

Theresa Kainz

Untersuchung der Bildungsreaktion von alkalihaltigen Bismuttitanatkeramiken

Masterarbeit

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplomingenieurs an der Fakultät für Technische Chemie, Verfahrenstechnik und Biotechnologie der Technischen Universität Graz

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

Christian Doppler Labor für Ferroische Materialien

Institut für Chemische Technologie von Materialien TU-Graz



Graz, 2012

Eidesstattliche 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 entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing Dr. Klaus Reichmann für die hervorragende Betreuung und Unterstützung während dieser Masterarbeit danken.

An zweiter Stelle möchte ich mich bei meiner Familie für den beständigen Rückhalt und die Ermöglichung meines Studiums bedanken.

Weiterer Dank gilt der Christian Doppler Gesellschaft und der EPCO OHG TDK für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Besonderer Dank für die messtechnische Unterstützung dieser Arbeit gilt Herrn Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Franz Mautner, Herrn Ao. Uni.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Otto Fruhwirt, Frau Sanja Simic, Herrn Dipl.-Ing. Dr. Stefan Mitsche und Mag. rer. nat. Florian Mittermayr.

Weiters danke ich den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für ihre Geduld, Unterstützung und Zusammenarbeit.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während dieser Zeit begleitet und unterstützt haben.

Inhalt

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagung	II
Inhalt	III
1 Kurzfassung	1
2 Abstract.....	2
3 Einleitung und wissenschaftliche Fragestellungen:	3
3.1 Motivation	3
3.2 Zielsetzung	3
Grundlagen	4
4 Eigenschaften.....	5
4.1 Der Piezoeffekt:.....	5
4.2 Kristallsysteme	6
4.2.1 Die Perowskit-Struktur	7
4.3 Elektrische und elektromechanische Eigenschaften	8
4.4 Polarisationsmechanismen	10
4.5 Polarisierung in ferroelektrischen Kristallen	11
4.6 Hysteresekurve und Dehnungskurve	12
4.7 Anwendungen der Piezokeramik.....	13
5 Piezoelektrische, keramische Materialien.....	15
5.1 Systeme	15
5.2 Bleifreie Systeme	15
5.3 Das System $(100-x) \text{B}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$	15
5.4 Phasendiagramm BNT-BKT	17
5.5 Vergleich der Eigenschaften von bleifreiem BNT-BKT mit bleihaltigem PZT System	18
6 Prozesse	19
6.1 Herstellungsprozesse	19
6.2 Umsatzreaktion.....	20

6.3	Sinterung	20
6.4	Bildungsreaktion von BNT und BKT laut Literatur.....	21
6.4.1	Bildung von BNT.....	21
6.4.2	Bildung von BKT.....	22
6.4.3	Bildung von BNKT	22
6.4.4	Phasendiagramme und Dampfdruck-Diagramme	23
6.5	Defektchemie [¹]	26
7	Experimentelle Durchführung	28
7.1	Auswählen der Zusammensetzung	28
7.2	Messmethoden.....	28
7.2.1	Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse gekoppelt mit Massenspektrometrie TG/DSC-MS	28
7.2.2	Röntgendiffraktometrie XRD und Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie HT-XRD	28
7.2.3	Dilatometrie	29
7.2.4	Dichtemessungen und Schwundmessungen.....	29
7.2.5	Rasterelektronenmikroskop REM.....	29
7.2.6	Elektrische Messungen	30
7.2.7	Chemischen Analyse.....	30
7.3	Probenherstellung für TG-MS und HT-XRD	31
7.4	Probenvorbereitung für XRD, Dichtemessungen, Mikrostrukturuntersuchungen und elektrische Messungen	32
	Ergebnisse.....	36
8	Ergebnisse zur Umsatzreaktion.....	37
8.1	Thermoanalytische Messungen (TG/DSC-MS)	37
8.2	Röntgenbeugung XRD und Hochtemperatur-XRD.....	44
8.3	Diskussion zur Bildungsreaktion.....	50
9	Sinterung.....	56
9.1	Gefüge und Phasenbestand.....	56
9.1.1	Dilatometrie	56
9.1.2	Dichte und Schwund	58
9.1.3	Röntgenbeugung XRD	58

9.1.4	Mikrostruktur:	60
9.1.5	Analyse mittels EDX	62
9.1.6	Analyse mittels WDX	65
9.2	Elektrische Eigenschaften	66
10	Ergebnisse zur Variation der Prozessparameter bei der Probe BNT-75BKT	72
10.1	Einfluss auf Dichte und Schwund	72
10.2	Röntgendiffraktometrie XRD	74
10.3	Einfluss auf die Mikrostruktur	78
10.3.1	Korngrößenbestimmung	78
10.3.2	Phasenbestimmung	79
10.4	Ergebnisse der EDX-Messungen	81
10.5	Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften	83
11	Zusammenfassung	84
12	Abbildungsverzeichnis	VI
13	Tabellenverzeichnis	XII
14	Formelverzeichnis	XIII
15	Anhang	XIV
15.1	TG-MS	XIV
15.2	XRD von BNT-75BKT bei verschiedenen Prozessparametern	XXIV
16	Literatur und Quellenangabe	XXXI

1 Kurzfassung

Im Laufe dieser Arbeit wurde die Bildungsreaktion der alkalihaltigen Bismuttitanat-Keramik $(100-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3) - x(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3)$ [(100-x)BNT-xBKT] untersucht. Die Alternative zu dem weitverbreiteten Bleizirkonat-Bleititanat, kurz PZT, besitzt gute piezoelektrische Eigenschaften in der Anwendung als Aktuator.

Um ein besseres Verständnis für den Phasenbestand und die Zusammensetzung in der gesinterten Keramik zu erlangen, wurden Pulverproben mit unterschiedlichen Anteilen an den Alkalimetallen mittels einer Mischoxidmethode hergestellt. Während des Temperaturprogramms führt der Kalzinationsschritt zur Bildung der gewünschten Struktur. Das Verhalten der Ausgangspulver wurde thermoanalytisch und röntgenographisch untersucht, um Aufschluss über den bzw. die möglichen Bildungsmechanismen zu erhalten. Aufgrund eines zusätzlichen Massenverlusts durch Verdampfen von Alkalien oder Bismut kommt es zu stöchiometrischen Abweichungen. Daher stellt die Umsatzreaktion einen kritischen Schritt dar.

Die Mikrostruktur, die chemische Beschaffenheit und die elektrischen Eigenschaften der gesinterten Proben wurden mit den Charakterisierungsmethoden der Röntgendiffraktometrie, der Elektronenmikroskopie, der Röntgenspektroskopie, Impedanzmessungen und piezoelektrischen Messungen untersucht. Durch die Auswahl mehrerer Zusammensetzungen innerhalb des Phasendiagramms konnte ein Überblick über die Veränderung der Eigenschaften mit der Zusammensetzung gegeben werden.

Anhand der gewonnenen Daten wird angenommen, dass ein Bildungsmechanismus vorliegt, in dem der Titanoxidoktaeder als struktureller Wirt fungiert, in den die anderen Komponenten hinein diffundieren. Daher ist die Mobilität der Alkali- und Bismut-Ionen für die Perowskit-Bildung maßgeblich. Diese wird durch Eutektika, Dampfdrücke, Ionengrößen und die Heizrate beeinflusst.

2 Abstract

In the course of this work the formation reaction of alkaline metal-containing bismuth-titanate ceramic $(100-x) (\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3) - x (\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)$ [(100-x)BNT-xBKT] was investigated. The alternative system to the widespread lead zirconat- lead titanate system, briefly PZT, offers good piezoelectric properties for actuator applications.

To improve the understanding of the phases observed and composition of sintered ceramics, dry samples with various fraction of alkaline metal were produced by the mixed oxide route. The calcination-temperature program leads to the formation of the desired structure. Using thermoanalysis and x-ray diffraction the behavior of the starting materials was examined to determine the possible formation mechanism. Due to the volatilization of alkaline and bismuth and the resulting additional mass loss the composition deviates from the weighted sample. Therefore the calcination reaction represents a critical step.

The microstructure, the chemical composition and the electrical properties were examined by the characterization methods x-ray diffraction, electron microscope, x-ray spectroscopy as well as impedance and piezoelectric evaluation measurements. Selecting various samples out of the phase diagram merged the changes of properties over the composition.

Based on the gained data the titania octahedron acts as structural host in which all other components diffuse during the assumed formation reaction. On that account the mobility of the alkaline metal and bismuth ions is controlling the formation of the perovskite phase. That in turn is influenced by eutectica, vapor pressure, ionic radii and heating rate.

3 Einleitung und wissenschaftliche Fragestellungen:

3.1 Motivation

Die Bismut-Alkalititanate mit Perowskit-Struktur erweisen sich als gute Werkstoffe für piezoelektrische Aktuatoren aufgrund der großen Dehnung unter Feld. Sie könnten in diesem Anwendungsbereich Bleizirkonat-Bleititanat (PZT) ersetzen. Aufgrund von umweltpolitischen Vorgaben haben diese Systeme in den letzten Jahren deutlich an Bedeutung gewonnen. Bismut-Natriumtitanat $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ wurde weitgehend untersucht und die Eigenschaften wurden mittels Variationen der Zusammensetzung mit anderen Systemen wie Bariumtitanat BaTiO_3 oder Bismutkaliumtitanat $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ optimiert.

Das System aus Bismutnatriumtitanat (BNT) und Bismutkaliumtitanat (BKT) beinhaltet flüchtige Elemente, die während der Synthese bei erhöhten Temperaturen verdampfen können. Das führt zu Abweichungen von den ursprünglich eingewogenen molaren Verhältnissen. Die Eigenschaften der Systeme variieren jedoch stark mit der Zusammensetzung. Daher ist ein besseres Verständnis der Bildungsreaktion eine unverzichtbare Bedingung, um eine erfolgreiche und reproduzierbare Produktion von Hochleistungsmaterialien zu garantieren und darüber hinaus eine gezielte Beeinflussung der Eigenschaften zu ermöglichen.

In der Literatur finden sich Untersuchungen über die Bildungsreaktion von reinen Systemen BNT und BKT. Allerdings wurden die Mischsysteme außer Acht gelassen.

3.2 Zielsetzung

Während der Synthese von Bismut-Alkalititanaten kommt es aufgrund der Zersetzung der eingesetzten Carbonate zu einem Massenverlust durch die Abspaltung von Kohlendioxid. In vorangegangenen Untersuchungen wurde allerdings ein zusätzlicher Massenverlust gefunden. Ziel dieser Arbeit ist es, den Kalzinationsschritt mittels Thermoanalyse und Röntgenbeugung zu untersuchen, um Massenverluste zu quantifizieren und die Phasenbildung zu verfolgen. Die umgesetzten Keramikproben wurden entsprechend ihrer Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen gesintert und anschließend keramographisch, chemisch und elektrisch charakterisiert. Die gewonnenen Ergebnisse sollen bezüglich des Ablaufs der Festphasenreaktion und dessen Auswirkungen auf die Eigenschaften des Materials interpretiert werden.

Die Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Bildungsreaktion des Systems $(100-x)$ BNT- x BKT. Es wurden mehrere Zusammensetzungen ($x = 0, 10, 25, 50, 75, 90$ und 100) mittels Mischoxidmethode hergestellt, kalziniert, gesintert und deren Eigenschaften untersucht. Als Ausgangsmaterialien dienen Oxide und Carbonate.

Grundlagen

4 Eigenschaften

4.1 Der Piezoeffekt:

Durch Ausübung mechanischer Kräfte auf Festkörper kommt es zu Deformationen im Kristallsystem. Bei bestimmten Kristallsystemen führen diese zum Aufbau einer Polarisation bzw. einer dielektrischen Verschiebung und im Weiteren zur Bildung elektrischer Ladung an der Kristalloberfläche. Diese ist proportional zur Kraft und Richtung der mechanischen Beanspruchung. Dieser Effekt wird direkter piezoelektrischer Effekt genannt und wurde erstmals 1880 von den Brüdern J. und P. Curie entdeckt [15, 1, 2].

An kurzgeschlossenen Elektroden einer piezoelektrischen Probe fließt durch Änderung der mechanischen Spannung Strom. Durch Änderung des Vorzeichens der Kraft ändert sich die Stromrichtung.

$$D = dT \quad (d = [C/N])$$

Formel 1: Dielektrische Verschiebung D (d...piezoelektrische Konstante, T...mechanische Spannung)

Der sogenannte Piezoeffekt ist der konverse Effekt und wird auch inverser piezoelektrischer Effekt genannt. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es zu einer proportionalen Längenänderung, die von der Polarität des Feldes abhängt.

$$S = dE \quad (d = [m/V])$$

Formel 2: Relative Längenänderung S (E...elektrische Feldstärke)

Durch thermodynamische Betrachtungsweisen kann gezeigt werden, dass die Proportionalitätskonstante d in beiden Fällen ident ist [genauere Erläuterungen s. 3 pp 339-344].

$$d = D/T = S/E$$

Formel 3: Piezoelektrische Konstante d

Elektrostriktion tritt in allen Materialien auf und ist die quadratische Abhängigkeit der relativen Längenänderung vom anliegenden elektrischen Feld bzw. der dielektrischen Verschiebung. Die Verschiebung von Ladungsschwerpunkten führt zu Polarisation, die durch das angelegte Feld zu Deformation führt. Diese ist unabhängig von dem Vorzeichen des elektrischen Feldes [Abbildung 4-1]. Die Elektrostriktionskonstante Q ist meist sehr klein, daher ist der Effekt bei kleinen elektrischen Feldstärken vernachlässigbar [15, 1, 3].

$$S = QD^2$$

Formel 4: Elektrostriktion (Q... Elektrostriktionskonstante)

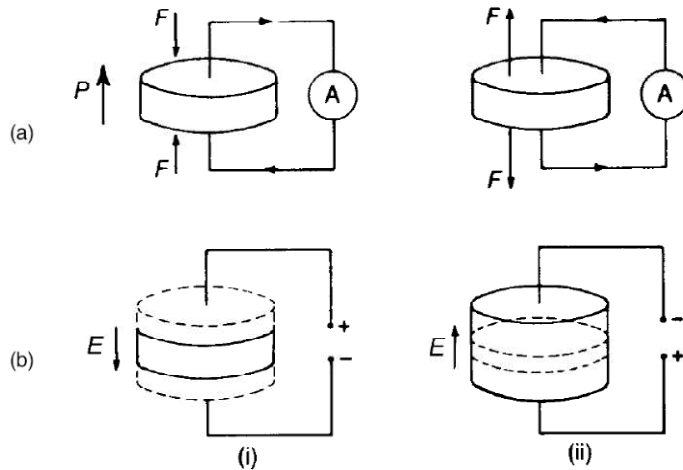


Abbildung 4-1: (a) direkter (b) indirekter piezoelektrischer Effekt: (i) Kontraktion (ii) Ausdehnung. Die gestrichelten Linien zeigen die ursprünglichen Dimensionen an [3 p. 340]

4.2 Kristallsysteme

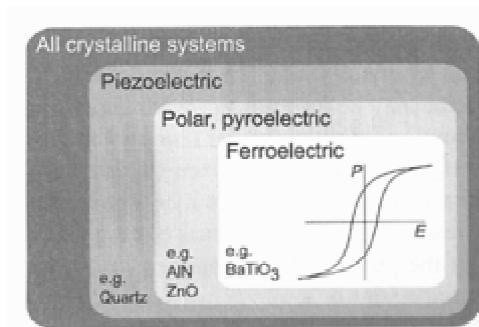


Abbildung 4-2: Einteilung der Kristallsysteme nach ihren elektrischen Eigenschaften [6 p. 12]

Die Kristalle können in 32 Kristallklassen bzw. Punktgruppen eingeteilt werden, von denen 21 kein Symmetriezentrum besitzen. Bis auf eine Ausnahme sind alle nicht-zentrosymmetrischen Kristalle piezoelektrisch und besitzen somit die Eigenschaft, Tensoren (mechanische Spannung bzw. Ausdehnung) in Vektoren (Polarisation bzw. elektrisches Feld) überzuführen [Abbildung 4-2].

Bei uniaxialem Druck werden die Ionenladungen des Kristalls relativ gegeneinander verschoben und der Ladungsschwerpunkt wandert aus dem Zentrum der Einheitszelle. Das verursacht eine Änderung des Dipolmoments und das System wird somit polarisiert. Durch den inversen piezoelektrischen Effekt kommt es beim Anlegen einer Spannung zu einer Ausdehnung der Probe in Feldrichtung.

Eine permanente polare Achse weisen zehn der nicht-zentrosymmetrischen Kristallsysteme auf, die pyroelektrischen Kristalle, die eine spontane Polarisation entlang dieser Achse ausbilden können. Durch Temperatureinwirkung kommt es zu einer Veränderung der Dipolstärke jeder Einheitszelle und es entsteht eine Oberflächenladung bzw. Polarisation. Diese Polarisation ist nicht dauerhaft und verschwindet bei gleichbleibender Temperatur.

In ferroelektrischen Kristallen kann durch Anlegen eines elektrischen Feldes die permanent polare Achse in unterschiedlichen Raumrichtungen orientiert werden. Ferroelektrische Systeme besitzen elektrisch polare Domänen, die sich unterhalb der Curie-Temperatur so ausrichten, dass sich die durch elastische Wechselwirkungen induzierten elektrischen Felder und mechanischen Spannungen minimieren. Durch Polung – Anlegen eines elektrischen Feldes – erfolgt die Dimensionsänderungen der Domänen in eine Vorzugsrichtung und der piezoelektrische Effekt und die Elektrostriktion werden verstärkt.

Um ein System als ferroelektrisch zu beschreiben, müssen folgende Eigenschaften zutreffen: eine dielektrische Hysterese, endliche spontane Polarisation, remanente Piezoelektrizität, ein Maximum der dielektrischen Konstante bei der Curie-Temperatur, Domänenstrukturen, hohe dielektrische Konstante etc. [15, 13, 6].

4.2.1 Die Perowskit-Struktur

Die Verbindungen BNT und BKT sowie ihre feste Lösungen weisen eine komplexe Struktur auf: Die Perowskit-Struktur $A^{2+}B^{4+}O_3$ [Abbildung 4-3] besteht aus einer AO_3 -Struktur, in der das A-Ion 12-fach koordiniert ist und die B-Ionen die oktaedrischen Zwischengitterplätze einnehmen. Der A-Platz wird durch die Ionen Na^+ , K^+ und Bi^{3+} besetzt. Den B-Platz nimmt das Ti^{4+} -Ion ein und bildet mit den Sauerstoffionen O^{2-} eine oktaedrische Koordination aus. Das atomare Verhältnis zwischen den A-Platz-Ionen Bi^{3+} und (Na^+, K^+) sollte immer eins betragen. Daher kann nur das Verhältnis der Ionenradien der Alkalimetalle variiert werden, um eine strukturelle Änderungen zu bewirken [25]. In einem perfekten kubischen Perowskit gilt die folgende Beziehung zwischen den Größen der A- und B-Ionen:

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O)$$

Formel 5: Beziehung der Größen der A- und B-Ionen in einem perfekten kubischen Perowskit (R_A ...Ionenradius des A-Ions, R_B ...Ionenradius des B-Ions, R_O ...Ionenradius des Sauerstoffs)

In realen Strukturen wird diese Regel aufgrund von Verzerrungen wie der Oktaeder-Verkippung nicht immer eingehalten. Daher wurde der sogenannte Toleranzfaktor t eingeführt [3]. Dieser nimmt für die Perowskit-Struktur Werte zwischen $0,8 < t < 1,1$ ein [4].

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O)$$

Formel 6: Berechnung des Toleranzfaktors t

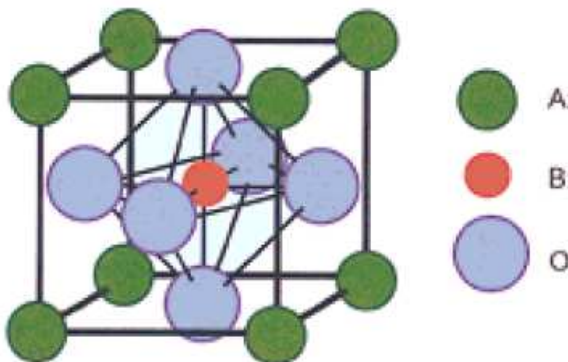


Abbildung 4-3: Einheitszelle ABO_3 , [5]

4.3 Elektrische und elektromechanische Eigenschaften

Ferroelektrische Eigenschaften können mittels eines Satzes physikalischer Gleichungen ausgedrückt werden. Es werden nun Parameter erklärt, die für die Interpretation der Ergebnisse notwendig sind:

Wie oben erwähnt, bildet sich durch Ladungsschwerpunktverschiebung ein Dipolmoment aus. Dieses hängt von dem Grad der Auslenkung und der Ladung ab. Verschiebungen der Dipolmomente der Einheitszelle gegeneinander führen zu einer Polarisation. Daraus ergibt sich eine bestimmte relative Permittivität ϵ_r und Kapazität C des Materials. Der Verlustfaktor $\tan\delta$ beschreibt die spezifische Leitfähigkeit des Dielektrikums bzw. den ohmschen Widerstand in einem Stromkreis und ist somit für thermische Verluste verantwortlich^[1].

$$\vec{p}_i = q_i \delta\vec{x}$$

Formel 7: Dipolmoment \vec{p}_i (q_i ...Ladung, δx ...Wegverschiebung)

$$\sum \vec{p}_i = \vec{p}$$

Formel 8: Gesamtdipol \vec{p}

Mit $c = \mathbf{n}/V$ als Konzentration der Dipolmomente erhält man aus der Dipolmomentendichte die Polarisation. Bei elektrischer Polarisation wird die elektrische Suszeptibilität $\chi = \epsilon_r - 1$ eingeführt:

$$\vec{P} = c p_i = \chi \epsilon_0 \vec{E}$$

Formel 9: Polarisation \vec{P} (ϵ_0 ... Dielektrizitätskonstante im Vakuum, ϵ_r ... relative Permittivität, \vec{E} ... Elektrische Feldstärke)

Durch Kenntnis der Geometrie des Bauteils kann die Kapazität berechnet werden.

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

Formel 10: Kapazität C (A ...Fläche des Bauteils, d ...Höhe des Bauteils)

Der Verlustfaktor gibt das Verhältnis von realem zu imaginärem Stromanteil bzw. das Verhältnis von ohmschen, nicht phasenverschobenen zu kapazitivem, phasenverschobenem Stromanteil an. Durch Verluste im realen Material ist die Phasenverschiebung beider Stromanteile kleiner als 90° und es wird Wärme abgegeben. Die Kapazität ist frequenz- und temperaturabhängig.

$$\tan\delta = \frac{1}{\omega RC}$$

Formel 11: Verlustfaktor $\tan\delta$ (ω ...Kreisfrequenz, R ...ohm'scher Widerstand, (temperaturabhängig))

Der reziproke Wert ist die Güte.

$$Q = \frac{1}{\tan\delta}$$

Formel 12: Güte

Anhand der Messung von $\epsilon_r(T)$ und $\tan\delta(T)$ bei verschiedenen Frequenzen, kann zwischen herkömmlichen Ferroelektrika und Relaxoren unterschieden werden. Relaxoren besitzen eine Frequenzabhängigkeit von $\epsilon_r(T)$ und $\tan\delta(T)$ [Abbildung 4-4]. Dieses Verhalten beruht auf der Ausbildung von polaren Mikrodomänen bei bestimmten Temperaturen.

Mikroskopisch kleine, chemisch heterogene Bereiche werden chemische Mikrodomänen genannt, die durch eine Ausbildung einer Ordnung auf den B-Plätzen polar werden. Diese polaren Mikrodomänen fluktuieren dynamisch und bilden somit elektrische Domänen aus [Abbildung 4-5]. Aufgrund von thermischer Energie koppeln die Polarisationsrichtungen nicht untereinander. Mit abnehmender Temperatur steigt der Volumanteil der Mikrodomänen und die Wechselwirkung dieser elektrischen Domänen untereinander nimmt zu.

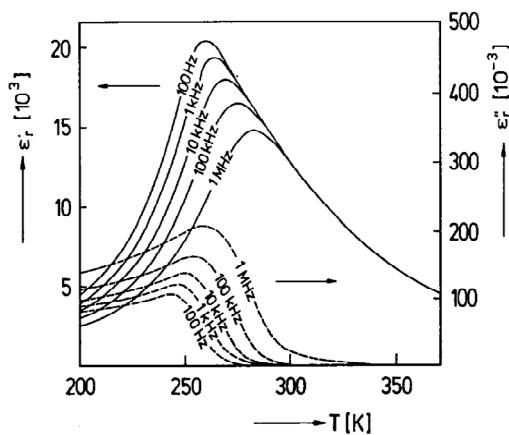


Abbildung 4-4: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Konstante und des Verlustfaktors von Relaxor-Materialien [1 p. 303]

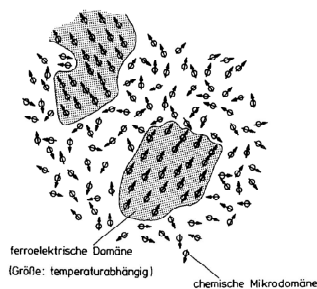


Abbildung 4-5: Schematische Darstellung von chemischen Mikrodomänen und ihrer Polarisationsvektoren in Relaxor-Materialien. Die Kopplung der einzelnen Polarisationsvektoren führt zur Bildung von makroskopischen ferroelektrischen Domänen (schattiert) [1 p. 304]

Um die Umwandlung der elektrischen Energie in mechanische Energie und umgekehrt zu beschreiben, wird der effektive, elektromechanische Kopplungsfaktor, k_{eff} , eingeführt:

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{elektrische Energie, die in mechanische transformiert wird}}{\text{gesamte gespeicherte elektrische Energie}}$$

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{mechanische Energie, die in elektrische transformiert wird}}{\text{gesamte gespeicherte mechanische Energie}}$$

Formel 13: Effektiver, elektromechanischer Effekt [1]

4.4 Polarisationsmechanismen

Es werden vier Grundtypen unterschieden: die elektronische Polarisation, die ionische Polarisation, die Orientierungspolarisation und die Raumladungspolarisation [Abbildung 4-6].

Elektronische Polarisation tritt durch die Verschiebung der Elektronenhülle und der Atomkerne gegeneinander auf und induziert dadurch ein Dipolmoment. Diese Art der Polarisation ist weitgehend temperaturunabhängig, aber frequenzabhängig.

Ionische Polarisation kommt bei Ionenbindungen zu tragen, indem in einem elektrischen Feld die gegensätzlich geladenen Ionen gegeneinander verschoben werden und somit eine Polarisation induzieren. Diese ist temperaturabhängig.

Bausteine, die ein permanentes Dipolmoment besitzen (polare Moleküle bzw. Elementarzellen oder Assoziate zwischen geladenen Punktdefekten, wie z.B. Akzeptoren und Donatoren), nehmen durch Anlegen eines Feldes eine Vorzugsrichtung ein und induzieren somit eine Orientierungspolarisation. Diese ist temperatur- und frequenzabhängig.

In einem Material mit Leitfähigkeitsinhomogenitäten werden durch Anlegen eines elektrischen Feldes freie Ladungsträger über viele Gitterabstände hinweg bewegt und eine Raumladungspolarisation wird induziert. Große Unterschiede in der lokalen Leitfähigkeit treten zwischen dem Korninneren und der Korngrenzregion auf.

In Festkörpern können weitere allgemeine Polarisationsmechanismen unterschieden werden:

Die dielektrische Polarisation entsteht durch die Ladungsverschiebung aufgrund eines äußeren elektrischen Feldes.

Mechanischer Druck führt zu einer Ladungsverschiebung und induziert eine piezoelektrische Polarisation.

Bei pyroelektrischen Kristallen liegt eine spontane elektrische Polarisation vor, die pyroelektrische Polarisation, deren Stärke durch die thermische Ausdehnung aufgrund einer Temperaturänderung verändert werden kann.

Die spontane Polarisation, deren Richtung sich durch das Anlegen eines äußeren Feldes ändert, ist die sogenannte ferroelektrische Polarisation. Diese kann der Orientierungspolarisation zugeordnet werden. Bei einer bestimmten Temperatur, dem Curie-Punkt T_C , fällt die spontane Polarisation auf den Wert Null und das Verhalten des Materials wird paraelektrisch. Die relative Permittivität steigt bei Annäherung an den Curie-Punkt aufgrund einer Zunahme der ionischen Polarisierbarkeit. Diese beruht wiederum auf der Abnahme der Gitterschwingungsfrequenz auf den Wert Null. Das entspricht einem kristallographischen Phasenübergang [¹,³].

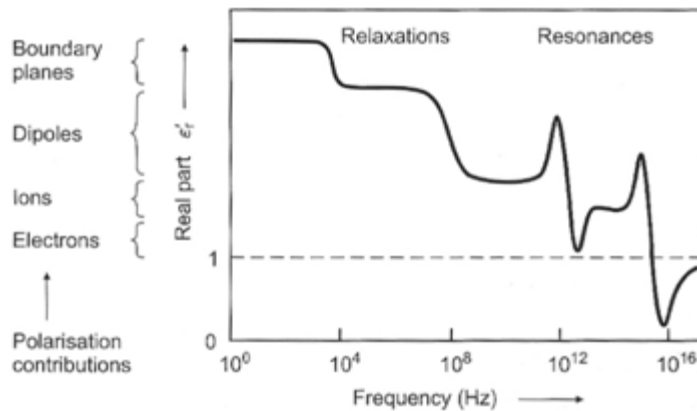


Abbildung 4-6: Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Polarisationsmechanismen: Raumladungs- und dipolare Polarisation sind Relaxorprozesse und daher stark temperaturabhängig; ionische und elektronische Polarisation sind Resonanzprozesse und relativ temperaturunabhängig [6 p.16]

4.5 Polarisierung in ferroelektrischen Kristallen

Die Anordnung der polaren Achsen ist statistisch. Daher kommt es bei spontaner Polarisation, die durch spontane Deformation begleitet wird, zu inneren mechanischen Spannungen. Die Kornmatrix verhindert die freie Expansion des einzelnen Kornes. Um diese elastischen Spannungen abzubauen, bilden sich Bereiche mit unterschiedlicher Orientierung in Polarisation und Deformation aus, die sogenannten Domänen. Die Winkel zwischen zwei Polarisationsorientierungen können aufgrund der Kristallstruktur nur bestimmte Werte einnehmen. Von Bedeutung sind die 90° -Domänen, die sich in tetragonalen Systemen ausbilden, und 180° -Domänen, die sich in allen Phasen befinden.

Aufgrund von Domänenwandbewegungen oder auch Polarisationsprüngen um 180° kommt es zur Ausrichtung der Domänenpolarisation in Richtung des angelegten Feldes.

Der ferroelastische Effekt bezeichnet die Wechselwirkung der Domänen mit einem mechanischen Feld. Nicht- 180° -Domänen werden unter Druck und 180° -Domänen unter Zug vergrößert [Abbildung 4-7]. Daher sind nicht- 180° -Domänen für das piezoelektrische Verhalten von Bedeutung.

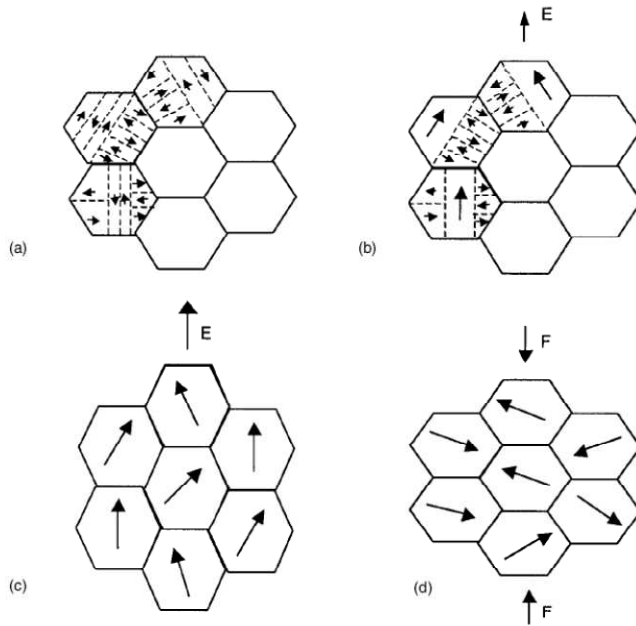


Abbildung 4-7 Schematische Abbildung der Einflüsse von elektrischem Feld und mechanischem Stress auf polykristalline ferroelektrische Keramik: (a) stressfrei – jedes Korn ist nicht-polar, da sich die 180°- und die 90°-Domänen aufheben; (b) Anlegen eines elektrischen Feldes – 180°-Domänen richten sich aus und erzeugen eine Netto-Polarität ohne Dimensionsänderungen; (c) Anstieg der Feldstärke – 90°-Domänen richten sich aus, kleine Dimensionsänderung; (d) mechanisches Feld – Domänen disorientiert [die leeren Körner in (a) und (b) weisen ähnliche Domänenstrukturen auf] [3 p. 76]

Durch Polieren und Ätzen oder Polieren und Beschichten mit Kohlenstoff können die Domänen unter dem Licht- bzw. Elektronenmikroskop sichtbar gemacht werden. Die sichtbaren parallelen Linien werden durch 90°-Drehungen in polarer Richtung verursacht bzw. Domänenwände zwischen 90°- und 180°-Domänen werden sichtbar [Abbildung 4-8].

Die Dynamik in Domänenstrukturänderungen ist komplex und wird bei ausreichend großem angelegtem Feld in Hysteresekurven sichtbar [1, 3].

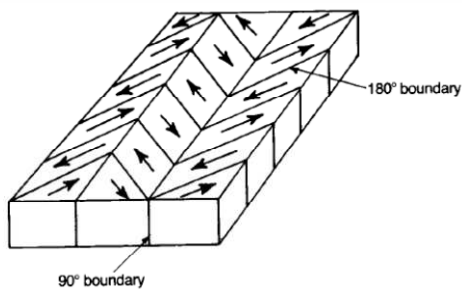


Abbildung 4-8: Schematisches Diagramm von 90°- und 180°-Domänen [3 p. 77]

4.6 Hysteresekurve und Dehnungskurve

Unter einer bestimmten Temperatur, der Curie-Temperatur, weisen ferroelektrische Kristalle eine spontane Deformation und spontane Polarisation auch ohne mechanische Beanspruchung auf. Durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes zeigt das Verhalten der Polarisation zum elektrischen Feld eine Hysteresekurve [Abbildung 4-9] [1, 15].

Durch Ausrichten der Domänen im elektrischen Feld kommt es zu einem Anstieg der Polarisation. Die Form der Kurve beruht auf der Energie, die benötigt wird, um die Dipole aufzuheben. Die Polarisation

erreicht bei einer gewissen Feldstärke eine Sättigung, P_{sat} . Alle Domänen sind gleich ausgerichtet. P_{sat} ist eine Funktion des Maximalwerts des angelegten Feldes. Durch Extrapolation der Polarisation bei hohem Feld, P_{sat} , zum Ordinatenabschnitt entlang einer Kurventangente erhält man die spontane Polarisation, P_s . Auch nach Entfernung des Feldes besteht eine remanente Polarisation, P_r , in Richtung des vorher angelegten Feldes. Günstig orientierte Domänen wachsen aufgrund von irreversiblen Domänenverschiebungen und Polarisationsprüngen und verdrängen ungünstig orientierte. Daher bleibt die piezoelektrische Eigenschaft erhalten [1, 15]. Das Anlegen der Koerzitivfeldstärke E_c bewirkt einen Rückgang der Domänen und reduziert die remanente Polarisation auf null [15].

