0 Spannung und maximaler Spannung lässt sich die piezoelektrische Konstante für große Spannungswerte berechnen. Er ist in der Regel nicht mit der piezoelektrischen Konstante des Kleinsignals identisch. Dies lässt auf andere Vorgänge im Material bei Hochspannungen schließen.

Messergebnisse und Interpretation

Die Messergebnisse nach der Kalzinationsreaktion werden im Anschluss für alle drei Zusammensetzungen gemeinsam diskutiert. Die Messergebnisse der gesinterten Proben werden für jede Zusammensetzung separat besprochen. Für die Dichte- und Schwundmessungen wurden 4 Proben je Prozessvariation vermessen, für die elektrischen Kleinsignalmessungen (mit Ausnahme der temperaturabhängigen Messungen der relativen Permittivität und des Verlustfaktors) drei Proben. Im Folgenden wird der Mittelwert der Ergebnisse angegeben. Für die Untersuchungen im Elektronenmikroskop, XRD-Messungen, die elektrischen Großsignalmessungen sowie die temperaturabhängigen Kleinsignalmessungen erfolgte die Messung einer einzelnen Probe.

5. Messungen nach der Kalzination

5.1 Gewichtsverlust

Durch die Reaktionen während der Kalzination kommt es zu einem theoretischen Massenverlust. Tabelle 5.1 zeigt den Vergleich des theoretischen Massenverlusts zu dem tatsächlich gemessenen. Zu sehen ist, dass nur bei einstufigem Umsatz mit langsamer Aufheizrate (insbesondere bei geschlossenem Tiegel) sowie bei zweistufigem Umsatz der theoretische Massenverlust erreicht wird. Das lässt auf unvollständige Kalzinationsprozesse bei schneller Aufheizrate schließen. Dies ist eventuell durch die bei schneller Aufheizrate resultierende kürzere Zeit im für die Festphasensynthese benötigten Temperaturbereich zu erklären.

Tabelle 5.1: Vergleich des tatsächlich gemessenen Massenverlusts während der Kalzinationsreaktion mit dem theoretischen Massenverlust

Masse [g]	vor Kalzination		nach Kalz.	Massenverlust		
	<i>Probe</i>	<i>Pulver</i>	<i>Tiegel+Pulver</i>	<i>T.+P.</i>	[g]	[%]
A1	30,15	81,97	80,50	1,47	4,89	4,91
A2	30,12	81,91	80,46	1,45	4,81	4,91
A3	30,13	81,93	80,45	1,48	4,91	4,91
A4	30,14	81,94	80,48	1,46	4,84	4,91
A5	30,16	84,05	82,57	1,48	4,91	4,91

A6	30,09	83,98	82,50	1,48	4,92	4,91
B1	30,09	81,78	80,32	1,46	4,85	4,88
B2	30,17	81,85	80,41	1,44	4,77	4,88
B3	30,10	81,77	80,30	1,47	4,88	4,88
B4	30,15	81,83	80,38	1,45	4,81	4,88
C1	30,11	81,38	79,97	1,41	4,68	4,85
C2	30,15	81,40	80,00	1,40	4,64	4,85
C3	30,12	81,39	79,93	1,46	4,85	4,85
C4	30,15	81,42	80,00	1,42	4,71	4,85

5.2 Röntgenspektroskopie

Nach der Kalzination wurden die Pulver mittels XRD untersucht. Abbildung 5.1 bis Abbildung 5.3 zeigen die Beugungsspektren für die jeweiligen Zusammensetzungen und ihren Prozessvariationen. Innerhalb einer Zusammensetzung ist zwischen den unterschiedlichen Prozessen kein Unterschied zu erkennen. Des Weiteren sind in den Spektren keine Sekundärphasen zu sehen. Im Allgemeinen kann man im Bezug auf die XRD Daten von einer vollständigen Perowskitbildung sprechen. Tabelle 5.2 zeigt die aus den Spektren berechneten theoretischen Dichten bzw. Gitterkonstanten, wobei der Zusammensetzung 10BKT ein rhomboedrisches Gitter und den beiden anderen Zusammensetzungen ein tetragonales Gitter zugeordnet wurde. Die Wahl der Kristallstrukturen erfolgte aufgrund des schon bekannten Phasendiagramms. Ohne dieses Vorwissen wäre eine genaue Unterscheidung zwischen tetragonalem und rhomboedrischem Gitter nicht ohne weiteres möglich gewesen, da in den XRD-Spektren der umgesetzten Pulver die gitterspezifischen Doppelpicks nicht zu erkennen sind. Als Beispiel zeigt Abbildung 5.4 einen Vergleich der Röntgenspektren der drei Zusammensetzungen. Hier sollte es beispielsweise beim tetragonalen Gitter (25BKT, 75BKT) bei dem 56° Reflex sowie beim $46,5^\circ$ Reflex bei allen Zusammensetzungen zur Ausbildung von 2 Peakspitzen kommen. Dies ist nicht zu erkennen.

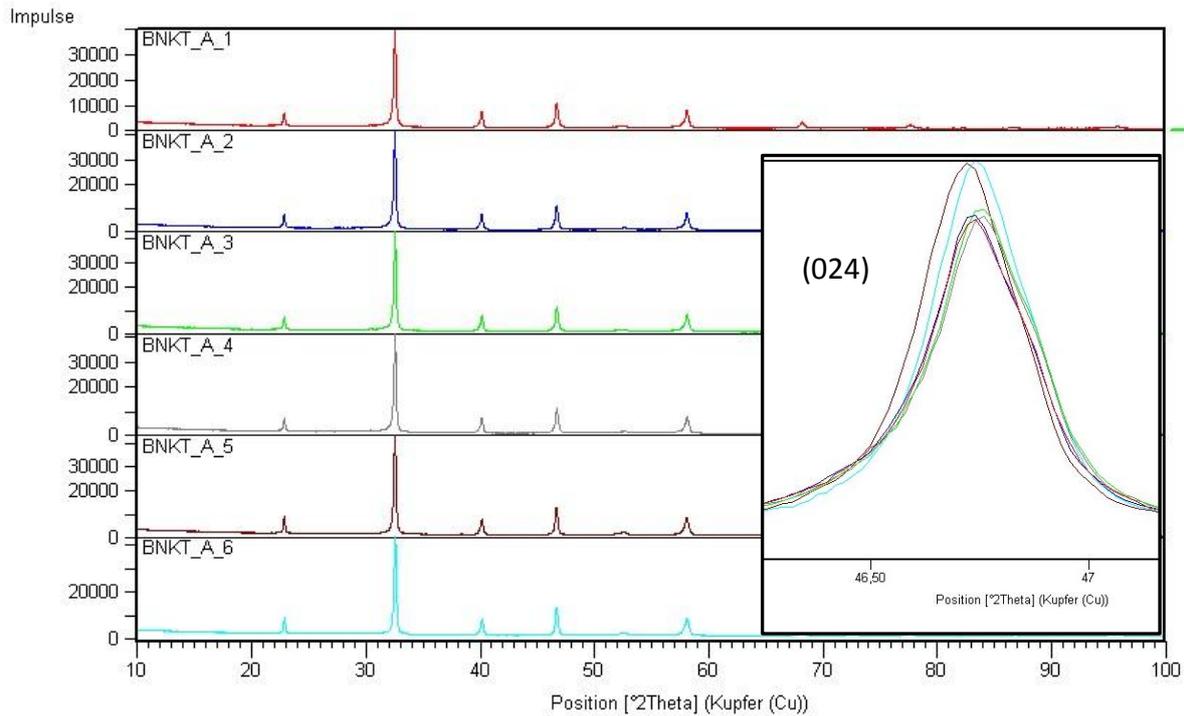


Abbildung 5.1: Vergleich der Beugungsspektren der verschiedenen Prozessvariationen von BNT-10BKT. Rechts ist eine Vergrößerung der (024) Beugungsebene zu sehen.

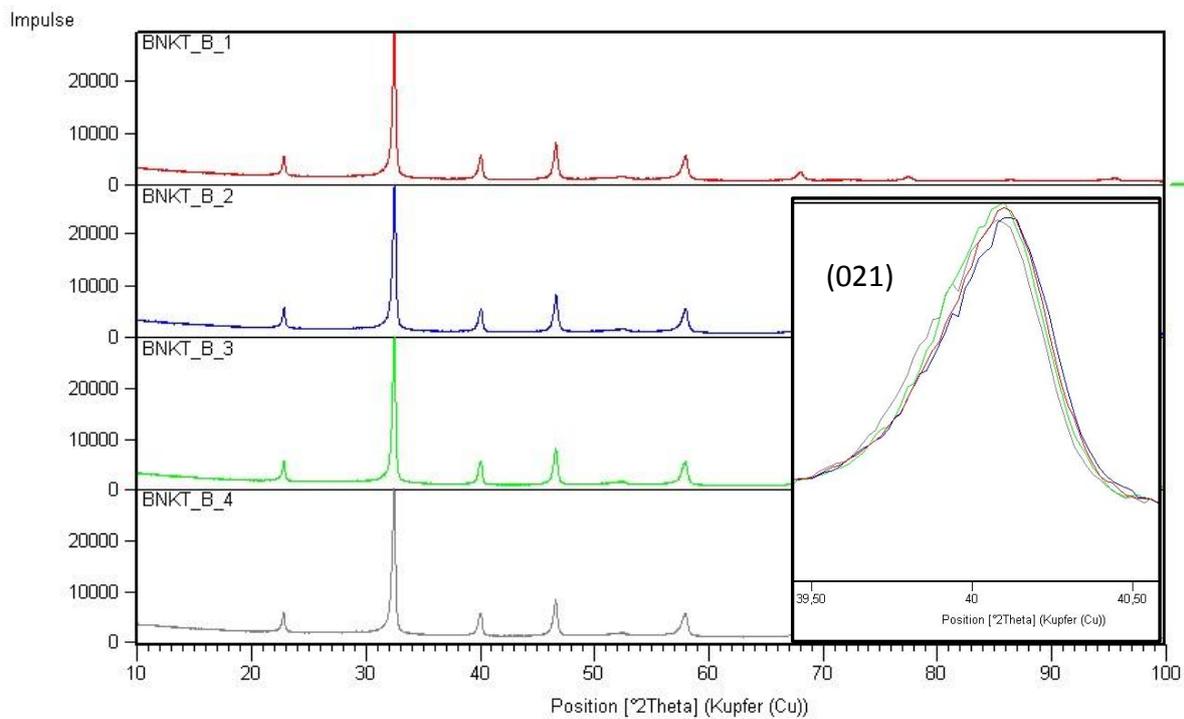


Abbildung 5.2: Vergleich der Beugungsspektren der verschiedenen Prozessvariationen von BNT-25BKT. Rechts ist eine Vergrößerung der (021) Beugungsebene zu sehen.

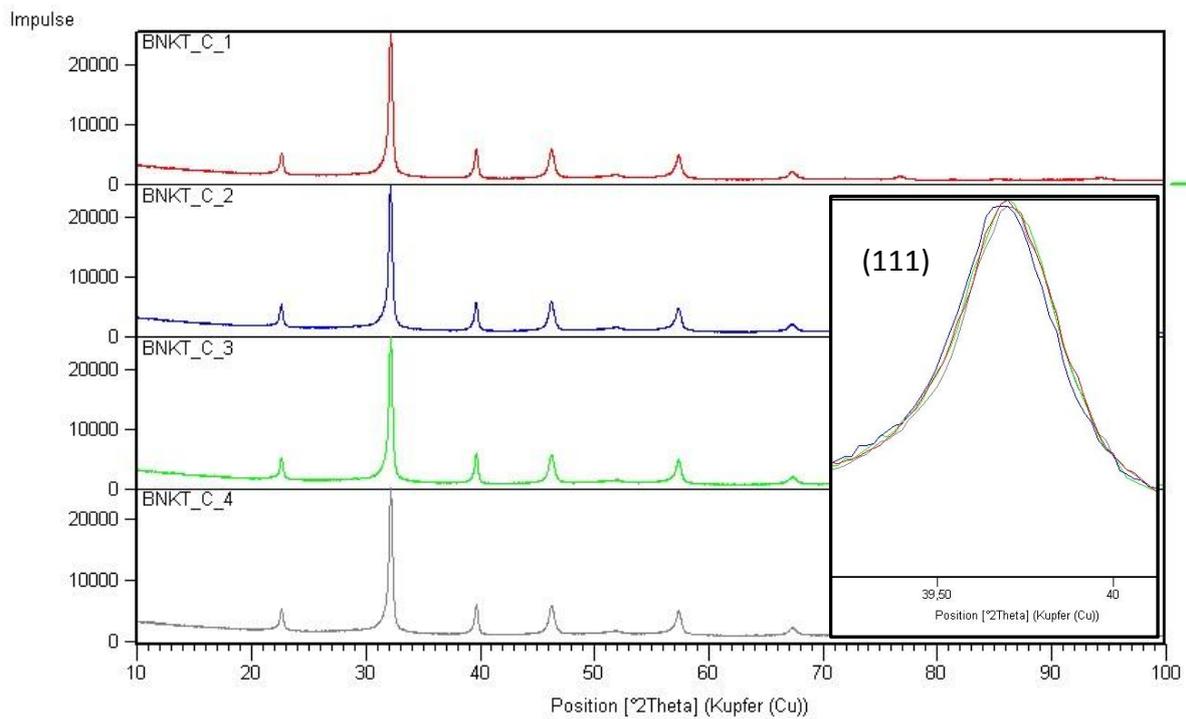


Abbildung 5.3: Vergleich der Beugungsspektren der verschiedenen Prozessvariationen von BNT-75BKT. Rechts ist eine Vergrößerung der (111) Beugungsebene zu sehen.

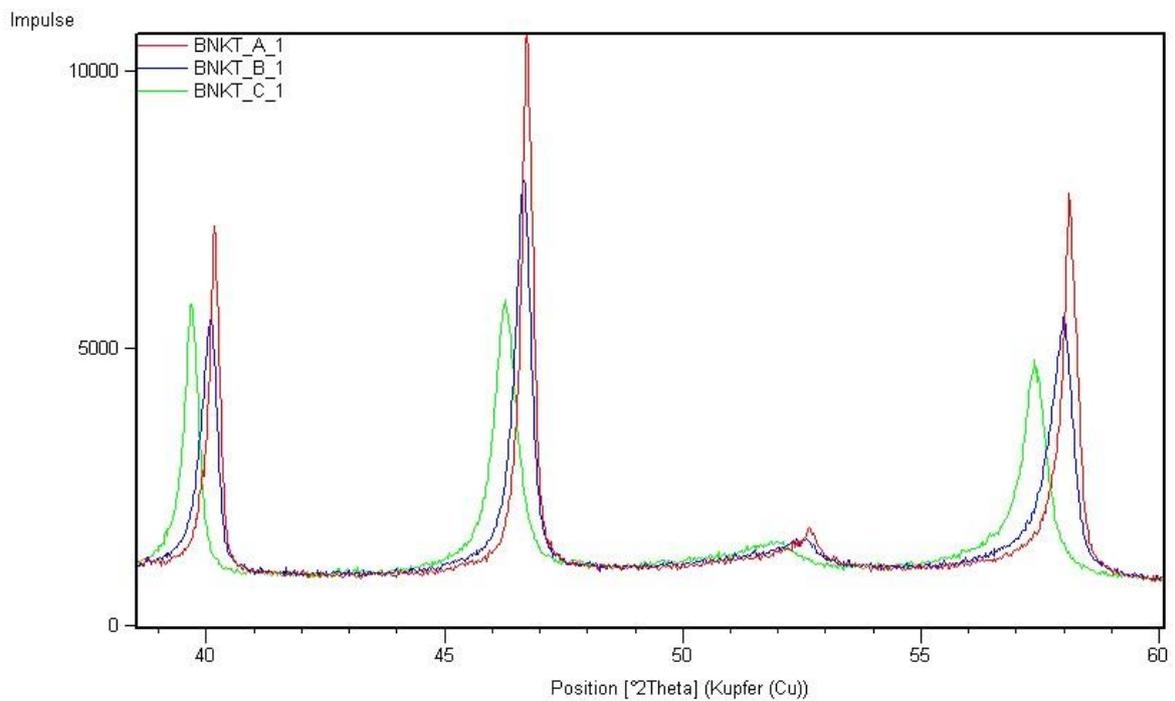


Abbildung 5.4: Vergleich der Spektren der unterschiedlichen Zusammensetzungen

Tabelle 5.2: theoretische Dichte $\rho_{theo.}$ [g/cm³] und Gitterkonstanten a, c der Kristallstruktur nach der Kalzination

	BNT-10BKT			BNT-25BKT			BNT-75BKT		
	Struktur R3c			Struktur P4bm			Struktur P4mm		
Prozess	$\rho_{theo.}$	a [Å]	c [Å]	$\rho_{theo.}$	a [Å]	c [Å]	$\rho_{theo.}$	a [Å]	c [Å]
1	5,982	5,495	13,472	5,995	5,489	3,933	5,964	3,921	3,947
2	5,982	5,495	13,468	5,999	5,505	3,906	5,953	3,923	3,950
3	5,980	5,495	13,473	5,994	5,507	3,908	5,959	3,922	3,947
4	5,981	5,494	13,475	6,002	5,509	3,899	5,956	3,923	3,948
5	5,962	5,495	13,514						
6	5,961	5,495	13,516						

5.3 Partikelgröße

Die Messungen der Teilchengrößen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die größeren Partikel im Fall BNT-10BKT könnten mit der höheren Diffusivität der Natriumionen im Gegensatz zu den Kaliumionen zu erklären sein. Daraus resultiert ein schnelleres Kornwachstum und somit weniger Zeit für die Keimbildung. Im Allgemeinen ist die Teilchengröße bei geschlossenem Umsatz bei allen Zusammensetzungen etwas größer. Die Nachmahlung führte zu einer einheitlichen Teilchengröße innerhalb der einzelnen Zusammensetzungen.