Durch Erwärmung über die Curie-Temperatur, der thermischen Depolarisation, oder durch kontinuierliche Verkleinerung der Koerzitivfeldstärke verschwindet die Vorzugsrichtung der polaren Achse und damit die remanente Polarisation.

In Abhängigkeit der Größe eines elektrischen Feldes kommt es in ferroelektrischen Materialien auch zu Ausdehnungen, die in einer sogenannten Schmetterlingskurve dargestellt werden können. Damit sich eine Dehnung ausbilden kann, müssen sich die Domänen ausrichten. Das bedeutet, dass die angelegte Feldstärke größer als die Koerzitivfeldstärke sein muss. Es kommt zu einem elektrostriktiven Verhalten, da die Ausdehnung unabhängig vom Vorzeichen des Feldes ist [1, 15].

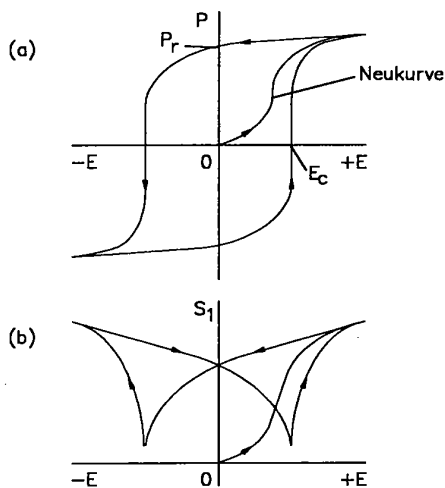


Abbildung 4-9: (a) Dielektrische Hysteresekurve $P(E)$ mit Koerzitivfeldstärke und remanenter Polarisation (b) Schmetterlingskurve $S(E)$ [1 p. 397]

4.7 Anwendungen der Piezokeramik

Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften werden Piezokeramiken zur Erzeugung von Spannung, elektromechanische Operation, Frequenzkontrolle und zur Erzeugung und Detektion von akustischer Energie und Ultraschall verwendet. Des Weiteren besitzen sie elektrooptische Eigenschaften [1].

Piezoelektrische Aktuatoren werden zur Präzisionspositionierung verwendet [7, 8], die sich durch hohe Positionierungsgeschwindigkeiten verbunden mit großer Kraftwirkung auszeichnen. Durch axial gestapelte Aktuatoren wird die Wirkung verstärkt. Materialien für Aktuatoren weisen idealerweise einen hohen piezoelektrischen Koeffizienten auf.

Piezoelektrische Biegeelemente [9], die aus dünnen Platten oder Streifen bestehen, werden als Kraftsensoren eingesetzt. Sie weisen eine hohe elastische Nachgiebigkeit und ein hohes elektrisches Ausgangssignal auf. Durch Biegung wird ein elektrisches Feld erzeugt. Die Detektion mechanischer Schwingungen erfordert einen großen Spannungskoeffizienten g und kleine Dielektrizitätszahl.

Piezoelektrische Wandler bewirken durch die Erzeugung hoher elektrischer Spannungen einen Funkenüberschlag zwischen zwei Elektroden und werden als Zündsystem verwendet.

In Ultraschallmotoren [10, 11] wird die Bewegung piezoelektrischer Schwinger zum Antrieb eines Rotors benutzt.

Elektromechanische Wandler können ein elektrisches Signal in ein akustisches umwandeln und umgekehrt und durch Hintereinanderschaltung als Verzögerungsleitung aber auch zur Spannungstransformation eingesetzt werden. Niedrige Verluste unter angelegtem elektrischem Feld ermöglichen die Erzeugung akustischer Schwingungen und von Ultraschall.

Elektrooptische Piezokristalle [12] werden aufgrund ihrer doppelbrechenden Eigenschaft bei optischen Filtern, Farbfiltern etc. angewendet [15, 12, 3].

5 Piezoelektrische, keramische Materialien

5.1 Systeme

Die Einteilung der piezokeramischen Materialien kann auf der einen Seite nach bleihaltig und bleifrei und auf der anderen Seite nach ihrer Struktur vorgenommen werden. Man unterscheidet Perowskit- und Nicht-Perowskitstruktur (bismuth layer-structured ferroelectrics BLSF, Wolfram-Bronze-Struktur) [13,14]. Die bekanntesten Systeme mit weitreichenden Anwendungsgebieten sind Bariumtitanat BaTiO_3 und $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ PZT. Sie zeichnen sich durch sehr hohe dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften aus [15].

Systeme werden oft kombiniert, um die positiven Eigenschaften zu optimieren [16,17,18,19,20,21].

5.2 Bleifreie Systeme

Aufgrund der Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten [22 RoHS, 2003] und einem generellen Umdenken in gesundheits- und umweltpolitischen Belangen wurde und wird nach alternativen Systemen zu dem weitverbreiteten PZT gesucht [10,23,13,24].

Allerdings wurde erkannt, dass bleifreie Systeme nach dem jeweiligen Anwendungsgebiet ausgewählt werden müssen. So sind Perowskite wie BNT, BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 etc. für Aktuatoren und Hochleistungsanwendungen und BLSF für Filter und Resonatoren geeignet [13].

5.3 Das System $(100-x) \text{B}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$

Bei Raumtemperatur besitzt BNT eine rhomboedrische und BKT eine tetragonale Perowskit-Struktur. Diese beiden Phasen sind beliebig in Festphasen kombinierbar und weisen eine Phasengrenze auf, in der mehrere Strukturen gleichzeitig vorliegen [Abbildung 5-1] [25]. Diese wird als morphotrope Phasengrenze MPB bezeichnet und ist von der Zusammensetzung, der Temperatur, dem elektrischen Feld und dem Druck abhängig. Es ist ein Zustand struktureller Instabilität [26]. Die elektromechanischen Eigenschaften sind in diesem Bereich maximiert [Abbildung 5-2] [25].

In der Literatur werden für das System BNT-BKT verschiedene Bereiche für die MPB angegeben: Isupov et al. [27] grenzt den Bereich von $0,18 < x < 0,4$ ein, Elkechai et al. [28] schränkt den Bereich auf $0,08 < x < 0,3$ ein und Takenaka et al. [29] gibt $x \sim 0,2$ an. Da die Keramik auf unterschiedlichen Wegen hergestellt wurde, können diese Abweichungen entstanden sein.

Isupov et al. [27] beschreibt eine zweite Phasengrenze bei $0,6 < x < 0,8$, die von Kreisel et al. [30] als ein R-T-Phasenübergang (rhomboedrisch-tetragonaler Phasenübergang) über eine Zwischenphase angesehen wird.

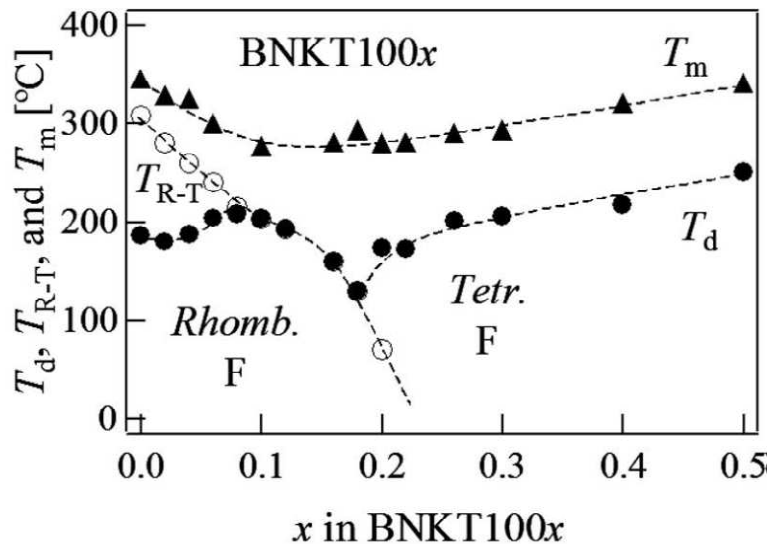
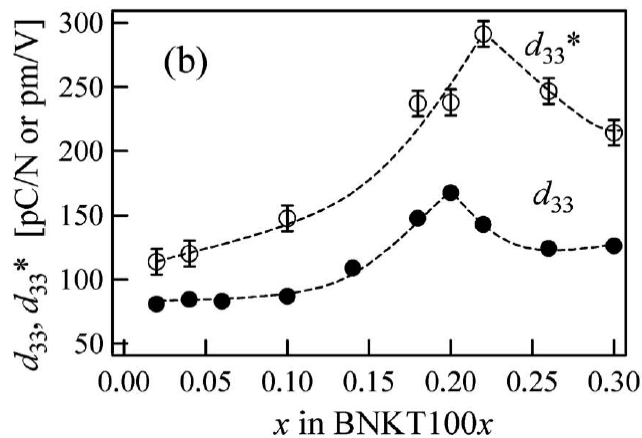


Abbildung 5-1: Phasendiagramm BNT - BKT [29]

Abbildung 5-2: Abhängigkeit der Zusammensetzung auf die piezoelektrische Konstante d_{33} und die normalisierte Dehnung d_{33}^* ($=S_{max}/E_{max}$) [31]

Eine Besonderheit bei den Bismut-Alkalititanaten ist das Auftreten einer Depolarisationstemperatur T_d . Unterhalb der sogenannten Depolarisationstemperatur ist das ganze Volumen polar und das Verhalten des Materials entspricht dem eines Ferroelektrikums [1]. T_d ist die Temperatur, bei der die thermische Bewegung ferroelektrisches Koppeln übertrifft und die remanente Polarisation verschwindet [32]. Über der T_d ist das Material nicht mehr ferroelektrisch sondern antiferroelektrisch. Dieser Bereich kann aber für die Anwendung als Aktuator genutzt werden, weil eine bei hohen elektrischen Feldstärken induzierte Dehnung auftritt [33]. Erst über der Temperatur T_m , der Temperatur der maximalen Permittivität, verschwindet die Polarisation vollständig und das Material wird paraelektrisch [31, 34].

Um die Temperaturunabhängigkeit der dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften zu verringern, wird der Temperaturbereich der antiferroelektrischen Phase ausgedehnt. Eine Möglichkeit besteht in der Senkung der Depolarisationstemperatur T_d und einer Erhöhung der T_m . Die antiferroelektrische Ordnung wird in der Perowskit-Struktur durch Dotierung von kleinen Ionen am A-Platz oder großen Ionen am B-Platz, Bildung von Leerstellen oder durch eine tetragonale Verzerrung begünstigt [41].

5.4 Phasendiagramm BNT-BKT

In der Literatur wird das Verflüchtigen von Bi- oder Alkalimetall-Komponenten während der Synthese beschrieben. Dies führt zur Ausbildung von Sekundärphasen [^{35,36}].

Da nur das Phasendiagramm $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$ in der Literatur vorhanden ist [Abbildung 5-3], wurde dieses für die Interpretation herangezogen. Bei der Zersetzung von BNT und BKT kommt es zur Bildung von Alkalipolytitanaten $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bzw. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, die das System wieder stabilisieren. Daher kann bei der Darstellung des Vierkomponenten-Systems $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-TiO}_2$ durch die Betrachtung der Alkalimetalloxide als Me_2O ($\text{Me} = \text{Na, K}$) zu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2$ vereinfacht werden. Man muss sich aber immer vor Augen halten, dass es nur einer Annäherung entspricht.

Die Verflüchtigung von Alkali- oder Bismut-Komponenten ist größer als für Titan. Deshalb kann in Näherung Titan als konstante Komponente bei den verwendeten Sinter temperatures angesehen werden. Das unvollständige Phasendiagramm genügt daher. Durch das Verdampfen von Alkali- oder Bismut-Komponenten verschiebt sich die Zusammensetzung hin zum Titan.

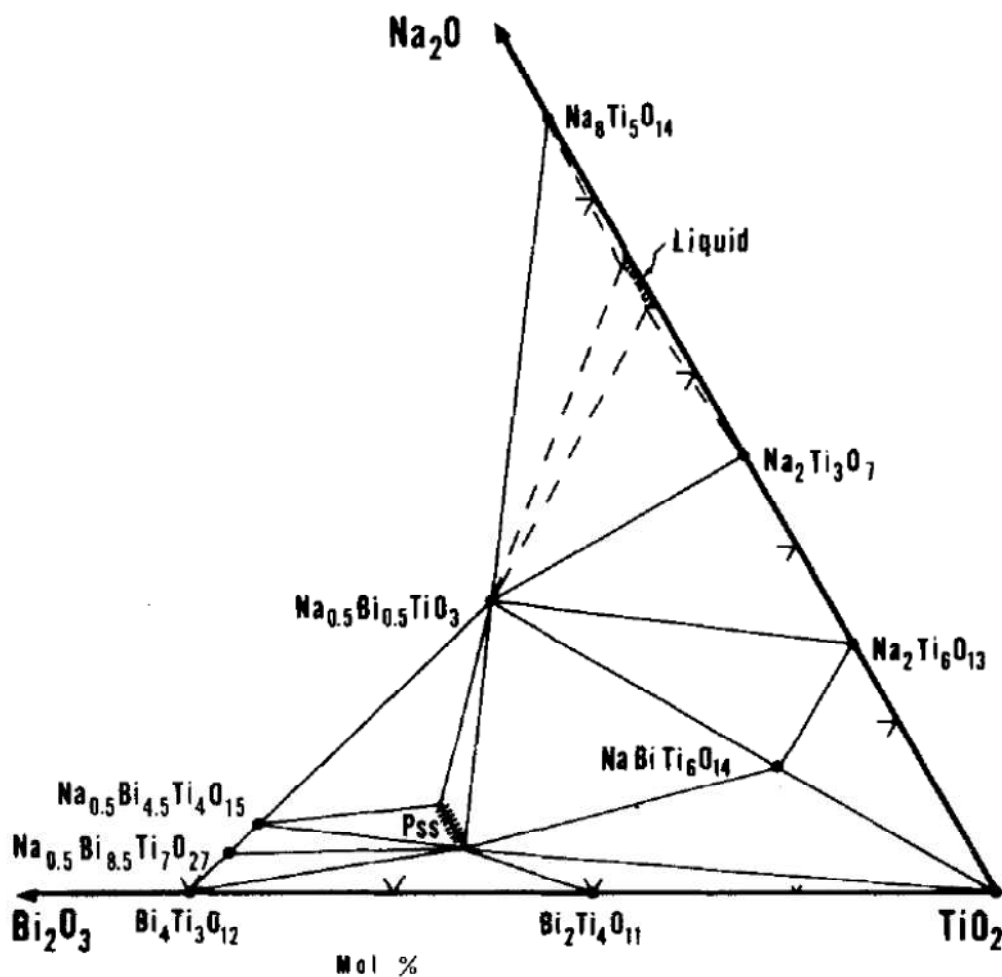


Abbildung 5-3: Phasendiagramm $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ bei 1000°C [³⁷]

5.5 Vergleich der Eigenschaften von bleifreiem BNT-BKT mit bleihaltigem PZT System

Das System BNT besitzt gute ferroelektrische Eigenschaften, aber ein hohes Koerzitivfeld. Durch den Zusatz von BKT wurden das Koerzitivfeld verringert und die piezoelektrischen Eigenschaften verbessert [17].

Die hohe Dehnung des bleihaltigen Systems wird auf zwei Ursachen zurückgeführt: Die elektronische Struktur von Pb^{2+} -Ion ist gut polarisierbar und ruft daher eine große Verzerrung des Kristallgitters hervor. Weiters besitzt PZT - wie in Abbildung 5-4 ersichtlich - eine nahezu temperaturunabhängige MPB. Daher kann der hohe piezoelektrische Effekt, der durch die erweiterte Anzahl der Freiheitsgrade der ferroelektrischen Domänenorientierung verursacht wird, über einen großen Temperaturbereich konstant ausgenutzt werden [38, 39]. Die Phasengrenze liegt bei 300 K zwischen $0,455 \leq x \leq 0,48$ [3].

Bismut-basierte Systeme besitzen eine ähnliche oder sogar größere Verzerrung aufgrund der stereochemisch aktiven $6s^2$ -einsamen Elektronenpaare der Bi^{3+} -Ionen. Diese Verzerrung wird durch die verstärkte chemische Bindung der d-Orbitale mit den umliegenden 2p-Orbitalen der Sauerstoffanionen verstärkt. Dieser Effekt wird second order Jahn Teller (SOJT) genannt [13, 40]. Die Phasengrenze ist von der Temperatur abhängig und wird wie oben erwähnt je nach Quelle bei unterschiedlichen Zusammensetzungen festgemacht. Bei niedrigen Temperaturen ($T < 150^\circ\text{C}$) kann große feldinduzierte Dehnung erreicht werden [41].

PZT ist aufgrund seiner hohen dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften weit verbreitet. Zur Herstellung wird aber Bleioxid verwendet, das flüchtig und giftig ist und zu neurologischen Schäden und genetischen Veränderungen führen kann. Ein entscheidender Vorteil gegenüber bleibasierten Systemen ist daher die Tatsache, dass Bismutoxid nicht toxisch ist [13].

Bei PZT entspricht die T_m der T_c , der Curietemperatur bzw. der Phasenübergangstemperatur. Diese liegt bei höheren Temperaturen als T_d bei BNT-xBKT [vgl. Abbildung 5-1][1, 3, 31].

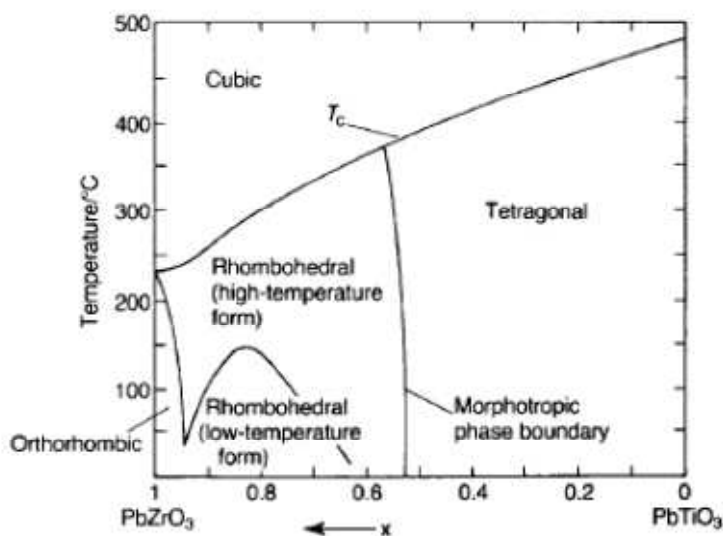


Abbildung 5-4: Phasendiagramm von PZT [3 p. 355]

6 Prozesse

6.1 Herstellungsprozesse

In der Literatur werden zahlreiche Synthesewege und Kombinationen vorgeschlagen. Die allgemeinen Prozessschritte werden in Abbildung 6-1 skizziert:

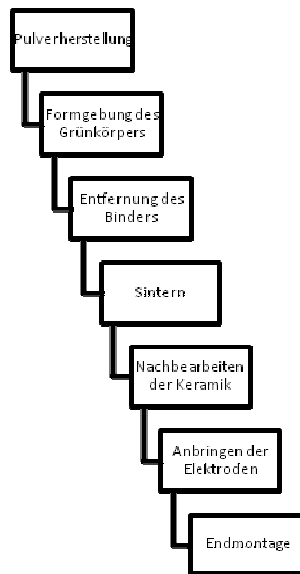


Abbildung 6-1: Prozessschritte bei der Herstellung keramischer Werkstücke [1 p. 323]

Die Herstellung der Pulverprobe kann durch Mischoxid-Verfahren, Co-Präzipitation, Sprühtrocknung, Sol/Gel-Verfahren, Hydrothermal-Verfahren und Alkoxid-Verfahren erreicht werden [1].

Im Mischoxid-Verfahren werden die Ausgangsmaterialien, Oxide und Carbonate, stöchiometrisch gemischt und gemahlen. Das Gemenge wird anschließend kalziniert und dabei in die gewünschte Verbindung überführt [1]. Es ist das in der Literatur am häufigsten beschriebene Verfahren [42].

Die chemische Fällung einer thermisch zersetzbaren Verbindung wird bei der Co-Präzipitation, das Sprühtrocknen von geeigneten Lösungen oder Solen beim Sprühtrocknungsverfahren eingesetzt. Während der Fällung sind die Bedingungen wie die Lösungskonzentration, der pH-Wert, die Rührgeschwindigkeit und die Temperatur zu kontrollieren, um reproduzierbare Produkte zu erhalten. Anschließend werden die Fällungsprodukte gereinigt, in einigen Fällen noch einmal ausgefällt und anschließend thermisch umgesetzt[43].

Die Bildung einer kolloidalen Lösung von gelösten Ausgangsmaterialien, dem sogenannten Sol, und die anschließende Polymerisation und Trocknung wird Sol-Gel-Verfahren genannt. Hier ist auf die Lösungsmittel bzw. auch die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden und die Bildung eines nicht löslichen Nebenprodukts zu achten [43].

Bei dem Hydrothermal-Verfahren wird eine Reaktion in wässrigen, alkalischen Medien bei 360-480 K durchgeführt. Es handelt sich um eine komplexe Reaktion, die durch die Parameter wie Temperatur, Konzentration der Anionen und pH der Lösung beeinflusst wird [44].

In nichtwässrigen Lösungsmitteln werden bei dem Alkoxid-Verfahren bei milden Bedingungen Alkoxide zu Doppelalkoxiden umgesetzt und anschließend hydrolysiert. Das häufig verwendete Lösungsmittel Methoxymethanol ist aber teratogen und kann schon im ppm-Bereich zu neurologischen und hämatologischen Schäden führen [44].

Mikroskopische Gemenge (durch Sprühtrocknung und Sol-Gel-Verfahren) und Verbindungen (durch Co-Präzipitation) werden mittels der Kalzination in die Perowskit-Struktur überführt [1].

Es liegen gewisse Uneinigigkeiten über die Qualität der Synthesewege vor. So wird bei Zhu et al. [45] das Sol-Gel-Verfahren dem Mischoxidverfahren vorgezogen. Zhu et al weist darauf hin, dass es bei der Herstellung von BKT durch das Mischoxid-Verfahren aufgrund der erhöhten Temperaturen zu Verflüchtigung von Kalium und Bismut kommt und es daher nicht so dichte Keramiken liefert. Li et al. [46] zeigte allerdings, dass es auch bei Verwendung des Sol-Gel-Verfahrens zur Verflüchtigung und somit Bildung von Sekundärphasen kommen kann.

Die vielen Parameter, die bei den einzelnen Prozessen beachtet werden müssen (Zersetzungstemperaturen, Schmelztemperaturen, Sintertemperaturen etc.) machen den Syntheseweg komplex.

Es werden auch Kombinationen wie sol-gel-hydrothermal-Verfahren gefunden oder die Herstellung über eine Vorstufe. Titanat-Templat-Whisker [47], oder Bismuttitanate [48] werden für die Bildung von BNT-Phasen vorgeschlagen. Vibro-milling, eine Kombination aus Mahlung und Vibration, wurde für die Erhöhung der Kornaktivität verwendet [48].

6.2 Umsatzreaktion

Nach dem Herstellen der Pulverproben werden diese einem Temperaturprogramm, dem sogenannten Kalzinieren, unterzogen, um die gewünschte Struktur auszubilden. Die gewählten Temperaturen variieren je nach dem verwendeten Verfahren [1].

Da die Ausgangsmaterialien unter anderem auch Carbonate sind, kommt es während der Umsatzreaktion aufgrund der Abspaltung von Kohlendioxid zu einem Gewichtsverlust [42, 49, 50].

6.3 Sinterung

Der Prozess der Sinterung kann in mehrere Schritte unterteilt werden:

Im Anfangsstadium kommt es aufgrund von Schwund zu einer Erhöhung der Teilchendichte und aufgrund von Halsbildung zwischen den Körnern zu einem Kornwachstum. Beginnend mit dem Kornwachstum kommt es zu einer Porenformänderung, die von dem Gleichgewicht zwischen Poren und Korngrenzen abhängt.

Die Porenphase ist in dem Zwischenstadium noch kontinuierlich, schwindet aber im weiteren Verlauf durch fortschreitendes Kornwachstum. Dieses kann entweder durch Annäherung der Mittelpunkte oder aber durch Anlagerung von Material zwischen den Teilchen stattfinden. Viskoser Fluss, Verdampfung-Kondensation und Diffusion sind die geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismen.

Das Endstadium wird in zwei mögliche Varianten eingeteilt: So kann die Porenphase abgeschnitten werden und die geschlossene Pore von vier Korngrenzen umgeben sein. Im Idealfall schwindet die Pore auf die Größe null. Im anderen Fall sind die geschlossenen Poren aufgrund eines diskontinuierlichen Wachstums weitgehend von den Korngrenzen getrennt und befinden sich im Inneren des Kornes. Die Wachstumsgeschwindigkeit ändert sich hier im Verlauf der Sinterung.

Während der Sinterung kommt es durch das Kornwachstum zu einer Veränderung der Anordnung der Korngrenzen. Fehlstellen wandern an diese Korngrenzen und reichern sich dort an bzw. nutzen diese als Diffusionsweg. Durch Dotierungen kann die Beweglichkeit der Korngrenzen herabgesetzt und die Diffusion erleichtert werden. Das führt zu hohen Sintergeschwindigkeiten bzw. Schwundraten.

Schwund beruht auf Massendiffusion von der Korngrenze in die Poren. Die dichtesten Proben werden durch gehemmtes Kornwachstum erzielt [^{51, 52, 53}].

Die treibende Kraft bei der Reaktion zwischen zwei Festphasen ist die Abnahme der freien Energie. Die Reaktion findet dabei unter dem Schmelzpunkt oder dem eutektischen Punkt statt. Phasengrenzen werden als Ausgangspunkt angesehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Gasphase, die durch Verdampfungsreaktionen während der Synthese verändert wird, beeinflusst.

Bei Übergangstemperaturen ist die Struktur des Kristalls instabil. Die andere Komponente kann daher leichter hinein diffundieren und somit ist die Aktivität erhöht. Da die Reaktion durch Diffusion bestimmt wird, ist eine feine Mahlung und direkter Kontakt der Phasen wichtig [^{1, 54}].

6.4 Bildungsreaktion von BNT und BKT laut Literatur

In dem folgenden Kapitel soll ein kurzer Überblick über die Interpretationen der Bildungsreaktionen gegeben werden. Aufgrund von thermoanalytischen Messungen wurde sowohl für BNT als auch BKT eine mehrstufige Synthese festgestellt [^{49, 50}].

6.4.1 Bildung von BNT

Aksel et al. untersuchte die Bildung von BNT mittels in situ-XRD bei einer Heizrate von 4 K/min. Dabei bildete sich die Perowskit-Phase bei ~500°C gleichzeitig mit einer Zwischenphase, die als $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ identifiziert wurde. Bei ~600°C zerfiel diese Zwischenphase zu $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ und verschwand bei 650°C vollständig. Es wurde ein Partikel-Konversions-Mechanismus vorgeschlagen, bei dem $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ als struktureller Wirt für die diffusionsabhängige, kontinuierliche Umwandlung zu BNT angesehen wurde. Allerdings wurde eingeräumt, dass unter anderen Bedingungen eine Keimbildung mit anschließendem Wachstum in Frage kommt. Der Heizrate und der Partikelgröße von Bi_2O_3 wurde ein Einfluss auf das Reaktionsende zugesprochen [⁵⁵].

Die Bildung von BNT aus der Zwischenphase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ findet sich auch bei Spreitzer et al. [42]. Bei 850°C war die Reaktion vollständig abgeschlossen. In der Literatur erfolgt die Herstellung von $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ aus Bi_2O_3 und TiO_2 über die Zwischenphase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ durch eine diffusionskontrollierte Reaktion bei 700°C [56].

Bei anderen Quellen wurde BNT aus Vorstufen wie $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [49, 57, 58] und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [47], die als Ausgangsmaterialien verwendet wurden, hergestellt. Die Perowskit-Bildung war zwischen $750\text{-}900^\circ\text{C}$ abgeschlossen. Dabei wurde angenommen, dass Bismut in den Titanat-Template-Whisker diffundierte.

Weiters konnten Sekundärphasen ($\text{NaBiTi}_6\text{O}_{14}$), die sich während der Sinterung gebildet hatten, durch ein Aufschieben der Perowskit-Bildung verringert bzw. durch erhöhte Sintertemperaturen (1150°C) wieder zu BNT und TiO_2 zurückgeführt werden [42]. Die Bildung dieser Phase wurde auf das Verflüchtigen von NaBiO_2 zurückgeführt [59]. Die Verbindung NaBiO_2 wurde in der Literatur unter reduzierender Atmosphäre dargestellt [60, 61].

6.4.2 Bildung von BKT

Die Kalzination wurde als eine mehrstufige Reaktion identifiziert und geht auch hier über eine Bismut-Titanat-Zwischenphase [50]. Bei Zhu et al. [45] wurde $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ detektiert und ein Reaktionsende bei 700°C festgestellt. Die Perowskit-Phase formte sich erst nach der vollständigen Ausbildung von $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Eine weitere Möglichkeit ist eine Reaktion zwischen Kaliumpolytitanat und Bismut-Titanat, wobei die Detektion von Bismut-Titanat der polymorphen Umwandlung von $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ zu $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ folgte [51].

Nach der Umsatzreaktion wurde bei König et al. aufgrund der Verflüchtigung von Bismut- und Kalium-Komponenten die Sekundärphase $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ gefunden. Diese zersetzte sich während der Sinterung zu $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ unter Ausbildung einer Flüssigphase K_2O [35]. Diese Zersetzungsreaktion findet sich auch in der Literatur über Whisker wieder. $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ wird in der Literatur durch ein inkongruentes Schmelzen von $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ bzw. das Verschieben der Zusammensetzung durch die Flüssigphase K_2O gebildet [62, 63, 64, 65].

Die Ausbildung von Sekundärphasen wurde auch bei Überschreitung der Sintertemperatur von 1050°C durch Verflüchtigung von K- und Bi-Komponenten festgestellt [45, 66, 67]. Diese besitzen je nach Quelle die Formel $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$ [45, 66, 67] bzw. wie oben erwähnt $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [35].

6.4.3 Bildung von BNKT

Der Bildungsreaktion von BNT-BKT wurde in der Literatur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Zhang et al. stellte nach Erhöhung der Sinterungstemperatur ($1110\text{ - }1170^\circ\text{C}$) eine Verschiebung der Zusammensetzung aufgrund einer leichteren Verflüchtigung von K^+ als Na^+ fest. Dadurch änderten sich auch die elektrischen Eigenschaften [68].

Das steht aber im Widerspruch zu den Dampfdruckdaten im Temperaturbereich $900\text{ - }1400^\circ\text{C}$, die für Na_2CO_3 eine höhere Verflüchtigungsrate als K_2CO_3 ausweisen [69].

Chen et al. [70] konnte nach der Kalzination eine einphasige Perowskit-Struktur detektieren, die allerdings nach der Sinterung eine Sekundärphase ($\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$) aufwies. Die Bildung wurde aber nicht auf die Verflüchtigung von Bismut zurückgeführt, sondern auf die thermodynamische Stabilität dieser Phase.

6.4.4 Phasendiagramme und Dampfdruck-Diagramme

In Abbildung 6-2 bis Abbildung 6-8 werden die Phasendiagramme dargestellt, die für die Interpretation der Umsatzreaktion von Bedeutung sind. Die unten angeführten Phasendiagramme geben Aufschluss über Schmelzpunkte, Flüssigphasen und mögliche Zusammensetzungen.

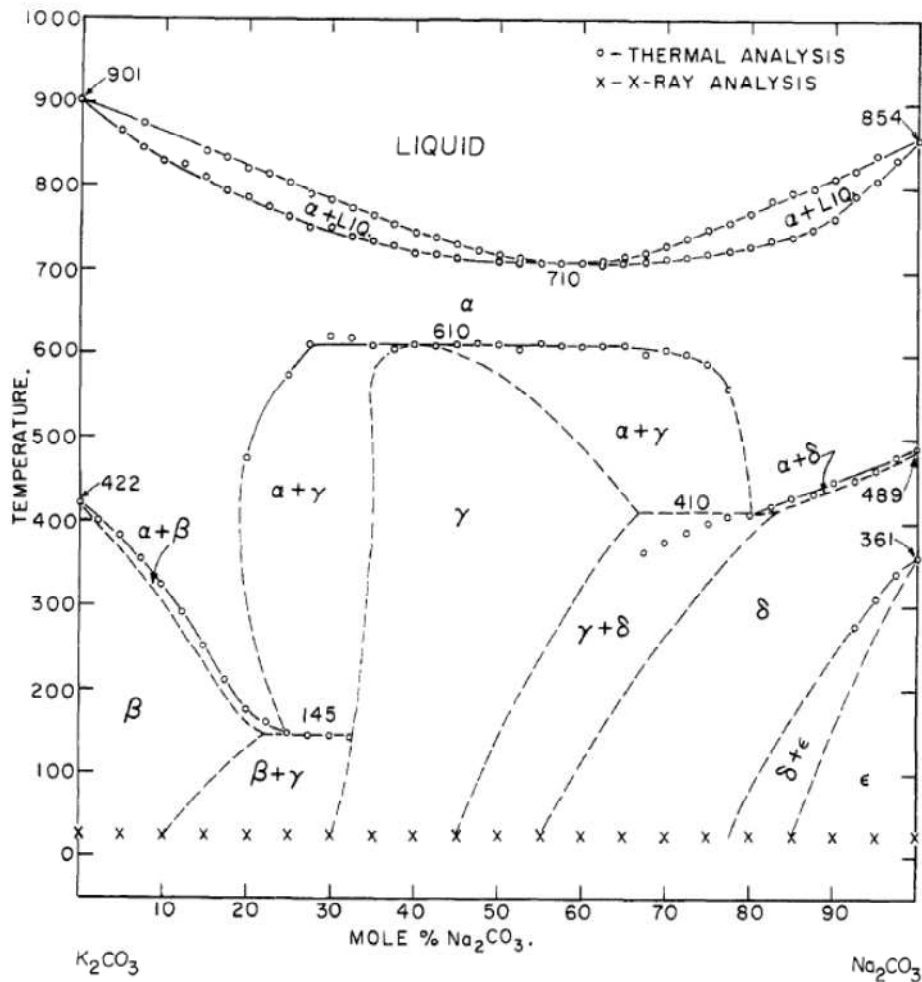


Abbildung 6-2: Phasendiagramm K_2CO_3 - Na_2CO_3 [71]

Die Schmelzpunkte von K_2CO_3 (901°C) und Na_2CO_3 (854°C) erreichen bei einer Zusammensetzung von ~55 mol% Na_2CO_3 ein Minimum von 710°C. Bei der Temperatur 422°C bzw. bei 489°C findet bei beiden Alkalicarbonaten eine Phasenumwandlung kombiniert mit einem thermalen Effekt statt [71].

Lehman et al. schlägt anhand der Dampfdruckdaten [Abbildung 6-3] ein langsames Zersetzen nahe dem Schmelzpunkt vor. Über den gemessenen Temperaturbereich von 900-1400°C besaß Na_2CO_3 einen höheren Dampfdruck bzw. eine größere Verflüchtigungsrate als K_2CO_3 [72].