Tabelle 5.3: gemessene Teilchengrößen nach der Kalzination (=K) und nach anschließender Mahlung in der Kugelmühle (=M)

d_{90} [µm]	BNT-10BKT		BNT-25BKT		BNT-75BKT	
Prozess	K	M	K	M	K	M
1	4,91	1,00	1,81	0,75	1,60	0,82
2	5,14	1,02	1,87	0,76	1,62	0,86
3	6,29	1,03	2,04	0,76	1,93	0,84
4	6,00	1,01	2,00	0,77	1,82	0,83
5	5,92	1,00				
6	6,47	1,02				

6. Messungen nach der Sinterung

6.1 BNT-10BKT

6.1.1 Strukturelle Messungen

Dichte- und Schwundmessungen

Abbildung 6.1.1 zeigt den Vergleich der relativen Dichte. Werte um 0,98 kennzeichnen ein dicht gesintertes Material. Das zweistufige Kalzinationsprogramm führte zu einer etwas niedrigeren Dichte. Schwundmessungen (Abbildung 6.1.2) zeigen einen Schwund zwischen 18,4 und 19,4 %. Eine spezielle Auswirkung von bestimmten Prozessparametern ist nicht auszumachen.

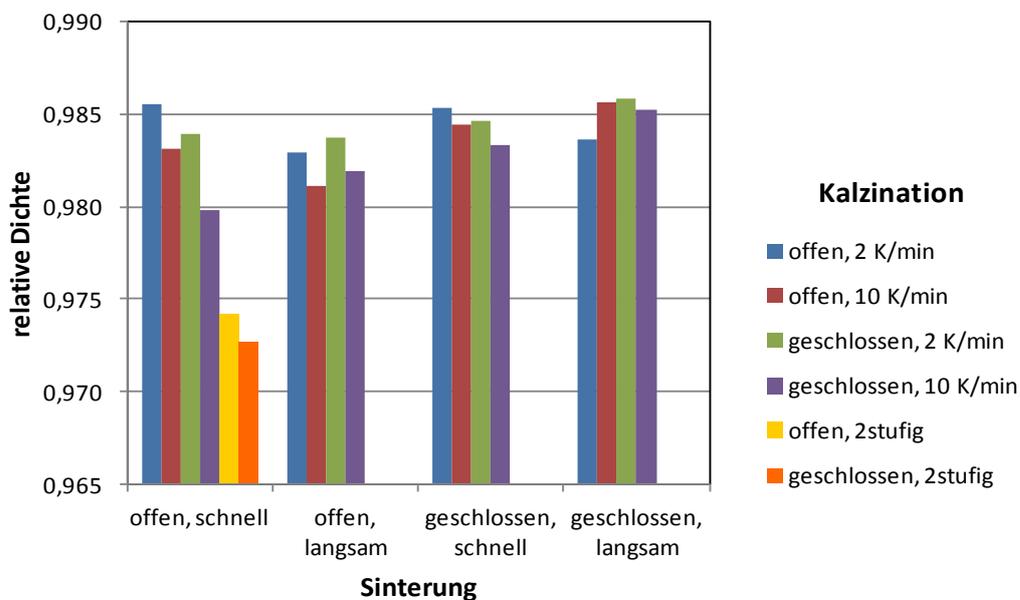


Abbildung 6.1.1: Vergleich der relativen Dichte der Zusammensetzung BNT-10BKT

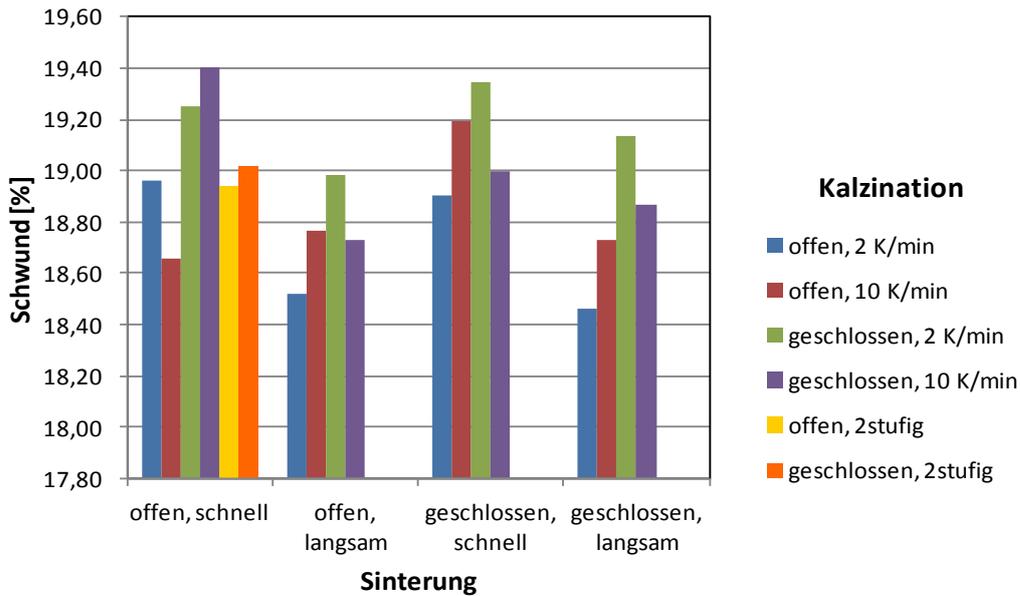


Abbildung 6.1.2: Vergleich des Durchmesserchwunds der Zusammensetzung BNT-10BKT

XRD – Messungen

Im Allgemeinen stimmen die Spektren gut mit denen eines zu erwartenden rhomboedrischen Gitters überein. Es lassen sich in den XRD Daten keine Sekundärphasen ausmachen. Ein optischer Vergleich der Röntgenspektren zeigt keine signifikanten Unterschiede. Abbildung 6.1.3 zeigt als Beispiel die Spektren dreier Proben unterschiedlicher Prozessierungen sowie den genaueren Vergleich der (024) Ebene. Tabelle 7.1 zeigt die berechneten Gitterkonstanten sowie theoretischen Dichten. Die theoretischen Dichten der einstufigen Umsätze liegen alle nahe beieinander um $5,95 \text{ g/cm}^3$ mit einer Standardabweichung von $0,01 \text{ g/cm}^3$. Somit weichen die Werte der zweistufigen Prozesse mit $5,97 \text{ g/cm}^3$ signifikant davon ab.

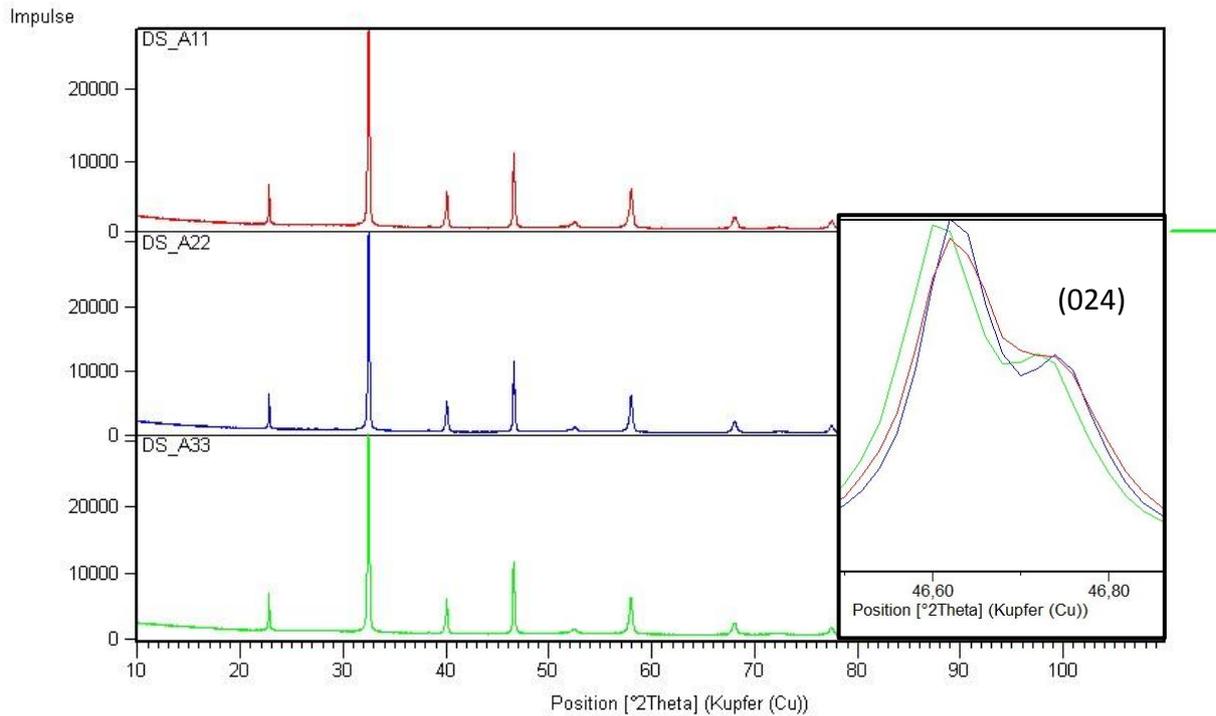


Abbildung 6.1.3: Vergleich von Röntgenspektren unterschiedlicher Prozessierungen (A11, A22, A33)

Elektronenmikroskopie

Abbildung 6.1.5 zeigt die mittlere Korngröße der einzelnen Prozessvariationen. Bei offenem Umsatz wurden im Allgemeinen größere Körner erreicht. Eine mögliche Erklärung ist die größere Verflüchtigung des langsam diffundierenden Kaliums bei offener Kalzination und der resultierenden größeren Mobilität während der Sinterung. Ansonsten weist ein Vergleich der Gefügeabbildungen keine großen sichtbaren Unterschiede auf (Beispiel siehe Abbildung 6.1.4).

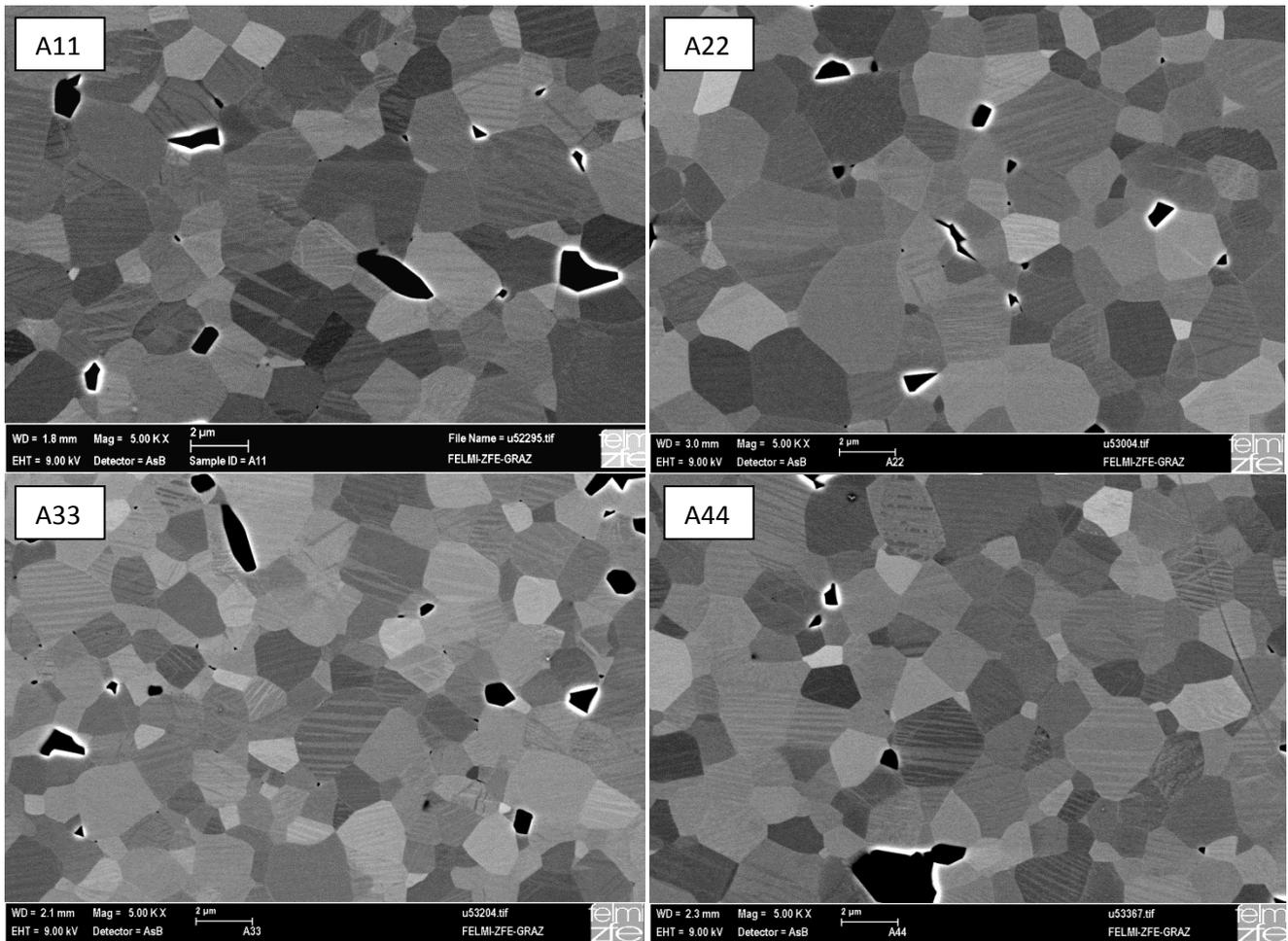


Abbildung 6.1.4: Vergleich von Gefügeabbildungen einiger Prozessvarianten

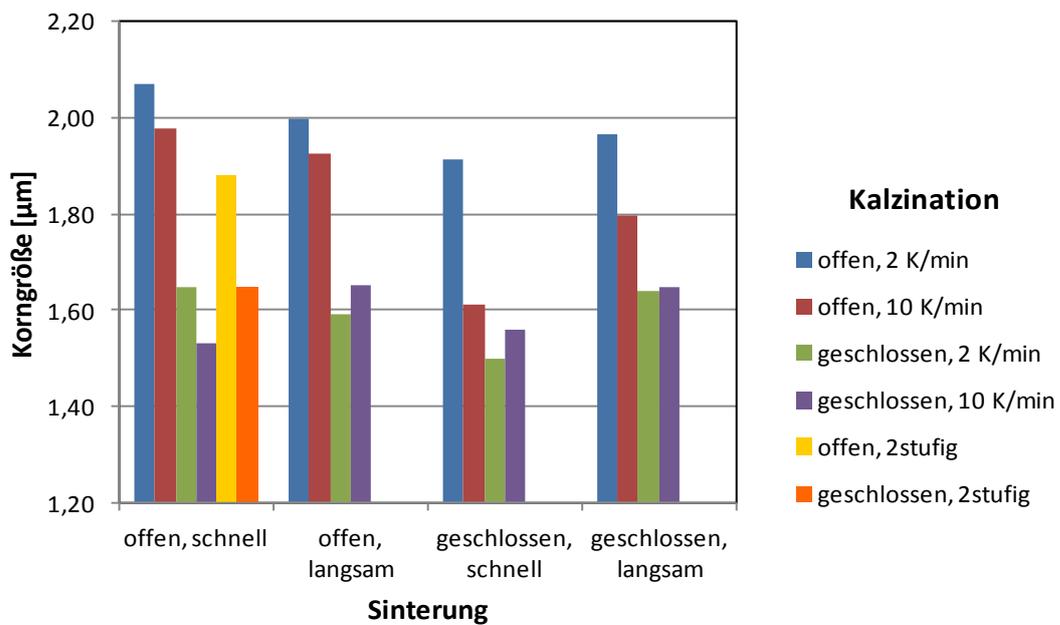


Abbildung 6.1.5: Korngröße der einzelnen Prozessvariationen für BNT-10BKT

Tabelle 7.2 zeigt die Messergebnisse der EDX Quantifizierung. Trotz unsicherer (siehe Kapitel „Charakterisierung“) Aussagekraft sind zwecks Vollständigkeit auch die elementaren Verhältnisse der Hauptphase angeführt. Im Allgemeinen lässt sich aufgrund der überall ähnlichen Stöchiometrie auf eine $(\text{Na,K})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Sekundärphase schließen.

6.1.2 Elektrische Messungen

- Kleinsignalmessungen

Relative Permittivität und dielektrischer Verlustfaktor

Abbildung 6.1.6 und Abbildung 6.1.7 zeigen die relative Permittivität und den Verlustfaktor der gepolten Proben (1 kHz). Eine größere Permittivität ist für eine langsame Abkühlrate während der Sinterung sowie bei geschlossenem Umsatz mit langsamer Heizrate und 2stufigem Umsatz auszumachen. Der Verlustfaktor steigt zusammen mit der Permittivität – das Verhältnis $\epsilon:\tan\delta$ bleibt relativ gleich.

Proben aus 5 Prozessvarianten wurden vor und nach der Polung vermessen. Hier wurde eine Abnahme der Permittivität von ca. 27 % sowie des Verlustfaktors von 20 % gemessen.