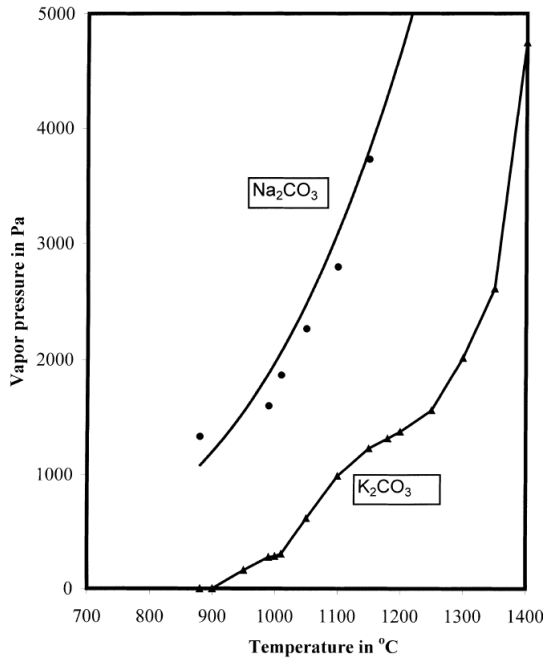


Abbildung 6-3: Dampfdruck der Alkalicarbonate [72]

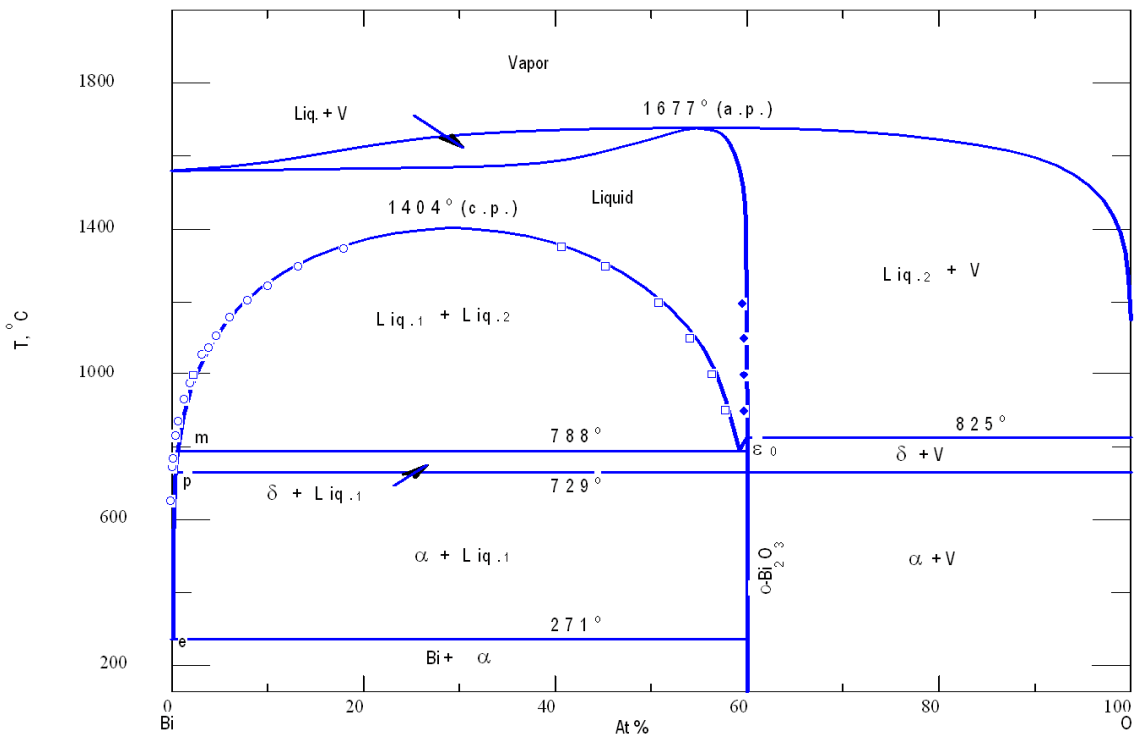


Abbildung 6-4: Phasendiagramm Bi-O bei 0,1MPa [73]

Aus dem Phasendiagramm von Bismut und Sauerstoff bei 0,1 MPa bzw. 1 bar in Abbildung 6-4 kann der Schmelzpunkt von Bi_2O_3 mit 825°C gelesen werden.

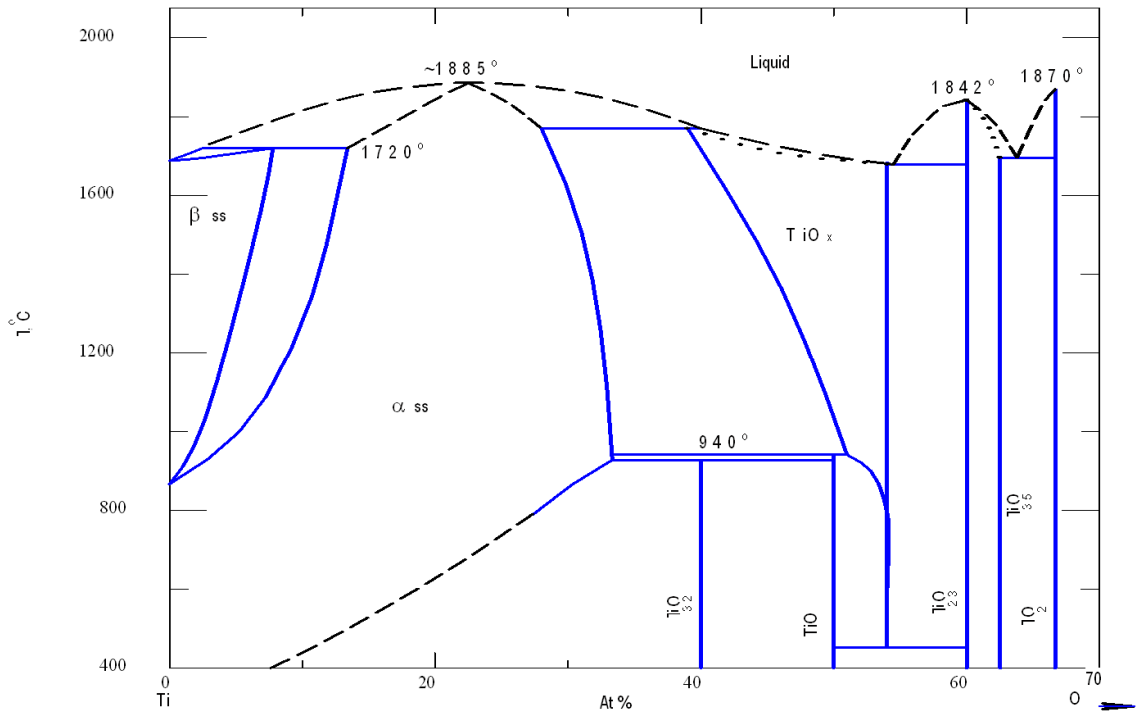


Abbildung 6-5: Phasendiagramm von Ti-O [74]

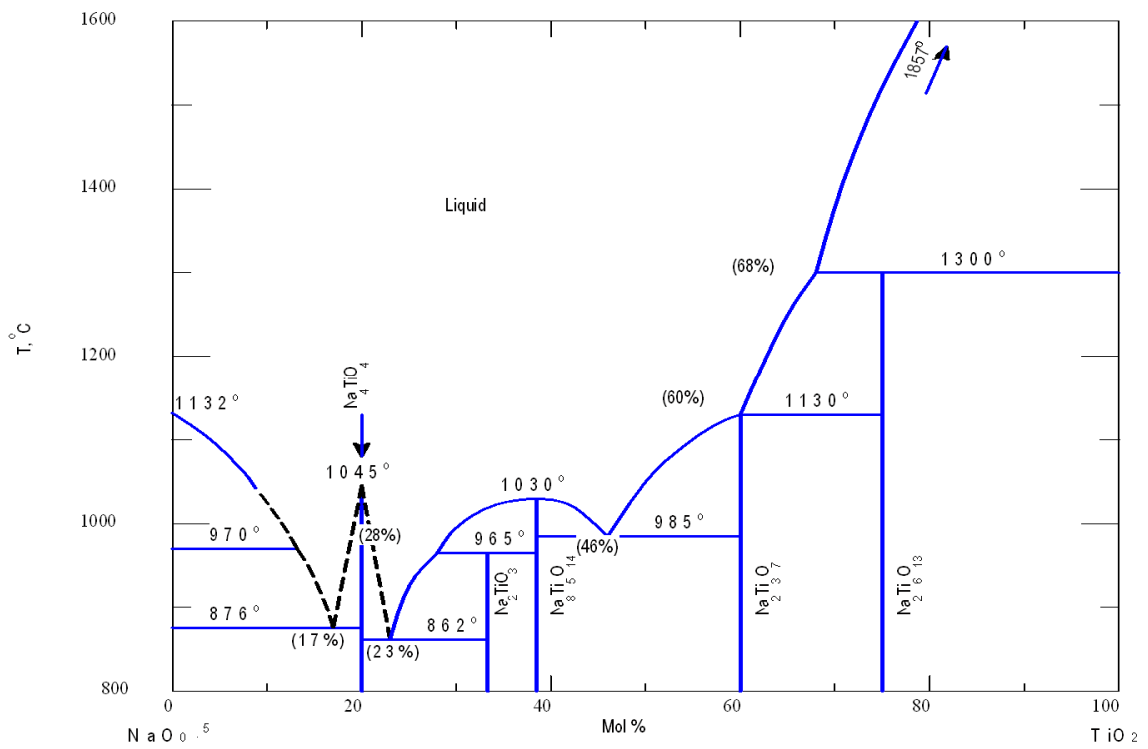


Abbildung 6-6: Berechnetes Phasendiagramm von Na₂O - TiO₂ [74]

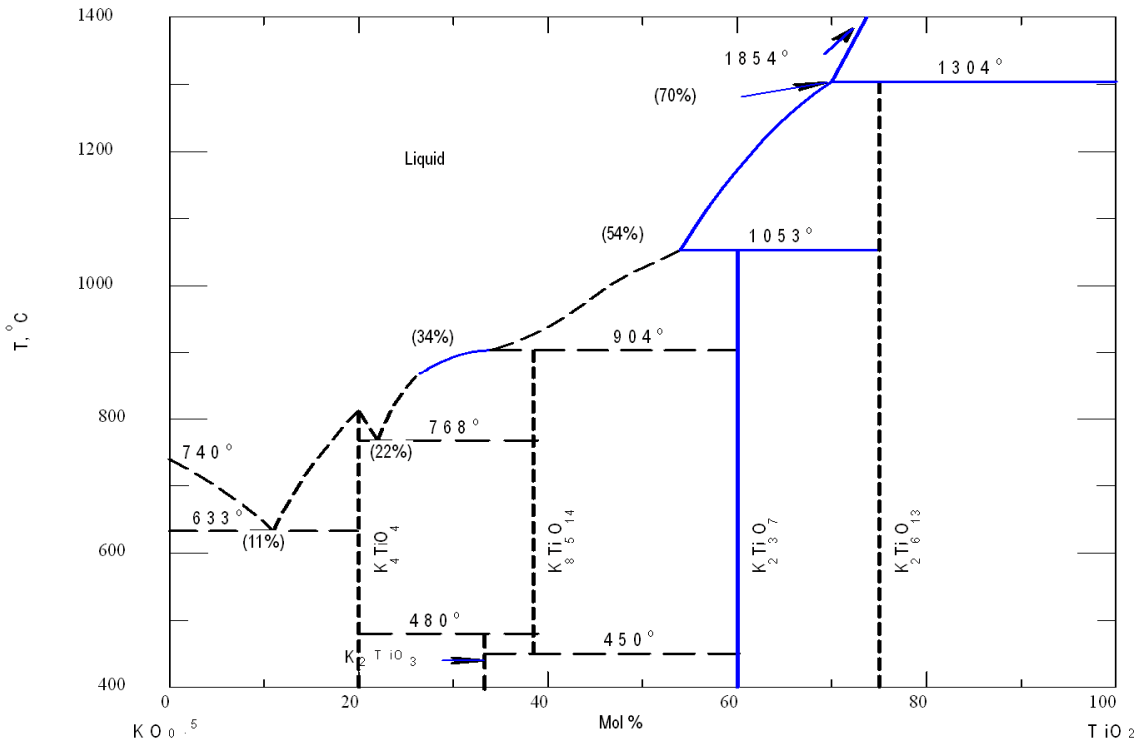


Abbildung 6-7: Berechnetes Phasendiagramm von $K_2O - TiO_2$ [74]

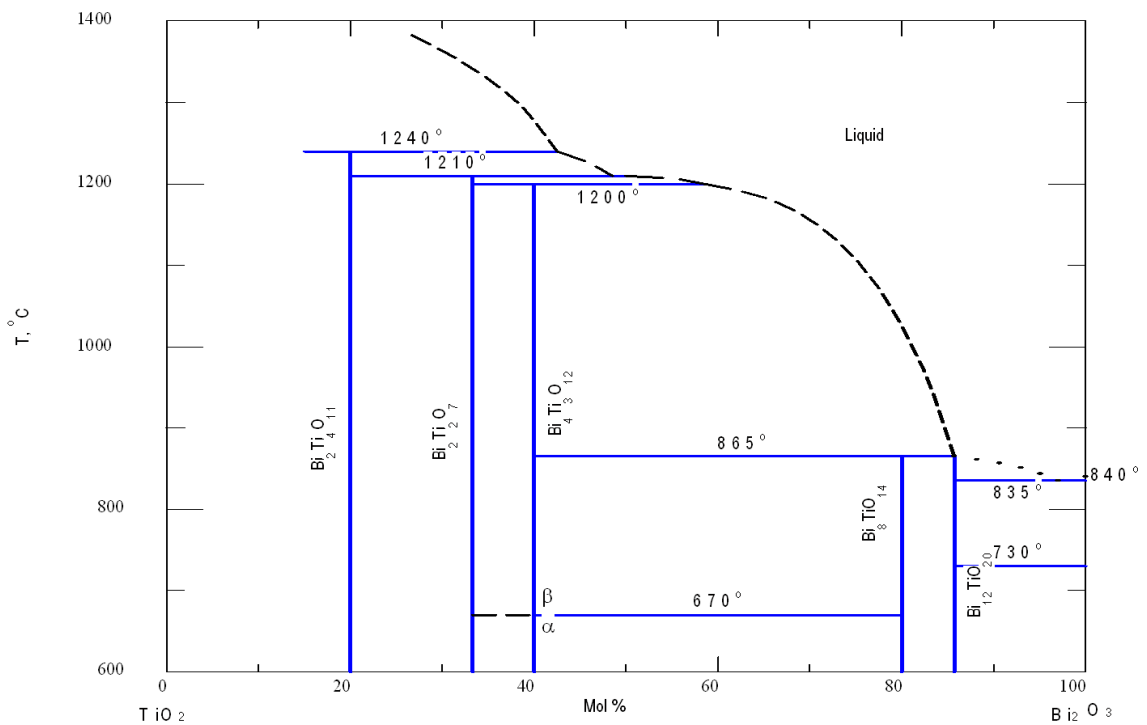


Abbildung 6-8: Phasendiagramm von $Bi_2O_3 - TiO_2$ [75]

6.5 Defektchemie [1]

Durch Störungen im realen Kristallgitter kommt es zu Defekten, die sich unter anderem auch auf die elektrischen Eigenschaften auswirken. Die

Tabelle 6-1 zeigt die Kröger Vink Notation. Diese wird für die Beschreibung der Defekte in Bezug zum ideal besetzten Gitter herangezogen.

Tabelle 6-1: Kröger Vink Notation für ionische Punktdefekte und reguläre Gitterbausteine [1 p. 307]

Symbol	Bezeichnung
MM	Metallkation M_{x+} auf einem regulären Gitterplatz
OO	Sauerstoffion O_{2-} auf einem regulären Gitterplatz
VM_X, VM'_i, VM''_{ii}	Neutrale, einfach negative und zweifach negative Kationenleerstellen
$VO_X, VO^{\circ\circ}, VO^{\circ}$	Neutrale, einfach positiv und zweifach positive Anionenleerstellen
$Mi_X, Mi^{\circ}, Mi^{\circ\circ}$	Neutrales, einfach positives und zweifach positives Zwischengitterkation
$Oi_X, Oi^{\circ}, Oi^{\circ\circ}$	Neutrales, einfach negatives und zweifach negatives Zwischengitteranion

Die Kröger Vink Notation berücksichtigt die Elektroneutralität des Kristalls, den Massenerhalt und das Platzverhältnis der Anionen und Kationen im Gitter. Defekte können durch Dotierungen oder Nichtstöchiometrie eingebracht werden und sind thermodynamisch bestimmten Gleichgewichtsreaktionen und der Kinetik der Reaktionen unterworfen.

Punktdefekte bilden sich bei höheren Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht aus. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Konfigurationsentropie und Verringerung der freien Enthalpie im Festkörper.

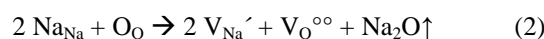
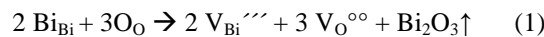
Die Defektchemie kann auch durch den Sauerstoffpartialdruck eingestellt werden. So kann es bei Sauerstoffunterschuss zur Bildung von Sauerstoffleerstellen oder interstitiellen Kationen kommen.

Durch Sauerstoffüberschuss können Oxide auf Kationenleerstellen oder Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätze wandern. Die entstehenden Löcher werden von Kationen kompensiert.

Negativ geladene Punktdefekte, die durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen, Zwischengitterkationen oder Löcher kompensiert werden können, nennt man Akzeptoren. Donatoren bezeichnen die positiv geladenen Dotierungionen, die durch Kationenleerstellen, interstitielle Sauerstoffionen oder Elektronen ausgeglichen werden können.

Dotierungen oder Sauerstoffpartialdruckveränderungen wurden bei den Systemen BNT bzw. BNT-BKT sehr häufig angewandt, um die elektrischen Eigenschaften zu verändern [70, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83]. Sauerstoffüberschuss während der Sinterung kann zu Kationen-Leerstellen führen [84].

Durch die hohen Sintertemperaturen kann es zu Verflüchtigungen der A-Platz-Kationen kommen (Bi, Na, K) [68, 85, 86, 87, 88, 81] und dadurch zu Leerstellenbildung. Diese werden durch Sauerstoff-Vakanzen elektrisch ausgeglichen [59, 89, 90, 85, 81] [s. Gleichungen (1) - (3)].



Die Entstehung von Leerstellen wird durch Dotierungen erleichtert bzw. erst hervorgerufen. Die Domänenwand-Beweglichkeit kann dadurch gehemmt [91, 89, 90] bzw. erleichtert [88, 92] oder das Kornwachstum beschleunigt [81] werden.

7 Experimentelle Durchführung

7.1 Auswählen der Zusammensetzung

In vorangegangenen Untersuchungen wurden die reinen Zusammensetzungen BNT und BKT und die Mischung BNT-25BKT thermoanalytisch untersucht. Während der Umsatzreaktion kommt es aufgrund der CO₂-Verflüchtigung zu einem Massenverlust. Allerdings wurde bei der Probe BNT-25BKT ein zusätzlicher Massenverlust festgestellt. Dieser wird für das Entstehen von Sekundärphasen verantwortlich gemacht [35, 93, 45, 36, 59, 67]. Um ein besseres Verständnis der Bildungsreaktion zu erhalten, wurden mehrere Zusammensetzungen innerhalb des Phasendiagramms gewählt. Die reinen Phasen und die Mischphase nahe der MPB, BNT-25BKT, wurden herangezogen, ebenso die Zusammensetzungen BNT-10BKT, BNT-50BKT, BNT-75BKT und BNT-90BKT.

Wie im vorigen Kapitel erwähnt, wurden mehrere Bildungsmechanismen für die reinen Phasen BNT und BKT vorgeschlagen. Diese Mechanismen wurden als Anhaltspunkte für die Interpretation der erhaltenen Daten verwendet.

7.2 Messmethoden

Eine Auswahl an Charakterisierungsmethoden wurde verwendet, um die Bildungsreaktion zu untersuchen. Die jeweiligen Messbedingungen werden nun erläutert.

7.2.1 Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse gekoppelt mit Massenspektrometrie TG/DSC-MS

Das Verhalten pulverförmiger Proben wurde in synthetischer Luft (Gasfluss: N₂:O₂ = 80:20 mL/min, wasserfrei) bei verschiedenen Heizraten von Raumtemperatur bis 1100°C gemessen. Es wurden temperaturabhängige Messungen der Massenverluste, der Wärmekapazität und der Ionenströme durchgeführt. Diese gaben Aufschluss über den Ablauf der Synthese (kontinuierlich oder stufenweise), über die Enthalpie der Reaktion und den Zeitpunkt der Verflüchtigung von leichten Komponenten (CO₂ und H₂O).

Da die Kapillare zwischen Ofen und Massenspektrometer nicht beheizt wurde, konnten keine schweren Bestandteile wie Kalium-, Natrium- oder Bismutverbindungen überführt werden. Der Verlust an CO₂ diente zur Ermittlung des Reaktionsstarts und des Reaktionsendes.

7.2.2 Röntgendiffraktometrie XRD und Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie HT-XRD

Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden für die kristallographischen Strukturuntersuchungen und den Phasenbestand nach der Kalzination und der Sinterung herangezogen. Die so erhaltenen Gitterparameter wurden zur Berechnung der theoretischen Dichte verwendet.

Für die Probenvorbereitung wurden umgesetzte Proben und gesinterte Proben zerstoßen und im Mörser fein vermahlen. Die Messung erfolgt von $2\theta = 20-80^\circ$ in $0,03^\circ$ -Schritten.

Temperaturabhängige XRD aller Zusammensetzungen wurden durchgeführt. Die pulverförmige Ansatzmischung wurde jeweils auf ein Platinband in möglichst gleichmäßiger Schichtdicke aufgetragen. Das Platinband konnte beheizt werden. Mittels Interpretation der TG-MS-Daten wurden Temperaturen für die Messung ausgewählt. Die Temperaturen entsprachen den Messpunkten vor und nach der Zersetzung und dem jeweiligen Maximum der Zersetzungsreaktion. Zur besseren Deutung der Daten bei niedrigen Temperaturen wurden die jeweiligen Ausgangsmaterialien bei Raumtemperatur untersucht, um die jeweiligen Reflexe den Phasen zuteilen zu können.

Vor jeder Messung wurde das Platinband auf die entsprechende Temperatur aufgeheizt bis sich ein konstanter Temperaturwert eingestellt hat. Die Messung erfolgte von $2\theta = 20-60^\circ$ in $0,03^\circ$ -Schritten.

7.2.3 Dilatometrie

Zur Bestimmung der geeigneten Sintertemperatur wurde der Schwund der umgesetzten Proben bei einer Heizrate von 5 K/min gemessen. Es wurden 150 mg Pulver mit einem Druck von 1 MPa zu Scheiben mit 5 mm Durchmesser gepresst und anschließend dem Temperaturprogramm unterzogen. Die Messung erfolgte in synthetischer Luft (Gasfluss: $N_2:O_2 = 80:20$ mL/min, wasserfrei) mit einer Heizrate von 5 K/min.

7.2.4 Dichtemessungen und Schwundmessungen

Wie oben schon erwähnt wurde die theoretische Dichte der Proben durch die Ermittlung der Gitterparameter bestimmt.

Anhand der Auftriebsmessung in Wasser, der sogenannten Archimedes-Methode, wurde die scheinbare Dichte ermittelt. Zusätzlich wurde die geometrische Dichte durch Ablesen der Probendimensionen mittels Schiebelehre und Wägung mittels Analysewaage berechnet. Das Verhältnis der scheinbaren Dichte zur theoretischen Dichte lieferte die relative Dichte. Diese gibt Aufschluss darüber, ob die Keramik dicht gesintert wurde. Die relative Dichte sollte nahe dem Wert = 1 liegen, da poröse Proben einen höheren Verlustfaktor aufweisen.

Durch den Vergleich der geometrischen Abmessungen der Grünkörper und der gesinterten Proben konnte der Schwund während der Sinterung festgestellt werden. Da die Grünkörper äußerst empfindlich auf Druck reagieren, wurde der Innendurchmesser des Presswerkzeuges mit 13 mm als Durchmesser vor dem Sintern herangezogen.

7.2.5 Rasterelektronenmikroskop REM

Alle Rasterelektronenaufnahmen wurden am Institut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturfor- schung der Technischen Universität Graz FELMI durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung wurde für alle Proben mit 15 kV festgelegt und der Elektrodenabstand wurde möglichst gleich gewählt (9,2 – 10,6 mm). Es wurden mikroskopische Bilder mit den Vergrößerungsfaktoren von 500 – 10 000 aufge-

nommen. Um leichter zwischen Poren und Ausscheidungen unterscheiden zu können, wurden Sekundärelektronen und zurückgestreute Elektronen detektiert. Mittels Channeling Contrast konnten bei gepolten, gesinterten Proben Domänen abgebildet werden. Hier wurde eine Beschleunigungsspannung von 9 kV und ein Elektrodenabstand von 3,5 – 4,0 mm verwendet.

7.2.6 Elektrische Messungen

Zur Bestimmung des Verlustfaktor $\tan\delta$ und der Permittivität ϵ wurden die gesinterten Proben mit Silberleitlack kontaktiert und bei 1 kHz mit einer Amplitude von ± 1 V mit einem Impedanz-Messgerät (4192A Impedance Analyzer, Hewlett Packard) gemessen. Weiters wurde der Unterschied der Kapazitäts- und $\tan\delta$ -Werte von gepolten und ungepolten Proben überprüft. Die gemessene Kapazität wurde zur Ermittlung von ϵ herangezogen.

Bei der Firma EPCOS OHG (TDK-EPC) wurden Polarisations- und Dehnungskurven bei verschiedenen Feldstärken und Messungen der Temperaturabhängigkeit von $\tan\delta(T)$ und $\epsilon(T)$ von $T = -50 - 300^\circ\text{C}$ am AixPES Piezoelectric Evaluation System (Hersteller: AixACCT) durchgeführt.

7.2.7 Chemischen Analyse

Da bei vorangegangenen Untersuchungen ein zusätzlicher Massenverlust während der Synthese festgestellt wurde, sollte die Probe zusätzlich zu elektrischen und mikroskopischen Messmethoden auch einer Elementanalyse unterzogen werden, um Aufschluss über die Zusammensetzung zu erhalten.

7.2.7.1 *Energiedisperse Röntgenspektroskopie EDX*

Die chemische Quantifizierung erfolgte mittels EDX und wurde bei 1000-facher Vergrößerung, im Elektrodenabstand von 9,2 – 10,6 mm und einer Beschleunigungsspannung von 15 kV durchgeführt. Es wurden jeweils ein Übersichtsspektrum über den ganzen Sichtbereich sowie Punktmessungen der Matrix und Sekundärphasen aufgenommen. Alle EDX-Messungen wurden am Institut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung der Technischen Universität Graz FELMI durchgeführt.

7.2.7.2 *Mikrosonde - Electron micro probe analysis EMPA und Wellenlängendisperse Röntgenspektroskopie WDX*

Die Mikrosonde stellt eine Kombination von SEM und WDX dar. WDX misst im Unterschied zur EDX nicht ein ganzes Spektrum der Probe, sondern detektiert nur eine Wellenlänge. Daher ist sie hervorragend für die Elementanalyse geeignet. Es können alle Elemente ab einer Ordnungszahl über 4 (Beryllium) gemessen werden. Aus den Ergebnissen können Elementverteilungsbilder (elemental mappings) erstellt werden, die einen Überblick über die lokalen Konzentrationen der vorhandenen Elemente liefern. Für jedes Element wurde ein eigener Detektor und Referenzmaterial (für Alkalimetalle: Sanidin, Albit, Obsidian, Plagioclase An65; Bi: Bi_2O_3 ; Ti: TiO_2 , Zr: ZrO_2) verwendet.

Die Nachweisgrenze liegt bei WDX niedriger als bei EDX, dafür verlängert sich die Messdauer.

7.2.7.3 Röntgenfluoreszenzanalyse RFA

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wird sowohl für pulverförmige, feste als auch für flüssige Proben weitverbreitet angewendet. Es lassen sich 83 Elemente von Fluor ($Z=9$) bis Uran ($Z=92$) bestimmen. Der große Vorteil ist die Möglichkeit des zerstörungsfreien Analysierens und die kurze Messdauer.

Allerdings ist die Bestimmung leichter Elemente durch die geringe Fluoreszenzausbeute und Strahlungsintensität problematisch. Durch röntgenphysikalisch begründete Matrixeffekte kann es zu Sekundäranregungen, Absorption von Primärstrahlung oder Sekundärabsorption kommen. Der erste Effekt täuscht eine zu hohe, die beiden anderen eine zu geringe Konzentration vor [94, 95].

Proben wurden während des Temperaturprogramms auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Dies konnte aber aufgrund der oben genannten Effekte nicht quantitativ geschehen.

7.2.7.4 Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas – inductively coupled plasma optical emission spectroscopy ICP- OES:

ICP-OES besitzt eine niedrige Nachweisgrenze, die durch die aufwendige Herstellung von Kalibrationsgeraden für jedes Element optimiert werden kann. Allerdings arbeitet diese Methode nicht zerstörungsfrei [96]. Die Proben müssen aufgeschlossen werden. Dies ist aber nur begrenzt möglich [vgl. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 97].

Die chemische Analyse beschränkte sich daher auf die gesinterte Keramik mittels EDX und WDX.

7.3 Probenherstellung für TG-MS und HT-XRD

Die Zusammensetzungen wurden mittels Mischoxidverfahren hergestellt. Die Ausgangsmaterialien (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Bi_2O_3 und TiO_2) wurden stöchiometrisch laut Formel 14 bzw.

Tabelle 7-1 zusammen gemischt und in Ethanol mit Yttrium stabilisierten Zirkonoxid-Kugeln in einer Planetenmühle gemahlen. Die homogenisierten Mischungen wurden an einem Rotavapor eingeeengt, im Trockenschrank ($T = 120^\circ\text{C}$) getrocknet und anschließend gesiebt (Maschenweite $500\ \mu\text{m}$).

Die Ausgangsmaterialien wurden bei 180°C ausgeheizt und über einem Silikagel im Exsikkator abgekühlt. Die Einwaage der Oxide und Carbonate wurde wie folgt berechnet:

$$E_n = \frac{A_n B_n}{C_n} \cdot \frac{E_{\text{ges}}}{\sum_{i=1}^n \frac{A_i B_i}{C_i}}$$

Formel 14: Berechnung der Einwaage

A_n	Atomgewicht des Metalls [g/mol]
B_n	Anteil des Metalls in der Keramik [g/g]
C_n	Metallgehalt des Oxids bzw. Carbonats [g/g]
E_{ges}	Ansatzmenge [g]
E_n	Einwaage des Oxids bzw. Carbonats [g]

Tabelle 7-1: Beispiel einer Einwaagetabelle für die Zusammensetzung BNT-25BKT

gewünschte Menge Eges	25			
BNT-25BKT	Bi ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	TiO ₂
Metallgehalt Bn, Cn	0,89699049	0,43381531	0,56579825	0,5993429
Verhältnis in der Keramik	0,5000	0,3750	0,1250	1,0000
Atomgewicht	208,98037	22,98977	39,09830	47,86700
A*B/C	116,48974	19,87289	8,63786	79,86580
Einwaage Rohstoff En	12,9510	2,2094	0,9603	8,8793
Tatsächliche Einwaage	12,9515	2,2092	0,9605	8,8791

Die Ausgangsmaterialien wurden in einem Mg-stabilisierten ZrO₂-Mahlbecher mit 250 mg Yttrium-stabilisierten ZrO₂-Mahlkugeln (d = 5 mm) in 50 mL Ethanol für drei Stunden gemahlen, anschließend eingengt, getrocknet und gesiebt. Die so entstandenen homogenisierten Pulverproben werden als Ansätze bezeichnet.

Für die thermoanalytische Untersuchung wurden jeweils 150 mg Pulver mit 1 MPa zu Scheiben mit dem Durchmesser von 5 mm gepresst.

Zusätzlich wurden die Ausgangsstoffe im XRD charakterisiert. Zur Untersuchung der Umsatzreaktion wurden die Ansätze auf ihre Änderung in Bezug der Phasenbestandteile bzw. der Bildung von Reaktionsprodukten in Abhängigkeit der Temperatur röntgenographisch bestimmt.

7.4 Probenvorbereitung für XRD, Dichtemessungen, Mikrostrukturuntersuchungen und elektrische Messungen

Die homogenisierten Ansätze wurden in offenen Aluminiumoxid-Tiegeln in einem zweistufigen Temperaturprogramm umgesetzt [Abbildung 7-1]. Um den Materialtransport während der Reaktion zu begünstigen, wurden die Ansätze in den Tiegeln festgedrückt. Die umgesetzte Probe veränderte die Farbe von Hellgelb (nicht reagiertes Bi₂O₃) zu Weiß, da sich die Perowskit-Struktur ausgebildet hatte.

Die umgesetzten Proben wurden zerstoßen und in einem Achat-Mörser fein vermahlen. Anschließend wurde die Vollständigkeit des Umsatzes mittels XRD überprüft.

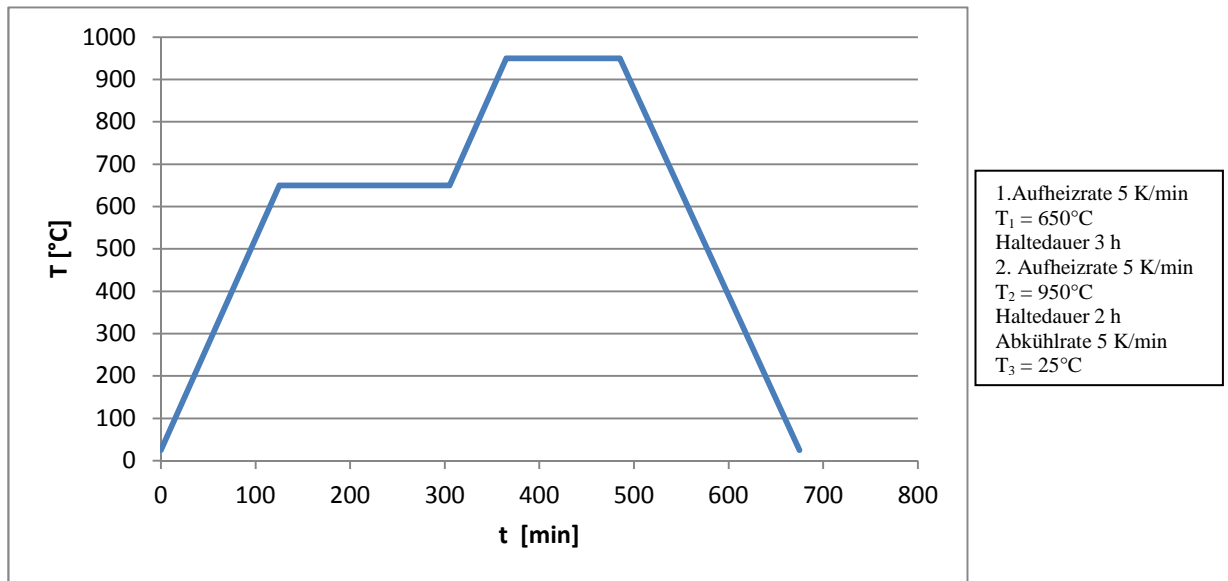


Abbildung 7-1: Umsatztemperaturkurve

Durch die Nachmahlung in Ethanol mit Yttrium-stabilisierten ZrO_2 -Mahlkugeln ($d = 2 \text{ mm}$) und dem Zusatz von Dispergiermittel Dispex[®] A40 wurde die Teilchengröße auf etwa $1 \text{ }\mu\text{m}$ reduziert. Die Mahlbecher rotierten gegenläufig, um den Energieeintrag auf das Mahlgut zu erhöhen. Dann wurden die Proben in einem Rotavapor eingengt, getrocknet und gesiebt. Die Größe der Maschenweite wurde während des Siebens von $500 \text{ }\mu\text{m}$ auf $180 \text{ }\mu\text{m}$ reduziert.