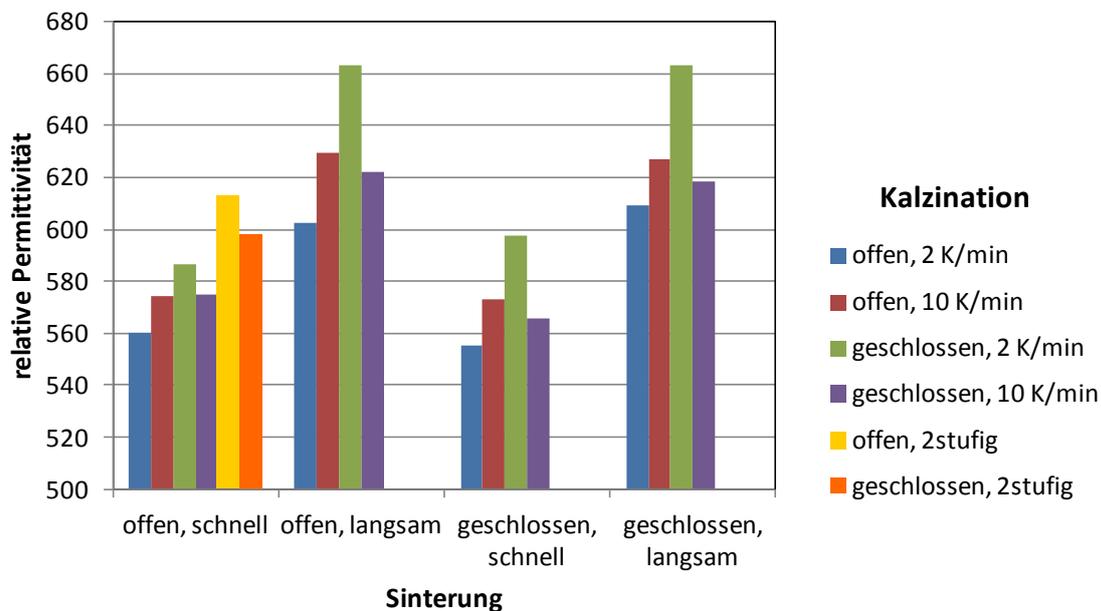


Abbildung 6.1.6: relative Permittivität für BNT-10BKT (gepolt)

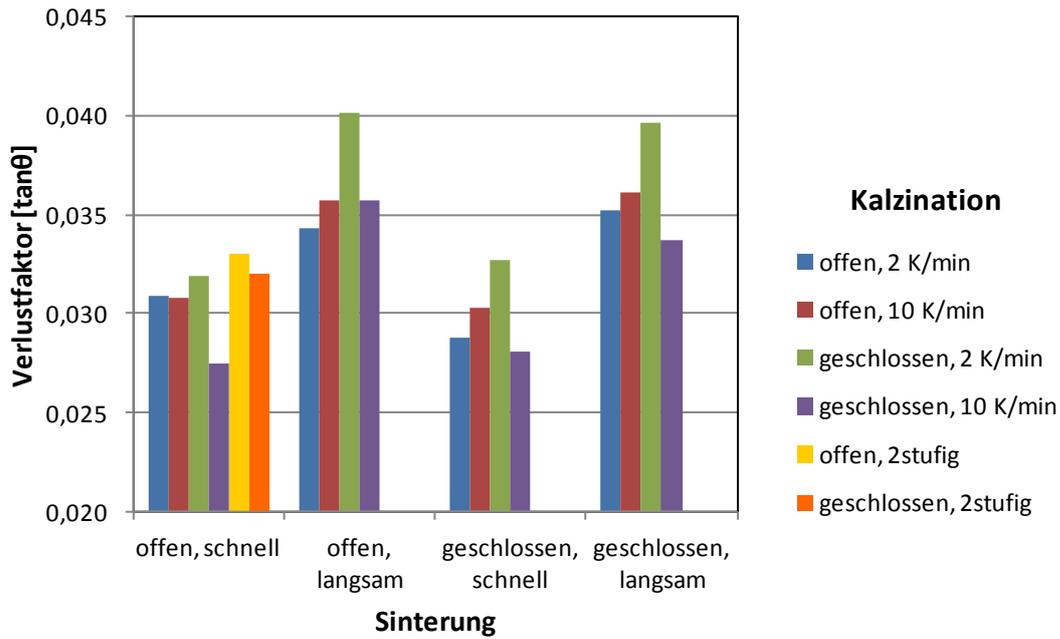


Abbildung 6.1.7: dielektrischer Verlust für BNT-10BKT (gepolt)

Piezoelektrische Konstante

Die Kleinsignalmessungen wiesen mit einer piezoelektrischen Konstante zwischen 110 und 125 pC/N (Abbildung 6.1.8) keine signifikanten Unterschiede auf.

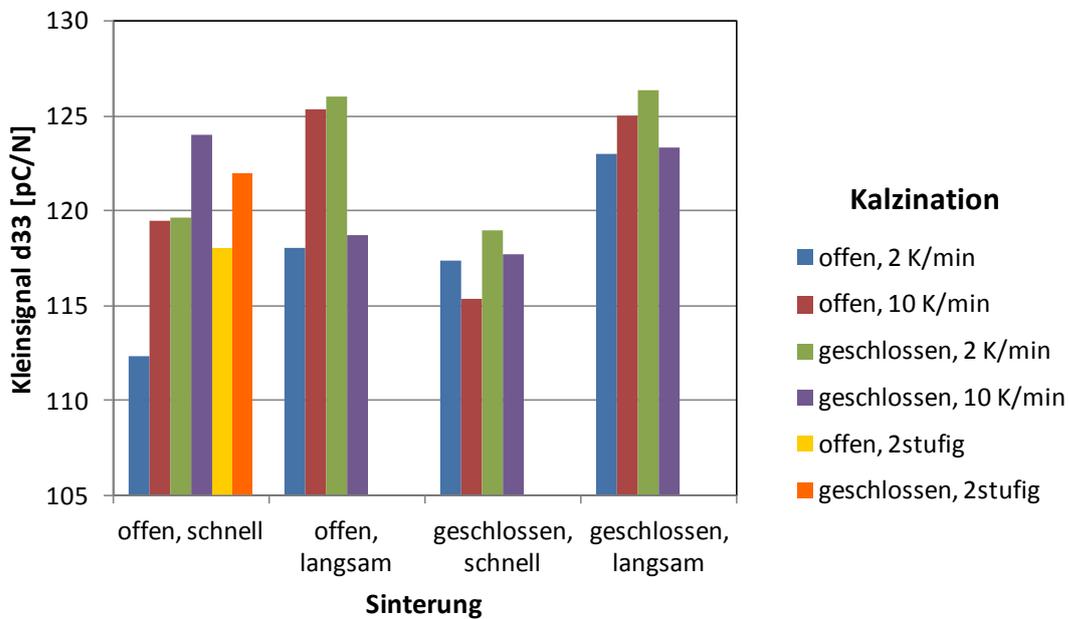


Abbildung 6.1.8: Piezoelektrische Konstante d_{33} (Kleinsignalwert) für BNT-10BKT

Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität und des Verlustfaktors

Abbildung 6.1.9 (1 kHz Messungen) zeigt einen Vergleich der unterschiedlichen Sinterprozesse bei offener Kalzination mit langsamer Abkühlrate. Insbesondere der Verlustfaktor zeigt einen signifikanten Unterschied zwischen Sinterung mit schneller und mit langsamer Abkühlrate. In Abbildung 6.1.10 sind die Temperaturwerte für maximalen dielektrischen Verlust angeführt.

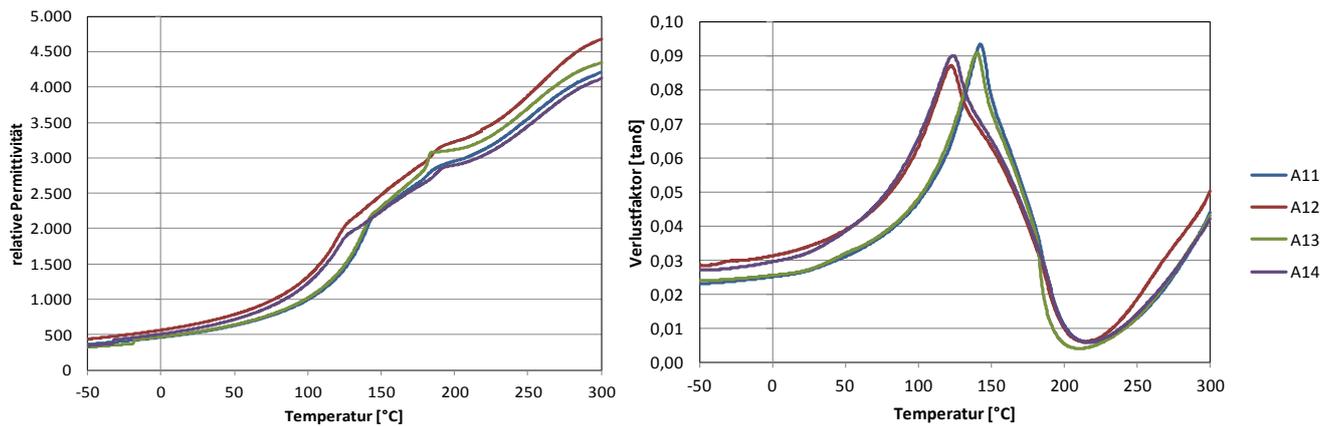


Abbildung 6.1.9: relative Permittivität und Verlustfaktor in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Frequenz von 1 kHz (BNT-10BKT)

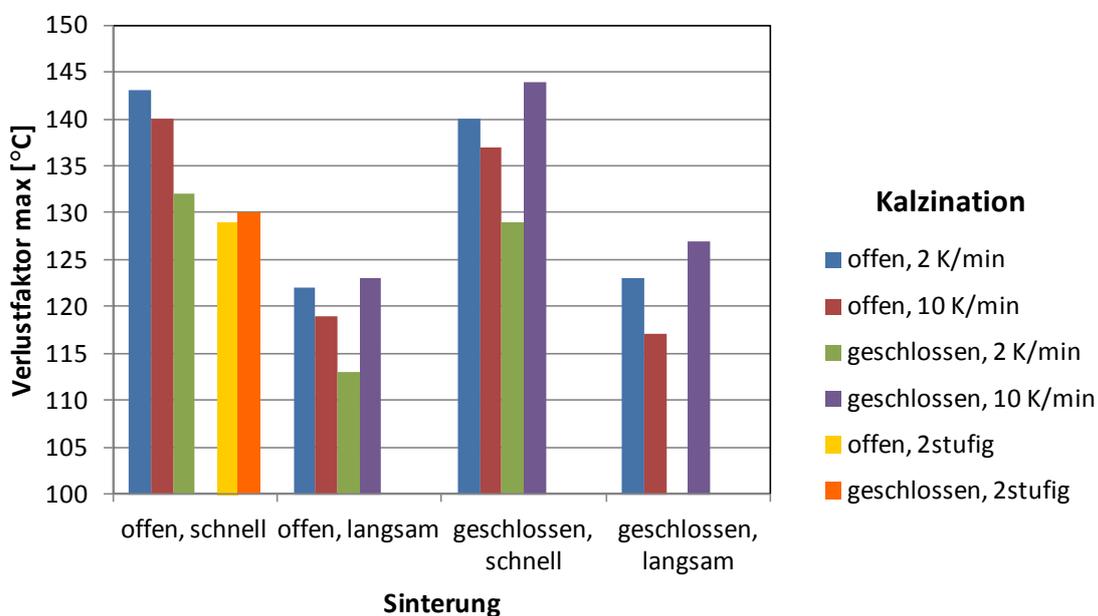


Abbildung 6.1.10: Temperaturwerte bei maximalem dielektrischen Verlust (1kHz, 10BKT). Die Messergebnisse von A34 und A41 lieferten keine Peaks (eventuell fehlende Polung) und fehlen deshalb.

• Großsignalmessungen

Die Spannungs-Dehnungs- sowie Polarisationskurven weisen untereinander keine wesentlichen Unterschiede auf (Abbildung 6.1.11). Spannungs-Strom Kurven zeigen Unterschiede in der Ausprägung der Strompeaks. So haben die meisten Proben der offenen Sinterung mit schneller Abkühlrate zwei deutlich ausgeprägte Peaks, andere Proben weisen hingegen nur eine leichte Schulterbildung im Hauptpeak auf (Abbildung 6.1.12). Zu sehen ist außerdem ein asymmetrisches Verhalten der Messungen. Hierbei kann es sich aber auch um ein Artefakt des Messgeräts handeln.

Ein Vergleich der Großsignal-Kenngrößen zeigt, wie aus der Betrachtung der Abbildungen zu erwarten, keine großen Unterschiede (siehe Tabelle 7.3 im Anhang).

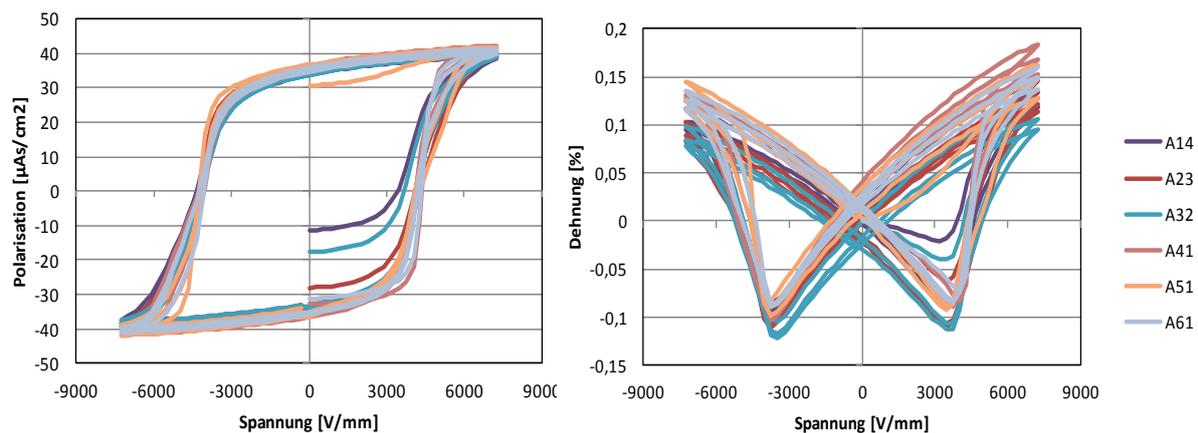


Abbildung 6.1.11: Vergleich der Spannungs-Polarisations und Spannungsdehnungskurven einiger Prozessierungen von BNT-10BKT

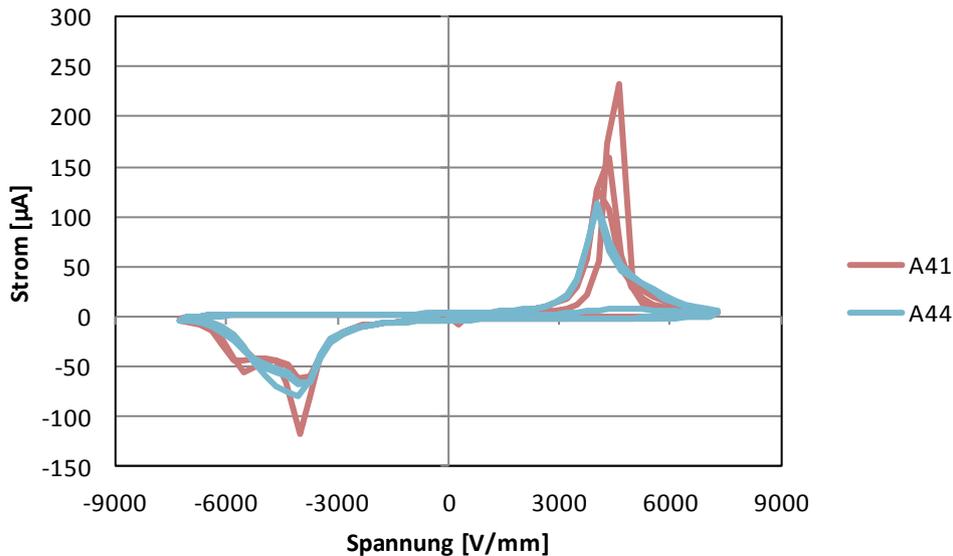


Abbildung 6.1.12: Vergleich unterschiedlicher Ausprägungen der Stromspitzen bei BNT-10BKT

6.1.3 Zusammenfassung BNT-10BKT

Sowohl die relativen als auch die theoretischen Dichten der zweistufigen Prozesse liegen signifikant unterhalb der Dichten der einstufigen Prozessvariationen (Abbildung 6.1.1, Tabelle 7.1). Des Weiteren weisen Prozesse mit offener Kalzination rund 20 % größere Körner im Gegensatz zu denen mit geschlossener Kalzination auf (Abbildung 6.1.5).

Bei den elektrischen Kleinsignalmessungen wird eine um rund 10 % höhere relative Permittivität (Abbildung 6.1.6) sowie ein um ca. 15% höherer Verlustfaktor (Abbildung 6.1.7) für die Sinterprozesse mit langsamer Abkühlrate gemessen. Des Weiteren kommt es bei geschlossener Kalzination mit langsamer Heizrate ebenfalls zum Anstieg der beiden Kenngrößen. Die temperaturabhängigen Kurven des Verlustfaktors zeigen ebenfalls eine signifikante Abhängigkeit für erwähnte Parameter (Abbildung 6.1.9).