Um die Formgebung zu erleichtern wurden die Pulverproben mit 5 Gewichtsprozent Polyethylenglykol als Binder (Zugabe als Lösung 30 wt% PEG2000 in Wasser) versetzt und manuell homogenisiert. Diese Masse wurde bei 90°C getrocknet und anschließend zu Scheiben gepresst. Dabei wurde ein Presswerkzeug mit 13 mm Durchmesser verwendet, das mit 2 t bzw. 150 MPa auf je 1 g der Probe einwirkte.

Vor der Sinterung wurde der Binder mit einem Temperaturprogramm wie in Abbildung 7-2 dargestellt zu CO_2 und H_2O pyrolysiert. Dazu wurden die Scheiben in Aluminiumoxid-Behälter überführt. Die Zersetzung muss vollständig ablaufen, da ein Rückstand während der folgenden Sinterung ansonsten verkohlt und die Qualität des Produkts beeinträchtigt.

Die so entstandenen Scheiben werden Grünkörper genannt. Da sie aufgrund des fehlenden Binders mechanisch labil sind, konnte die geometrische Dimensionsüberprüfung nicht durchgeführt werden.

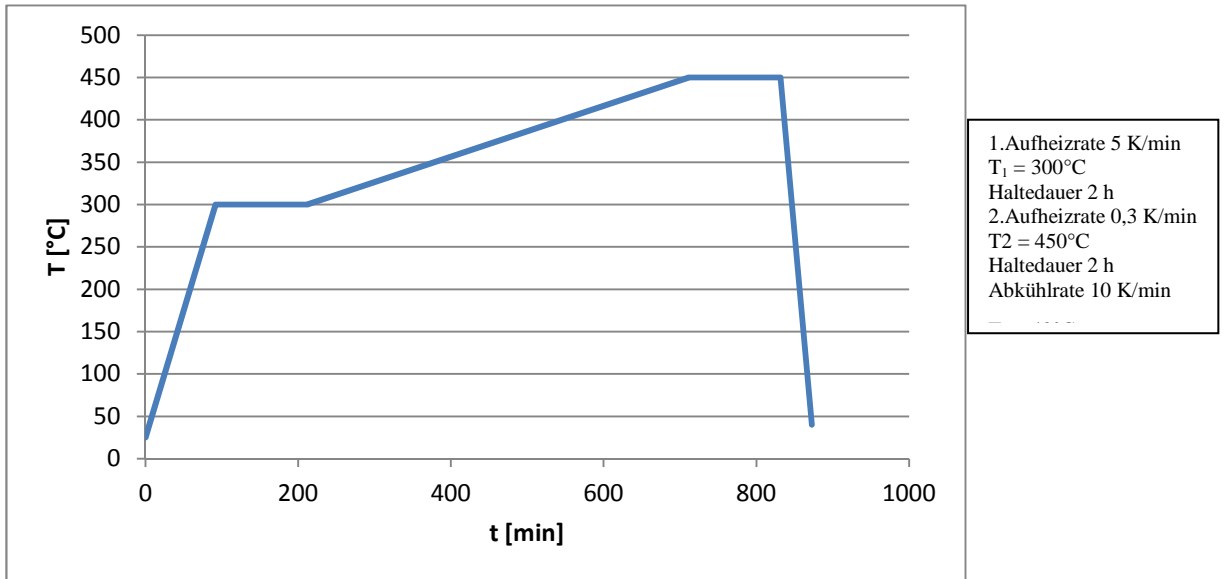


Abbildung 7-2: Entkohlungs-Temperaturkurve

Die Sintertemperaturen für die einzelnen Zusammensetzungen wurden mittels Dilatometrie identifiziert. Nach der Pyrolyse wurden die Aluminiumoxid-Behälter mit einem Deckel verschlossen und ein zweistufiges Temperaturprogramm gewählt. Bei einer Temperatur jeweils 100°C unter der ermittelten Sintertemperatur wurde die Heizrate von 5 K/min auf 2 K/min geändert. In Abbildung 7-3 wurden mehrere Sintertemperaturkurven dargestellt.

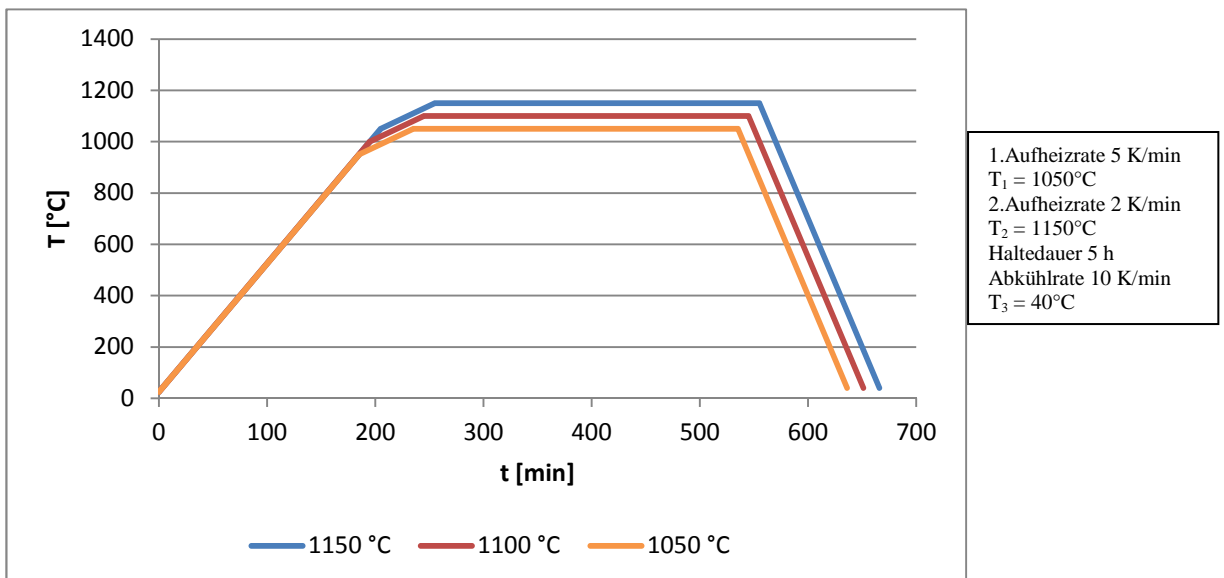


Abbildung 7-3: Sinterungstemperaturkurve mit verschiedenen Sintertemperaturen

Die gesinterten Proben wurden mittels XRD auf ihren Phasenbestand untersucht. Dafür wurden sie in einem Achatmörser zermahlen.

Für die elektrischen Messungen bei Raumtemperatur wurden die Scheiben mit Silberleitlack bestrichen und vermessen. Um Überschlüge zu vermeiden, wurden Silberreste auf der Mantelfläche der zylindrischen Scheibe mit einem Schleifpapier feiner Körnung entfernt.

Temperaturabhängige Messungen ($\tan\delta$ bzw. ϵ gegen T) und Dehnungs- und Polarisationskurven wurden durchgeführt. Die Proben wurden dafür auf eine definierte Schichtdicke geläppt (750 μm) und mit 3 μm Gold besputtert.

Das Institut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung der Technischen Universität Graz, FELMI, bereitete die Proben für die mikroskopischen Messungen vor. Die gesinterten Proben wurden in der Hälfte gebrochen, in einem Kunststoffhalter eingebettet, mit Silikagel poliert und zur Herstellung einer leitfähigen Oberfläche mit Kohlenstoff beschichtet.

Um Domänen sichtbar zu machen, wurde jeweils eine Scheibe einer Zusammensetzung mit Silberleitlack bestrichen und mit einem Hochspannungsisolationsprüfer (1550B MegOhmMeter, Fluke) gepolt. An die Scheibe wurde in einem Isolationsfluid (fluorierte FC-70) mit einer Steigung von 100 V/s die Spannung von 5 kV angelegt und für 5 min gehalten. Dadurch sollten sich die Domänen ausrichten und mittels Channeling Contrast unter dem Mikroskop sichtbar werden.

Ergebnisse

8 Ergebnisse zur Umsatzreaktion

8.1 Thermoanalytische Messungen (TG/DSC-MS)

Mittels thermoanalytischer Messungen wurden der Massenverlust und die Enthalpieänderung über die Temperatur verfolgt. Zusätzlich wurde mittels Massenspektroskopie die Zersetzung der Carbonate (CO_2^+) und der Wasserverlust (H_2O^+) beobachtet.

Aufgrund des hygroskopischen Kaliumcarbonats wurde ein Gewichtsverlust durch Wasserabgabe gemessen. Der Massenverlust wurde um den, der durch den ersten gut von der CO_2 -Abgabe abgrenzbaren Wasserpeak verursacht wurde, korrigiert. Die Wasseraufnahme korrelierte mit dem Anteil an Kaliumcarbonat in den Ansätzen wie man im Vergleich der Abbildung 8-1 und Abbildung 8-2 sehen kann.

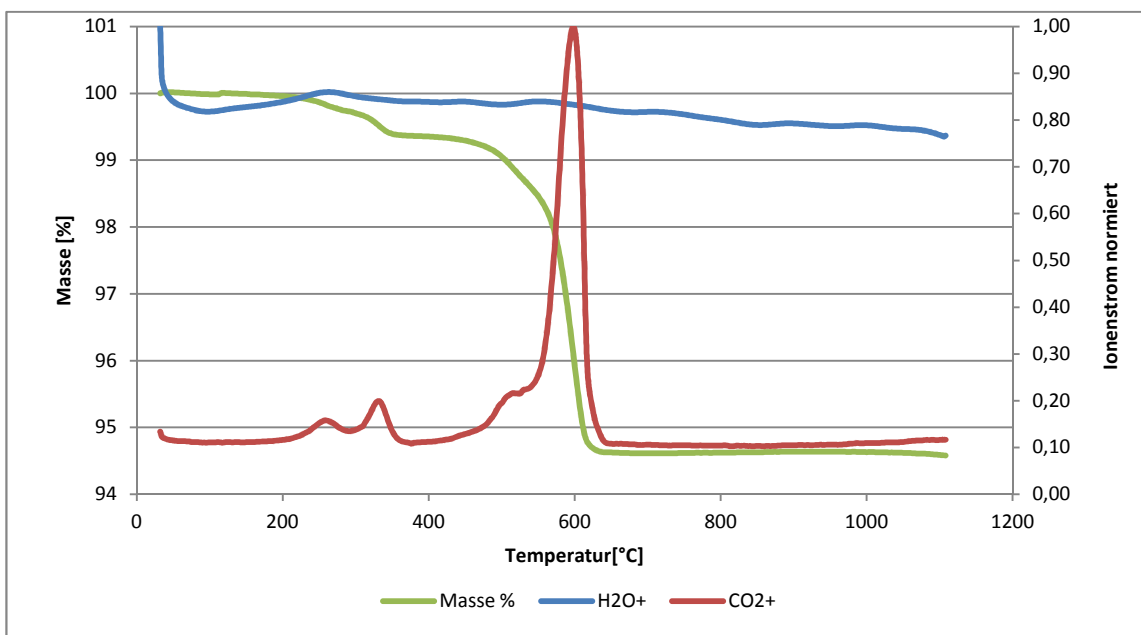


Abbildung 8-1: TG-MS von BNT-25BKT mit der Heizrate von 2 K/min

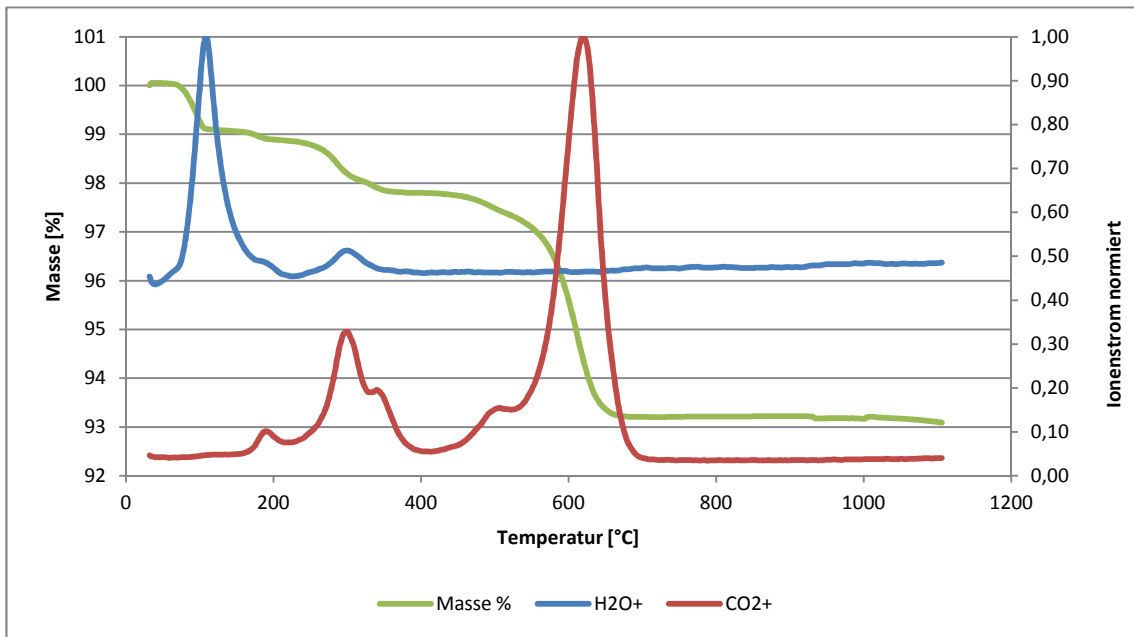


Abbildung 8-2: TG-MS von BNT-75BKT mit der Heizrate 2 K/min

Der nachfolgende Massenverlust und somit auch der zusätzliche Massenverlust wurden durch die Heizrate (=Aufheizrate) beeinflusst. Je höher die Heizrate war, desto geringer war der Massenverlust. In Abbildung 8-3 kann man diesen Einfluss durch den Vergleich der orange-strichlierte Kurve (Massenverlust bei 2 K/min) mit der rot-strichlierten Kurve (Massenverlust bei 5 K/min) und der blau-strichlierten Kurve (Massenverlust bei 10 K/min) gut erkennen. Außerdem verschob sich das Reaktionsende mit höherer Heizrate zu höheren Temperaturen.

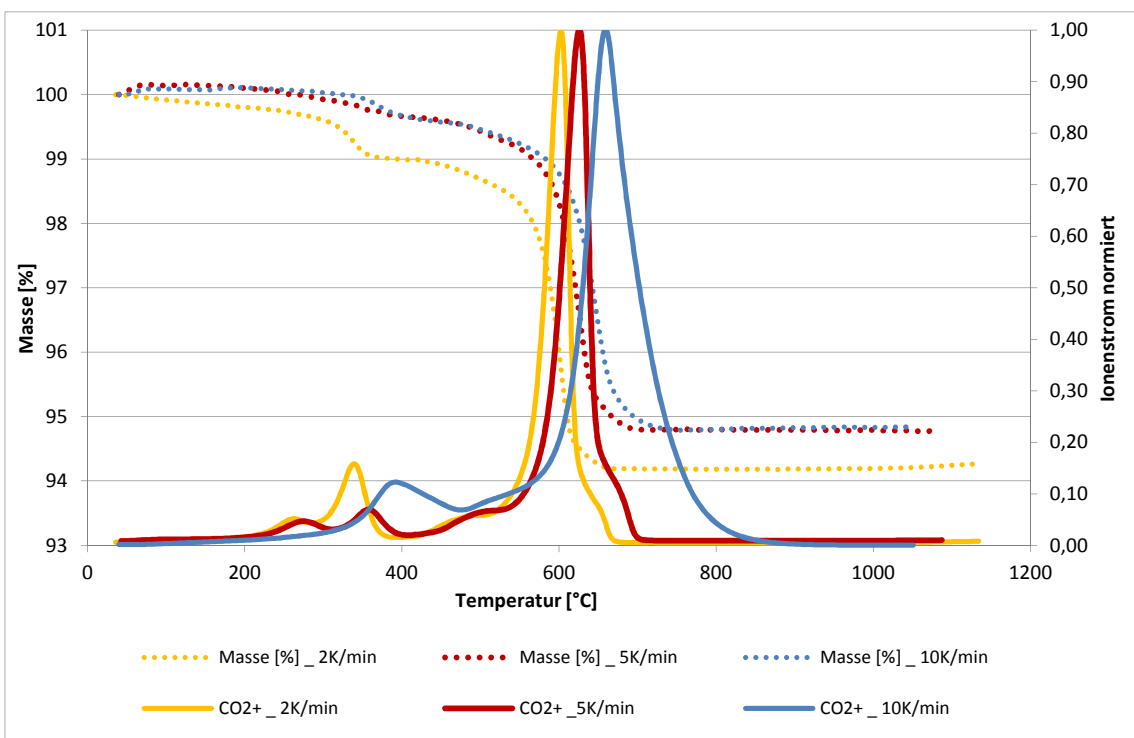


Abbildung 8-3: TG-MS von BNT bei verschiedenen Heizraten: 2 K/min (orange) und 5 K/min (rot) und 10 K/min (blau)

Der Massenverlust verlief stufenweise. Dies korrelierte mit den Ionenstrommessungen von CO_2^+ . Es wurden zwei Hauptreaktionen festgestellt. Die erste begann bei $\sim 200^\circ\text{C}$ und endete bei $\sim 400^\circ\text{C}$. Die

zweite Reaktion setzte bei $\sim 500^\circ\text{C}$ ein und war bei allen Zusammensetzungen bei $\sim 750^\circ\text{C}$ abgeschlossen. Diese war mit der größten CO_2 -Abgabe verbunden und führte zur Perowskit-Bildung (s.HT-XRD-Daten). Das Reaktionsende verschob sich mit der Zusammensetzung. Je höher der BKT-Anteil war, desto später war die Reaktion beendet [s. Abbildung 8-4: Vergleich grüne und lila Kurve].

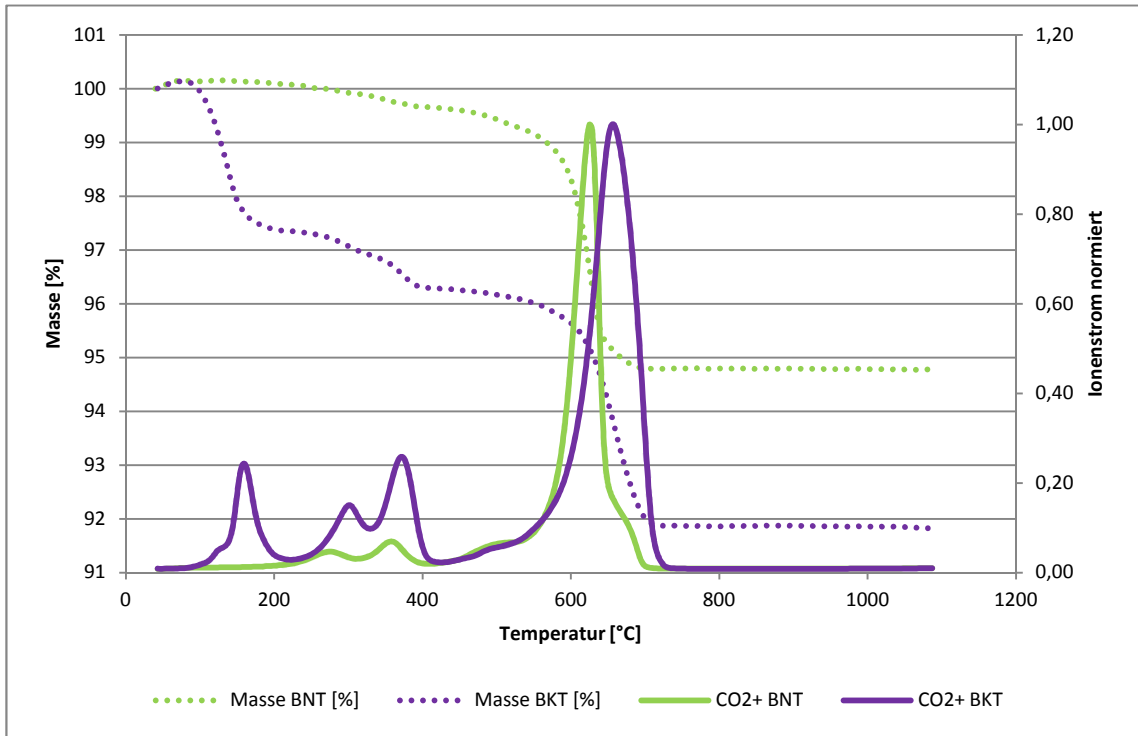


Abbildung 8-4: TG-MS von BNT (grün) und BKT (lila) mit der Heizrate von 5K/min: Veränderung des Reaktionsendes zu höheren Temperaturen

Während der Umsatzreaktion kam es zu Enthalpieänderungen, die in Abbildung 8-5 und Abbildung 8-6 dargestellt werden. Neben der endothermen Wasserabgabe, fanden zwischen 200°C und $\sim 400^\circ\text{C}$ eine exo- und direkt folgend eine endotherme Reaktion statt. Bei der reinen Zusammensetzung BKT wurden zwei aufeinanderfolgende endotherme Reaktionen in diesem Temperaturbereich gefunden. Bei $\sim 600^\circ\text{C}$ wurde eine weitere endotherme Reaktion festgestellt.

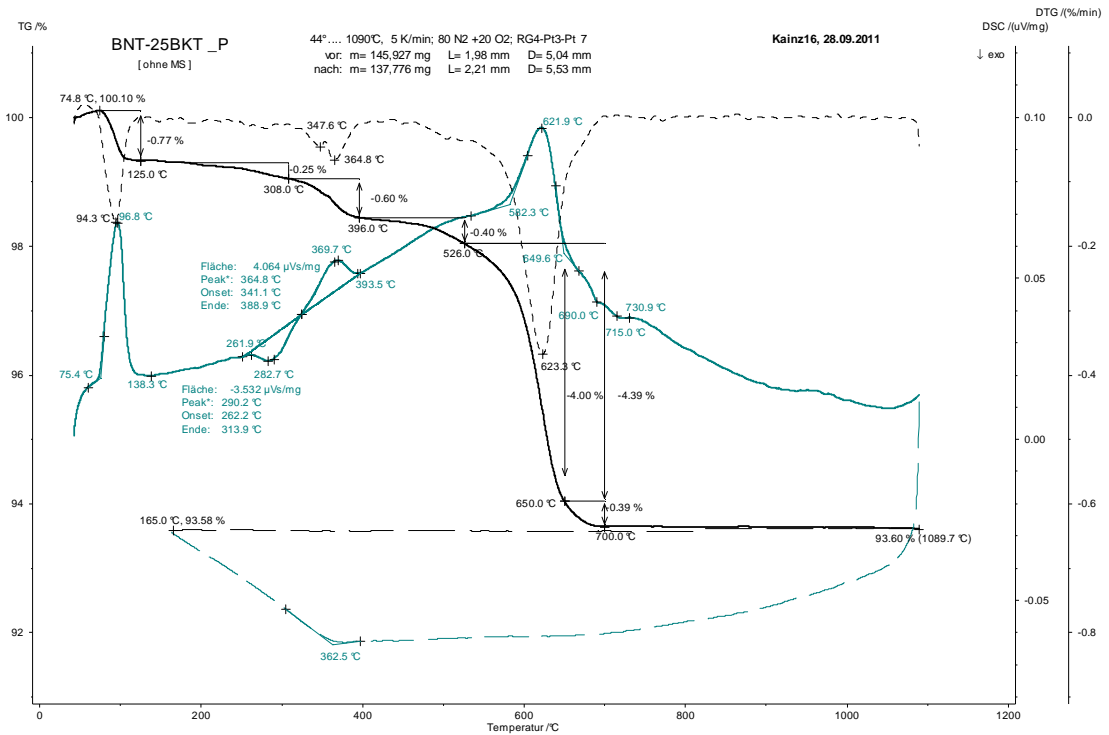


Abbildung 8-5: TG und DSC von der Zusammensetzung BNT-25BKT bei der Heizrate 5 K/min

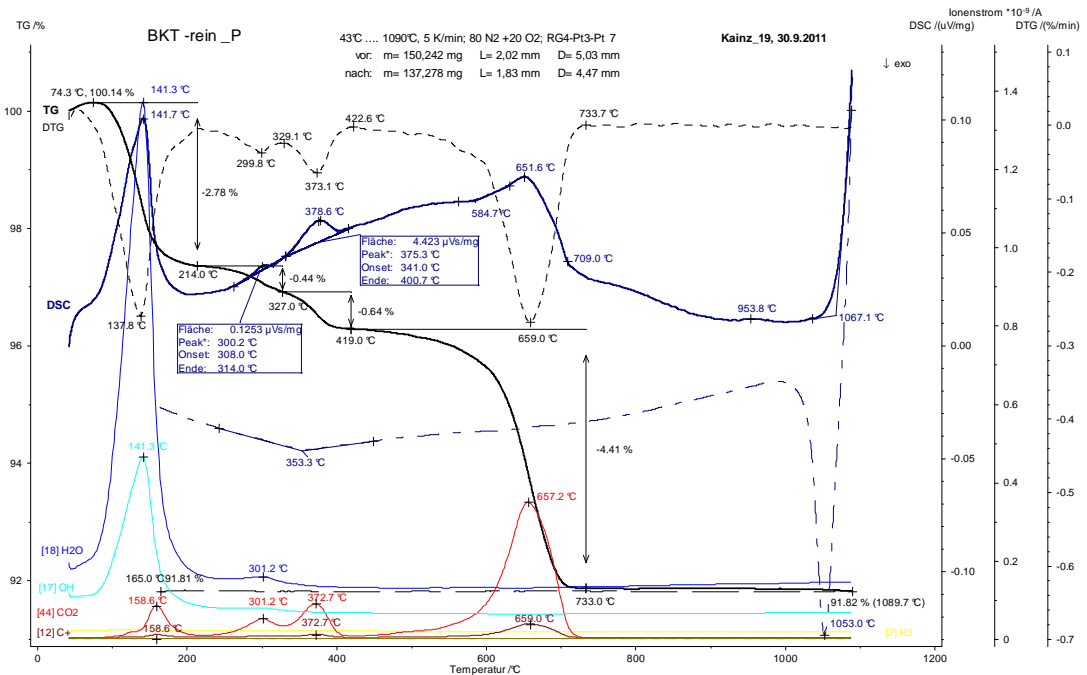


Abbildung 8-6: TG-MS und DSC von der Zusammensetzung BKT bei der Heizrate 5 K/min

Bei den reinen Carbonaten und einer 1:3-Zusammensetzung von Natriumcarbonat zu Kaliumcarbonat (bzw. 25% Na_2CO_3 und 75% K_2CO_3) wurde auch je ein TG-MS durchgeführt [s. Abbildung 8-7 bis Abbildung 8-9]. Die Schmelze setzte bei den reinen Carbonaten bei 853 bzw. bei 903°C ein und stimmt gut mit der Literatur überein [71]. Es wurde bei Kaliumcarbonat eine endotherme Reaktion bei 421°C und bei Natriumcarbonat bei 352,8 und 480°C gefunden. Dies wurde auch in dem Phasendiagramm von

Reisman et al. [71] nachgewiesen. Die Wasserabgabe war bei reinem Kaliumcarbonat höher als bei reinem Natriumcarbonat.

Bei der 1:3-Zusammensetzung wurden exotherme Reaktion bei 348°C und 820,3°C und endotherme Reaktionen bei 149,2, 190,2, 468,9, 770,7, 789,1 und 853,3°C festgestellt. Die Reaktion bei 149,2°C korrelierte mit der Wasserabgabe. Bei den Temperaturen 190,2 und 468,9°C und über 750°C verflüchtigte sich Kohlendioxid.

In dem Phasendiagramm von Reisman et al. [71] findet sich bei ~770°C ein Phasenwechsel zu α -K₂CO₃ und flüssigem Na₂CO₃ und bei ~800°C eine Liquiduslinie.

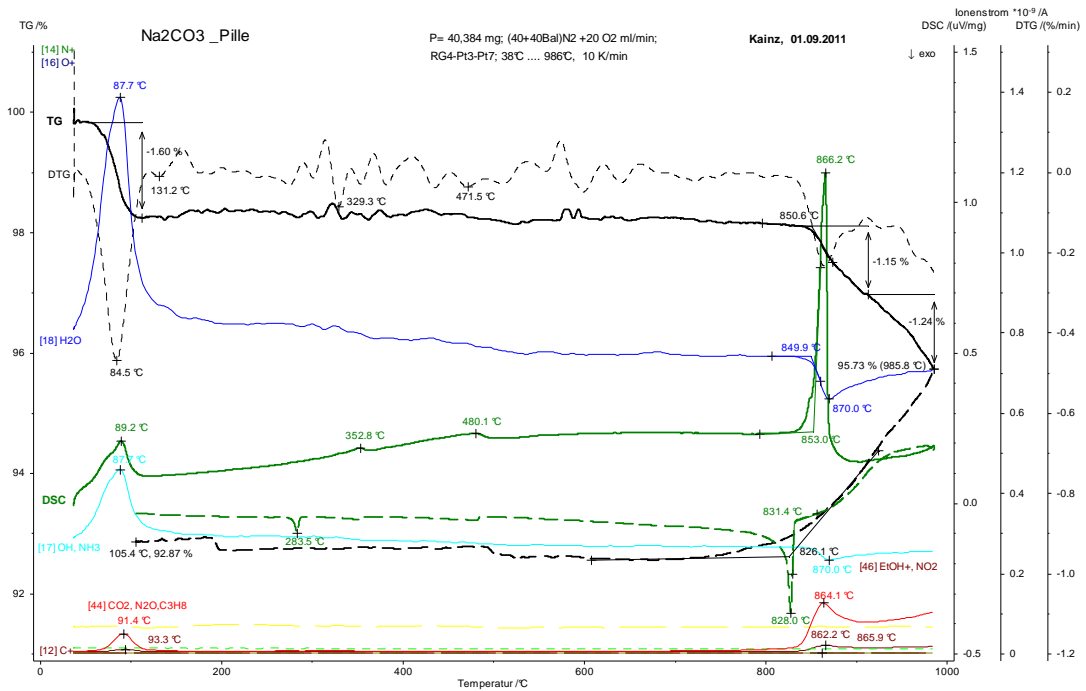


Abbildung 8-7: TG-MS von Na₂CO₃ in Tablettenform bei einer Heizrate von 10 K/min

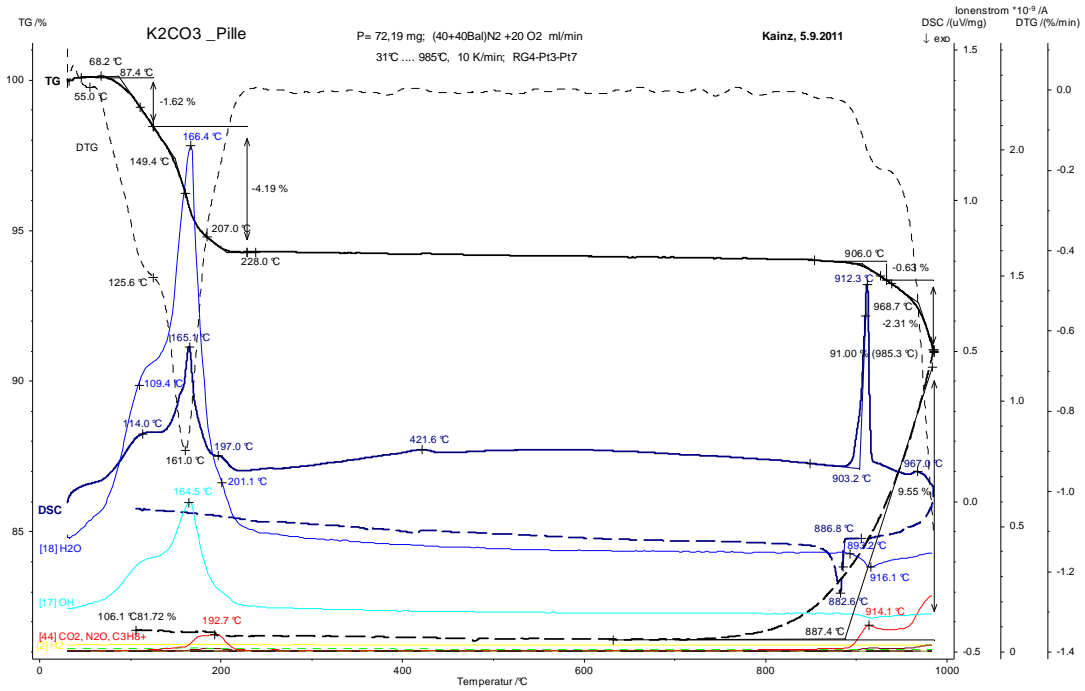


Abbildung 8-8: TG-MS von K_2CO_3 in Tablettenform mit einer Heizrate von 10 K/min

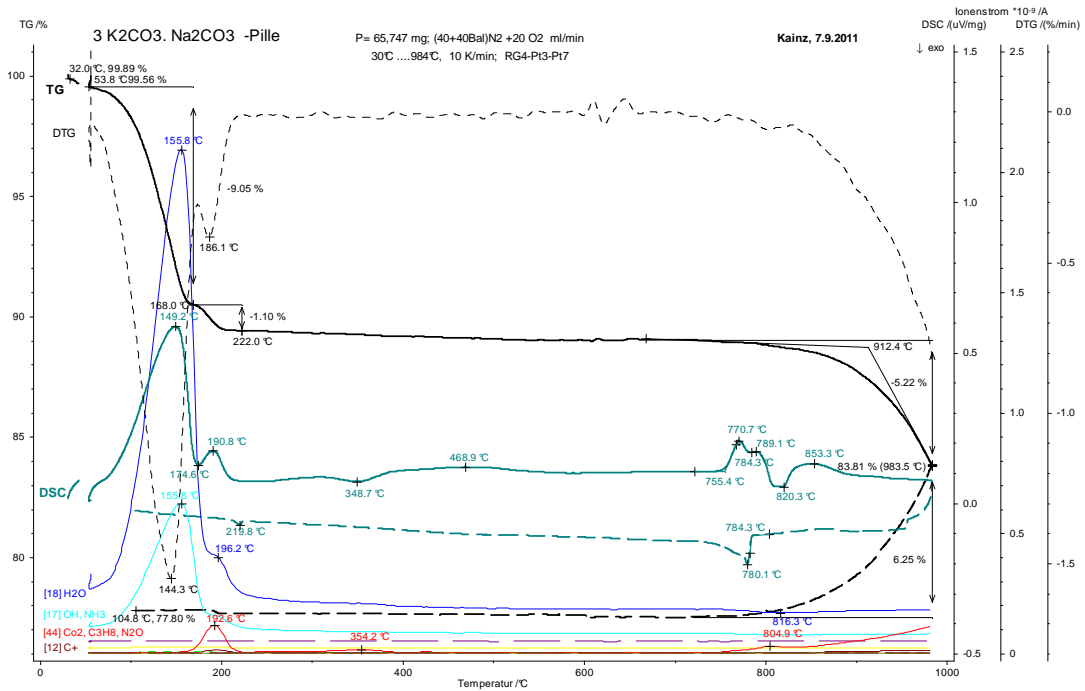


Abbildung 8-9: TG-MS von einer 1 zu 3 Mischung aus Na_2CO_3 und K_2CO_3 in Tablettenform mit einer Heizrate von 10 K/min

Es zeigte sich, dass ein zusätzlicher zu dem durch die Zersetzung der Carbonate verursachter Massenverlust stattfand. Dieser variierte mit der Zusammensetzung von BNT-xBKT. Der größte zusätzliche Massenverlust wurde für die Zusammensetzung BNT-75BKT bei den Heizraten 2 K/min und 5 K/min gefunden. Mit einer Heizrate von 10 K/min wurde der größte zusätzliche Massenverlust bei BNT-10BKT gemessen.