6.2 BNT-25BKT

6.2.1 Strukturelle Messungen

Dichte- und Schwundmessungen

Die relative Dichte liegt für alle Prozessvariationen zwischen 0,98 und 0,99 (Abbildung 6.2.1). Für die geschlossene Kalzination bei langsamer Heizrate kommt es zu einem

signifikant größeren Durchmesserschwund (Abbildung 6.2.2). Dieser korreliert nicht wie zu erwarten mit der Dichte.

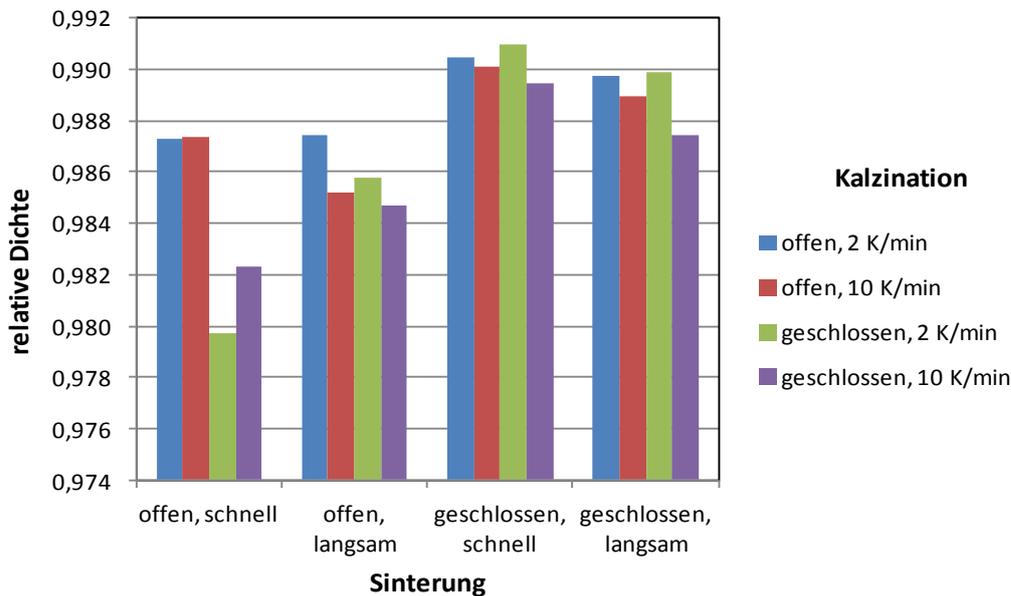


Abbildung 6.2.1: relative Dichte für BNT-25BKT

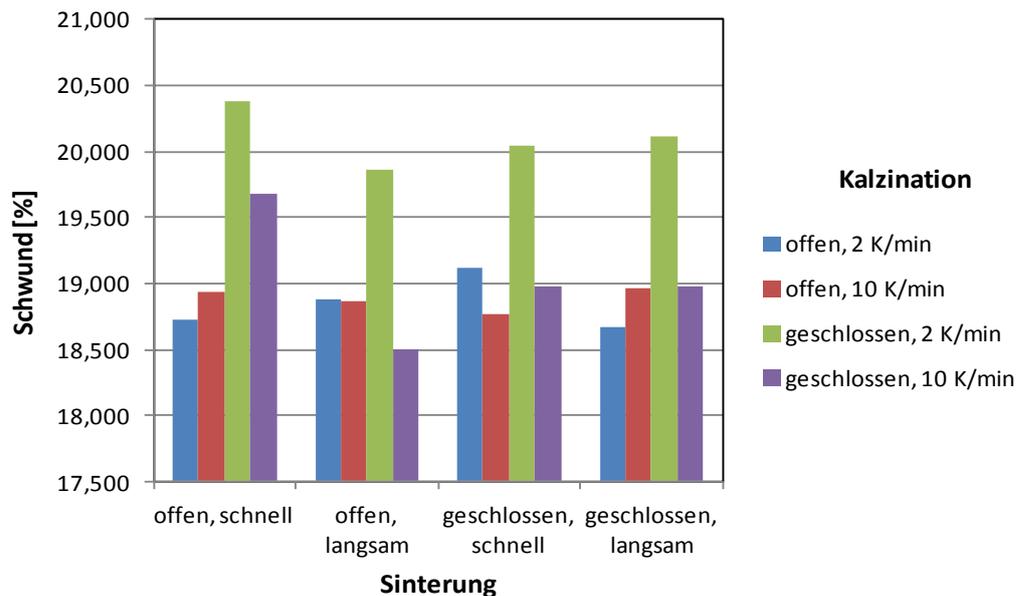


Abbildung 6.2.2: Durchmesserschwund für BNT-25BKT

XRD – Messungen

Mittels XRD konnte keine Sekundärphase detektiert werden. Die berechneten theoretischen Dichten liegen alle zwischen $5,94$ und $5,95 \text{ g/cm}^3$. Ein Vergleich der Spektren untereinander zeigt keine signifikanten Unterschiede. Als Beispiel zeigt Abbildung 6.2.3 den Vergleich unterschiedlicher Prozessierungen. Tabelle 7.1 zeigt die berechneten Gitterkonstanten sowie theoretischen Dichten der Prozessvarianten.

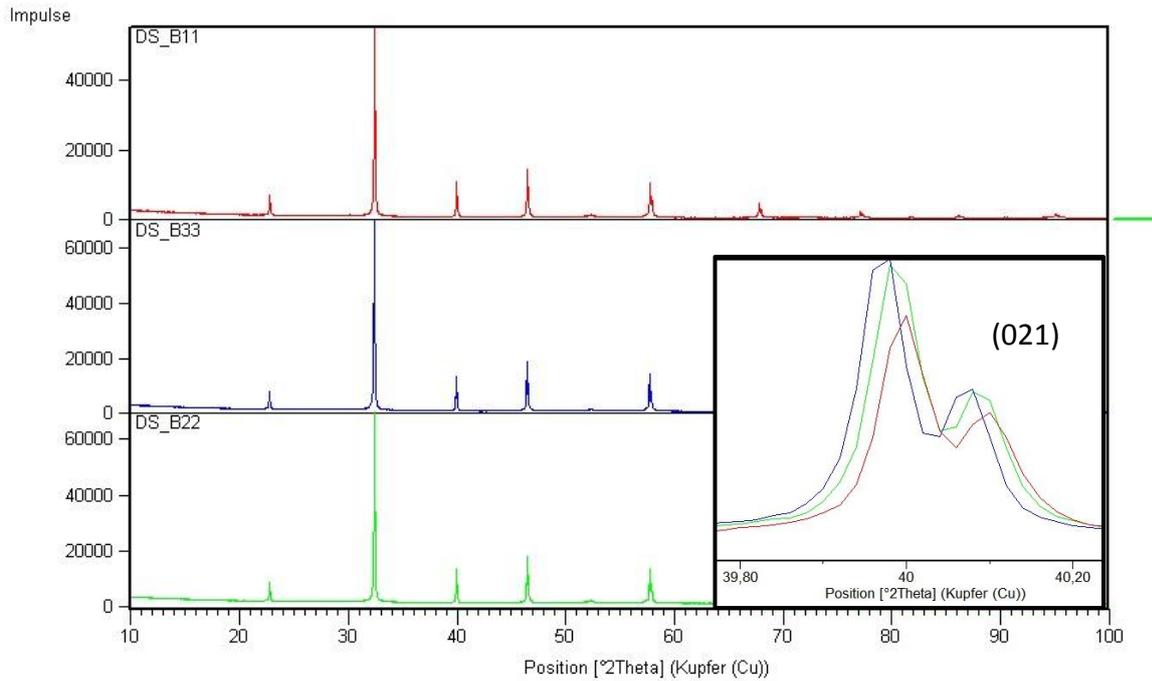


Abbildung 6.2.3: Vergleich der Röntgenspektren der Prozesse B11, B33 und B22

Elektronenmikroskopie

Ein Vergleich der mittleren Korngrößen (Abbildung 6.2.4) lässt keine eindeutigen Schlüsse auf spezielle Einflüsse zu. Eventuell ist ein etwas kleineres Korn bei geschlossener Sinterung mit schneller Abkühlrate auszumachen. Ansonsten weist ein optischer Vergleich der unterschiedlichen Prozesse keine großen Unterschiede (Anteil Sekundärphase, Porendichte,...) auf (Beispiel siehe Abbildung 6.2.5).

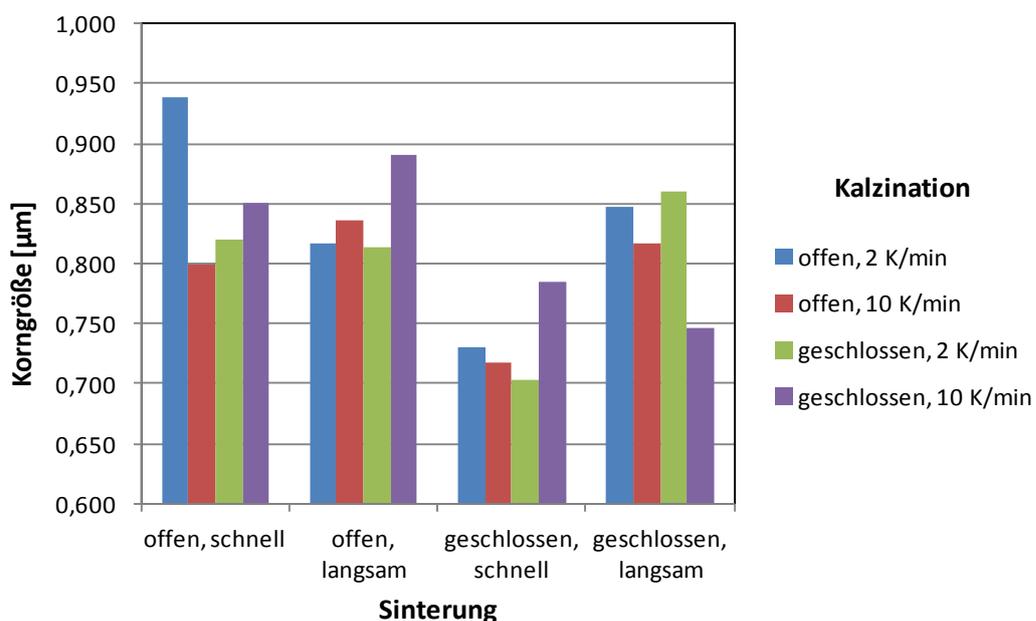


Abbildung 6.2.4: mittlere Korngröße von BNT-25BKT

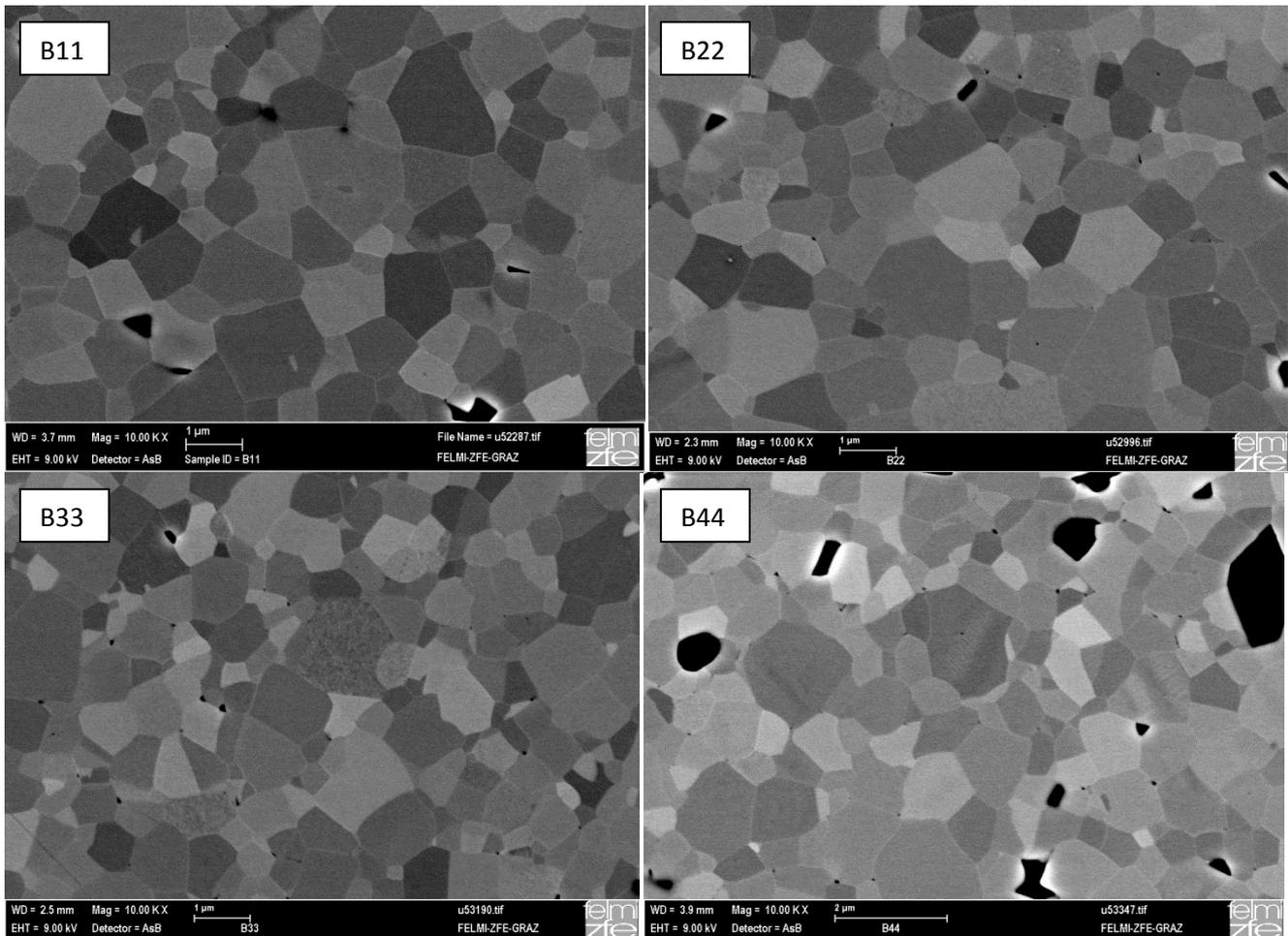


Abbildung 6.2.5: Vergleich der Gefügeabbildungen einiger Prozessvariationen von 25BKT

In Tabelle 7.4 sind die Messergebnisse der EDX-Quantifizierung zu sehen. Auch hier lässt sich auf eine $(\text{Na,K})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Zweitphase schließen.

6.2.2 Elektrische Messungen

- Kleinsignalmessungen

Relative Permittivität und dielektrischer Verlustfaktor

Abbildung 6.2.6 und Abbildung 6.2.7 zeigen die relative Permittivität und den Verlustfaktor der gepolten Proben (1 kHz). Im Allgemeinen wiesen insbesondere offen gesinterte Scheibchen eine niedrigere Durchschlagsfestigkeit beim Polen auf (Kurzschluss in den meisten Fällen bei etwa 5 kV/mm). Durch die starke Dehnung bei dieser Zusammensetzung kommt es bei einem Kurzschluss während der Polung meistens zu einer Zerstörung der Keramik. Fehlende Balken in den Diagrammen kennzeichnen Versuche, bei welchen alle

Proben zerstört wurden. Bezüglich Permittivität und Verlustfaktor wiesen die Prozesse untereinander allerdings keine signifikanten Unterschiede auf. 6 Proben wurden vor und nach der Polung vermessen. Hier wurden eine gleichbleibende relative Permittivität sowie ein um ca. 4 % größerer dielektrischer Verlust gemessen.

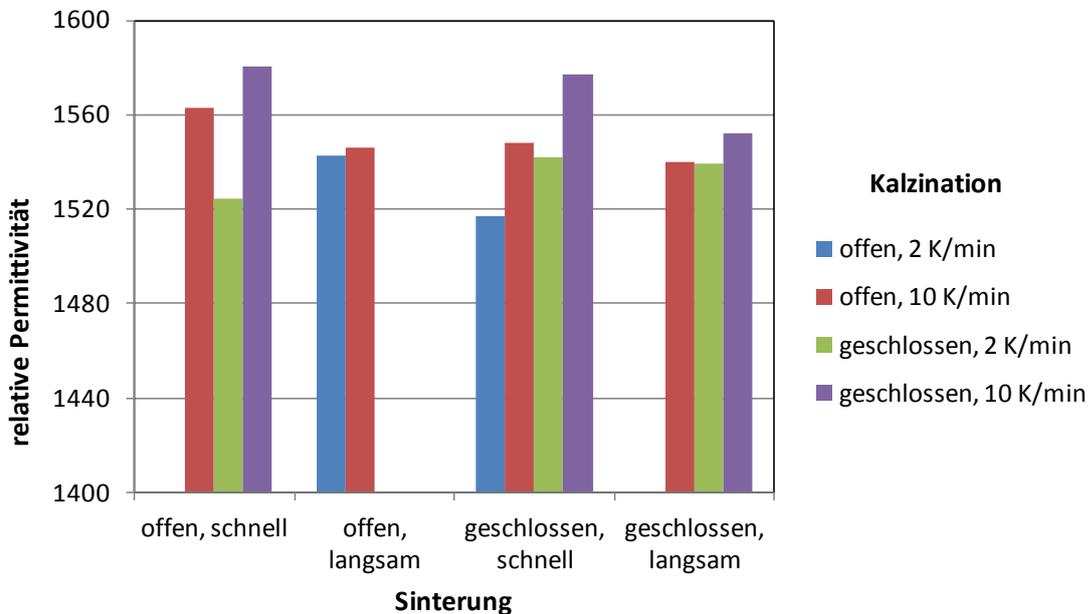


Abbildung 6.2.6: relative Permittivität für BNT-25BKT (gepolt)

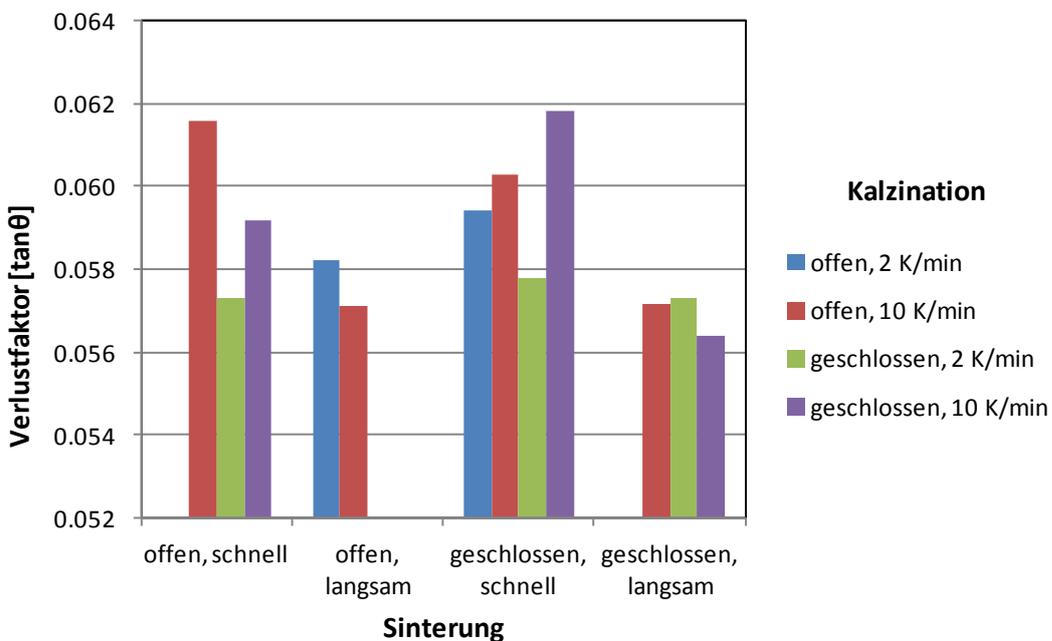


Abbildung 6.2.7: dielektrischer Verlust für BNT-25BKT (gepolt)

Piezoelektrische Konstante

Die piezoelektrische Konstante (Kleinsignalwert) weist gravierende Unterschiede auf (Abbildung 6.2.8). Die Polung mit 5 kV erfolgte einmal mit Proben von ca. 0,95 mm Dicke und ein weiteres Mal mit Proben von etwa 0,73 mm Dicke (nach der Präparation bei EPCOS). Eine Argumentation über vollständige bzw. unvollständige Polung ist demnach schwer möglich, da die Proben einmal mit ca. 5,3 kV/mm und ein weiteres Mal mit etwa knapp 7 kV/mm gepolt wurden. Beide Male wurden in etwa die gleichen Werte gemessen.

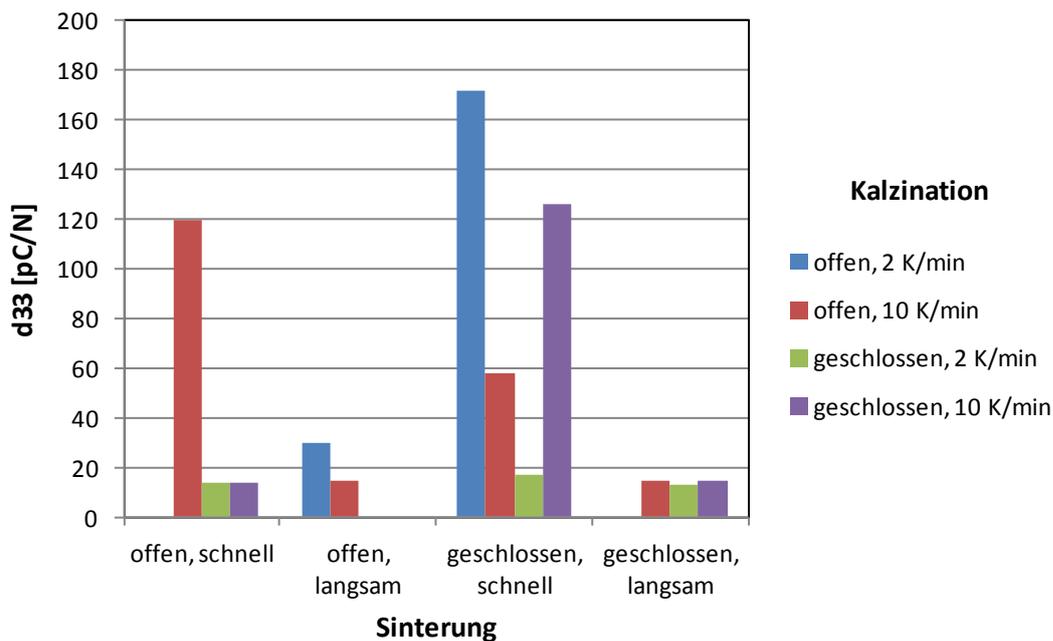


Abbildung 6.2.8: piezoelektrische Konstante (Kleinsignal) für BNT-25BKT

Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität und des Verlustfaktors

Abbildung 6.2.9 zeigt den Vergleich dreier unterschiedlicher Prozessvariationen bei 1 kHz. In Abbildung 6.2.10 sind die Temperaturwerte für die maximalen dielektrischen Verluste zu sehen. Im Allgemeinen lässt sich eine spezielle Abhängigkeit von Prozessparametern nicht ausmachen. Für die Variationen B43 und B23 ist ein weiterer Peak (Verlustfaktor) in positiver Richtung vor dem Hauptpeak auszumachen. Die Prozessierungen B12, B22, B34, B41 und B44 weisen hingegen einen leichten Peak in negativer Richtung auf.

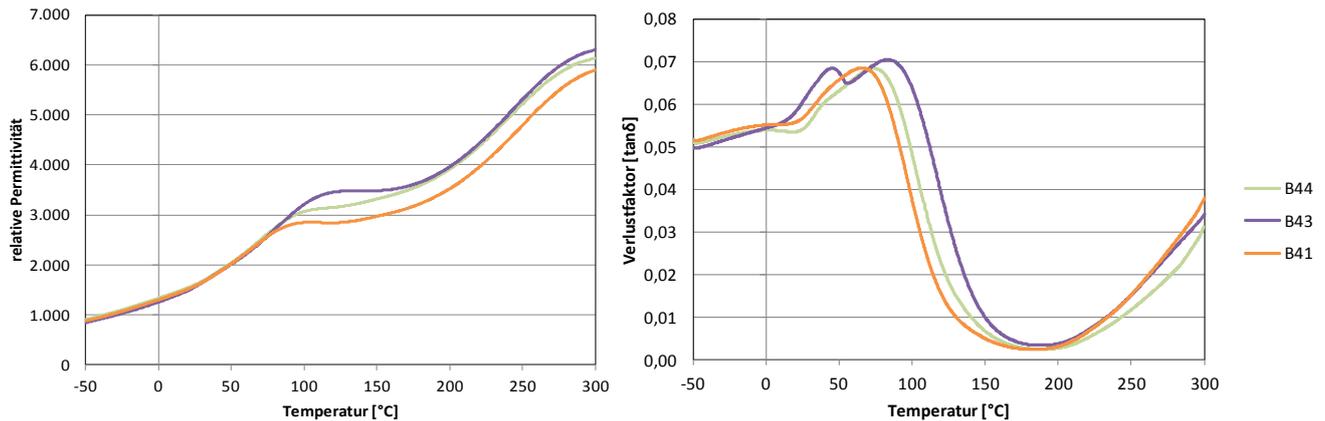


Abbildung 6.2.9: relative Permittivität und Verlustfaktor in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Frequenz von 1 kHz (25BKT)

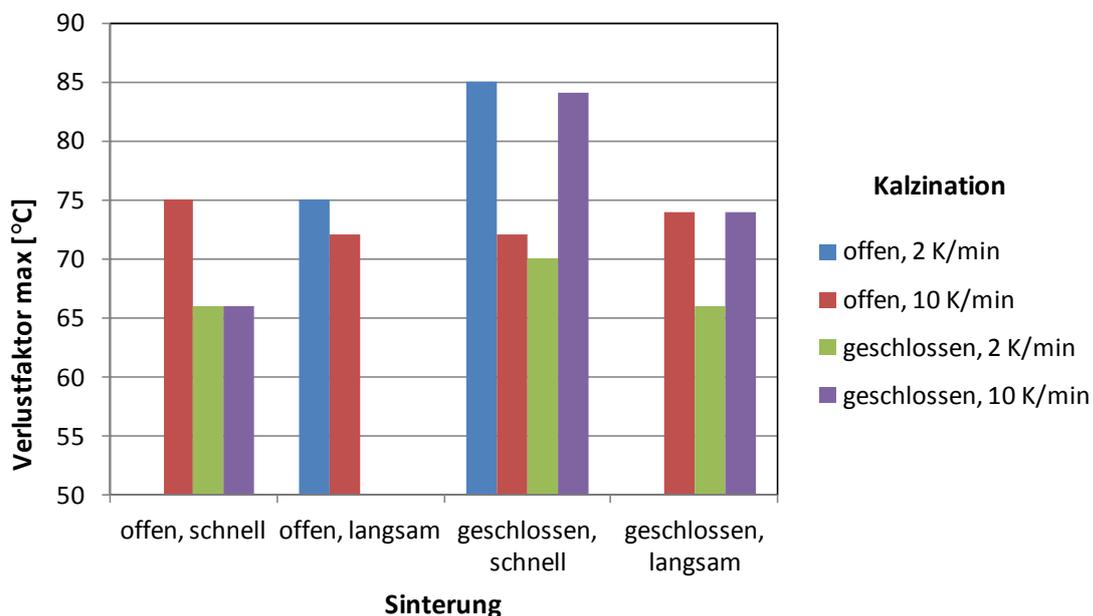


Abbildung 6.2.10: Temperaturwerte bei maximalem dielektrischen Verlust (1kHz, 25BKT)

• Großsignalmessungen

Einige Proben der geschlossenen Sinterung mit langsamer Abkühlrate weisen ein höheres Koerzitivfeld sowie eine höhere remanente Polarisation auf (Abbildung 6.2.11 und Abbildung 6.2.12). Dies sind dieselben Proben mit erhöhter dielektrischer Konstante im Kleinsignal. Die übrigen Prozessierungen unterscheiden sich in ihrem dielektrischen Verhalten kaum. Abbildung 6.2.13 zeigt als Vergleich die Spannungs-Polarisations und Spannungs-Strom Kurven der Prozesse B13 (Prozess mit höchstem d_{33} Kleinsignal, E_c , P_r) und B44. Gut ist hier auch die Verschiebung der Strompeaks zu sehen. Im Allgemeinen sind für die Zusammensetzung BNT-25BKT immer 2 Strompeaks zu sehen. Eine tabellarische Auflistung der Großsignalkenngrößen zeigt Tabelle 7.5 (Anhang).

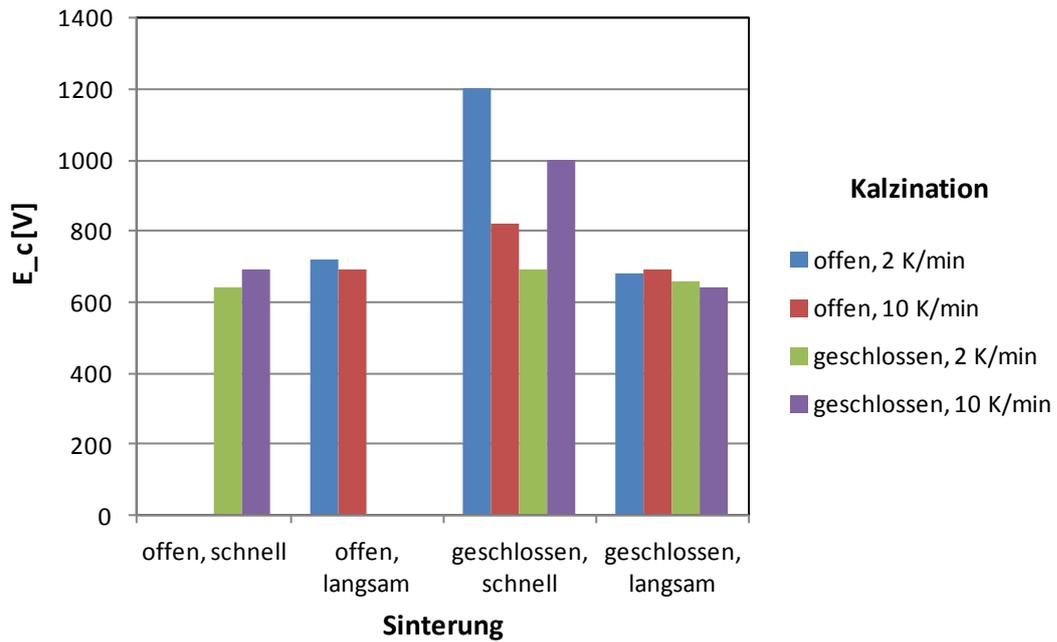


Abbildung 6.2.11: elektrisches Koerzitivfeld der Polarisationskurven von BNT-25BKT

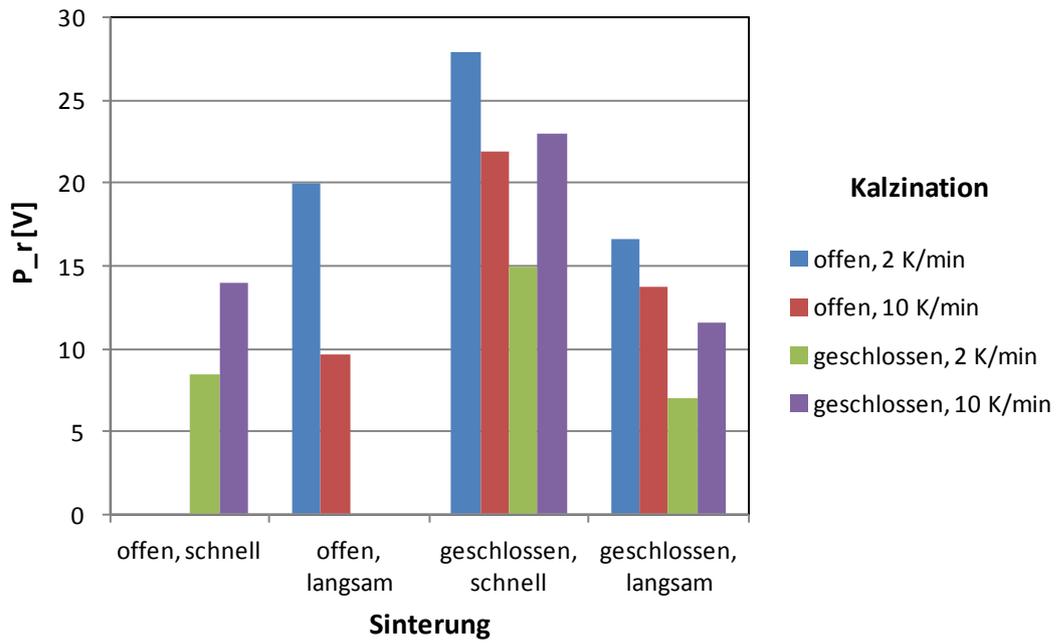


Abbildung 6.2.12: remanente Polarisation für BNT-25BKT

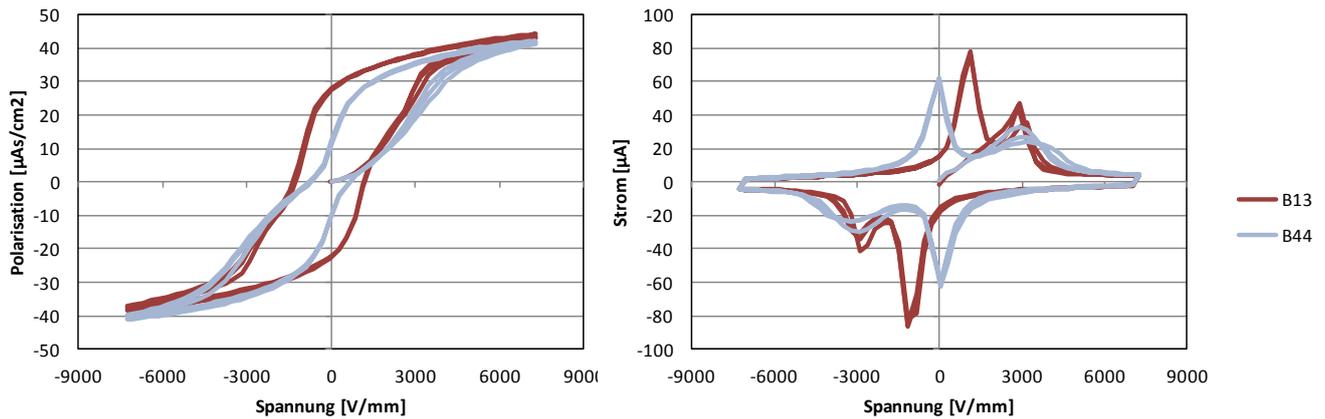


Abbildung 6.2.13: Vergleich der Polarisations-Spannungs- und Strom-Spannungskurven der Prozesse B13 und B44

6.2.3 Zusammenfassung BNT-25BKT

Im strukturellen Bereich findet sich für die geschlossene Kalzination mit langsamer Heizrate ein signifikant höherer Durchmesserschwund (Abbildung 6.2.2), der allerdings nicht mit einer höheren Dichte einhergeht (Abbildung 6.2.1). Des Weiteren ist ein etwas kleineres Korn bei geschlossener Sinterung mit langsamer Abkühlrate auszumachen (Abbildung 6.2.4).