Der zusätzliche Massenverlust nahm bei einer Heizrate von 2 K/min mit zunehmendem BKT-Anteil kontinuierlich zu bis das Maximum bei BNT-75BKT erreicht wurde. Bei höheren BKT-Anteilen war der zusätzliche Massenverlust geringer.

Mit einer Heizrate von 5 K/min wurde ein weiterer erhöhter zusätzlicher Massenverlust bei der Zusammensetzung BNT-10BKT festgestellt. Die Massenverluste nahmen relativ zu der niedrigeren Heizrate geringere Werte ein.

Durch eine weitere Zunahme der Heizrate verschob sich das Maximum zu der Zusammensetzung BNT-10BKT. Die Massenverluste nahmen aber relativ zu der Heizrate von 5 K/min höhere Werte ein.

Insgesamt wird bei einer Heizrate von 5 K/min der niedrigste zusätzliche Massenverlust über alle Zusammensetzungen gefunden und bei 2 K/min der höchste. Die gesammelten Daten wurden in Tabelle 8-1 zusammengefasst.

Die Heizrate beeinflusst den Massenverlust bzw. die Verflüchtigung von Komponenten und stellt somit einen wichtigen Parameter in der Synthese dar.

Tabelle 8-1: Vergleich des theoretischen Massenverlusts zu dem zusätzlichen Massenverlust in Abhängigkeit der Heizrate (die höchsten zusätzlichen Massenverluste innerhalb der Messreihe mit einer Heizrate sind rot unterlegt)

	theoret. Δm [%]	add. Δm [%] 2 K/min	add. Δm [%] 5 K/min	add. Δm [%] 10 K/min
BNT	4,94	0,79	0,16	0,32
BNT10BKT	4,92	0,68	0,51	1,01
BNT25BKT	4,89	0,83	0,29	0,60
BNT50BKT	4,85	1,16	0,25	0,49
BNT75BKT	4,81	1,24	0,71	0,59
BNT90BKT	4,78	0,59	0,44	0,59
BKT	4,76	0,56	0,29	0,65

Die Massenspektroskopie-Peaks von Kohlenstoffdioxid verschieben sich mit höherer Heizrate zu höheren Temperaturen. Wie oben angeführt handelt es sich um eine mehrstufige Synthese. Es wurden zwei CO_2^+ -Peaks herangezogen, um die Bildungsreaktion zu unterteilen. Der Peak bei $\sim 400^\circ\text{C}$ wurde der Dissoziation der Carbonate zugeordnet. Der zweite weitaus größere Peak bei $\sim 650^\circ\text{C}$ wurde der vollständigen Abgabe von CO_2 und der anschließenden Perowskit-Bildung zugeordnet. Die vollständige Umwandlung wurde mittels XRD kontrolliert.

Innerhalb der Zusammensetzungen sank mit höherer Heizrate die Streuung um die Temperatur, bei der die beiden ausgewählten CO_2 -Abgaben stattfanden. Die Zusammensetzung zeigte hier weniger Einfluss auf die Zersetzung der Carbonate und die Verflüchtigung von Kohlenstoffdioxid [s. Abbildung 8-10 und Abbildung 8-11].

Mit einer Heizrate von 2 K/min fand die Zersetzungsreaktion mit zunehmendem Anteil an BKT bei höheren Temperaturen statt. Bei der Zusammensetzung BNT-75BKT war diese Temperatur am höchsten. Dieses Verhalten ließ sich bei den beiden höheren Heizraten nicht feststellen.

Der Bereich nach dem ersten CO_2 -Verlust und vor der Perowskit-Bildung gilt als kritisch, da die Alkalimetalle zum Teil frei vorliegen. Sie können sich daher verflüchtigen, ohne das gewünschte Produkt auszubilden.

Der zweite weitaus größere CO_2 -Ionen-Peak schwankte mit der Zusammensetzung bei jeder gemessenen Heizrate um $\pm 10^\circ\text{C}$ um einen Mittelwert. Die Ausnahme stellt die Zusammensetzung BKT dar. Hier verschob sich dieser CO_2^{+} -Ionenstrompeak zu höheren Temperaturen.

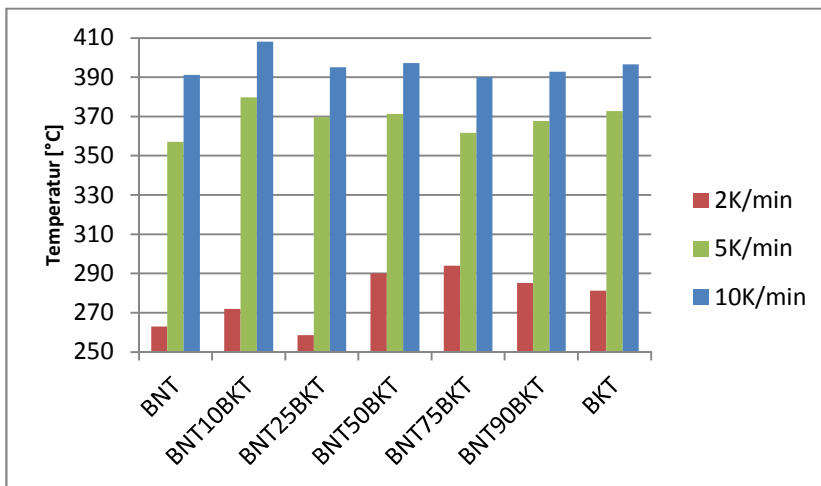


Abbildung 8-10: Dissoziations-temperatur der Alkalicarbonat in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Heizrate

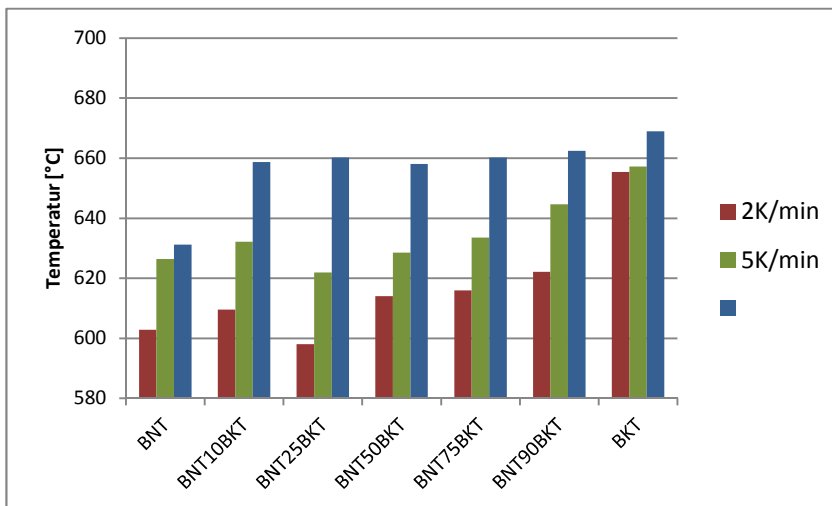


Abbildung 8-11: Temperatur der vollständigen Abgabe von Kohlendioxid in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Heizrate

8.2 Röntgenbeugung XRD und Hochtemperatur-XRD

Die Perowskit-Phase war bei allen Zusammensetzungen nach der oben angeführten Umsatz-Temperaturkurve vollständig ausgebildet. Es konnten keine Sekundärphasen gefunden werden. Das Zellvolumen nahm mit dem Anteil an BKT zu und die theoretische Dichte ab wie in Abbildung 8-12 gezeigt. Das ist verständlich, da sich die Ionenradien von 0,134 nm (Na,Bi) auf 0,147 nm (K,Bi) ^[28] und die

Molmasse von 211,85 g/mol (BNT) auf 219,91 g/mol (BKT) erhöhen, sich aber gleichzeitig die Einheitszelle von rhomboedrisch auf tetragonal ändert [30].

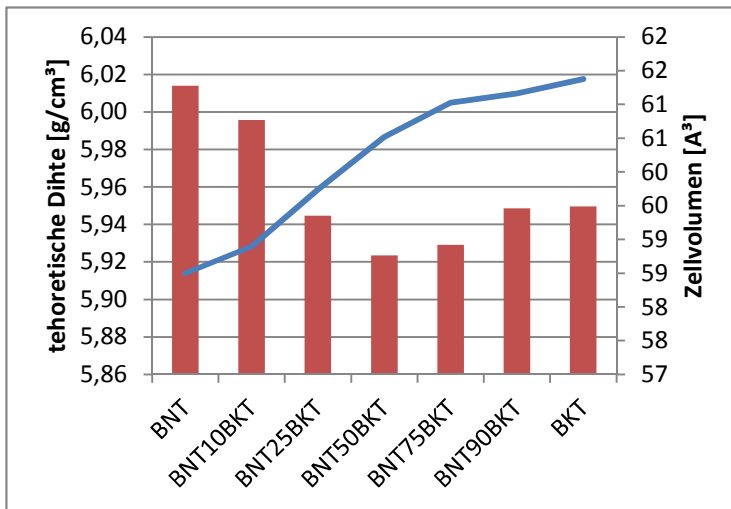


Abbildung 8-12: Zusammenhang der theoretischen Dichte (rote Balken) und dem Zellvolumen (blaue Linie) mit der Zusammensetzung von BNT-xBKT

In der Abbildung 8-13 wurde das Röntgenogramm des Ansatzes BNT nach der Vormahlung bei Raumtemperatur mit den Referenzlinien der Ausgangsstoffe aus der Datenbank verglichen. Der Reflex bei $2\theta \sim 30^\circ$ wurde herangezogen (grüner Kreis in Abbildung 8-13), um in den HT-XRD-Aufnahmen die Alkalicarbonate zu verfolgen. Die Reflexe von TiO_2 sind stark von denen des Bi_2O_3 überlagert. Abbildung 8-14 zeigt den Ansatz BNT-75BKT bei Raumtemperatur mit den Referenzlinien der Ausgangsstoffe. Der blaue Rahmen soll die Reflexe der Carbonate hervorheben.

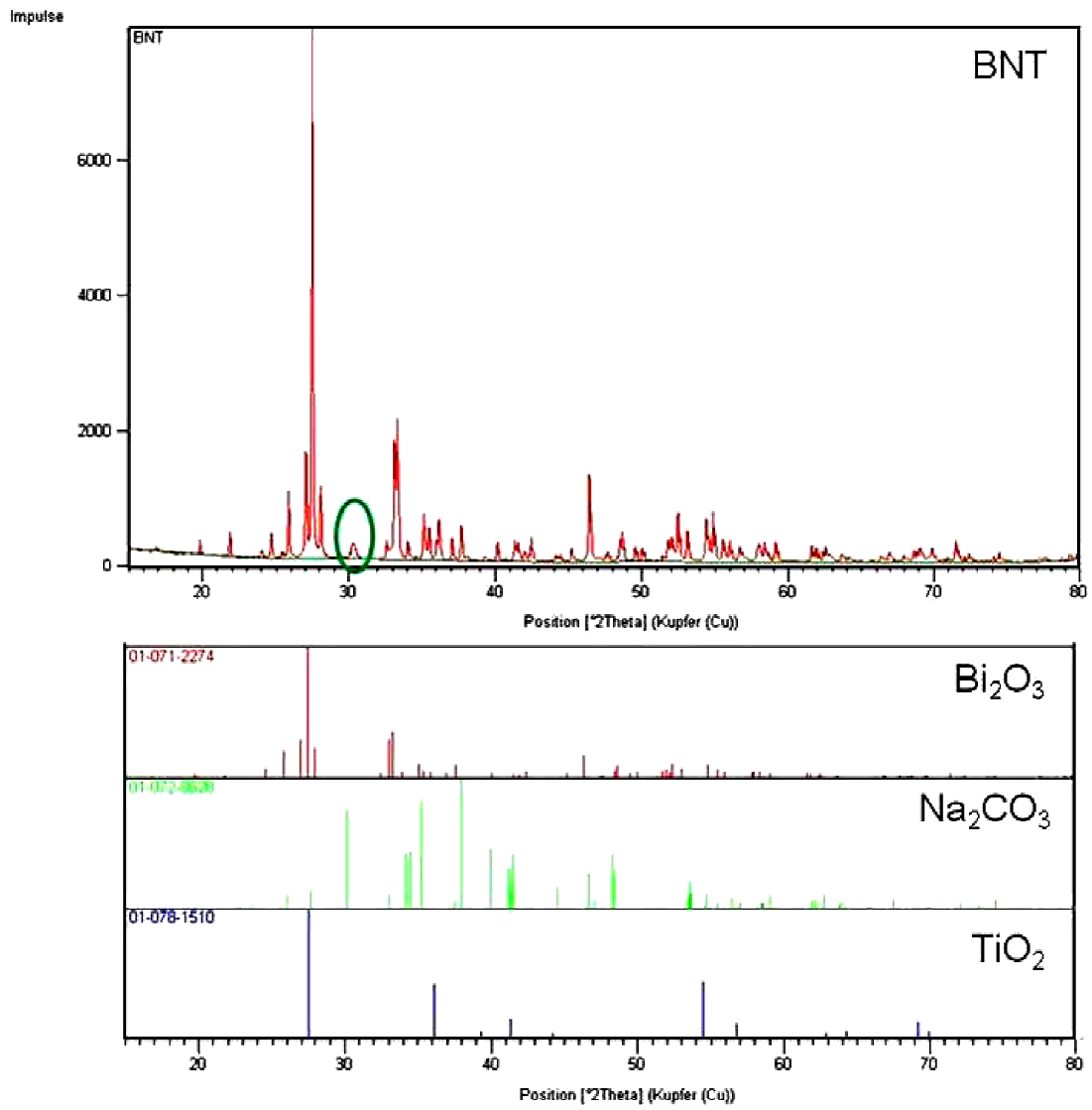


Abbildung 8-13: Röntgenogramm von dem Ansatz BNT bei Raumtemperatur und Referenzreflexe der Ausgangsmaterialien

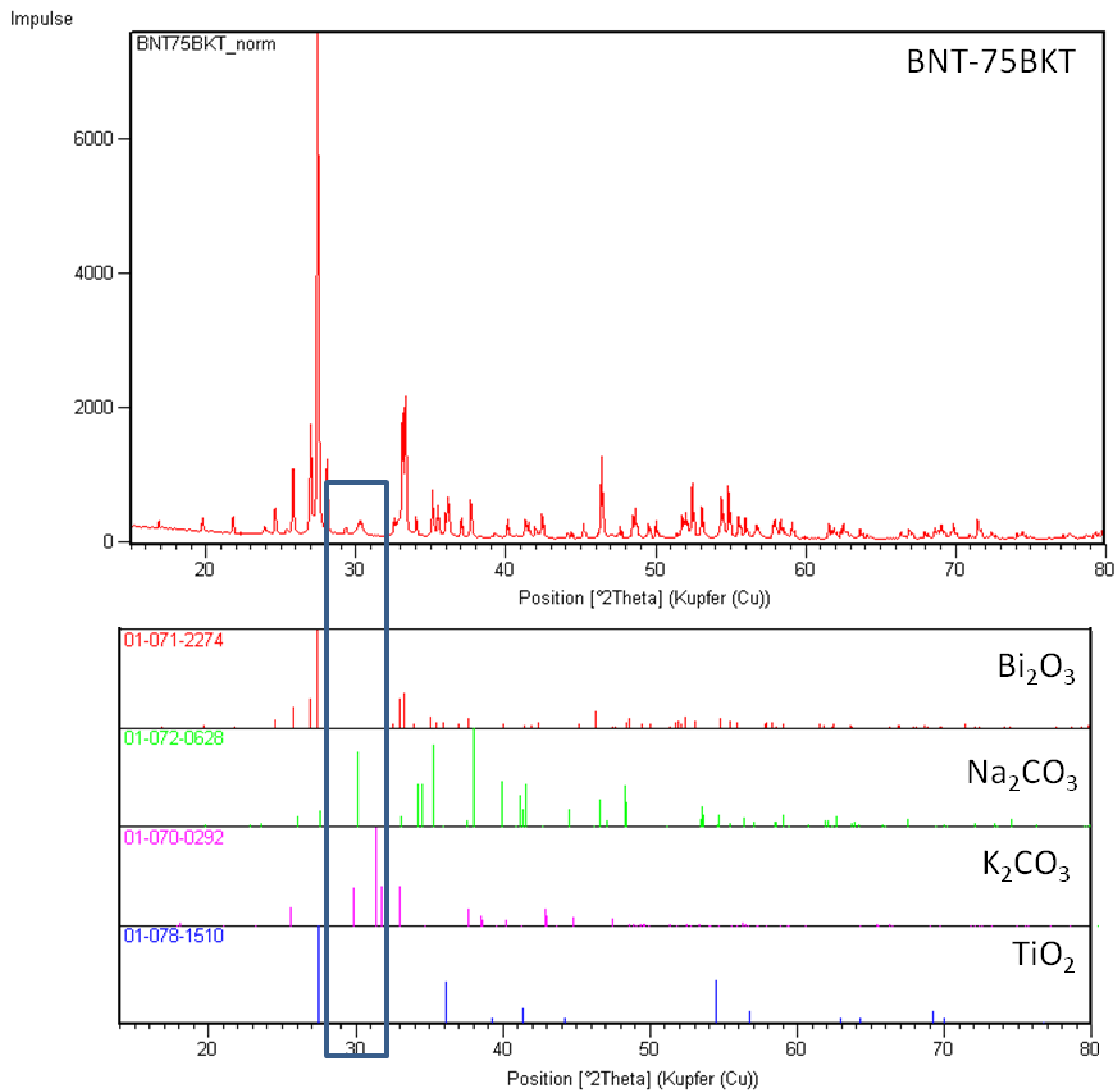


Abbildung 8-14: Röntgenogramm von dem Ansatz BNT-75BKT bei Raumtemperatur und Referenzreflexe der Ausgangsmaterialien

Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen, wurden in der Abbildung 8-15 XRD-Aufnahmen von BNT bei mehreren Temperaturen untereinander gereiht. Zur Erleichterung der Ansicht wurde ein Bereich hervorgehoben: Hier kann man das Verschwinden des Alkalicarbonat-Reflexes bei $2\theta \sim 30^\circ$ und das Auftauchen eines Reflexes einer Zwischenphase, die als $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ identifiziert wurde, erkennen. Der Hauptreflex der Perowskit-Struktur bildete sich aus einem Bi_2O_3 -Reflex. Abbildung 8-16 zeigt die Zuordnung der Hauptreflexe von Bismutoxid, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ und der Perowskit-Phase.

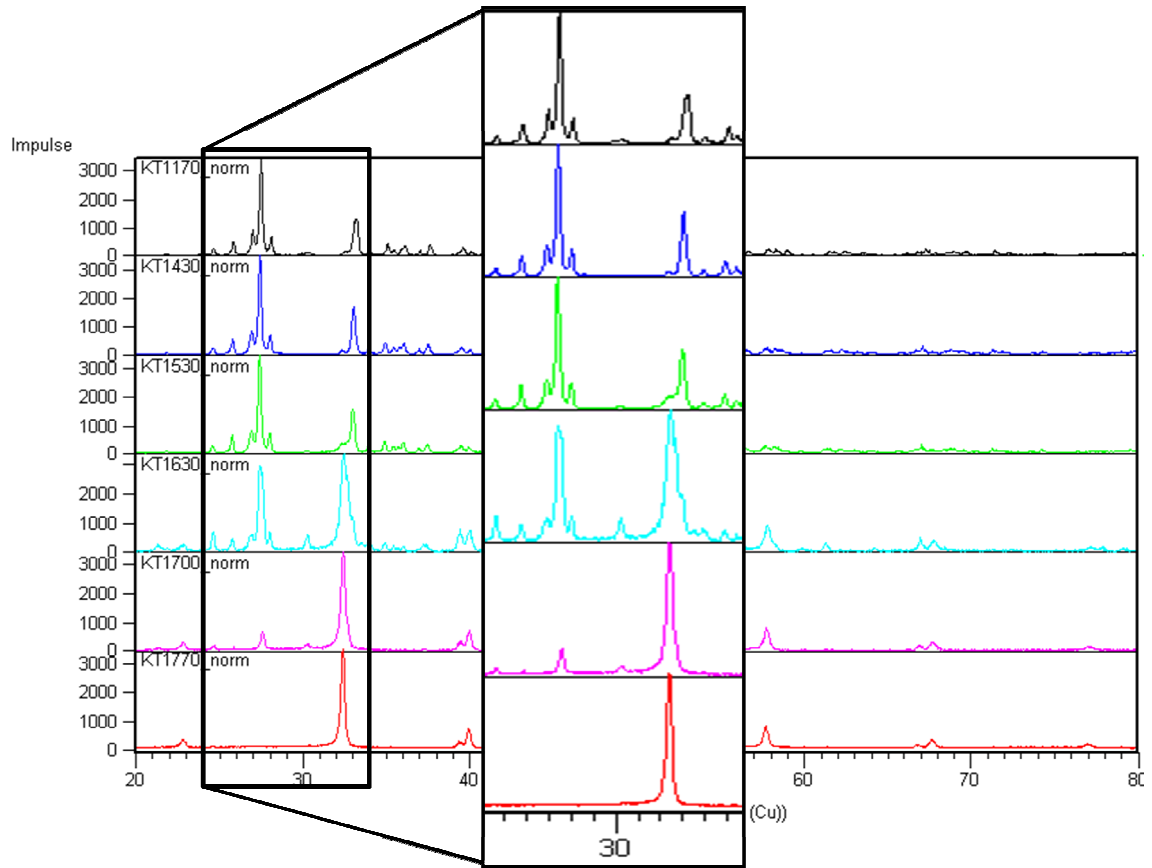


Abbildung 8-15: Bildungsreaktion von BNT: Röntgenogramme bei verschiedenen Temperaturen (170°C [schwarz] bis 770°C [rot]) (die Bildung des Hauptreflexes der Perowskit-Struktur wurde hervorgehoben)

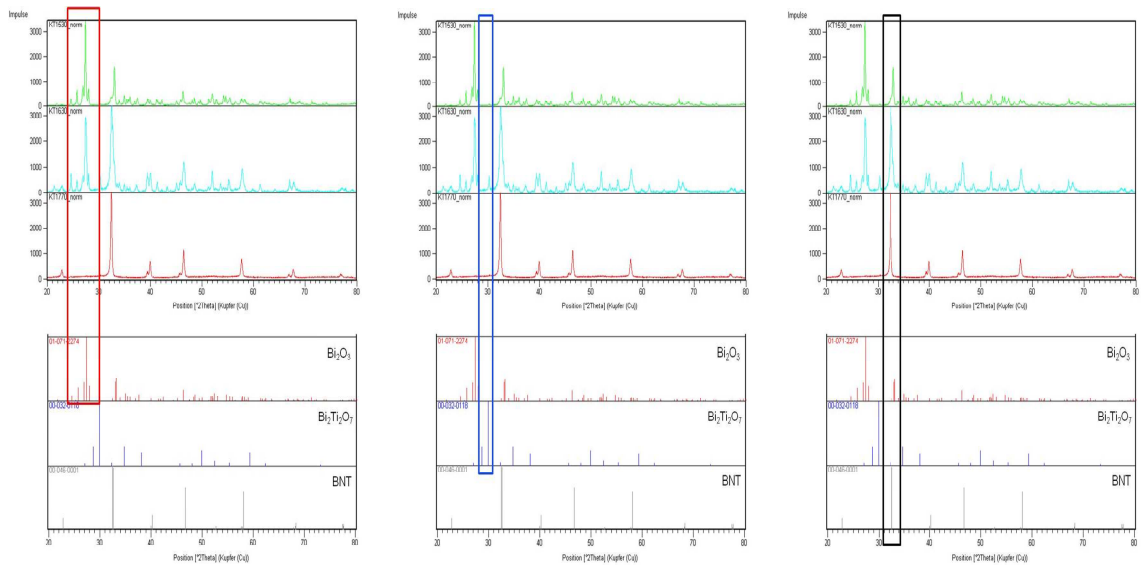


Abbildung 8-16: Zuordnung des Bismutoxid-Hauptreflexes (rot) und des Hauptreflexes der Zwischenphase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (blau) und des Hauptreflexes der Perowskit-Struktur (schwarz)

Aus den XRD-Daten kann das Bilden und Umwandeln von Phasen gelesen werden:

So sind Bismutoxid und Titanoxid bis über 600°C detektierbar, wohingegen die Reflexe der Alkalicarbonate ab 240°C anfangen zu verschwinden und bei 540°C nicht mehr erscheinen. Vergleicht man das Ver-

schwinden der Alkalicarbonate bei den Ansätzen BNT und BKT, so stellt man fest, dass Kaliumcarbonat bei höheren Temperaturen noch sichtbar ist. Das lässt auf ein späteres Einbauen des Kaliums in die Perowskit-Struktur schließen.

In den Mischphasen taucht das Alkalicarbonat, das einen größeren Anteil in der Zusammensetzung aufweist, bei höheren Temperaturen noch auf. Bei der Zusammensetzung BNT-25BKT verschwindet der Reflex von Natriumcarbonat bei höherer Temperatur als der Reflex von Kaliumcarbonat. Im Vergleich dazu kann man bei der Zusammensetzung BNT-75BKT den Reflex von Kaliumcarbonat bei höheren Temperaturen noch detektieren als den Reflex von Natriumcarbonat. Das Verschwinden der Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen wurde anhand der Abbildung 8-17 zusammengefasst.

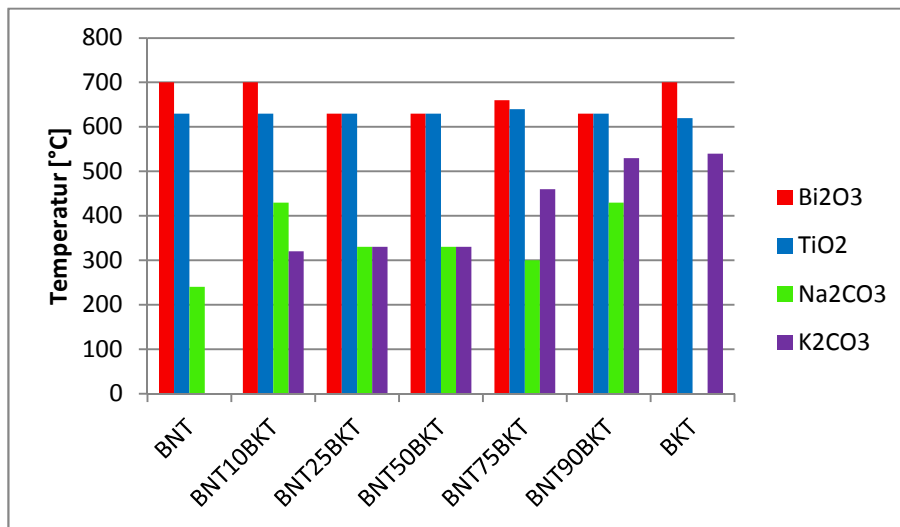


Abbildung 8-17: Darstellung des Temperaturbereichs, in dem die Reflexe der Ausgangsmaterialien bei den einzelnen Zusammensetzungen detektiert wurden

Der Beginn der Perowskit-Bildung war bei allen Zusammensetzungen um $\sim 530^\circ\text{C}$ zu erkennen und war mit 770°C abgeschlossen. Wie in Tabelle 8-2 gezeigt, tauchte die Zwischenphase bei BNT, BNT-10BKT und BNT-75BKT gleichzeitig mit den Perowskit-Banden auf. Bei diesen Zusammensetzungen wurde bei höherer Temperatur keine Alkalipolytitanat-Phase detektiert. Die anderen Zusammensetzungen zeigten erst über 630°C eine Bildung von Bismuttitanat- und zusätzlich von Alkalipolytitanat-Phasen auf, die bei höheren Temperaturen wieder verschwanden.

Wie schon erwähnt war die Interpretation aufgrund überlappender Linien erschwert. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich andere Phasen während dieser Reaktion bildeten, die allerdings entweder röntgenamorph waren oder aber durch andere Banden verdeckt wurden.

Tabelle 8-2: Darstellung der Temperatur, bei der diese Phasen detektiert wurden, von allen Zusammensetzungen

Detektionstemperatur [°C]	Perowskit	Bi ₂ Ti ₂ O ₇	Alkalipolytitanat
BNT	530	530	-
BNT-10BKT	530	530	-
BNT-25BKT	530	700	700
BNT-50BKT	530	630	700
BNT-75BKT	540	540	-
BNT-90BKT	530	630	630
BKT	580	620	660

8.3 Diskussion zur Bildungsreaktion

Wie in der Einleitung unter Kapitel 6.4 erwähnt, werden sowohl BNT als auch BKT mittels stöchiometrischer Mischung aus Einzelkomponenten hergestellt [30, 27, 28]. Eine alternative Synthesemethode stellt die stöchiometrische Mischung aus Vorstufen und Ausgangsmaterialien dar. Diese Vorstufen waren je nach Quelle Bismut-Titanate [49, 57, 58] bzw. Natriumpolytitanate [47].

Die Bildungsreaktion läuft sowohl von BNT als auch von BKT über eine Bismuttitanat-Zwischenstufe [42, 55, 50] ab. In der Literatur werden verschiedene Zusammensetzungen dieser Zwischenverbindung vorgeschlagen. Es werden Verbindungen wie Bi₁₂TiO₂₀ [55] und Bi₄Ti₃O₁₂ [58, 42] angeführt.

Die Synthese von BNT wurde mittels XRD von Aksel et al. verfolgt [55]. Es wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem Bismutoxid als struktureller Wirt fungiert, in dem alle anderen Komponenten hinein diffundieren und über die vorher genannte Zwischenverbindung die Perowskit-Struktur ausbilden. Diese Annahme stützt sich auf die kontinuierliche Umwandlung zwischen einem Bismutoxid-Reflex und dem Perowskit-Hauptreflex und die Ähnlichkeit in der Orientierung der Ebenen in BNT und α -Bi₂O₃. Es wurde allerdings eingeräumt, dass unter anderen Bedingungen eine Keimbildung mit anschließendem Wachstum möglich ist.

Die im Laufe dieser Arbeit gesammelten Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, dass eine Diffusion der Bismut- und Alkali-Ionen in das Titanoxid stattfindet. Mittels der von uns durchgeführten HT-XRD konnte bei allen Zusammensetzungen eine kontinuierliche Umwandlung aus den Reaktanden zu dem Produkt über eine Zwischenstufe der Zusammensetzung Bi₂Ti₂O₇ nachgewiesen werden. Zum Teil konnte eine weitere Zwischenstufe der Zusammensetzung (Na,K)₂Ti₆O₁₃ detektiert werden.

Trotz dieser Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Aksel et al.⁵⁵ wird davon ausgegangen, dass die Bildung über einen Titanat-Oktaeder stattfindet. Grund für diese Annahme liefern zum einen die Strukturen der beteiligten Verbindungen:

Sowohl das Titanoxid mit Rutilstruktur, aber auch alle Zwischenstufen - die Bismuttitanate und die Alkalipolytitanate -, und ebenso die Perowskit-Struktur des Endprodukts besitzen die Gemeinsamkeit eines TiO₆-Oktaedergerüsts.

Rutil besteht aus einer etwas verzerrten hexagonal-dichtesten Packung von O²⁻-Ionen, deren Oktaederlücken zur Hälfte mit Titan-Ionen gefüllt sind, die wiederum eine raumzentrierte tetragonale

Einheitszelle bilden. Dabei verknüpfen sich TiO_6 -Oktaeder über die sechs Oktaederecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk [98].

$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nimmt die Pyrochlor-Struktur $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ bzw. die Struktur der beiden Untergitter $\text{B}_2\text{O}_6 \cdot \text{A}_2\text{O}'$ ein. Das Untergitter B_2O_6 wird aus BO_6 -Oktaedern mit Titan auf dem B-Platz, die über Ecken verbunden sind, gebildet [99].

Die von Spreitzer et al [42] erwähnte Zwischenphase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ besitzt eine Aurivillius-Struktur. Diese setzt sich aus Pseudo-Perowskiten zusammen, die aus Bi_2O_2 -Lagen und TiO_6 -Oktaeder aufgebaut sind. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt laut Literatur über die Pyrochlor-Zwischenstufe $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [100, 101].

Alkalititanate mit der allgemeinen Formel $\text{A}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ ($3 \leq n \leq 8$, mit $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) weisen bei $n = 3$ eine geschichtete Struktur auf und nehmen bei höheren Titangehalten eine Tunnelstruktur ein [102].

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [47] bzw. $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [103] setzen sich aus linearen Einheiten aus TiO_6 -Oktaedern, die sich untereinander über Ecken stufenweise linear verbinden, zusammen, in deren Zwischenräumen sich Na^+ bzw. K^+ -Ionen einlagern.

Die im Laufe der Arbeit gewonnenen Daten werden nun herangezogen, um hinsichtlich eines Reaktionsmechanismus gedeutet zu werden, bei dem Titanoxid als struktureller Wirt fungiert:

In den ermittelten XRD-Daten konnte Bi_2O_3 zum Teil bis 700°C detektiert werden. Das liegt nahe der Temperatur, die laut Literatur für die Phasenumwandlung im reinen System Bi-O angegeben wird [73]. Titanoxid konnte bis 620°C detektiert werden. Das spricht dafür, dass sich Bismutoxid um das Titanoxid anlagert und anschließend in das Netzwerk der Titanat-Oktaeder hinein diffundiert.

Bismutoxid geht in der Literatur erst ab $\sim 500^\circ\text{C}$ eine Verbindung mit Titanoxid ein [55]. Das könnte aufgrund einer Phasenumwandlung von $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ zu $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und einer daraus folgenden Instabilität stattfinden [49, 104].

In dieser Arbeit zeigten alle Zusammensetzungen in den temperaturabhängigen XRD-Messungen eine Bismuttitanat-Phase mit der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Die Bildung der Bismuttitanat-Zwischenphase und des Produkts erfolgte bei BNT, BNT-10BKT und BNT-75BKT gleichzeitig. Bei den anderen Zusammensetzungen setzte die Bildung der Zwischenphase bei höheren Temperaturen ein. Zusätzlich konnte ein Alkalipolytitanat detektiert werden. Die gewünschte Perowskit-Struktur wurde bei allen Verbindungen über 500°C nachgewiesen.

Das Aufkommen der zweiten Zwischenphase $(\text{Na,K})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei den Zusammensetzungen BNT-25BKT, BNT-50BKT und BNT-75BKT kann mit dem Eutektikum der Alkalicarbonate bei $\sim 710^\circ\text{C}$ in dem Bereich von ~ 40 bis ~ 75 mol% Na_2CO_3 im Phasendiagramm der Alkalicarbonate zusammenhängen. Diese Zusammensetzungen weisen bei erhöhter Temperatur eine höhere Mobilität bzw. einen höheren Dampfdruck der Alkalikomponenten auf, da sich in diesem Bereich das Minimum des Schmelzpunktes von $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Mischungen befindet. Diese Tatsache könnte für die Bildung von $(\text{Na,K})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ durch

die Diffusion der mobilen Alkalien in das Titanoxid, aber auch für den zusätzlichen Massenverlust während der Bildungsreaktion verantwortlich sein.

Bei den Zusammensetzungen BNT, BNT-10BKT, BNT-75BKT und BKT verschwand Bi_2O_3 vollständig bei höheren Temperaturen als bei den übrigen Zusammensetzungen (~700 statt 630°C). Die ersten drei genannten wiesen keine Alkalipolytitanat-Zwischenphase auf. Bei der Bildung von BKT konnte diese Phase festgestellt werden. Ein langsamer Einbau von Bismut könnte diese Zwischenphasen-Bildung unterdrücken.

Es wird von einem Zusammenspiel mehrerer Reaktionen ausgegangen:

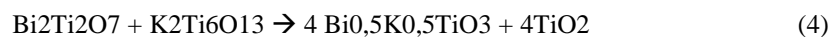
Der Titanat-Oktaeder, der in allen genannten Verbindungen ein Struktur-Gerüst darstellt, dient als Wirt, in den die anderen Elemente hinein diffundieren. So kann es zur Ausbildung der Perowskit-, der Alkalipolytitanat- und der Bismuttitanat-Phase kommen.

Bei der Perowskit- und die Bismuttitanatphase dürfte es sich um konkurrierende Strukturen handeln [vgl. ¹⁰⁵], die daher bei BNT, BNT-10BKT und BNT-75BKT gleichzeitig gebildet werden. Für die Perowskitbildung sollten sich die Alkalimetall-Ionen und das Bismut-Ion sich mit annähernd gleicher Diffusionsrate in die Titanat-Oktaeder einlagern.

Da die Schmelztemperatur des Bismutoxids niedriger ist als die der Alkalicarbonate, ist anzunehmen, dass der Dampfdruck von Bismutoxid höher ist. Die Bismut-Ionen sind mobiler und es liegen mehr freie Bismut-Ionen in der Gasphase vor. Das könnte die Ursache für die gleichzeitige Ausbildung der Bismuttitanat- und Perowskit-Phase sein. Weiters kommt es unter 500°C nur zu einer teilweisen Zersetzung der Carbonate. Der größere Teil der Kohlendioxid-Abgabe und damit der Carbonatzersetzung findet erst bei ~700°C statt. Das Titanoxid geht mit dem Bismutoxid eine Verbindung mangels anderer Reaktionspartner ein.

Bei BNT-25BKT, BNT-50BKT, BNT-90BKT und BKT wird zuerst die Perowskit-Phase und erst bei höherer Temperatur die Bismuttitanat-Phase ausgebildet. Bei den Zusammensetzungen BNT-25BKT und BNT-50BKT kommt der Dampfdruck des Eutektikums $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ zum Tragen. Die Perowskit-Struktur war somit bei diesen Zusammensetzungen bevorzugt. Laut Literatur kann diese Phase sowohl eine Zwischenphase [^{49, 50}], eine Vorstufe [⁴⁷] oder aber auch eine Sekundärphase aus der Zersetzung der Perowskit-Phase [^{58, 93}] darstellen.

Beide Verbindungen, das Bismuttitanat und das Alkalipolytitanat, können nach folgender Gleichung (4) zum Perowskit reagieren:



Das daraus entstehende Titanoxid kann mit den vorliegenden Ausgangsmaterialien reagieren und die Perowskit-Phase ausbilden.

In den XRD-Messungen konnte K_2CO_3 im Vergleich zu Na_2CO_3 bei höheren Temperaturen noch nachgewiesen werden (vgl. reines BNT: Na_2CO_3 bis 240°C, reines BKT: K_2CO_3 bis 540°C detektierbar). Die

$\beta \rightarrow \alpha$ -Phasenumwandlung von Kaliumcarbonat erfolgt bei höheren Temperaturen als die $\epsilon \rightarrow \delta$ -Phasenumwandlung von Natriumcarbonat [71]. Daher ist K_2CO_3 thermodynamisch stabiler als Natriumcarbonat.

Allein die Tatsache, dass man die Carbonate mittels XRD nicht mehr nachweisen konnte, bedeutet nicht, dass sie nicht vorhanden sind. Immerhin beweist die Detektion von CO_2 bei Temperaturen über 400°C in der TG-MS-Messung, dass Carbonate noch vorhanden sein müssen. Anzunehmen ist, dass diese Verbindungen röntgentransparent werden. Das bedeutet, dass sich die Struktur auflöst, die Partikel kleiner werden und die Mobilität erhöht wird.

Da der Ionenradius des Natrium-Ions kleiner als der des Kalium-Ions ist, kann Na^+ leichter diffundieren und in den Lücken zwischen den Titanat-Oktaedern eingebaut werden. Die Verflüchtigung des Kohlendioxids wurde mittels Massenspektroskopie verfolgt. Die erste Zersetzungsreaktion fand zwischen 200 und 400°C statt. Durch das Vorliegen der freien Alkalimetalloxide kann sich eine Zwischenverbindung ausbilden. Alkalipolytitanate $(\text{Na,K})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ konnten vor der Perowskit-Bildung als Zwischenverbindung jedoch nicht mit XRD nachgewiesen werden. Die zweite weitaus größere CO_2 -Entwicklung setzte bei $\sim 500^\circ\text{C}$ ein. Das bedeutet, dass die größere Zersetzungsreaktion erst dann beginnt. Die Perowskitbildung wurde für BNT und $(100-x)\text{BNT}-x\text{BKT}$ Mischungen bei etwa 530°C detektiert.

Die Perowskit-Bildung bei BKT fand knapp unter 600°C statt. Das ließe sich durch die höhere Stabilität des Kaliumcarbonats im Vergleich zum Natriumcarbonat und die erschwerte Diffusion des Kalium-Ions erklären.

Es wird angenommen, dass es sich zwischen 400°C und 500°C um einen kritischen Bereich handelt. Die Alkalimetall-Ionen liegen zum Teil frei vor und diffundieren in das Titanat-Oktaeder-Gerüst. Es könnte hier zu einer Verflüchtigung der Alkalimetalle kommen, wenn sie nicht rechtzeitig eine Verbindung eingehen.

Die beiden Alkalicarbonat vollziehen bei ~ 350 , 420 und 480°C eine Phasenumwandlung [71], die zu einer Instabilität der Struktur führt. Diese kann in dem System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ zu einer Verflüchtigung von CO_2 und der Ausbildung einer stabileren Verbindung führen.

Zieht man das Säure-Base-Modell nach Pearson heran, so sind Natrium- und Kalium-Ionen harte Säuren. Sie besitzen eine positive Ladung, geringe Elektronegativität, einen kleinen Durchmesser, weisen die Edelgaskonfiguration s^2p^6 auf und besitzen daher keine nichtbindenden Elektronen in der Valenzschale. Innerhalb der Gruppe der Alkalimetalle nimmt mit steigender Atommasse die Neigung zur Bildung kovalenter Bindungen ab. Es besteht eine wachsende Tendenz zur ionogenen Bindung, die sich auch durch die fallende Elektronegativität und Ionisierungsenergie zeigt.

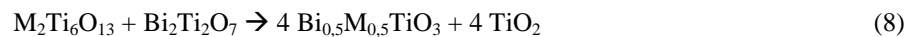
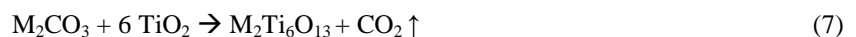
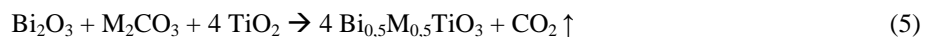
Titanoxid kann als weiche Säure und harte Base reagieren, wobei der saure Charakter schwächer und der basische sogar stärker als bei Siliziumdioxid ausgeprägt ist. Carbonat reagiert als harte Base mit hoher Elektronegativität. Bismutoxid ist stark polarisierbar und groß und besitzt daher einen weichen Charakter. Da Bismut eine hohe Elektronegativität aufweist und leicht Elektronenpaare abgeben kann, ist es eine weiche Base [98]. Aus diesen Überlegungen heraus kann Titanoxid sowohl mit den Alkalimetall-Ionen als auch mit dem Bismut-Ion stabile Bindungen eingehen.

Wie oben erwähnt ist in der Nähe eines Eutektikums der Dampfdruck erhöht. Weist die Zusammensetzung zusätzlich einen hohen Kalium-Gehalt auf, muss man die etwas geringere Diffusion des Kalium-Ions berücksichtigen. Es kann schlechter eingebaut werden, ist aber schon bei geringeren Temperaturen mobil und kann sich daher verflüchtigen. Es kommt deshalb zuerst mit steigendem Kalium-Gehalt zu einem Anstieg des zusätzlichen Massenverlustes bei einer Heizrate von 2 K/min. Bei BNT-75BKT wurde bei dieser Heizrate der größte zusätzliche Massenverlust festgestellt. Der Dampfdruck ist hier am höchsten und die Diffusion am langsamsten. Bei höheren BKT-Anteilen sinkt der Dampfdruck wieder. Die Kohlendioxid-Abgabe ebenso wie die Perowskit-Bildung findet bei höheren Temperaturen statt. Der zusätzliche Massenverlust während der Synthese sinkt bei diesen Zusammensetzungen wieder.

Durch Erhöhung der Heizrate kommt es zu Veränderungen im System: Die Anzahl der detektierbaren bzw. aufgelösten CO₂-Ionenstrom-Peaks nimmt ab, und sie verschieben sich zu höheren Temperaturen. Der zusätzliche Massenverlust wird geringer und flacht innerhalb der Zusammensetzungen ab. Weiters verlagert sich das Maximum des zusätzlichen Massenverlusts hin zu der Zusammensetzung BNT-10BKT. Die Heizrate hat somit einen großen Einfluss auf die Bildungsreaktion.

Der Ablauf der Bildungsreaktion kann nun folgendermaßen zusammengefasst werden:

Es wird angenommen, dass die Bildung von (100-x)BNT-xBKT über die Wirtsphase eines TiO₆-Oktaedergerüsts stattfindet und Bismut bzw. die Alkalimetalle in dieses Oktaedergerüst diffundieren und den Perowskit ausbilden. Die Diffusion bzw. die Mobilität der Ionen wird durch die Ionenradien und den Dampfdruck beeinflusst. Daher kommt es zu einer verzögerten Ausbildung der Perowskitphase bei der Zusammensetzungen BKT. Bei einigen Zusammensetzungen führen die Unterschiede in der Mobilität der einzelnen Kationen zur Bildung der Zwischenphasen, dem Bismuttitanat Bi₂Ti₂O₇ und den Alkalipolytitanaten K₂Ti₆O₁₃ bzw. Na₂Ti₆O₁₃. Diese können miteinander reagieren und die Perowskit-Phase ausbilden. Die Reaktionen können wie folgt zusammengefasst werden:



(5) Bildung der Perowskit-Phase, (M = Na, K), (6) Bildung der Bismuttitanat-Phase, (7) Bildung der Alkalipolytitanat-Phase, (8) Bildung der Perowskit-Phase aus den Sekundärphasen

Die Mobilität der Alkali-Ionen und der Bismut-Ionen beeinflussen die Bildungstemperatur der Zwischenstufe und der Perowskit-Phase. Da es sich bei der Diffusion um eine thermisch aktivierte Bewegung handelt, hängen die Geschwindigkeit und somit auch der Einbau in das Titanat-Oktaeder-Gerüst von der Heizrate ab.

Wie bereits gesagt, hängen die Mobilität der Komponenten und damit der Reaktionsablauf vom Dampfdruck der Ausgangsstoffe ab. Das Eutektikum im Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ verursacht einen höheren Dampfdruck der Alkalicarbonate im Bereich $\sim 50\text{-}70$ mol% Na_2CO_3 , der zu einer Ausbildung von den Alkalipolytitanat-Zwischenphasen bzw. der Verflüchtigung von Alkalimetallen führen kann.

Phasenumwandlungen - $\alpha \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\beta \rightarrow \alpha\text{-K}_2\text{CO}_3$ und $\varepsilon \rightarrow \delta\text{-Na}_2\text{CO}_3$ - führen zusätzlich zu einer Destabilisierung von Verbindungen, erhöhen wiederum die Mobilität der Komponenten und begünstigen die Ausbildung von Produkten.

Laut den TG-MS-Daten findet während der Bildungsreaktion eine mehrstufige Zersetzung der Carbonate statt. Durch die Erhöhung der Heizrate wird diese Zersetzung zu höheren Temperaturen hin verschoben, hintereinander ablaufende Reaktionen können ineinander übergehen bzw. unterdrückt werden. Dadurch verändern sich die Zersetzungsreaktionen. Die zusätzlichen Massenverluste nehmen bei höheren Heizraten ab.

Die strukturelle Ähnlichkeit von Verbindungen erleichtert das Umlagern bzw. Umwandeln in die jeweils andere. Bismuttitanate und Perowskit-Struktur stellen – unter bestimmten Reaktionsbedingungen - konkurrierende Strukturen dar [105]. Weiters kommt es zu einer Ausbildung von Alkalipolytitanaten als Zwischenphase, die bei anderen Quellen [35, 93] als Zersetzungsprodukt genannt werden. Es dürfte sich somit um ein Gleichgewicht handeln. Die Heizrate beeinflusst die Kinetik und damit, wie schnell und auch ob sich die Gleichgewichte einstellen.

Aus den oben angeführten Überlegungen wird die Annahme bestärkt, dass das Titanoxid als Wirtsgitter dient, in das die mobileren Bismut- und Alkaliionen eingebaut werden. In weiterer Folge würde der Einsatz von feinteiligem, gut dispergiertem Titanoxid und homogen verteilten Ausgangsstoffen vorteilhaft für einen vollständigen Umsatz sein. Außerdem wird die Heizrate die Bildungsreaktionen beeinflussen.

9 Sinterung

9.1 Gefüge und Phasenbestand

9.1.1 Dilatometrie

Die richtige Sintertemperatur liefert dichte Keramiken, die für die Ausbildung guter elektrischer Eigenschaften notwendig sind. Wird eine zu geringe Temperatur gewählt, so erhält man poröse Proben, wird sie zu hoch gewählt, kommt es zu Schmelzvorgängen in der Probe.

Der Schwund setzt langsam ein. Die optimale Sintertemperatur findet sich im Bereich der größten Dimensionsabnahme. In Abbildung 9-1, Abbildung 9-2 und Tabelle 9-1 sind die Ergebnisse der Dilatometrie-Messungen zusammengefasst.

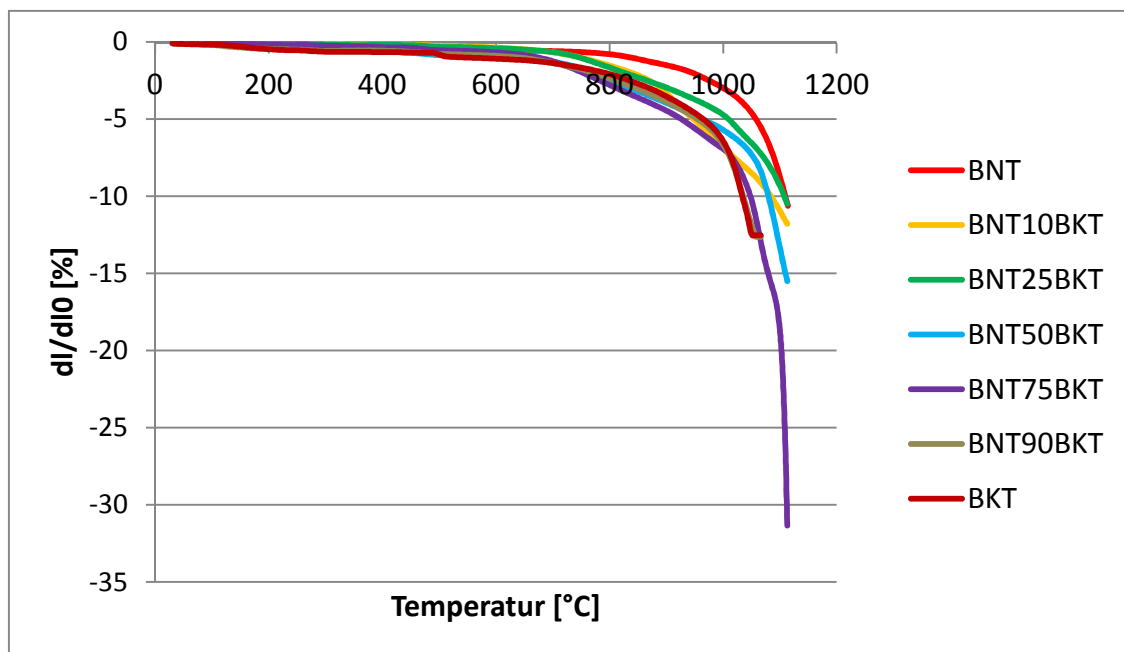


Abbildung 9-1: Dilatometer-Messung der einzelnen Zusammensetzungen

Tabelle 9-1: Zusammenfassung der Sintertemperaturen der einzelnen Zusammensetzungen

[°C]	BNT	BNT10BKT	BNT25BKT	BNT50BKT	BNT75BKT	BNT90BKT	BKT
Sintertemperatur	1150	1150	1150	1100	1100	1045	1050

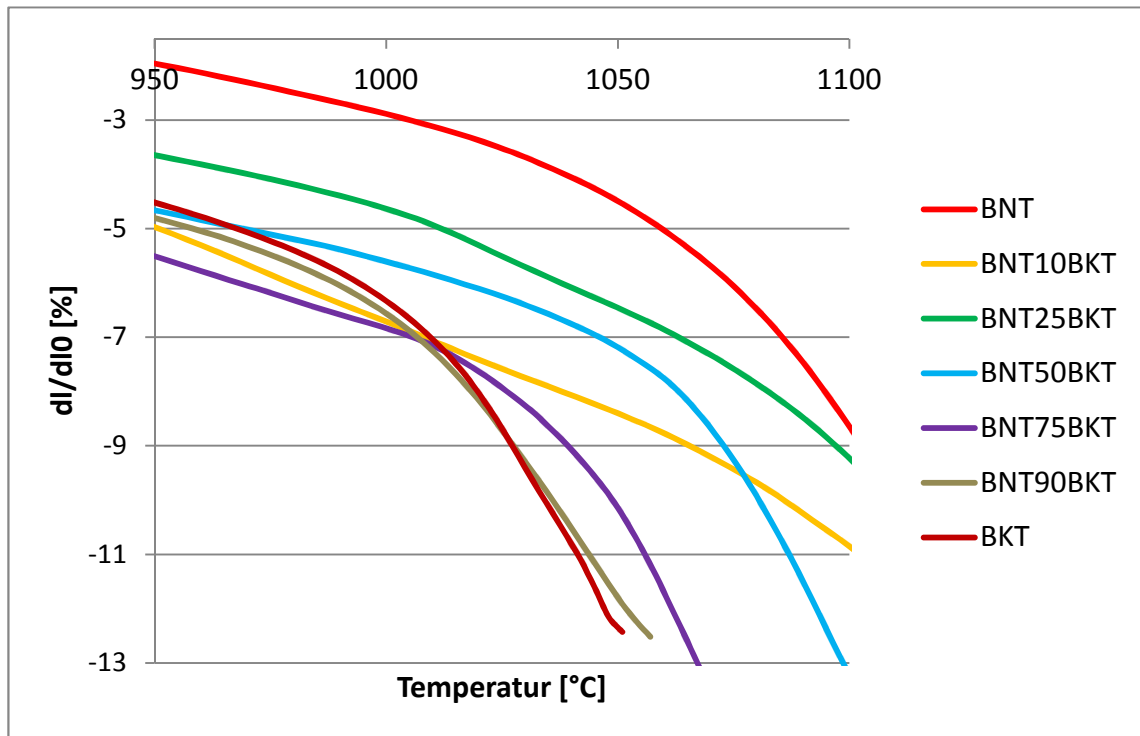


Abbildung 9-2: Vergrößerung des Temperaturbereichs, in dem der Schwund einsetzte und der zur Ermittlung der Starttemperatur der Sinterung der einzelnen Zusammensetzungen herangezogen wurde

Die Zusammensetzungen auf der BNT-reichen Seite sintern bei höheren Temperaturen als die mit einem größeren Anteil an BKT, da auch die Schmelztemperatur eine höhere ist. Die optimale Sintertemperatur befindet sich in dem Bereich mit dem stärksten Gefälle in der Darstellung des Schwunds gegen die Temperatur.

Bei der Probe BNT-90BKT wurde die Sintertemperatur erst nach einigen Versuchen gefunden. Der Sintertemperaturbereich wurde für BNT-90BKT zwischen den Temperaturen von 1010 – 1050°C eingegrenzt [Abbildung 9-3]. Hier kam es zu dem größten Schwund. Es wurden Sinterungen mit 1020°C, mit 1030°C und mit 1045°C unternommen.

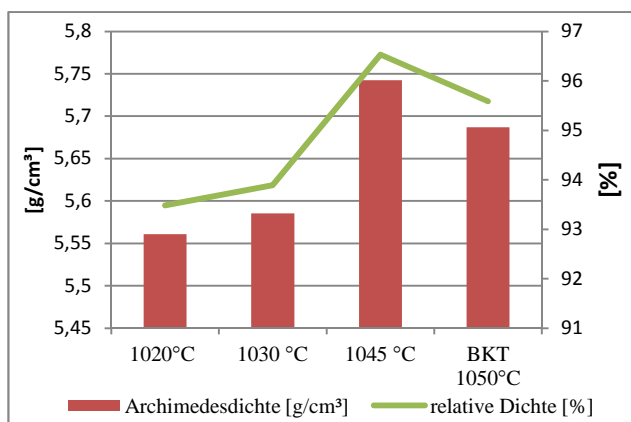


Abbildung 9-3: Vergleich von unterschiedlichen Sintertemperaturen für die Zusammensetzung BNT-90BKT und zusätzlich mit BKT

Neben der Sintertemperatur spielt auch die Sinterdauer eine entscheidende Rolle. Die Ausbildung des Gefüges der gesinterten Probe wird dadurch beeinflusst. In vorangegangenen Untersuchungen wurde die Sinterdauer variiert. Sinterungen für fünf Stunden lieferten zuverlässig dichte Probekörper. Daher wurde für alle Proben eine Sinterdauer von fünf Stunden gewählt [⁹³].

9.1.2 Dichte und Schwund

Die Dichte der gesinterten Proben wurde mittels Archimedes-Methode und geometrischer Bestimmung ermittelt. Der Längsschwund betrug bei allen Proben um die 20 %. Die Daten sind in Abbildung 9-4 dargestellt.

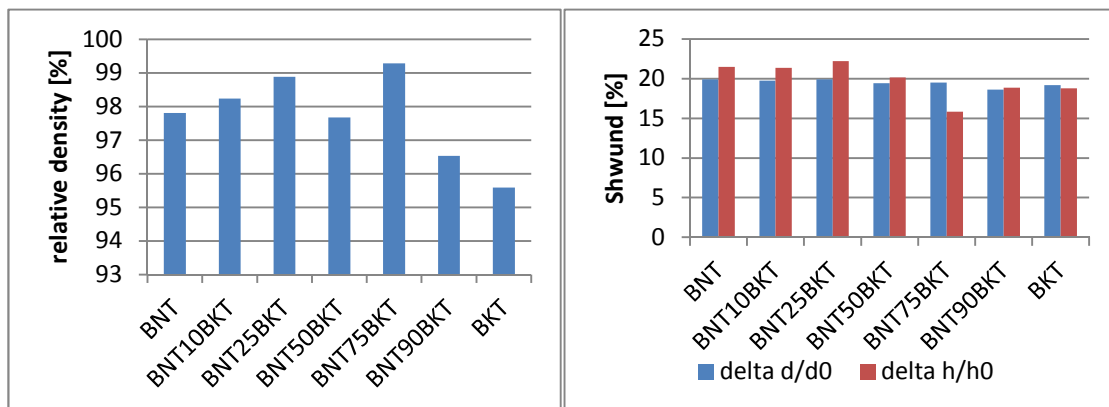


Abbildung 9-4: Darstellung der relativen Dichte und des Schwunds ($\Delta d/d_0$ Durchmesser-Schwund, $\Delta h/h_0$ Schwund in der Höhe) in Abhängigkeit der Zusammensetzung

9.1.3 Röntgenbeugung XRD

Die Kristallstruktur änderte sich mit der Zusammensetzung: Die BNT-reichen Zusammensetzungen weisen eine R3cH-Struktur auf, während die BKT-reichen Zusammensetzungen eine P4mm-Struktur besaßen. Das ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur [³⁰].

Um die Besonderheit der Zusammensetzung BNT-25BKT herauszuheben, wurden in der Abbildung 9-5 und Abbildung 9-6 die XRD von den reinen Phasen mit der Mischphase verglichen. Es handelt sich bei allen Spektren um tatsächlich gemessene XRDs. Man kann zwei Doppelreflexe bei BKT und einen schwach ausgeprägten Doppelreflex bei BNT erkennen. Dieser zeigt sich bei der Auswertung mit TOPAS deutlicher. Die Mischphase weist zwar den Doppelpeak bei niedrigeren 2θ -Werten auf, allerdings fehlt der bei höheren 2θ -Werten.

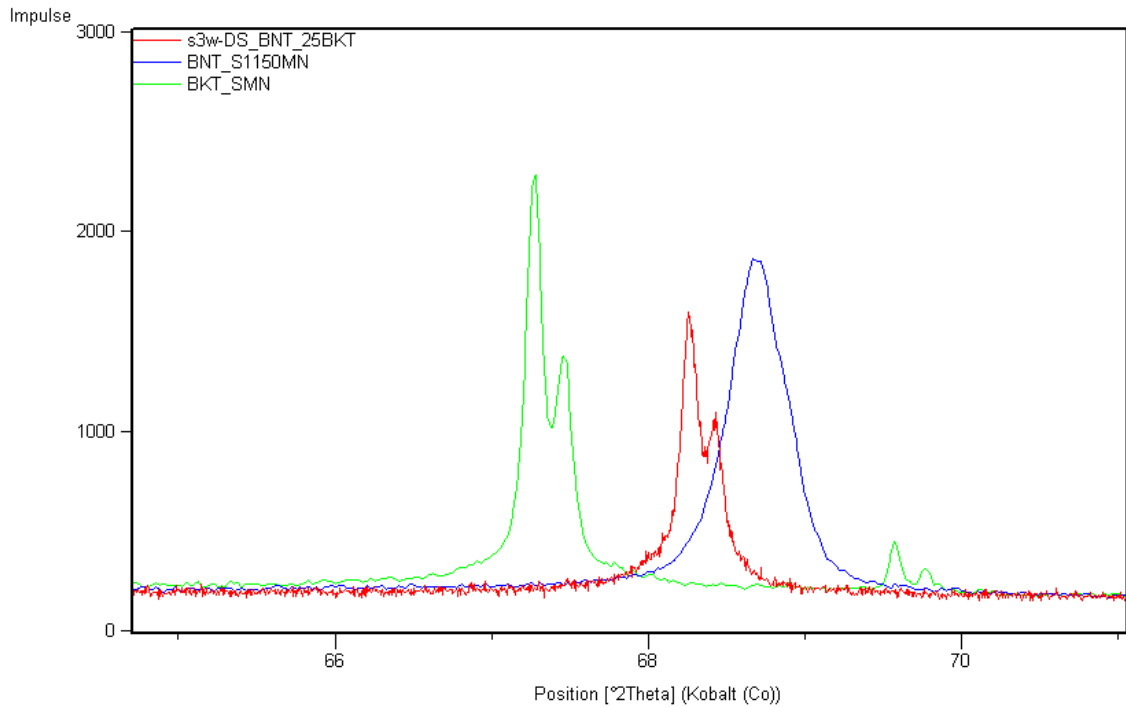


Abbildung 9-5: XRD von den Zusammensetzungen BNT (blau), BKT (grün) und BNT-25BKT (rot)

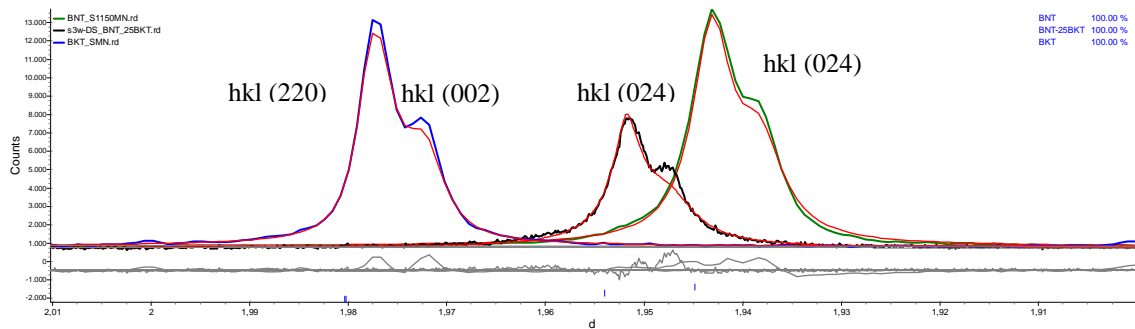


Abbildung 9-6: XRD von den Zusammensetzungen BNT (grün), BKT (blau) und BNT-25BKT (schwarz) mit TOPAS 4.2 und Indizierung der Reflexe (Auswertung mittels R3c bei BNT und BNT-25BKT, und P4bm bei BKT)

Die Auswertung mit TOPAS 4.2 erfolgte bei BNT und BNT-25BKT mittels der Raumgruppe R3c, bei BKT mittels P4mm. Es konnten somit die Reflexe indiziert werden. Die erste Linie bei der Zusammensetzung BKT wurde mit hkl (200), die zweite mit hkl (002) der Raumgruppe P4mm indiziert. Die Reflexe der Mischphase und von BNT wurden mit hkl (204) indiziert.

Nach der Kalzination waren alle Proben einphasig, aber nach der Sinterung konnten bei den Zusammensetzungen BNT-90BKT und BKT die Sekundärphase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ gefunden werden. In Abbildung 9-7 sind die Reflexe von BNT-90BKT, BKT und der Sekundärphase dargestellt.

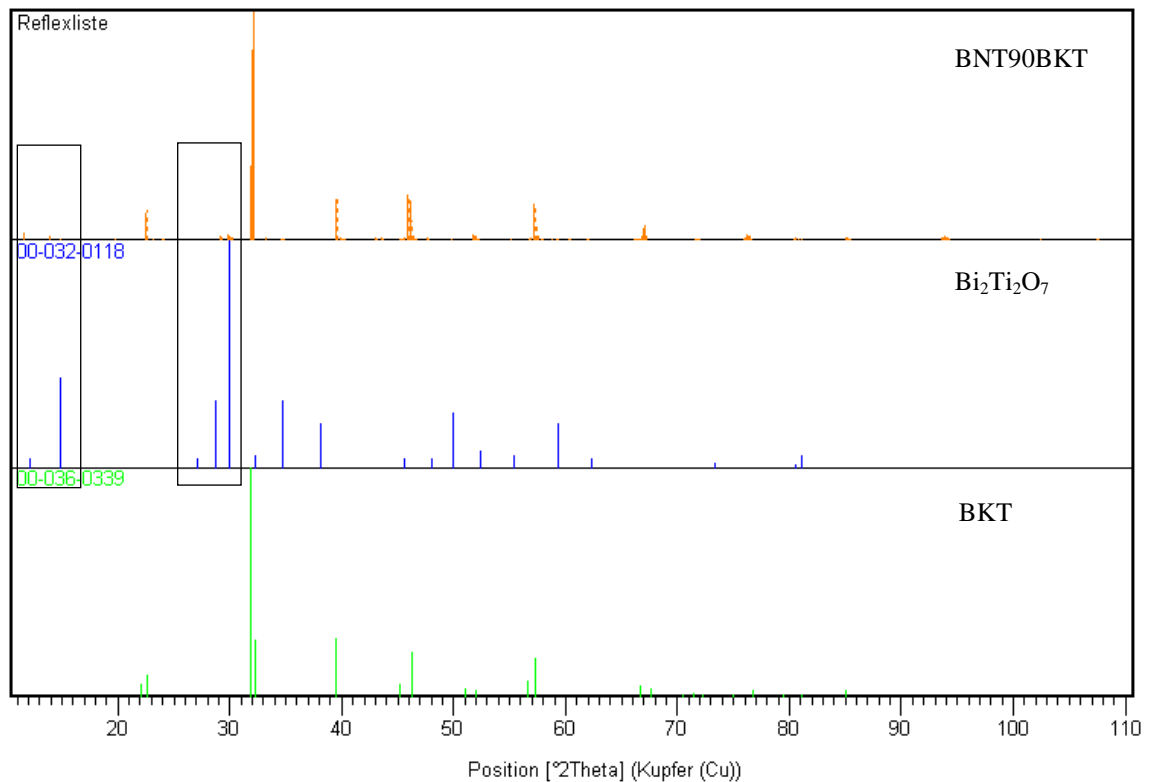


Abbildung 9-7: Reflexlisten der Zusammensetzungen BNT-90BKT (rot), BKT (grün) und $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (blau) aus der Datenbank CIF chemical information file (Fachinformationszentrum Karlsruhe 2011)

9.1.4 Mikrostruktur:

9.1.4.1 Korngrößenbestimmung

Es wurden zwei Methoden herangezogen, um die Korngröße zu bestimmen: Längen- und Flächenauszählverfahren [Messgitter nach ISO 643-1983¹⁰⁶] [s. Abbildung 9-8].

Die Korngröße nahm mit steigendem Anteil an BKT von $\sim 1,5 \mu\text{m}$ auf $\sim 0,2 \mu\text{m}$ ab. BNT-10BKT zeichnete sich durch die größten Körner aus.

Bei den Kalium-reichen Proben wird das Kornwachstum gehemmt und es entstehen gleichförmige, kleine Körner. Auf der Natrium-reichen Seite bilden sich große Körner mit einer breiteren Größenverteilung. Die Körner der Natrium-reicheren Zusammensetzung wiesen eingewachsene Poren auf. Das lässt auf ein diskontinuierliches Kornwachstum schließen.

Der Ionenradius des Kalium-Ions ist größer als der des Natrium-Ions. Damit ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Kalium-Ions geringer und das Kornwachstum ist gehemmt. Weiters bilden sich bei Kalium-reicheren Proben Kaliumpolytitanate. Diese erhöhen die Konzentration der Vakanzen, die wiederum das Kornwachstum von gleichmäßigen, kleinen Körnern begünstigen [¹⁰⁷].

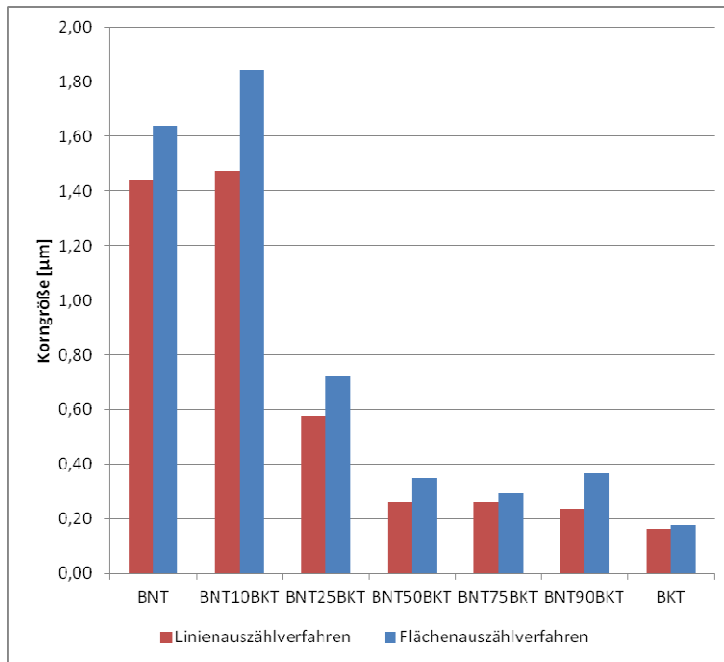


Abbildung 9-8: Bestimmung der Korngröße der gesinterten Keramik mittels Linien- und Flächenausählverfahren

9.1.4.2 Phasenbestimmung

Anhand der SEM-Aufnahmen von rückgestreuten Elektronen - in Abbildung 9-9 gezeigt - konnten Sekundärphasen dargestellt werden. Die Sekundärphasen finden sich in allen Zusammensetzungen. Bei der Zusammensetzung BNT-90BKT wurde zusätzlich zu der „dunklen“ (Titan-reichen) eine „hellere“ (Bismut-reiche) Sekundärphase festgestellt.