Bei den elektrischen Messungen fällt eine Zuordnung zu speziellen Prozessvariationen schwer, da viele Proben durch Kurzschluss während der Polung zerstört wurden, und jene Messwerte folglich fehlen. Dies betrifft vermehrt offen gesinterte Proben. Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass sowohl die piezoelektrische Konstante (Kleinsignalwert) als auch die remanente Polarisation und das Koerzitivfeld große Unterschiede aufweisen. Im Speziellen kann möglicherweise bei geschlossener Sinterung mit schneller Abkühlrate von einer Häufung signifikant höherer Messwerte gesprochen werden.

6.3 BNT-75BKT

6.3.1 Strukturelle Messungen

Dichte- und Schwundmessungen

Abbildung 6.3.1 und Abbildung 6.3.2 zeigen Dichte und Schwund der kaliumreichen Proben. Es ist ein großer Unterschied bei der Dichte von offen und geschlossen gesinterten Proben auszumachen. Mögliche Erklärung: Die Verringerung des Partialdruckgradienten bei

geschlossener Sinterung führt zu einer geringeren Verdichtung. Der Schwund korreliert nur teilweise mit der Dichte.

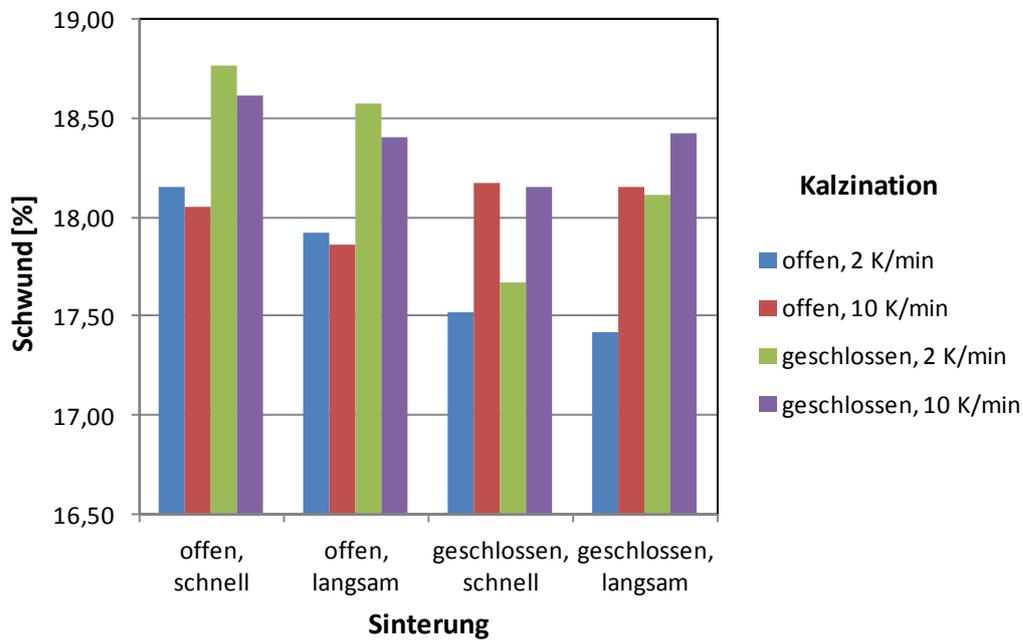


Abbildung 6.3.1: Durchmesserchwund für BNT-75BKT

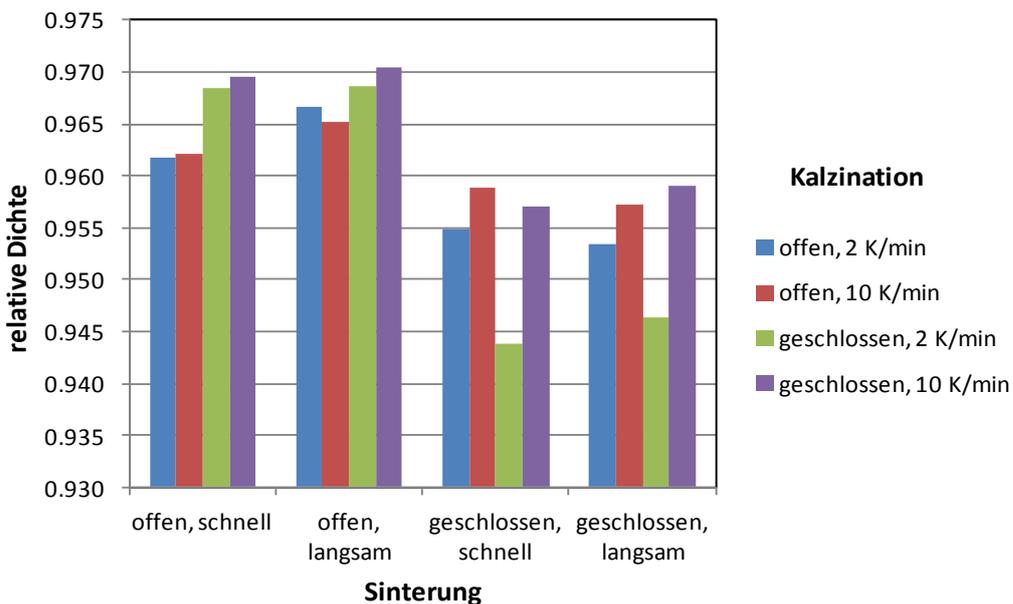


Abbildung 6.3.2: relative Dichte für BNT-75BKT

XRD - Messungen

Die theoretische Dichte der Proben liegt bei allen Prozessierungen zwischen 5,93 und 5,95 g/cm³. Die maximale Abweichung liegt demnach bei unter 0,3 %. Sekundärphasen wurden mittels XRD-Spektren keine detektiert. Die Spektren weisen untereinander keine

signifikanten Unterschiede auf. Abbildung 6.3.3 zeigt als Beispiel den Vergleich von dreier Spektren. Tabelle 7.1 zeigt die aus den Spektren berechneten Gitterkonstanten und theoretischen Dichten.

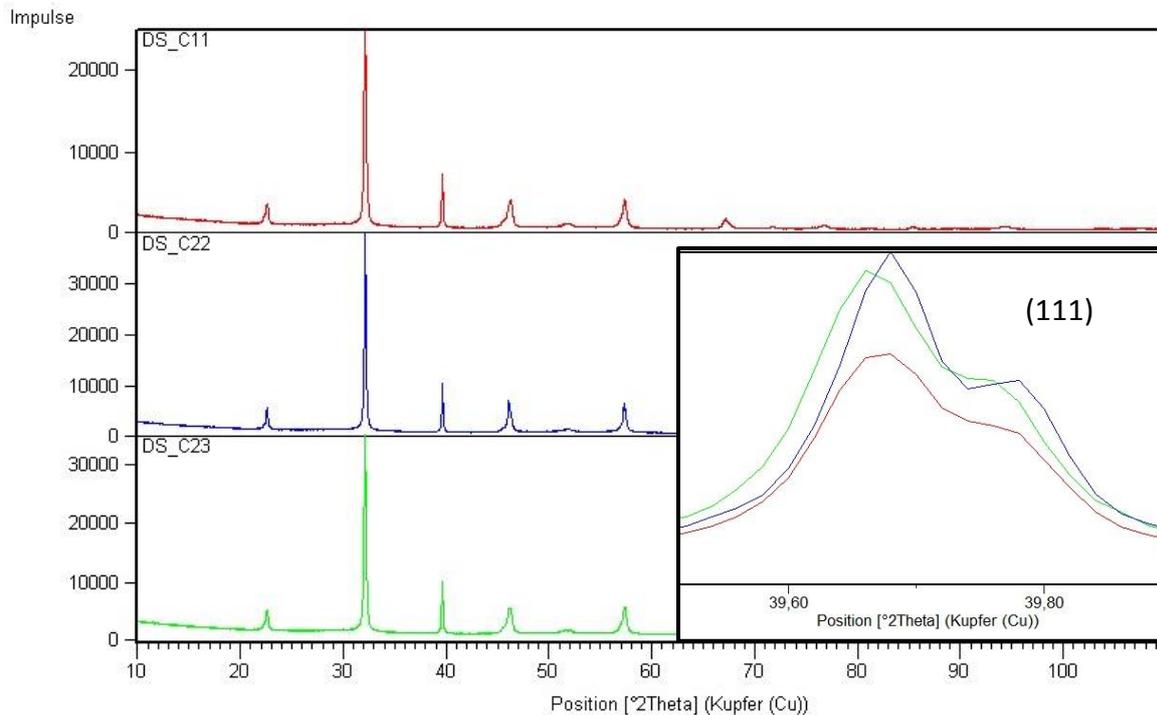


Abbildung 6.3.3: Vergleich dreier XRD Spektren unterschiedlicher Prozessierungen von BNT-75BKT (C11, C22, C23)

Elektronenmikroskopie

Die Korngrößen der Sinterkörper liegen zwischen 0,26 und 0,33 μm . Ein Vergleich untereinander ist aufgrund des kleinen Kornes bzw. schlechten Kontrasts nicht möglich. Abbildung 6.3.4 zeigt Orientierungskontrastbilder der Proben mit geschlossenem Umsatz bei langsamer Heizrate für unterschiedliche Sinterung. Im Allgemeinen ist eine schlechte Verdichtung zu sehen, wobei die Probe C32 im Vergleich die geringste Porendichte aufweist. Von den Dichtemessungen wäre zu erwarten gewesen, dass C31 ebenfalls eine etwas bessere Verdichtung aufweist, dies ist hier nicht zu sehen.

Des Weiteren kommt es bei den meisten Proben mit langsamer Abkühlrate während der Sinterung zu Bildung einer weiteren, bismutreichen, Phase. Abbildung 6.3.5 zeigt als Beispiel die Prozessierung C42. Bei schneller Abkühlrate in der Sinterung ist diese nicht zu sehen. Dies lässt auf eine thermodynamische Stabilität der Phase während eines Temperaturbereichs

in der Abkühlphase schließen. Ergebnisse der EDX Quantifizierung sind in Tabelle 7.6 angeführt. Wieder lässt sich auf eine $(\text{Na,K})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Zweitphase schließen.

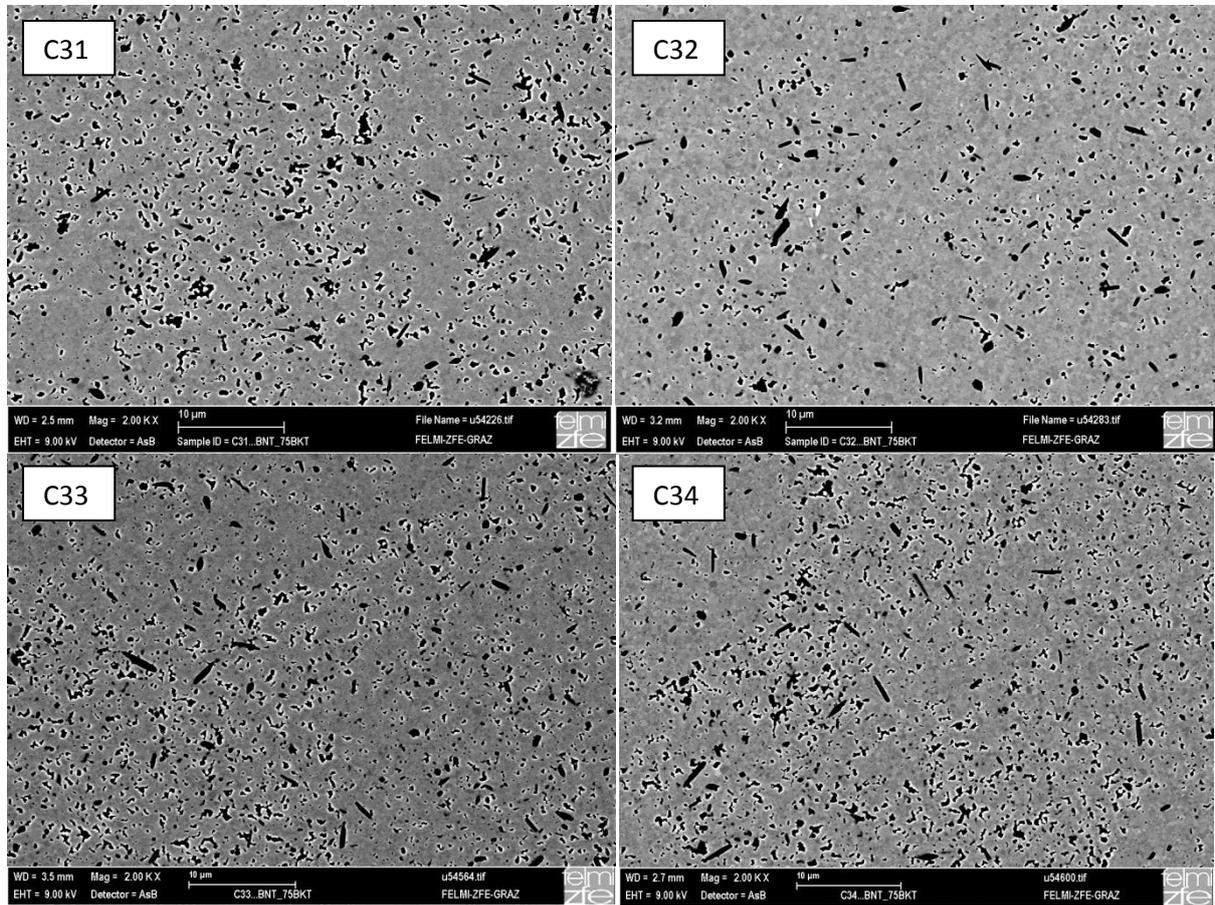


Abbildung 6.3.4: Orientierungskontrastbilder (SEM) von BNT-75BKT für unterschiedliche Sinterprozesse

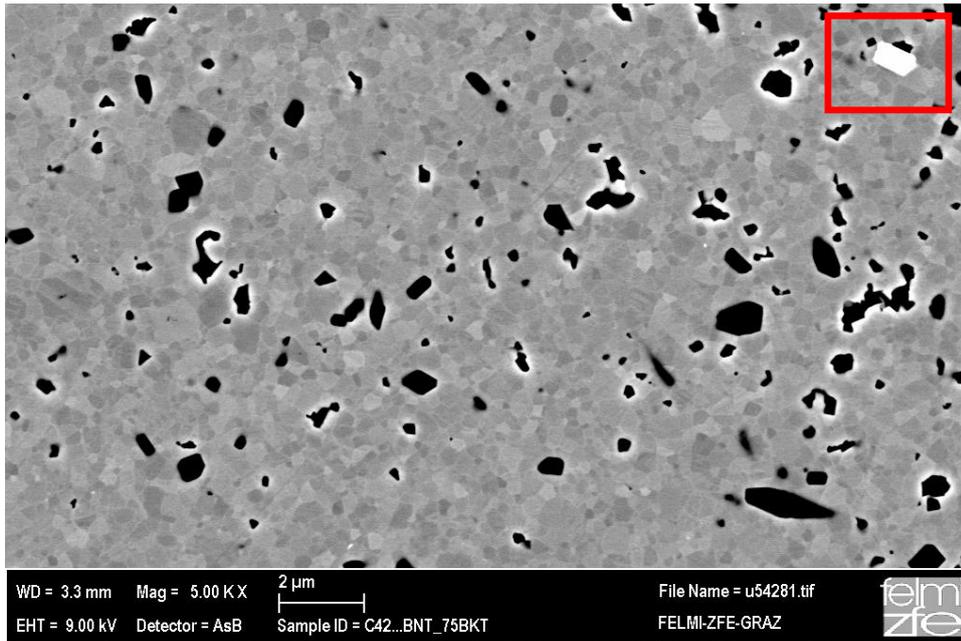


Abbildung 6.3.5: Orientierungskontrastbild der Prozessierung C42. Rot umrandet ist die Bismutreiche Phase.

6.3.2 Elektrische Messungen

- **Kleinsignalmessungen**

Relative Permittivität und dielektrischer Verlustfaktor

Abbildung 6.3.6 und Abbildung 6.3.7 zeigen die relative Permittivität und den Verlustfaktor der gepolten Proben. Hier zeigt der dielektrische Verlust eine starke Korrelation mit der Dichte. Unter einer relativen Dichte von etwas über 0,965 steigt der Verlustfaktor signifikant. Die relative Permittivität scheint hiervon nicht betroffen.

Weiters wurden die Proben vor und nach der Polung vermessen. Die relative Permittivität nahm um durchschnittlich 7 %, der Verlustfaktor um 5 % ab. Bei den weniger dichten Proben mit hohem Verlustfaktor kam es während der Polung zu einem Kurzschluss durch das Material. Eine Polung fand trotzdem statt, da eine Veränderung der Kleinsignalgewerte gemessen wurde.

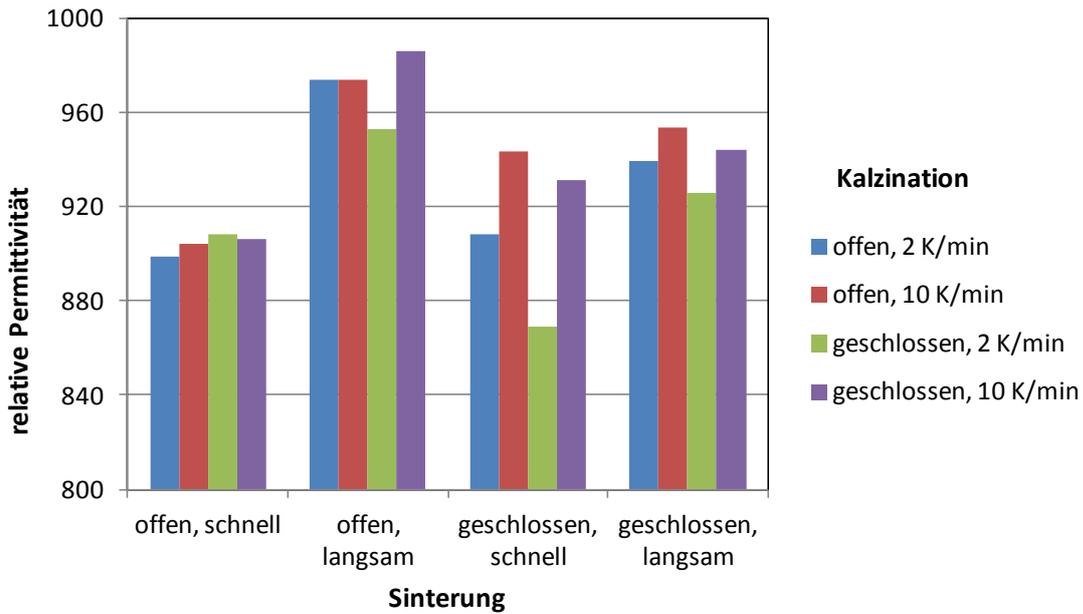


Abbildung 6.3.6: relative Permittivität für BNT-75BKT (gedopt)

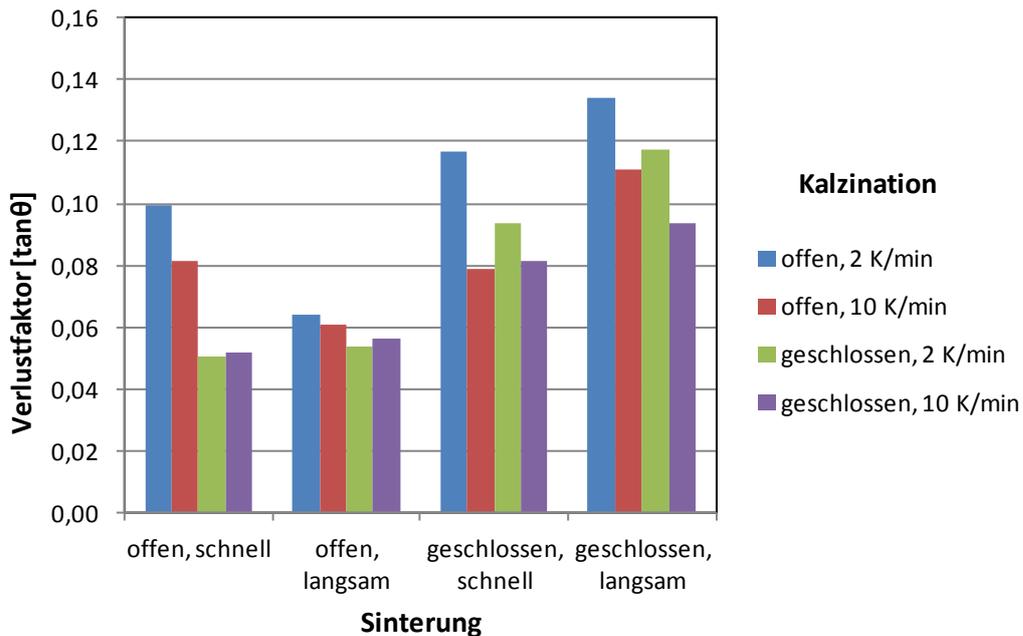


Abbildung 6.3.7: Verlustfaktor für BNT-75BKT (gedopt)

Piezoelektrische Konstante

Die piezoelektrische Konstante (Kleinsignalwert) zeigt wie der Verlustfaktor eine Korrelation mit der Dichte (Abbildung 6.3.8). Dies könnte damit begründet werden, da es bei dichteren Proben durch den besseren Kontakt zu weniger Spannungsabbau nach Entfernen der Polarisierungsspannung kommt.

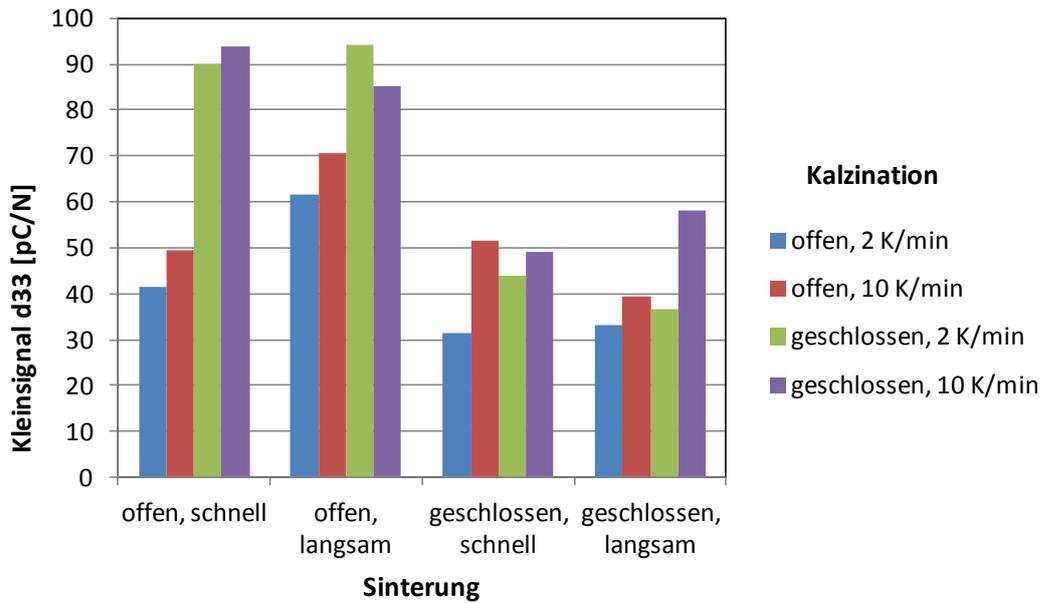


Abbildung 6.3.8: piezoelektrische Konstante (Kleinsignal) für BNT-75BKT

Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität und des Verlustfaktors

Wie auch bei anderen elektrischen Messungen ist insbesondere für den Verlustfaktor eine starke Korrelation mit der Dichte des Materials zu Erkennen. Für Proben mit einer Dichte unter $0,96 \text{ g/cm}^3$ steigt der Verlustfaktor im speziellen für höhere Temperaturen sehr stark an (Abbildung 6.3.9). Das temperaturabhängige Verhalten der dichten Proben (nur offen gesinterte mit Ausnahme der Variation C44) ist in Abbildung 6.3.10 zu sehen. Hier ist ein leicht unterschiedliches Verhalten zwischen den Abkühlraten während der Sinterung zu erkennen.

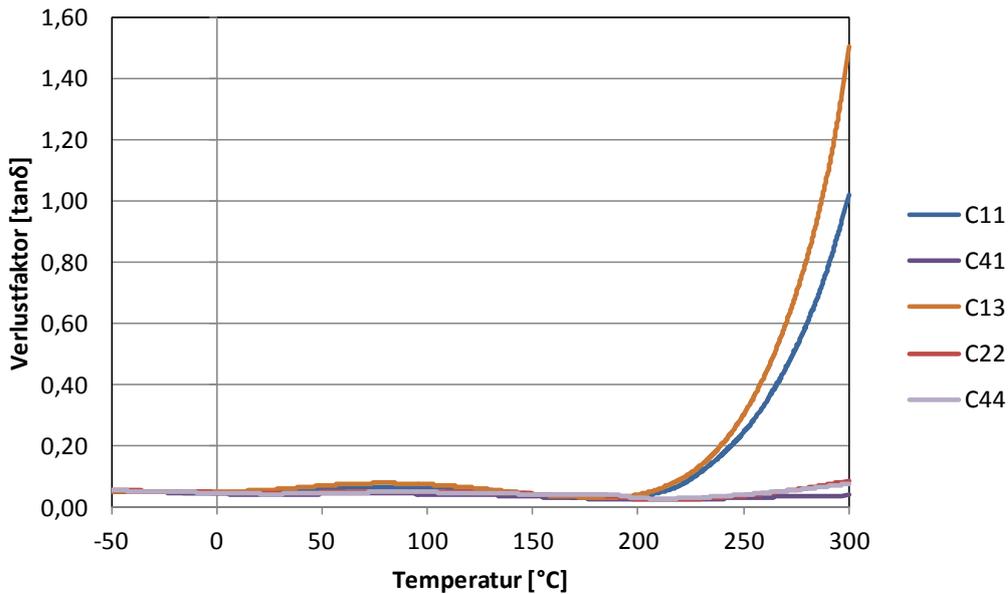


Abbildung 6.3.9: Vergleich des dielektrischen Verlustfaktors zwischen dichten (C41, C22, C44) und weniger dichten (C11, C12) Proben in Abhängigkeit der Temperatur

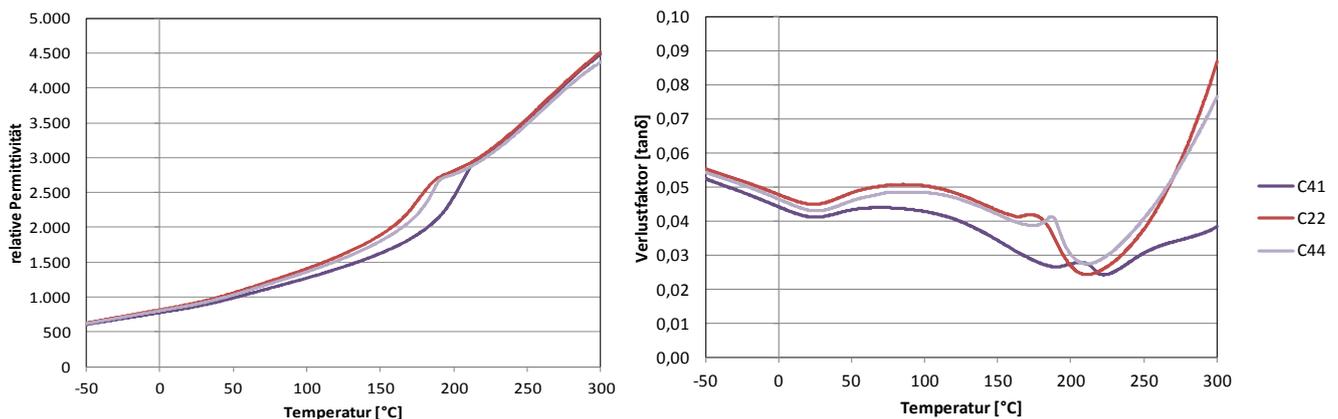


Abbildung 6.3.10: Temperaturabhängiges Kleinsignalverhalten der dichten Proben. Dasselbe Verhalten wie C41 zeigt auch C31. Das C22 Verhalten ist auch bei allen anderen Proben mit gleicher Sinterung aber unterschiedlicher Kalzination zu sehen.

• Großsignalmessungen

Die elektrischen Großsignalwerte zeigen wie die Kleinsignale einen starken Zusammenhang mit der Dichte des jeweiligen Materials. Nur Sinterkörper mit einer Dichte von über 0,965 zeigen ferroelektrisches Hystereseverhalten in den Spannungs-Polarisationskurven. Als Vergleich dient Abbildung 6.3.11, wobei es sich bei der Prozessierung C32 um das dichte Material handelt. Einzige Ausnahme stellt die Prozessierung C44 dar – diese zeigt dasselbe Verhalten wie die dichten Proben. Die Hysteresekurven der dichten Proben untereinander unterscheiden sich kaum, wie in Abbildung 6.3.12 zu sehen ist.

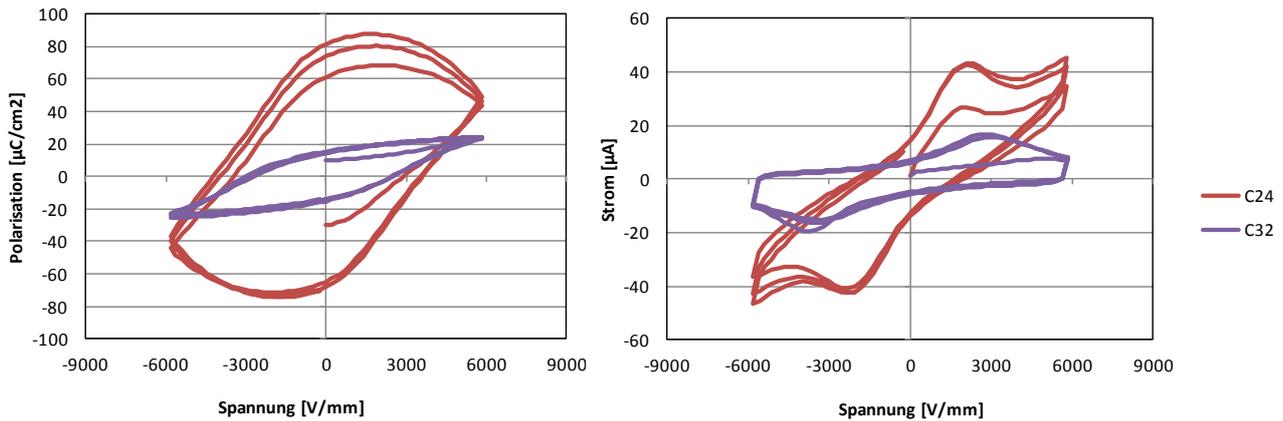


Abbildung 6.3.11: Vergleich der Spannungs-Polarisations sowie Spannungs-Strom Kurven einer dichten Keramik (C32 – relative Dichte: 0,969) und eines Material mit einer relativen Dichte von 0,957 (C24)

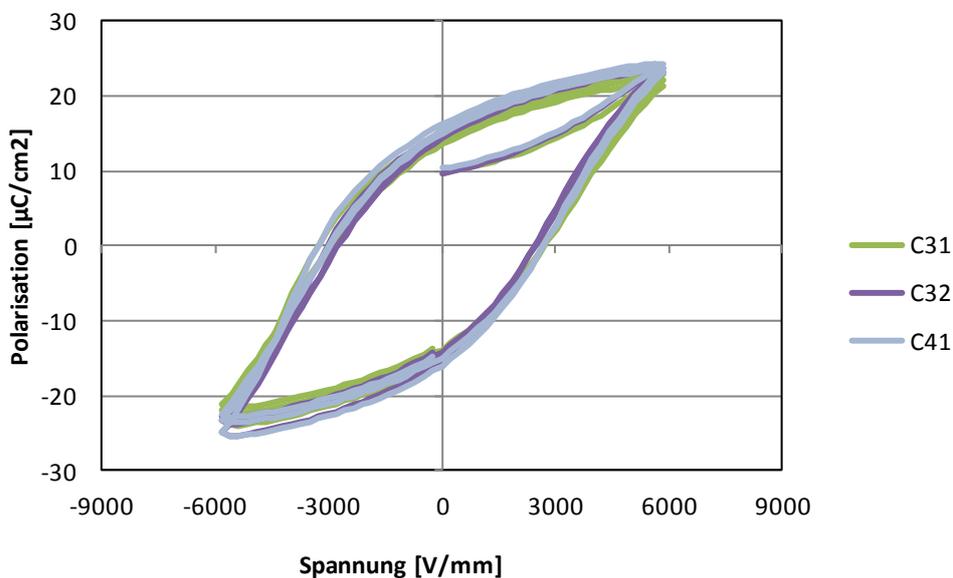


Abbildung 6.3.12: Vergleich der Prozessierungen C31, C32 und C41.

Eine tabellarische Auflistung der Großsignalkennwerte zeigt Tabelle 7.7. Die Tabelle enthält nur Werte der Proben mit ferroelektrischem Hystereseverhalten.

6.3.3 Zusammenfassung BNT-75BKT

Die relative Dichte ist für offen gesinterte Proben signifikant höher (Abbildung 6.3.2). Des Weiteren wurde (nur) bei Prozessen mit langsamer Abkühlrate während der Sinterung eine bismutreiche Zweitphase detektiert (Abbildung 6.3.5).

Der Dichteunterschied hat Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften. So weisen Proben ab einer Dichte von etwas über $0,96 \text{ g/cm}^3$ (nur offen gesinterte) einen signifikant

kleineren Verlustfaktor (Abbildung 6.3.7) sowie eine größere piezoelektrische Konstante (Kleinsignalwert - Abbildung 6.3.8) auf. Des Weiteren zeigen nur dichte Proben typisches ferroelektrisches Hystereseverhalten (Abbildung 6.3.11). Einzige Ausnahme ist die Zusammensetzung C44, bei welcher trotz niedriger Dichte ferroelektrisches Verhalten gemessen wird.