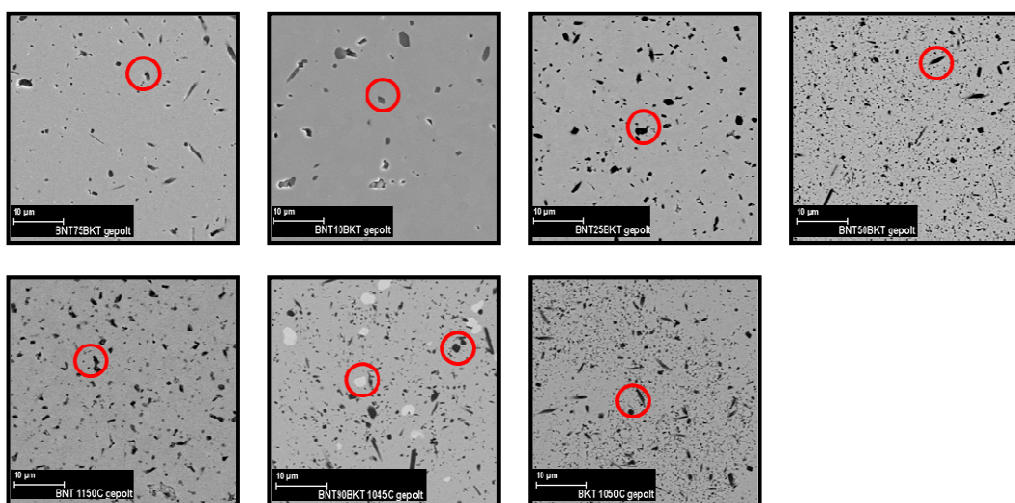


Abbildung 9-9: SEM-Aufnahmen von rückgestreuten Elektronen für alle Zusammensetzungen: Sekundärphasen rot hervorgehoben

9.1.4.3 Domänen

Alle gesinterten Proben wurden gepolt (Polungsspannung 5 kV) und anschließend mikroskopisch untersucht [s. Abbildung 9-10]. Die Zusammensetzungen BNT-10BKT, BNT-50BKT und BNT-75BKT zeigten Domänen. Die Ursache für das nicht Auffinden von Domänen in den anderen Proben, kann nicht ausreichende Polung gewesen sein.

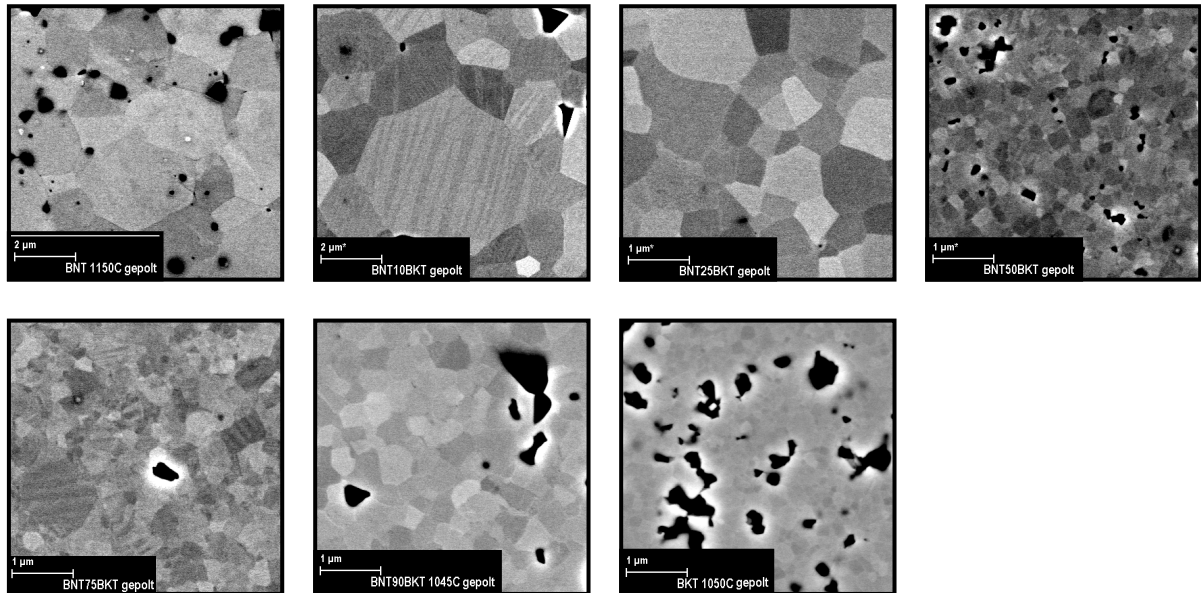


Abbildung 9-10: Channeling Contrast-Aufnahmen der gepolten Keramik aller Zusammensetzungen (Domänenstruktur in BNT-10BKT, BNT-50BKT und BNT-75BKT durch schraffiertes Aussehen einzelner Körner erkennbar)

9.1.5 Analyse mittels EDX

Es konnte die „dunkle“ Sekundärphase bei allen Proben als Natrium- bzw. Kaliumpolytitanat identifiziert werden. Die zweite Sekundärphase wurde als Bismut-Titanat erkannt. Da die Messungen im Bereich für die Detektion von Natrium und Bismut hohes Hintergrundrauschen aufwiesen, konnten sie nur Hinweise auf die mögliche Zusammensetzung geben. Der gemessene Anteil an Zirkon beruht auf dem Abrieb, der während der Mahlung nicht ausgeschlossen werden kann. Die Abbildung 9-11 bis Abbildung 9-13 zeigen die EDX-Messergebnisse von einem Übersichtsspektrum und der Sekundärphasen von der Zusammensetzung BNT-90BKT.

W:\106\10693_CDL_Reichmann_si_ar\Kainz Schliffe 76-77 69\ux4422.spc

Label A: ux4422:BNT90BKT 1045C gepolt, u39905-US, 15kV

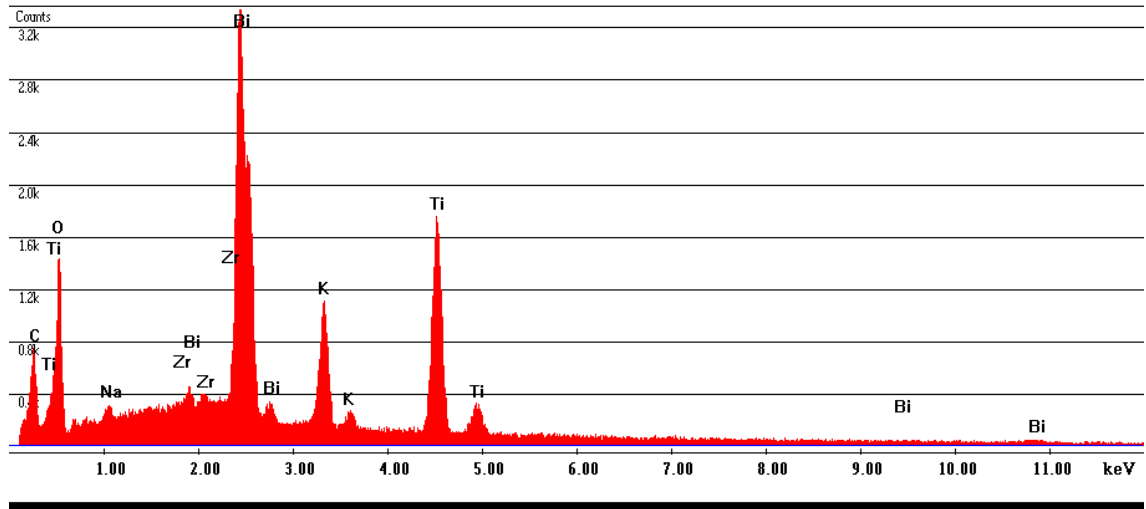


Abbildung 9-11: EDX-Übersichtsspektrum der Zusammensetzung BNT-90BKT

W:\106\10693_CDL_Reichmann_si_ar\Kainz Schliffe 76-77 69\ux4424.spc

Label A: ux4424:BNT90BKT 1045C gepolt, u39905-2, 15kV

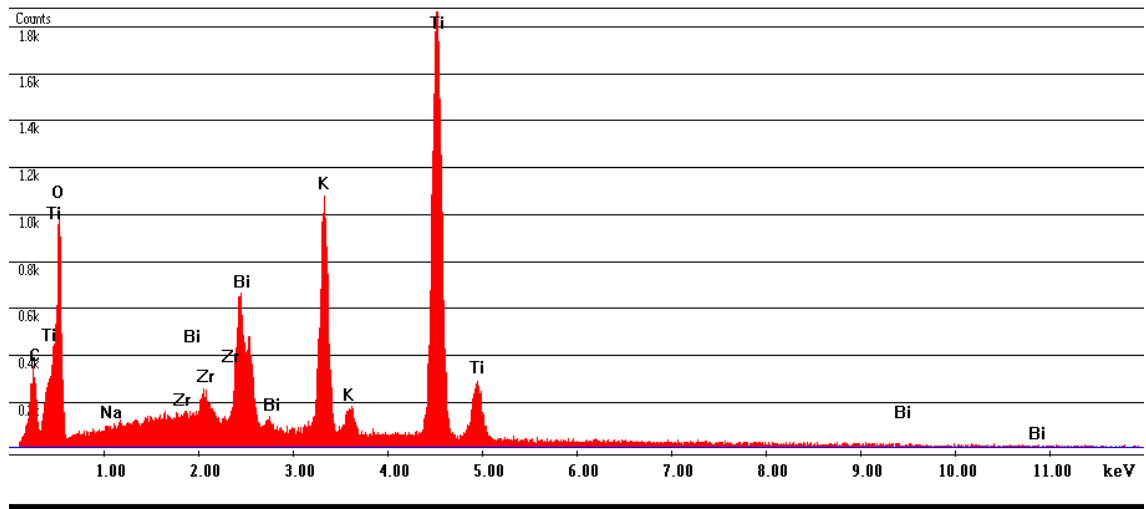


Abbildung 9-12: EDX-Spektrum der Kaliumpolytitanat-Sekundärphase von BNT-90BKT

W:\106\10693_CD_L_Reichmann_si_ar\Kainz Schliffe 76-77 69\ux4423.spc

Label A: ux4423:BNT90BKT 1045C gepolt, u39905-1, 15kV

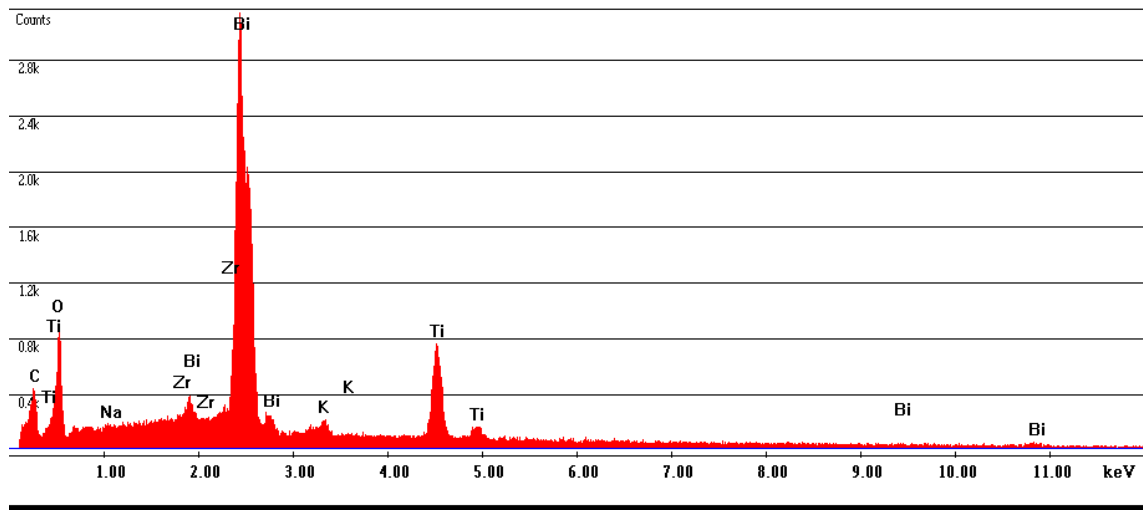


Abbildung 9-13: EDX-Spektrum der Bismuttitanat-Phase von BNT-90BKT

Aus den Daten der EDX-Übersichtsmessungen konnten die folgende Zusammensetzung ermittelt werden:

Bei allen Proben war der gemessene molare Bismutanteil geringer und der von Natrium höher als der theoretisch angenommene. Das kann an den oben erwähnten Problemen bei der Auswertung der Peakhöhen liegen.

In Tabelle 9-2 und Tabelle 9-3 sind die Ergebnisse der EDX-Messungen zusammengefasst. Alle Werte beziehen sich darauf, dass die gemessenen Anteile an den jeweiligen Atomen insgesamt die molare Zusammensetzung von $\text{Bi}_{0,50}\text{Na}_{0,50-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ ergeben. Da Zirkon den Platz von Titan einnimmt, liegen die ermittelten Werte von Titan unter 1.

Tabelle 9-2: Molare Zusammensetzung der Übersichtsspektren laut EDX-Daten im Vergleich mit theoretischen Soll-Werten

[atom%]	Bi	Na	K	Zr	Ti
Soll	0,5	0,5	0	0	1
BNT	0,499	0,459	0,011	0,051	0,928
Soll	0,5	0,45	0,05	0	1
BNT-10BKT	0,488	0,473	0,045	0,033	0,962
Soll	0,5	0,375	0,125	0	1
BNT-25BKT	0,491	0,397	0,116	0,030	0,966
Soll	0,5	0,25	0,25	0	1
BNT-50BKT	0,494	0,278	0,235	0,020	0,974
Soll	0,5	0,125	0,375	0	1
BNT-75BKT	0,493	0,144	0,365	0,019	0,980
Soll	0,5	0,05	0,45	0	1
BNT-90BKT	0,504	0,061	0,432	0,037	0,966
Soll	0,5	0	0,5	0	1
BKT	0,497	0,050	0,448	0,041	0,964

Tabelle 9-3: Molare Zusammensetzung der Sekundärphase laut EDX-Daten genormt auf Titan

	Bi	Na	K	Zr	Ti	Na:K	(Na+K):Ti	(Na,K) ₂ Ti ₆ O ₁₃
BNT	0,148	0,085	0,007	0,430	1	8,892	0,092	
BNT10BKBKT	0,029	0,158	0,198	0,033	1	0,797	0,356	
BNT25BKT	0,003	0,051	0,287	0,026	1	0,177	0,338	
BNT50BKT	0,197	0,091	0,304	0,023	1	0,303	0,395	
BNT75BKT	0,106	0,023	0,343	0,024	1	0,067	0,366	
BNT90BKT	0,006	0,029	0,063	0,344	1	0,019	0,350	
BKT	0,119	0,014	0,360	0,039	1	0,038	0,374	

9.1.6 Analyse mittels WDX

Um die elementaren Verteilungen zu begutachten und die Matrix und Sekundärphasen eindeutig zu bestimmen, wurden zusätzlich Messungen mit WDX durchgeführt.

Die Matrix unterschied sich aufgrund der Ausbildung von Sekundärphasen von der eingewogenen Zusammensetzung. In der folgenden Tabelle wurden die Ergebnisse der EMPA-Analyse zusammengefasst. Alle Daten wurden gemittelt und anschließend auf die Titan-Konzentration normiert. Da während des Prozesses ZrO₂-Kugeln für die Mahlung verwendet wurden, konnten Spuren nicht vermieden werden (<200 ppm) [s. Tabelle 9-4 und Abbildung 9-14].

Die Sekundärphasen konnten als Na₂Ti₆O₁₃ bzw. K₂Ti₆O₁₃ bzw. Bi₂Ti₂O₇ identifiziert werden. Da die Sekundärphasen in den reinen Zusammensetzungen BNT und BKT sehr klein waren, konnte durch das Interaktionsvolumen des Elektronenstrahls mit der Probe die Aufnahme von Misch-Spektren nicht verhindert werden. Diese konnten daher nicht eindeutig den Alkalipolytitanaten zugeordnet werden. Mit dem Anteil an BKT nahm das molare Verhältnis von Natrium zu Kalium in der Sekundärphase ab

Anhand der Elementverteilungsbilder konnte die Verteilung sichtbar gemacht werden: Die Matrix war Bismut- und Natrium-reich und die Sekundärphasen Kalium- und Titanreich.

Tabelle 9-4: Molare Zusammensetzung der Proben mittels WDX- Daten ermittelt und normiert auf Ti =1; (die theoretischen Werte sind farblich hinterlegt)

	Bi	Bi dev. [%]	Na	Na dev. [%]	K	K dev. [%]
BNT	0,50	0,49 0,52	0,500	0,510 1,31	0,000	0,010 4,25
BNT10BKT	0,50	0,50 0,52	0,450	0,450 1,34	0,050	0,044 3,28
BNT25BKT	0,50	0,47 0,54	0,375	0,375 1,51	0,125	0,121 1,82
BNT50BKT	0,50	0,48 0,53	0,250	0,250 1,85	0,250	0,234 1,23
BNT75BKT	0,50	0,49 0,53	0,125	0,125 2,68	0,375	0,350 1,00
BNT90BKT	0,50	0,47 0,52	0,050	0,053 4,74	0,450	0,420 0,48
BKT	0,50	0,49 0,52	0,000	0,057 4,61	0,500	0,420 0,48

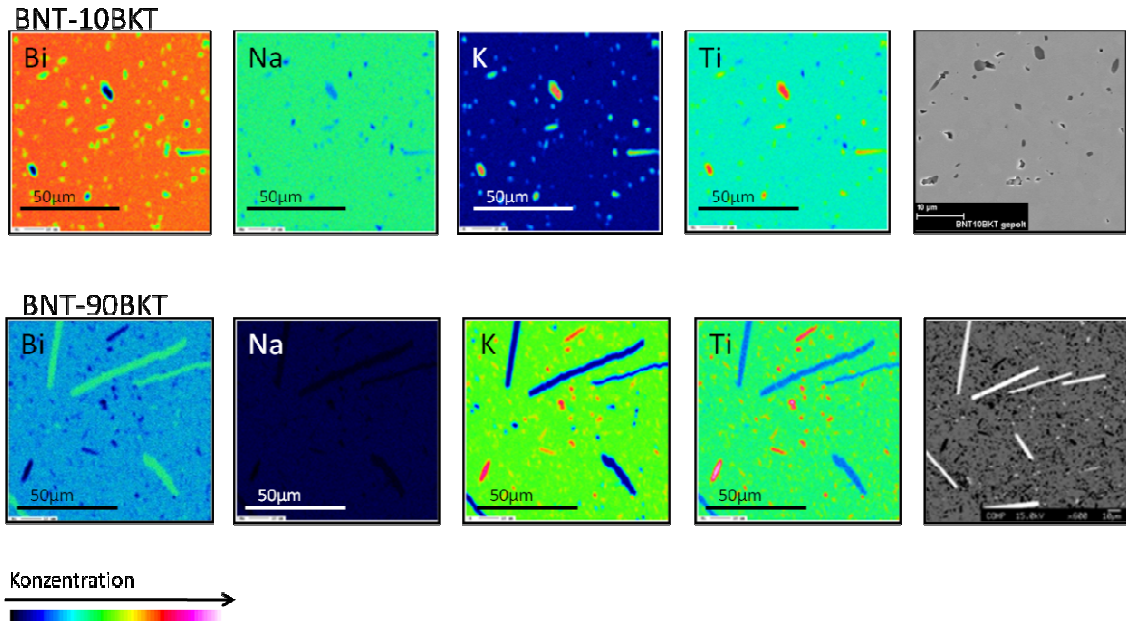


Abbildung 9-14: Elementverteilungsbilder für jedes gemessene Element einzeln dargestellt für die Zusammensetzungen BNT-10BKT und BNT-90BKT (re: SEM-Bilder zum Vergleich)

9.2 Elektrische Eigenschaften

Die gewonnenen Ergebnisse aus den elektrischen Untersuchungen sind in Abbildung 9-15 bis Abbildung 9-22 und in Tabelle 9-5 sowie Tabelle 9-6 dargestellt.

Die höchste dielektrische und piezoelektrische Konstante konnte mit der Zusammensetzung BNT-25BKT erreicht werden. Das ist in guter Übereinstimmung mit den Daten aus der Literatur, da die elektrischen Eigenschaften ein Maximum an der Phasengrenze erreichen.

Die Verlustfaktoren schwankten um den Wert 0,04 mit Ausnahme der Zusammensetzungen BNT-90BKT und BKT. Das lässt sich auf nicht optimal gesinterte Proben zurückführen [s. relative Dichte Abbildung 9-4].

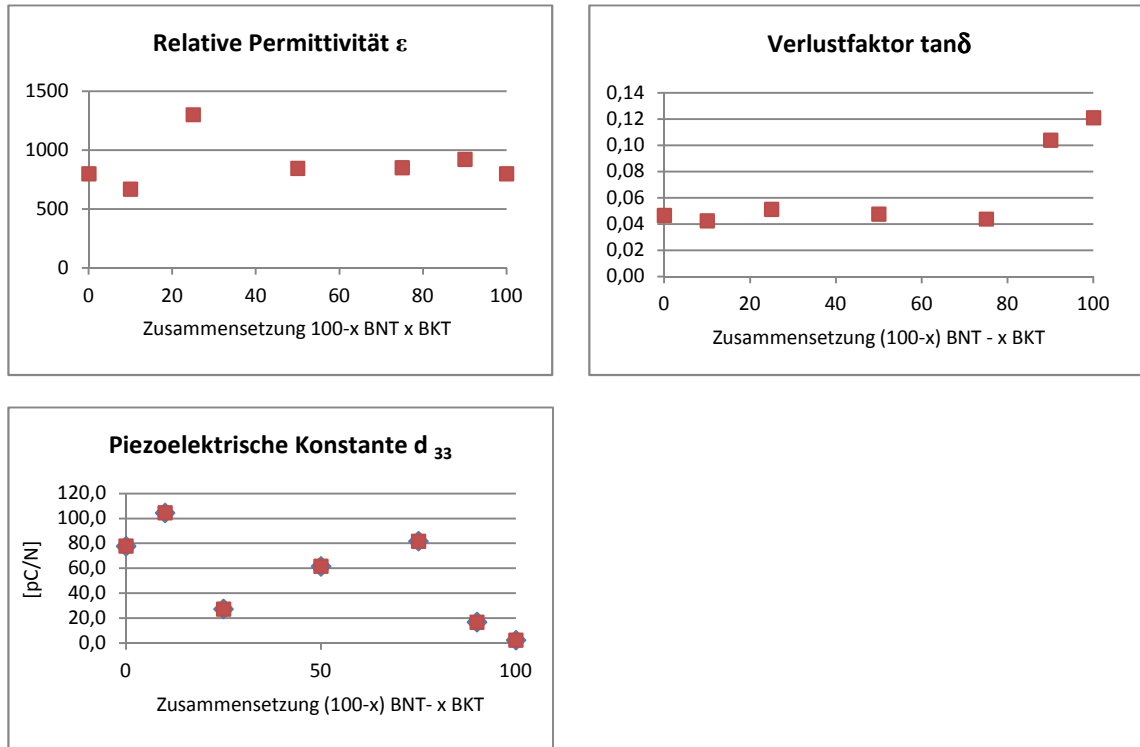


Abbildung 9-15: Zusammenfassung der elektrischen Messungen für alle Zusammensetzungen

Das Maximum in der Kurve der Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors und der dielektrischen Konstante wurde zur Bestimmung von T_d herangezogen.

Alle Proben wiesen eine Frequenzabhängigkeit der T_d auf und besitzen somit Relaxor-Eigenschaften [s. Abbildung 9-16; Dieses Verhalten wurde bei allen Zusammensetzungen festgestellt]. In der Darstellung der T_d mit der Zusammensetzung konnte ein Minimum bei der Zusammensetzung BNT-25BKT festgestellt werden [s. Abbildung 9-17 bis Abbildung 9-19]. Zusätzlich kann man hier sehen, dass die hohe dielektrische Konstante von BNT-25BKT über diesem Temperaturbereich weiter zunimmt [grüne Kurve in der Abbildung 9-18].

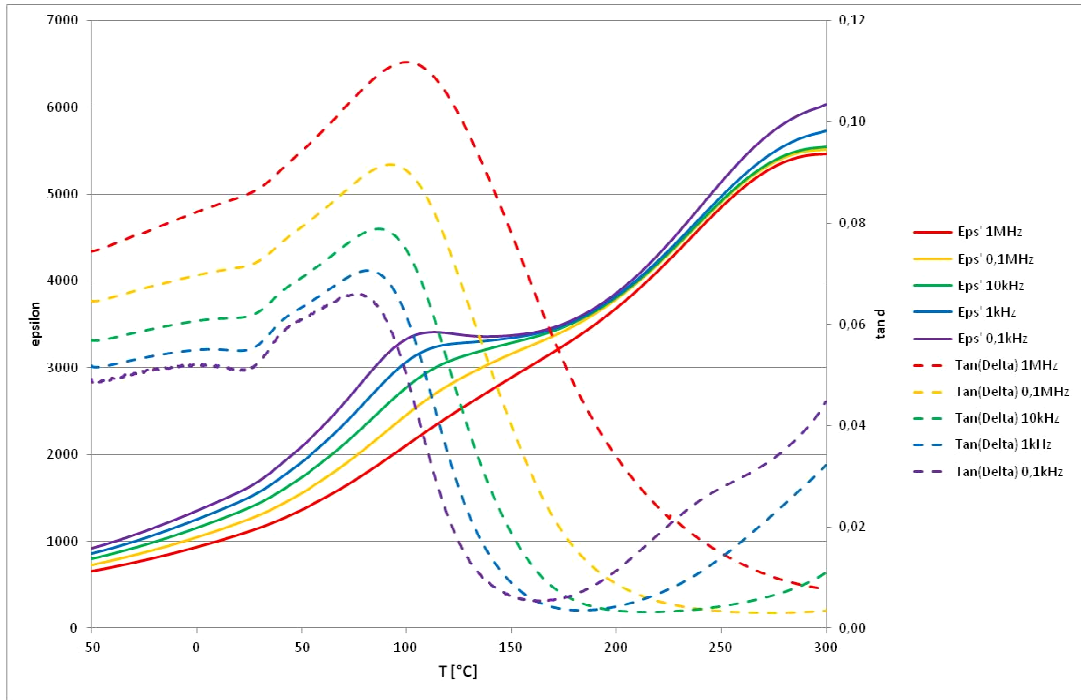


Abbildung 9-16: Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels und der dielektrischen Konstante gemessen bei verschiedenen Frequenzen (0,1 kHz – 1 MHz) gemessen bei der Zusammensetzung BNT-25BKT

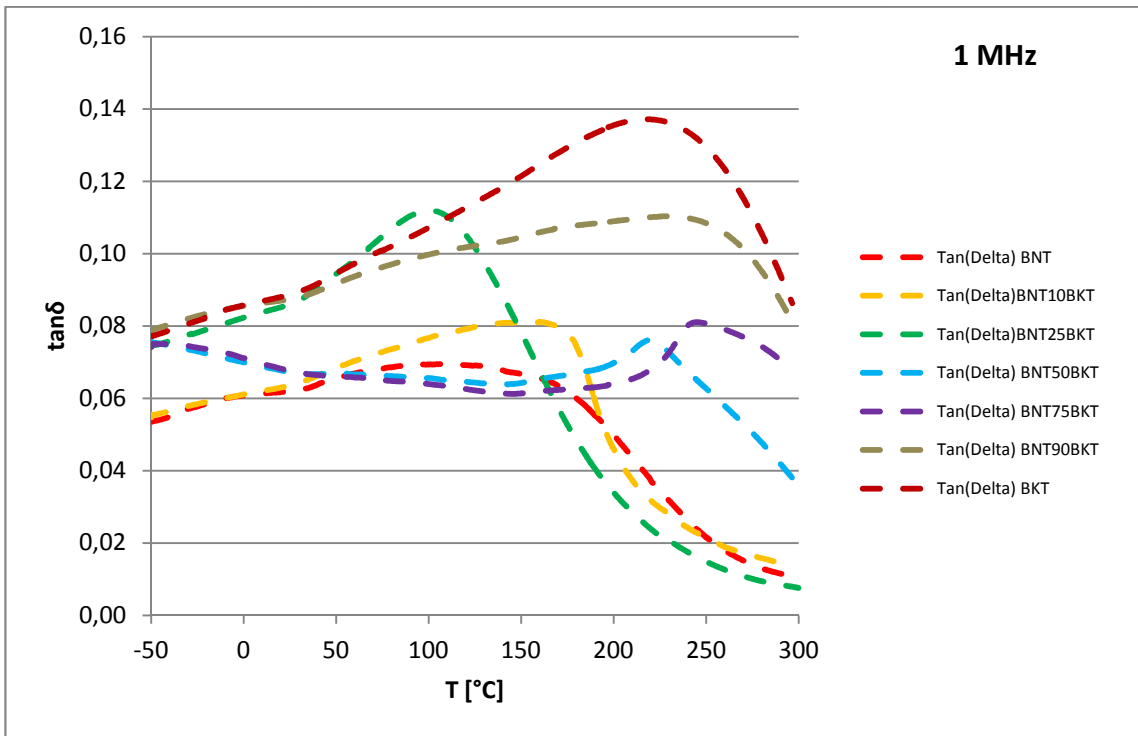


Abbildung 9-17: Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels $\tan\delta$ gemessen bei der Frequenz von 1MHz von alle Zusammensetzungen

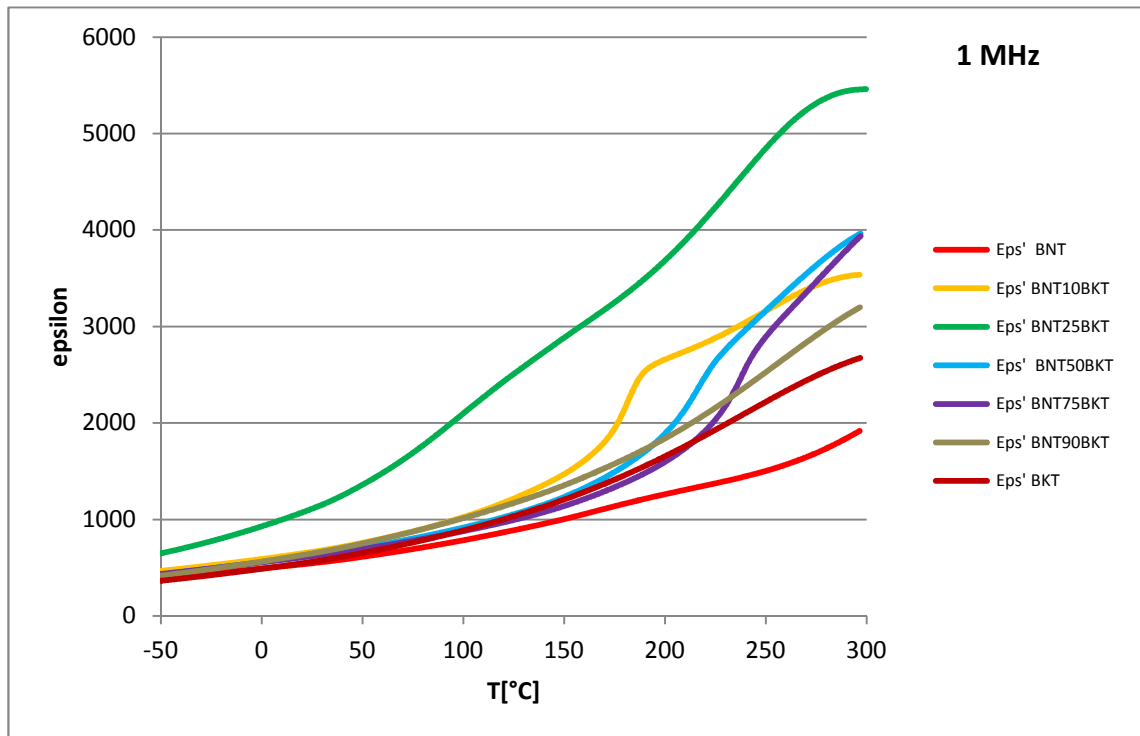


Abbildung 9-18: ϵ -Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante gemessen bei der Frequenz von 1 MHz von allen Zusammensetzungen

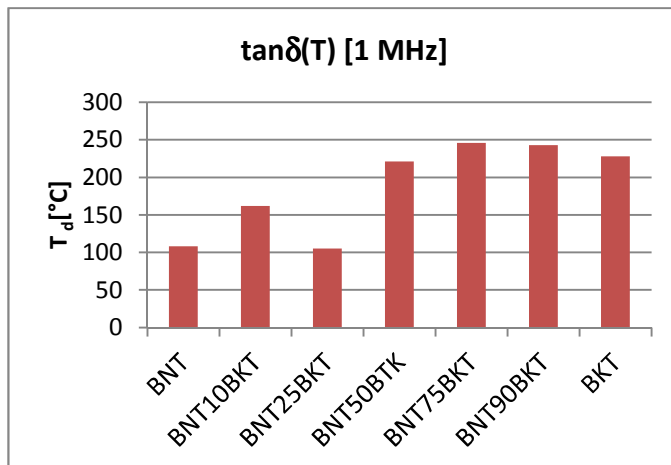


Abbildung 9-19: Veränderung des T_d mit der Zusammensetzung (Die Werte des Verlustfaktor $\tan\delta$ wurden bei 1 MHz gemessen)

Die ferroelektrischen Eigenschaften wurden mittels Polarisationsmessungen untersucht. Die Polarisationskurven wurden bei verschiedenen Feldern gemessen. Das Feld muss ausreichend hoch sein, um die Sättigungspolarisation P_s , remanente Polarisation P_r und das Koerzitivfeld E_c bestimmen zu können [s. Abbildung 9-20 und Tabelle 9-5], da sich die Form mit dem Feld zunehmend aufbaut.