7. Zusammenfassung

In der Arbeit wurde untersucht, ob es durch eine Variation der Prozessparameter während der Kalzination und der Sinterung zur Veränderung von strukturellen bzw. elektrischen Eigenschaften der Keramik $x\text{BNT}-(1-x)\text{BKT}$ kommt. Veränderte Parameter waren die Heizrate, Abkühlrate sowie die Partialdrücke der flüchtigen Bestandteile (Bi, Na, K).

Untersucht wurden die Zusammensetzungen BNT-10BKT, BNT-25BKT und BNT-75BKT. Es erfolgten Messungen nach der Kalzination sowie nach der Sinterung.

XRD-Messungen nach der Kalzinationsreaktion zeigen für alle Zusammensetzungen eine vollständig ausgebildete Perowskitstruktur ohne sichtbare Zweitphasen. Innerhalb einer Zusammensetzung wurde hier kein Unterschied zwischen den Beugungsspektren gemessen. Der Massenverlust während der Umsatzreaktion entspricht nur bei einstufigem Umsatz mit langsamer Aufheizrate (insbesondere bei geschlossenem Tiegel) sowie bei zweistufigem Umsatz dem theoretischen Massenverlust. Der zu geringe Verlust bei schneller Aufheizrate lässt auf einen unvollständigen Kalzinationsprozess schließen. Bei einer Teilchengrößenbestimmung nach der Kalzination wurde für geschlossen umgesetzte Proben eine um etwa 15 – 20 % größere Teilchengröße gemessen (für jede Zusammensetzung).

Nach der Sinterung kam es für die drei Zusammensetzungen zu unterschiedlichen Auswirkungen der Prozessvariationen. Ein Vergleich untereinander ist daher nicht möglich, d.h. die Abhängigkeiten werden im Folgenden separat für jede Zusammensetzung diskutiert.

Für die Zusammensetzung BNT-10BKT weisen die Proben der zweistufigen Kalzinationsprozesse eine signifikant niedrigere (relative und theoretische) Dichte auf. Ein weiterer struktureller Unterschied liegt in einer um etwa 20 % größeren Korngröße für Proben die offen umgesetzt wurden. Messungen der elektrischen Kleinsignalwerte ergaben eine um etwa 10 % höhere relative Permittivität sowie einen um ca. 15 % höheren Verlustfaktor für Sinterprozesse mit langsamer Abkühlrate. Eine geschlossene Kalzination mit langsamer Abkühlrate führte noch zu einem zusätzlichen Anstieg der beiden Größen. Die genannten Prozessparameter nahmen deshalb auch Einfluss auf die temperaturabhängigen Kurven des dielektrischen Verlustfaktors.

BNT-25BKT weist im strukturellen Bereich bei geschlossener Kalzination mit langsamer Heizrate einen signifikant größeren Durchmesserschwund auf, der allerdings nicht mit einer

höheren Dichte einhergeht. Für eine geschlossene Sinterung mit langsamer Abkühlrate wurde eine etwas kleinere Korngröße als bei den anderen Sinterprozessen gemessen. Eine Zuordnung bestimmter Abhängigkeiten für die elektrischen Messungen ist schwierig, da insbesondere viele offen gesinterte Proben durch Kurzschluss während der Polung zerstört wurden, und weitere Messergebnisse folglich fehlen. So weisen zwar die piezoelektrische Konstante (Kleinsignalwert), das Koerzitivfeld sowie die remanente Polarisation große Unterschiede auf, es ist allerdings keine bestimmte Abhängigkeit auszumachen.

Für die Zusammensetzung BNT-75BKT weisen offen gesinterte Proben eine signifikant höhere Dichte auf. Des Weiteren wurde für Prozesse mit langsamer Abkühlrate während der Sinterung mittels Elektronenmikroskopie eine bismutreiche Zweitphase detektiert. Der Dichteunterschied hat große Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften. Proben ab einer Dichte von etwas über $0,965 \text{ g/cm}^3$ haben einen kleineren Verlustfaktor sowie einen eine größeren piezoelektrische Konstante (Kleinsignalwert). Weiters zeigen nur die dichten Proben typisches ferroelektrisches Hystereseverhalten. Einzige Ausnahme ist die Prozessierung C44 mit einer Dichte von $0,959 \text{ g/cm}^3$, welche dasselbe Verhalten wie die dichten Proben zeigt.

Basierend auf dieser Arbeit kann zusammengefasst gesagt werden, dass für die Herstellung des Materials in größerem Maßstab insbesondere der Umsatzprozess sowie die Abkühlrate während der Sinterung wichtige Prozessparameter darstellen.

8. Quellenverzeichnis

- ¹ Panda, P.K. (2009). Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *J Mater Sci*, 44, 5049-5062.
- ² Zhao, S., Li, G., Ding, A., Wang, T., & Yin, Q. (2006). Ferroelectric and piezoelectric properties of (Na, K) 0.5 Bi 0.5 TiO 3 lead free ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(10), 2277–2281.
- ³ Zhang, Y.-R., Li, J.-F., & Zhang, B.-P. (2008). Enhancing Electrical Properties in NBT-KBT Lead-Free Piezoelectric Ceramics by Optimizing Sintering Temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(8), 2716–2719.
- ⁴ Naderer, M., Schütz, D., Kainz, T., Reichmann, K., & Mittermayr, F. (2012). The formation of secondary phases in Bi0.5Na0.375K0.125TiO3 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(10), 2399–2404.
- ⁵ Otoničar, M., Škapin, S. D., Spreitzer, M., & Suvorov, D. (2010). Compositional range and electrical properties of the morphotropic phase boundary in the Na0.5Bi0.5TiO3–K0.5Bi0.5TiO3 system. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(4), 971–979.
- ⁶ Kainz T. (2012). Untersuchung der Bildungsreaktion von alkalihaltigen Bismuttitanatkeramiken (Masterarbeit). Techn. Univ. Graz.
- ⁷ Stull, D.R. (1971) Prophet, H.: JANAF thermochemical tables. 2. Aufl. Washington: National Bureau of Standards.
- ⁸ http://www.nonmet.mat.ethz.ch/education/dl/einfuehrung03_04/Kinetik/Kinetik.pdf, Datum: 28.01.2013.
- ⁹ Salmang, H., Scholze, H. (2007). *Keramik (7.Auflage)*. Springer Berlin Heidelberg. Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- ¹⁰ Haller, W. (1963) Concentration-dependent diffusion coefficient of water in glass. *Phys. Chem. Glasses* 4 217-220.
- ¹¹ Vashook, V.V., Daroukh, M., Ullmann, H. (2001). Oxygen Ion Diffusion in Perovskite-type Oxides Determined by Permeation and by Relaxation Measurements. *Ionics*, Vol.7, 59-66
- ¹² http://www.uni-graz.at/~kleinaxe/Mat_Kapitel1.pdf, Datum: 29.01.2013.
- ¹³ Fumas, C. C., Composition, S., Rhines, F. N., Onoda, Y., Rose, H. E., Fuerstenau, D. W., Fouladi, J., et al. (1978). Subsolidus Phase Equilibria in the System Na20-Bi203-Ti02 at 1000 ° C. *Journal of the American Ceramic Society*, 8–11.
- ¹⁴ Aksel, E., & Jones, J. L. (2010). Phase Formation of Sodium Bismuth Titanate Perovskite During Solid-State Processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(10), 3012–3016.

-
- ¹⁵ Zaremba, T. (2003). Application of thermal analysis to study of the Synthesis of $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ferroelectric. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.74, 653-658.
- ¹⁶ König, J., Spreitzer, M., Jančar, B., Suvorov, D., Samardžija, Z., & Popovič, a. (2009). The thermal decomposition of $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(9), 1695–1701.
- ¹⁷ http://www.uni-due.de/agfarle/PDF/dipl-doc/Dmitrieva_Diss.pdf, Datum: 30.01.2013.
- ¹⁸ Kang, L. (2005). Sintering. Elsevier Ltd.
- ¹⁹ Chen, P.-Y., Chou, C.-C., Tseng, T.-Y., Chen, H. (2010). Second Phase and Defect Formation in $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics* 49.
- ²⁰ Hiruma, Y., Aoyagi, R., Nagata, H., Takenaka, T. (2005). Ferroelectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3$ ceramics. *Japanese Journal of Applied physics*, 44, 5040-5044.
- ²¹ Hussain, A., Ahn, C. W., Lee, J. S., Ullah, A., & Kim, I. W. (2010). Large electric-field-induced strain in Zr-modified lead-free Sensors and Actuators A - Physical, 158, 84–89.
- ²² Takenaka, T., Nagata, H., Hiruma, Y. (2009). Phase transition temperatures and piezoelectric porpoerties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - and $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - based bismuth Perovskite lead-free ferroelectric ceramics. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 56(8), 1595-612.
- ²³ Park, B. M., & Chung, S. J. (1994). Optical, Electron Microscopic, and X-ray Topographic Studies of Ferroic Domains in Barium Titanate Crystals Grown from High-Temperature Solution. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(12), 3193–3201.
- ²⁴ Waser, R., Böttger, U., Tiedke, S. (2005). Polar Oxides. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim.
- ²⁵ Moulson, A.J., Herbert, J.M. (2003). Electroceramics. 2.Auflage. *John Wiley & Sons Ltd*.
- ²⁶ Reichmann, A., Zankel, A., Reingruber, H., Pölt, P., & Reichmann, K. (2011). Direct observation of ferroelectric domain formation by environmental scanning electron microscopy. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(15), 2939–2942

9. Anhang

Tabelle 7.1: theoretische Dichte $\rho_{theo.}$ [g/cm³] und Gitterkonstanten a, c der jeweiligen Kristallstruktur nach der Sinterung

	BNT-10BKT			BNT-25BKT			BNT-75BKT		
	Struktur R3c			Struktur P4bm			Struktur P4mm		
Prozess	$\rho_{theo.}$	a [Å]	c [Å]	$\rho_{theo.}$	a [Å]	c [Å]	$\rho_{theo.}$	a [Å]	c [Å]
11	5,951	5,497	13,528	5,951	5,526	3,908	5,942	3,923	3,957
12	5,952	5,499	13,516	5,950	5,527	3,907	5,944	3,928	3,945
13	5,948	5,498	13,531	5,948	5,526	3,910	5,945	3,923	3,954
14	5,950	5,499	13,522	5,952	5,526	3,908	5,946	3,926	3,948
21	5,948	5,499	13,527	5,949	5,527	3,909	5,934	3,925	3,958
22	5,949	5,500	13,519	5,949	5,527	3,909	5,944	3,930	3,941
23	5,945	5,499	13,532	5,947	5,528	3,909	5,945	3,925	3,952
24	5,947	5,501	13,521	5,944	5,528	3,910	5,944	3,928	3,946
31	5,944	5,501	13,529	5,977	5,517	3,905	5,939	3,926	3,952
32	5,947	5,501	13,519	5,947	5,528	3,909	5,945	3,931	3,938
33	5,946	5,499	13,528	5,947	5,527	3,909	5,941	3,924	3,956
34	5,944	5,502	13,523	5,944	5,528	3,910	5,943	3,929	3,944
41	5,974	5,489	13,517	5,980	5,520	3,898	5,940	3,925	3,954
42	5,948	5,500	13,524	5,953	5,527	3,907	5,943	3,933	3,937
43	5,945	5,499	13,536	5,944	5,529	3,910	5,944	3,924	3,953
44	5,945	5,500	13,527	5,949	5,527	3,908	5,943	3,928	3,945
51	5,974	5,490	13,514						
61	5,973	5,490	13,513						

Tabelle 7.2: EDX Messungen der elementaren Zusammensetzung von Haupt- und Sekundärphase in BNT-10BKT. Es handelt sich um atomare Verhältnisse

Prozess	Hauptphase		Sekundärphase	
	(1-x)Na:(x)K	Bi/Ti	Na/K	(Na+K)/Ti
soll - Vergleich	0,1	0,5		
A11	0,060	0,522	1,245	0,366
A12	0,082	0,536	0,767	0,350
A13	0,117	0,379	0,837	0,339
A14	0,079	0,531	0,983	0,359
A21	0,080	0,536	0,853	0,365
A22	0,079	0,525	0,781	0,364
A23	0,090	0,531	0,886	0,350
A24	0,099	0,532	0,745	0,357
A31	0,086	0,528	1,089	0,379
A32	0,105	0,536	0,734	0,359
A33	0,100	0,522	0,937	0,348
A34	0,093	0,543	0,676	0,345
A41	0,080	0,508	0,857	0,361
A42	0,087	0,534	0,705	0,346
A43	0,089	0,526	0,800	0,357
A44	0,092	0,531	0,687	0,354
A51	0,081	0,518	0,913	0,371
A61	0,081	0,512	0,840	0,376

Tabelle 7.3: Kenngrößen der Großsignalmessungen für BNT-10BKT bei einer maximalen Spannung von 7,3 kV/mm

Prozess	E_c [V]	P_r [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	P_{max} [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	d_{33} [pm/V]	Lage - Strompeak [V]
A11	4310	34	38,8	113	4321
A12	4210	33,8	38,5	110	4054
A13	4280	34,5	39	110	4053
A14	4190	33,8	39	110	4036
A21	4230	34,2	39	109	4042
A22	4110	34,6	40	121	4030
A23	4270	34,8	39,4	114	4054
A24	4130	34,4	39,3	118	4054
A31	4200	34,3	39,4	117	4037
A32	4100	33,9	39,3	117	4038
A33	4130	34,1	38,9	117	4054
A34	3960	33,9	39,2	123	3757
A41	4130	35,3	40,5	128	4029
A42	4090	34,7	39,6	118	4056
A43	4110	35,5	40,7	117	4031
A44	4120	35,1	40,3	118	4040
A51	4270	35,8	40,9	117	4057
A61	4210	34,8	40,1	118	4335

Tabelle 7.4: EDX Messungen der elementaren Zusammensetzung von Haupt- und Sekundärphase in BNT-25BKT. Es handelt sich um atomare Verhältnisse

Prozess	Hauptphase		Sekundärphase	
	(1-x)Na:(x)K	Bi/Ti	Na/K	(Na+K)/Ti
soll - Vergleich	0,25	0,5		
B11	0.202	0.535	0.262	0.350
B12	0.224	0.524	0.281	0.353
B13	0.208	0.532	0.309	0.347
B14	0.199	0.532	0.395	0.357
B21	0.236	0.537	0.220	0.341
B22	0.210	0.539	0.439	0.372
B23	0.225	0.534	0.345	0.347
B24	0.227	0.526	0.224	0.339
B31	0.189	0.511	0.463	0.380
B32	0.249	0.482	0.329	0.353
B33	0.207	0.522	0.210	0.343
B34	0.203	0.528	0.303	0.364
B41	0.207	0.518	0.478	0.398
B42	0.195	0.529	0.360	0.356
B43	0.219	0.534	0.252	0.347
B44	0.210	0.535	0.288	0.350

Tabelle 7.5: Kenngrößen der Großsignalmessungen für BNT-25BKT bei einer maximalen Spannung von 7,3 kV/mm

Prozess	E_c [V]	P_r [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	P_{max} [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	d_{33} [pm/V]	Lage - Strompeak [V]	
					1	2
B11						
B12	720	20	42.2	326	252	3478
B13	1200	27.9	43.3	256	1131	3185
B14	680	16.6	42	357	262	3187
B21						
B22	690	9.6	40.7	394	-29.4	3187
B23	820	21.9	40.6	310	545	3478
B24	690	13.8	40	341	-36	3187
B31	640	8.5	41.9	391	-24	3479
B32						
B33	690	15	40.4	321	261	3771
B34	660	7	40.1	377	-318	3188
B41	690	14	40.8	345	262	3771
B42						
B43	1000	23	39.9	273	838	3477
B44	640	11.6	41.4	368	-34	3187

Tabelle 7.6: EDX Messungen der elementaren Zusammensetzung von Haupt- und Sekundärphase in BNT-75BKT. Es handelt sich um atomare Verhältnisse

Prozess	Hauptphase		Sekundärphase	
	(1-x)Na:(x)K	Bi/Ti	Na/K	(Na+K)/Ti
C11	0.706	0.524	0.131	0.403
C12	0.702	0.509	0.097	0.371
C13	0.676	0.520	0.267	0.465
C14	0.689	0.527	0.119	0.376
C21	0.695	0.509	0.095	0.399
C22	0.685	0.515	0.112	0.378
C23	0.697	0.509		
C24	0.723	0.441	0.092	0.370
C31	0.719	0.515	0.128	0.369
C32	0.698	0.528	0.072	0.377
C33	0.694	0.514	0.091	0.365
C34	0.714	0.524	0.095	0.370
C41	0.700	0.513	0.090	0.377
C42	0.692	0.514	0.137	0.390
C43	0.685	0.514	0.117	0.381
C44	0.700	0.513	0.222	0.433

Tabelle 7.7: Kenngrößen der Großsignalmessungen für BNT-75BKT bei einer maximalen Spannung von 5,8 kV/mm

Prozess	E_c [V]	P_r [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	P_{max} [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	d_{33} [pm/V]	Lage - Strompeak [V]
C12	2580	16.5	25.3	107	3251
C22	2970	17.2	26.9	122	3716
C31	2720	13.5	21.4	98	3484
C32	2480	14.3	23.2	121	3017
C41	2700	15	23.1	115	3251
C42	2640	16	25	107	3251
C44	2600	13	21.9	93	3484