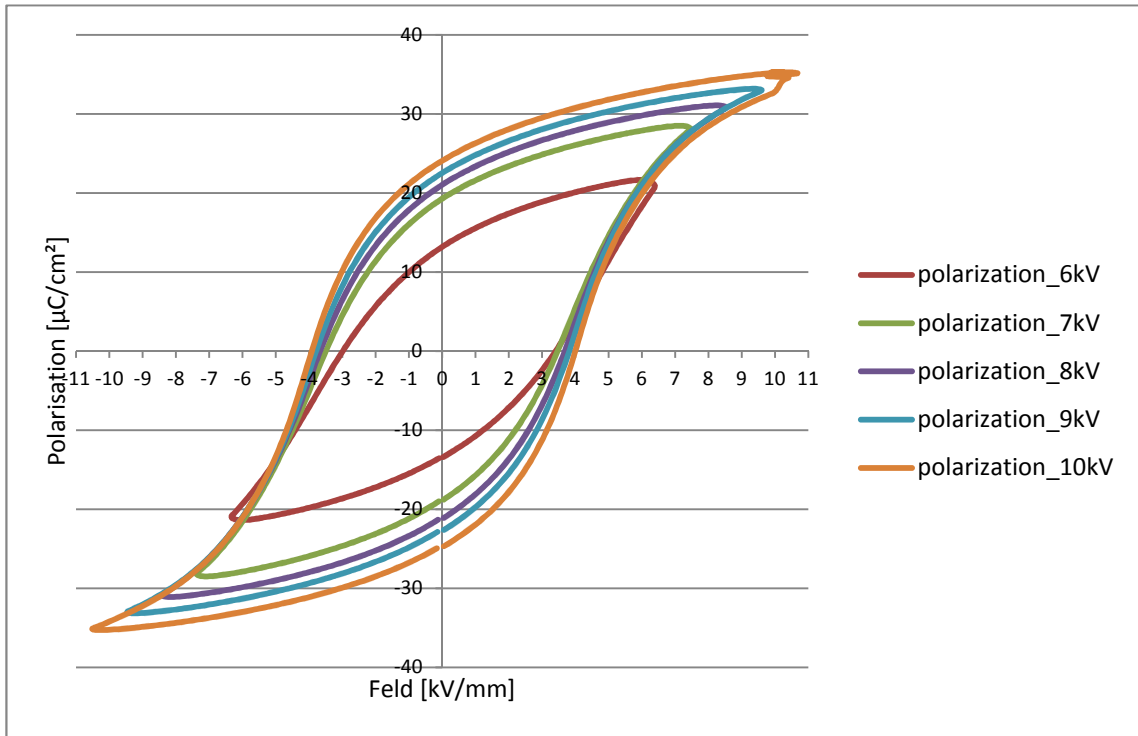


Abbildung 9-20: Polarisationskurven von der Zusammensetzung BNT-75BKT bei mehreren Feldstärken aufgenommen

Tabelle 9-5: Veränderung der Kennwerte der Hystereseurve mit dem angelegten Feld bei der Zusammensetzung BNT-75BKT

BNT-75BTK	6 kV/mm	7 kV/mm	8 kV/mm	9 kV/mm	10 kV/mm
Ec [V]	2433	2633	2617	2712	2840
Pr [µC/cm²]	13	17	21	23	24
Pmax [µC/cm²]	21	26	31	33	35

P_s , P_r und E_c und damit auch die Fläche unter der Hystereseurve nahmen mit dem Gehalt an BKT ab. Die Zusammensetzung mit BNT-10BKT zeigte das größte ferroelektrische Verhalten mit dem höchsten E_c und der höchsten P_r . Eine geschmürte Hystereseurve und die höchste P_s wies die Zusammensetzung BNT-25BKT auf [s. Tabelle 9-6 und Abbildung 9-21].

Die Dehnung nahm mit dem Gehalt an BKT zu und wies einen außergewöhnlich hohen Wert bei der Zusammensetzung BNT-25BKT auf [s. Tabelle 9-6 sowie Abbildung 9-22].

Tabelle 9-6: Kennwerte der Hystereseurve und Dehnungskurve bei einem Feld von 7,5 kV/mm für alle Zusammensetzungen

7,5 kV/mm	BNT	BNT10BKT	BNT25BKT	BNT50BKT	BNT75BKT	BNT90BKT	BKT
E_c [V]	4063	4132	930	2874	3400	862	1318
P_r [µC/cm²]	26	33	13	19	19	100	4
P_{max} [µC/cm²]	31	37	49	29	28	47	19
S_{max} [%]	0,11	0,13	0,40	0,12	0,15	0,18	0,17

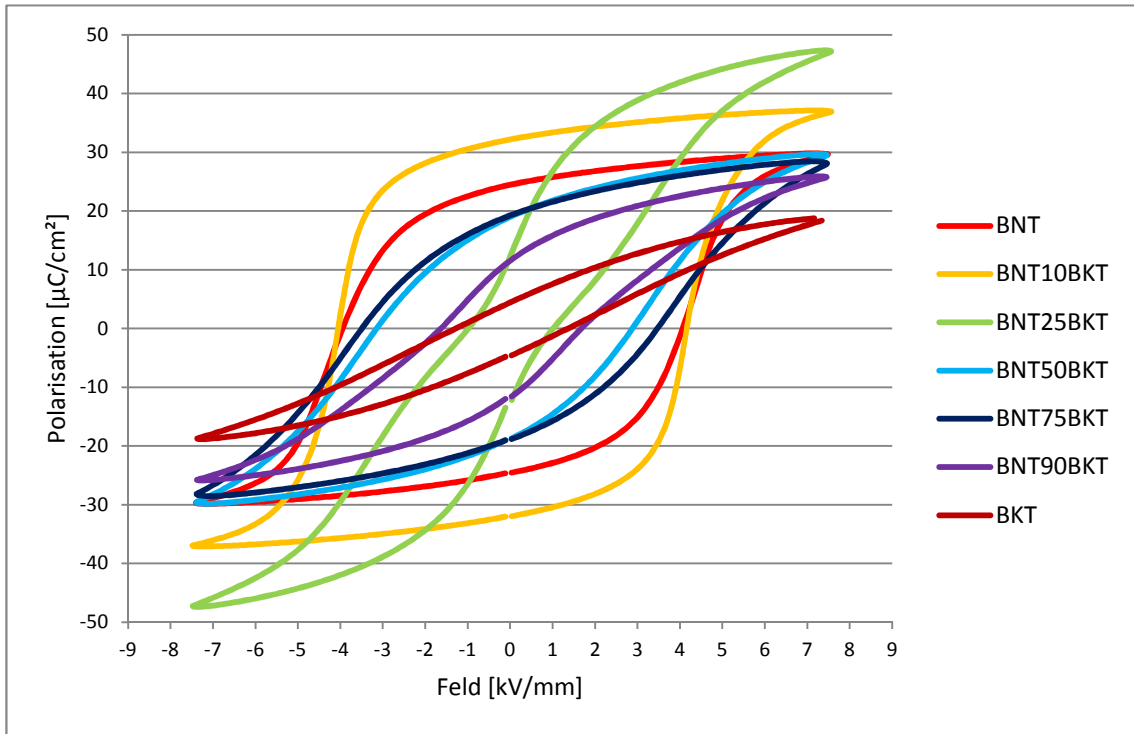


Abbildung 9-21: Polarisationskurven von allen Zusammensetzungen gemessen bei einem Feld von 7,5 kV/mm

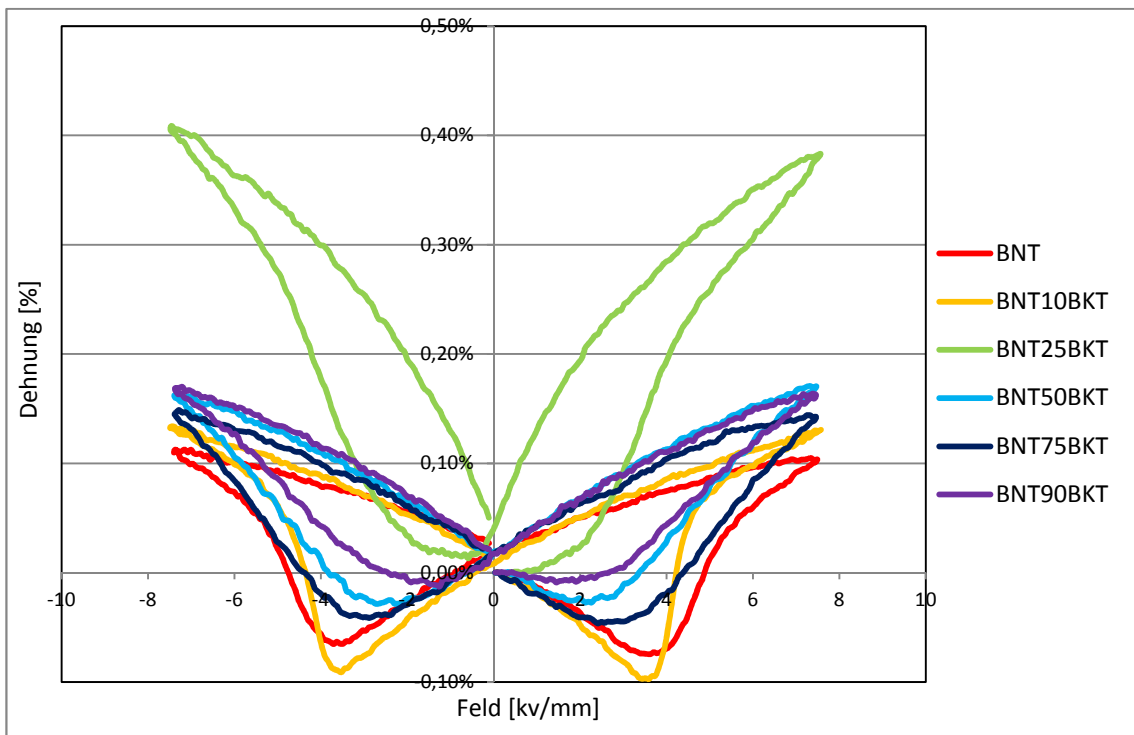


Abbildung 9-22: Dehnungskurven von allen Zusammensetzungen gemessen bei einem Feld von 7,5 kV/mm

10 Ergebnisse zur Variation der Prozessparameter bei der Probe BNT-75BKT

Da die Probe BNT-75BKT bei den Heizraten 2 K/min und 5 K/min den höchsten zusätzlichen Massenverlust aufwies, sollten die Auswirkungen auf die Eigenschaften hier am größten sein. Es wurde daher diese Zusammensetzung für die Untersuchung des Einflusses der Umsatzprozedur auf die fertige Keramik herangezogen.

Der Umsatz wurde im erwähnten zweistufigen Temperaturprogramm bei verschiedenen Aufheizraten ($v = 2 \text{ K/min}$; 5 K/min ; 10 K/min) durchgeführt. Zusätzlich wurde der Effekt von offenem und geschlossenem Umsatztiegel bei den jeweiligen Heizraten überprüft. Die Sinterung erfolgte in leeren Tiegeln bzw. in Tiegeln mit kalziniertem Pulver. Die Abkühlrate war bei allen Proben gleich.

In dem folgenden Kapitel werden die Auswirkungen auf die Eigenschaften beschrieben.

10.1 Einfluss auf Dichte und Schwund

Das Zellvolumen hat sich infolge der Prozessparametervariation verändert. So weist offen umgesetzte Keramik ein größeres Zellvolumen als bei ansonsten unter gleichen Bedingungen geschlossen umgesetzte Keramik. Das spiegelt sich allerdings nicht in den Verhältnissen der Gitterparameter c zu a wider. Die Werte zeigen, dass es zu keiner zusätzlichen tetragonalen Verzerrung kommt mit Ausnahme der Probe, die bei einer Heizrate von 2 K/min geschlossen umgesetzt wurde [s. Abbildung 10-1 und Abbildung 10-2].

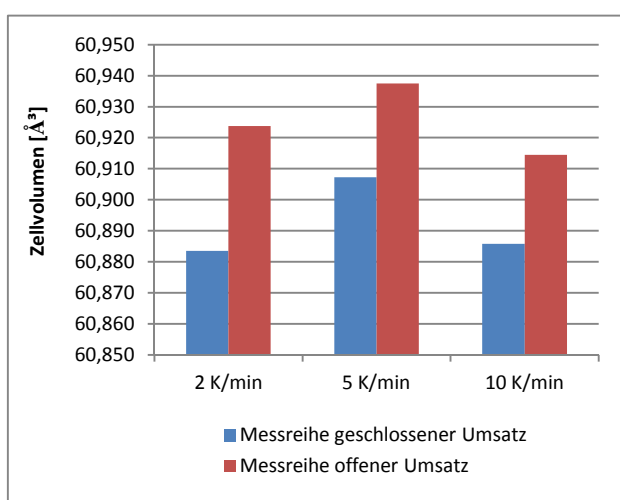


Abbildung 10-1: Veränderung des Zellvolumens infolge der Umsatzvariationen der Zusammensetzung BNT-75BKT

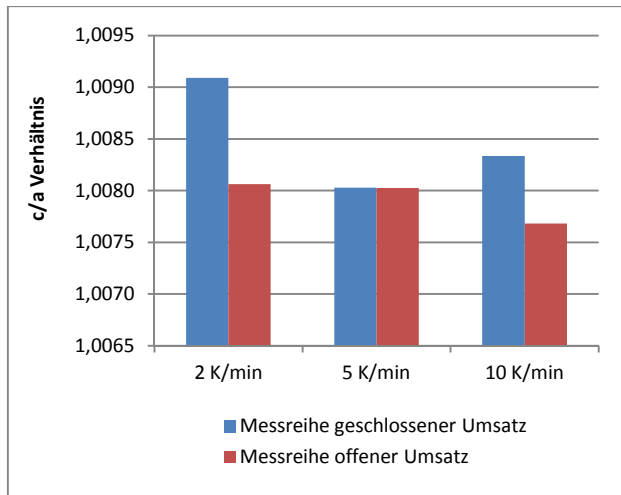


Abbildung 10-2: Veränderung des Verhältnisses der Gitterparameter c zu a infolge der Umsatzvariationen der Zusammensetzung BNT-75BKT

Die scheinbare Dichte der Zusammensetzung BNT-75BKT – bestimmt durch Auftriebsmessung (Archimedes-Methode) - wurde durch die SyntheseprozEDUREN beeinflusst [s. Abbildung 10-3]. Die dichtesten Proben wurden mit offenem Umsatz und Sinterung in Pulver bei allen Heizraten erzielt. Es konnten nicht alle Proben mit 10 K/min-Heizrate vermessen werden, da die Pillen, die in leeren Tiegel gesintert wurden, am Boden fest sinterten.

Die Heizrate von 2 K/min führte zu dichten Probenkörpern mit Ausnahme der Probe, die geschlossenen umgesetzt und in Pulver gesintert wurde. Die BNT-75BKT-Probe, die bei 5 K/min offen umgesetzt und ohne Pulver gesintert wurde, wies eine geringere Dichte auf.

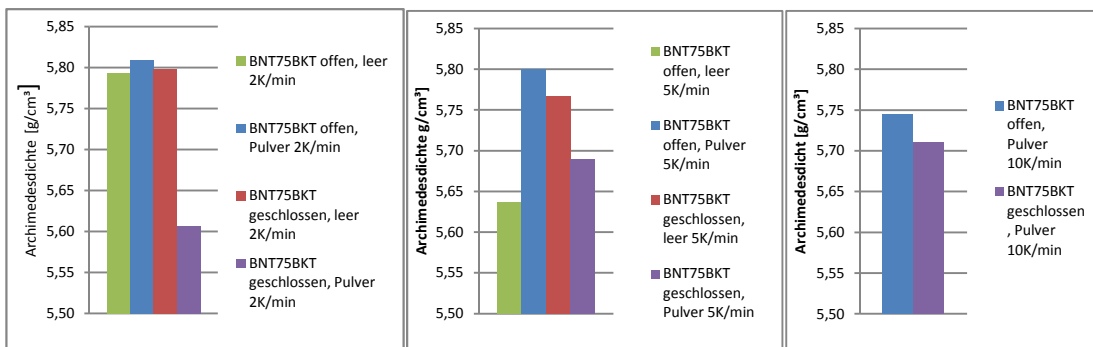


Abbildung 10-3: Einfluss der SyntheseprozEDUREN auf die Archimedesdichte der Zusammensetzung BNT-75BKT

Der Längsschwund betrug bei allen BNT-75BKT-Proben um die 19 % [s. Abbildung 10-4]. Die geringste Dimensionsänderung wiesen die Proben auf, die geschlossen bei 2 K/min und 5 K/min umgesetzt und in Pulver gesintert wurden. Das korreliert mit der geringeren Dichte bei der Probe, die mit 2 K/min Heizrate umgesetzt wurde.

Den größten Längsschwund zeigte sich bei den Proben, die offen bei 2 K/min umgesetzt wurden.

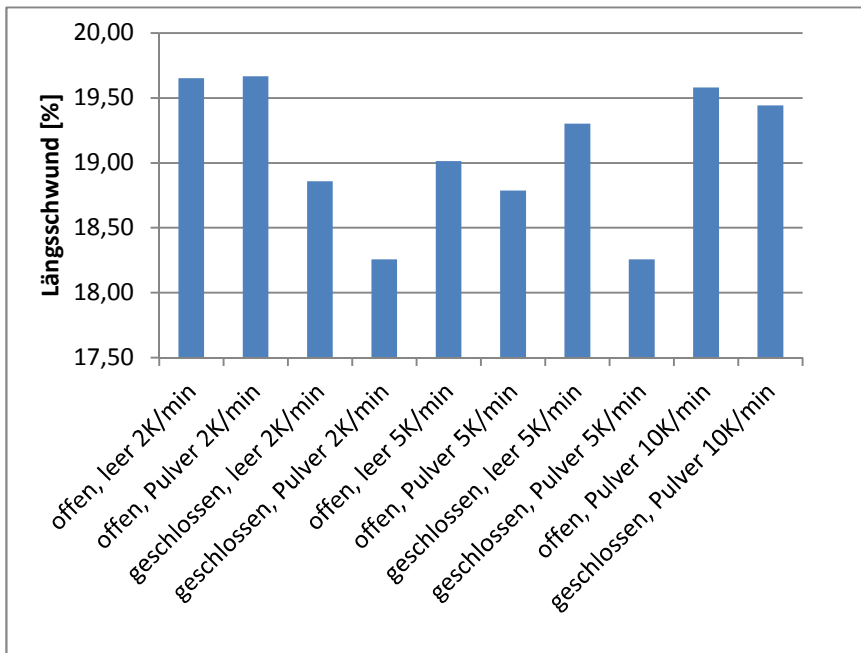


Abbildung 10-4: Längsschwund bei den unterschiedlichen Prozessparametern bei der Probe BNT-75BKT

Bei der Heizrate von 2 K/min führt der offene Umsatz zu dichteren Proben und zu einem höheren Schwund. Die Probe, die bei geschlossenem Umsatz und bei Sinterung in Pulver hergestellt wurde, wies bei dieser Heizrate die schlechtesten Werte – den geringsten Schwund und die geringste Dichte - auf.

Bei der Heizrate von 5 K/min wiesen die Proben, die offen umgesetzt und in Pulver gesintert wurden, die höchste Dichte auf. Die geringste Dichte wurde durch offenen Umsatz und Sinterung ohne Pulver erhalten. Die Schwundwerte waren bei den Proben, die ohne Pulver gesintert wurden, größer. Den geringsten Schwund wies die Probe auf, die in geschlossenem Tiegel umgesetzt und in Pulver gesintert wurde.

10.2 Röntgendiffraktometrie XRD

Nach dem Umsatz konnte, wie in Abbildung 10-5 für die Heizrate 2 K/min gezeigt, bei keiner Heizrate eine Sekundärphase festgestellt werden.

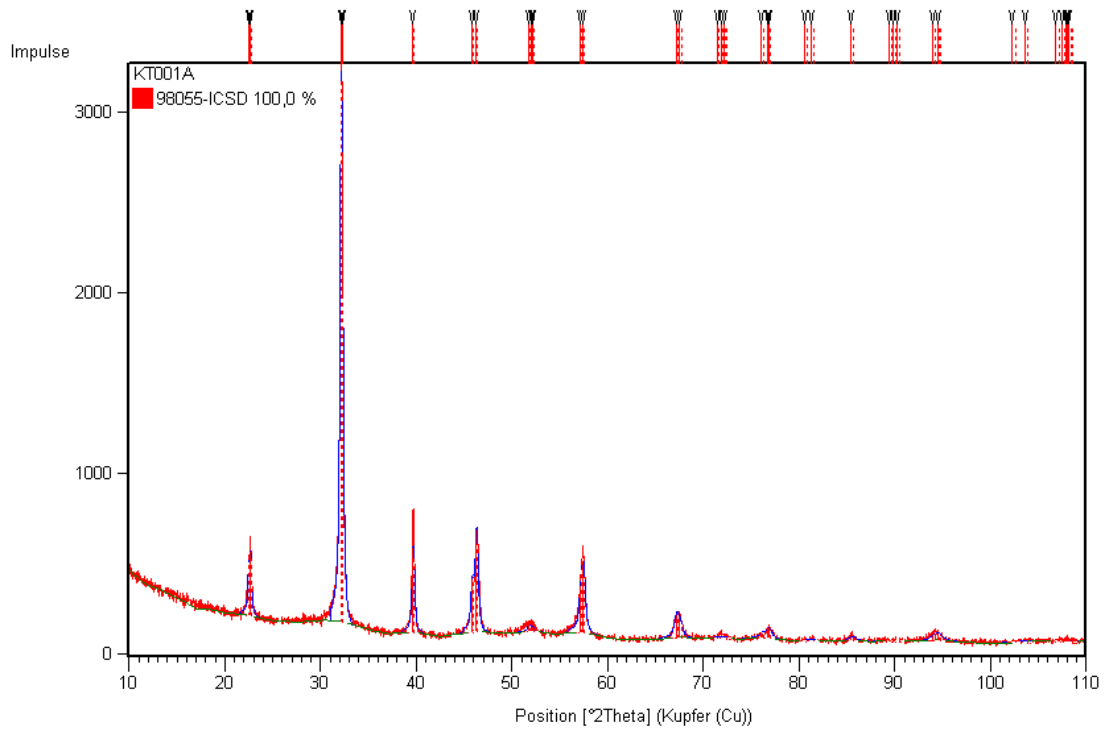


Abbildung 10-5: XRD der Zusammensetzung BNT-75BKT nach der Kalzination im geschlossenen Tiegel mit 2 K/min Heizrate

Nach der Sinterung konnte eine Sekundärphase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ für BNT-75BKT, das bei Proben, die mit den Heizraten 2 K/min und 5 K/min offen umgesetzt und in Pulver gesintert wurden und bei denen, die mit geschlossen umgesetzt und im leeren Tiegel gesintert wurden, gefunden werden [s. Abbildung 10-6 bis Abbildung 10-9]. Der Anteil der Bismut-Titanat-Phase war bei den Proben, die offen umgesetzt und in Pulver gesintert wurden, größer.

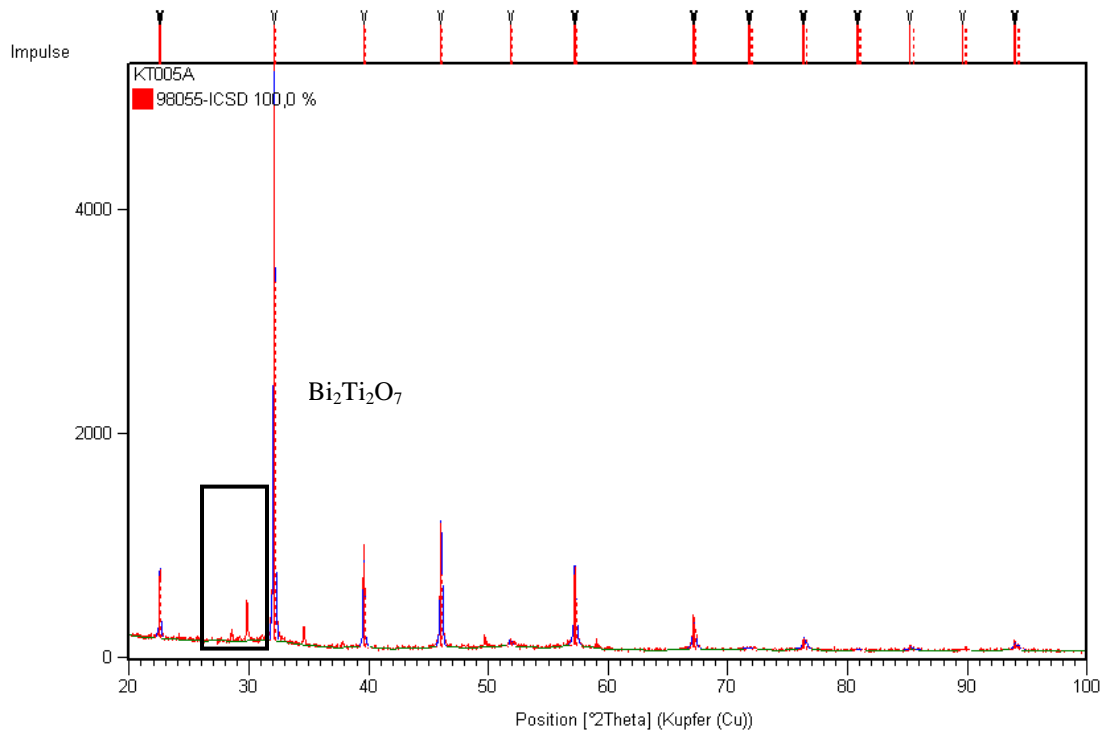


Abbildung 10-6: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT 2 K/min nach der Kalzination im offenem Tiegel, in kalziniertem Pulver gesintert

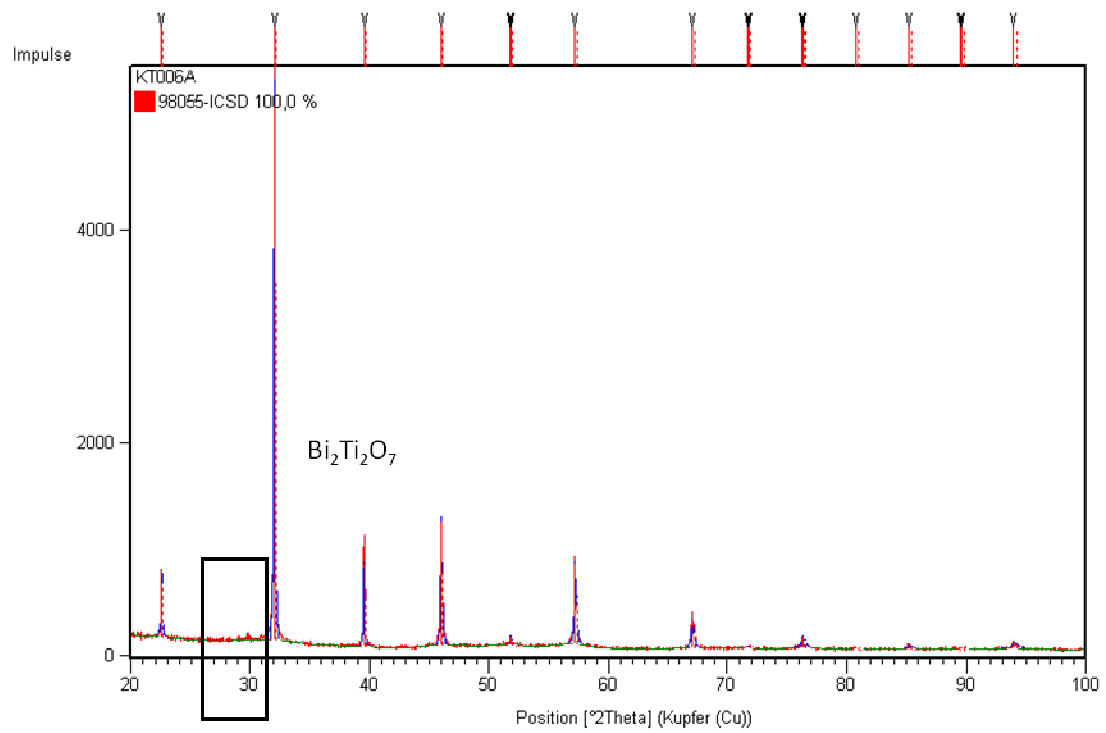


Abbildung 10-7: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT 2 K/min nach der Kalzination im geschlossenen Tiegel, in leerem Tiegel gesintert

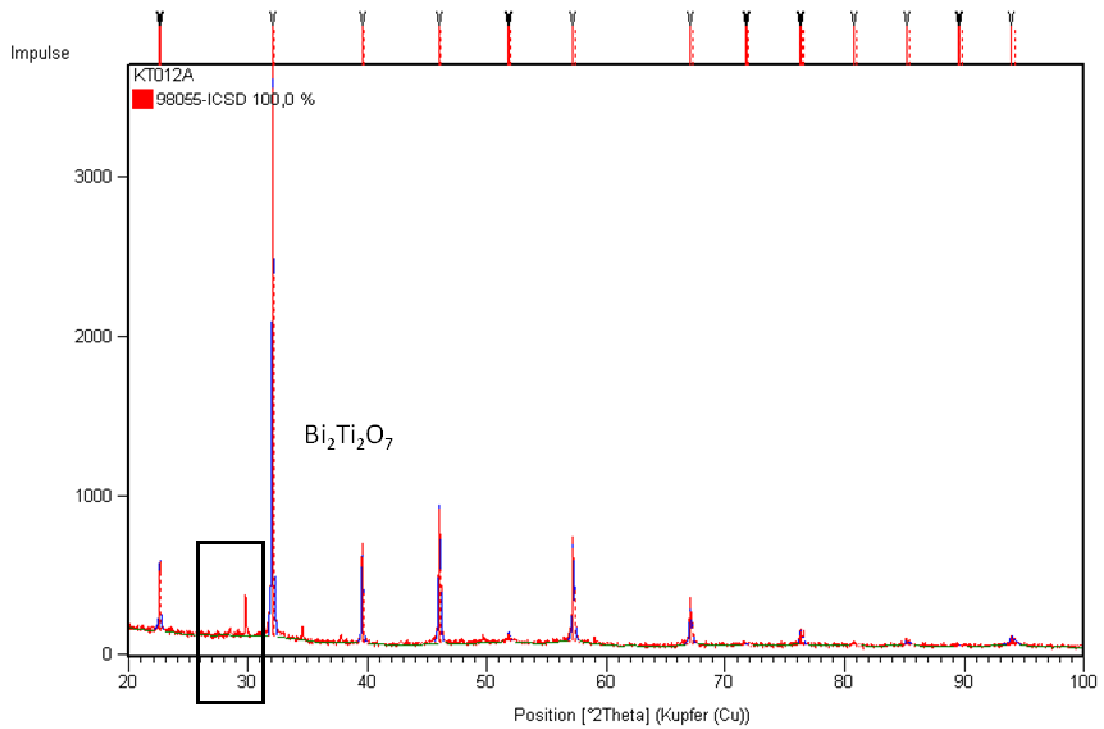


Abbildung 10-8: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT 5 K/min nach der Kalzination im offenem Tiegel, in kalziniertem Pulver gesintert

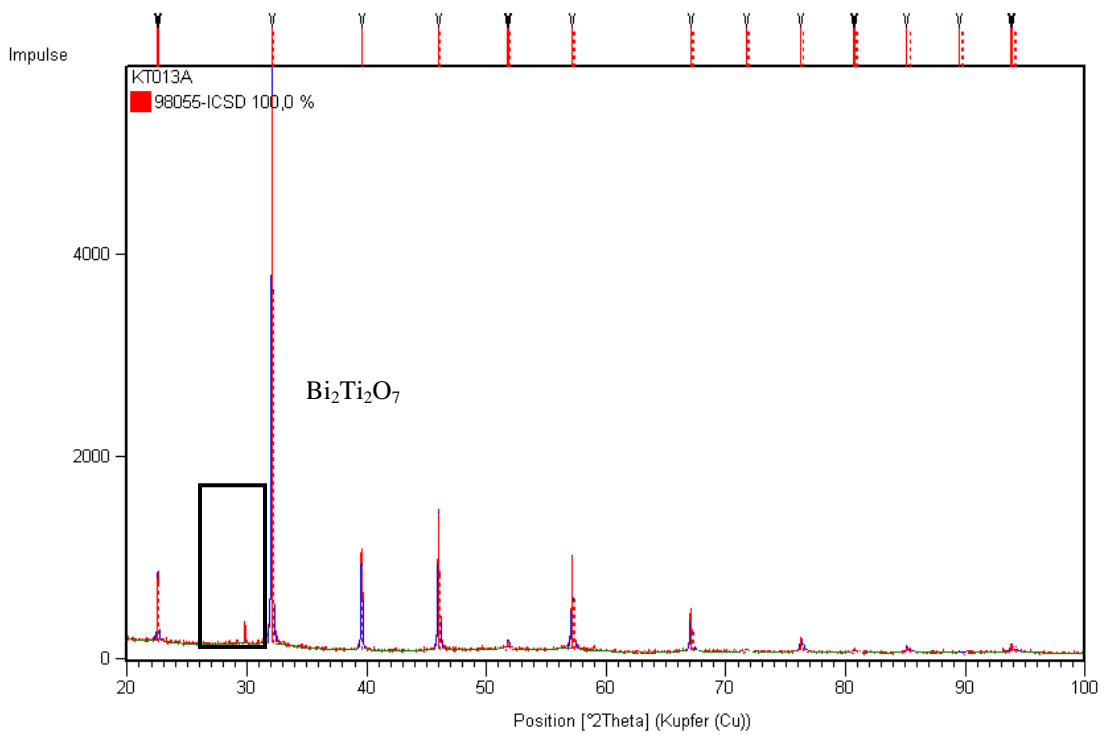


Abbildung 10-9: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT 5 K/min nach der Kalzination im geschlossenen Tiegel, im leeren Tiegel gesintert

10.3 Einfluss auf die Mikrostruktur

10.3.1 Korngrößenbestimmung

Der Vergleich der Prozessparameter zeigte, dass die Korngröße bei den Proben, die offen umgesetzt und in Pulver gesintert wurden, die größten Dimensionen und gute Homogenität (geringe Standardabweichung) aufwiesen [s. Abbildung 10-10 und Abbildung 10-11]. Nachdem die Partikelgröße nach dem Umsatz durch eine Nachmahlung bei allen Proben einheitlich war, lässt sich das Kornwachstum auf unterschiedliches Sinterungsverhalten der Proben zurückführen.

Proben, die einen großen Schwund nach der Sinterung aufweisen, besitzen große Körner mit geringer Standardabweichung der mittleren Korngröße. Es handelt sich um dicht gesinterte Proben [vgl. Archimedesdichte in Abbildung 10-3 und Längsschwund in Abbildung 10-4].

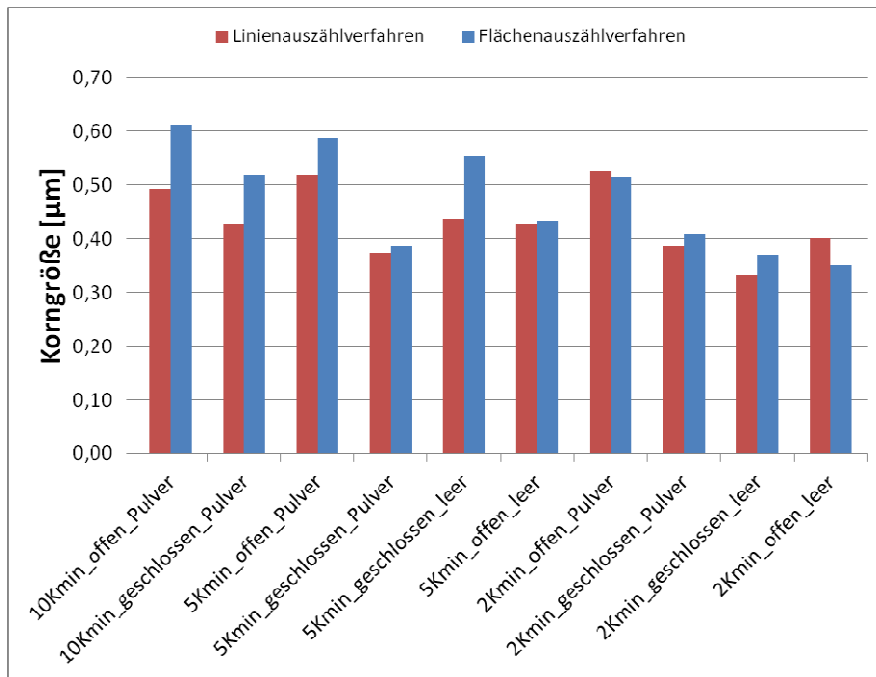


Abbildung 10-10: Korngrößenverteilung von gesinterten Proben der Zusammensetzung BNT-75BKT bei verschiedenen Prozessparametern

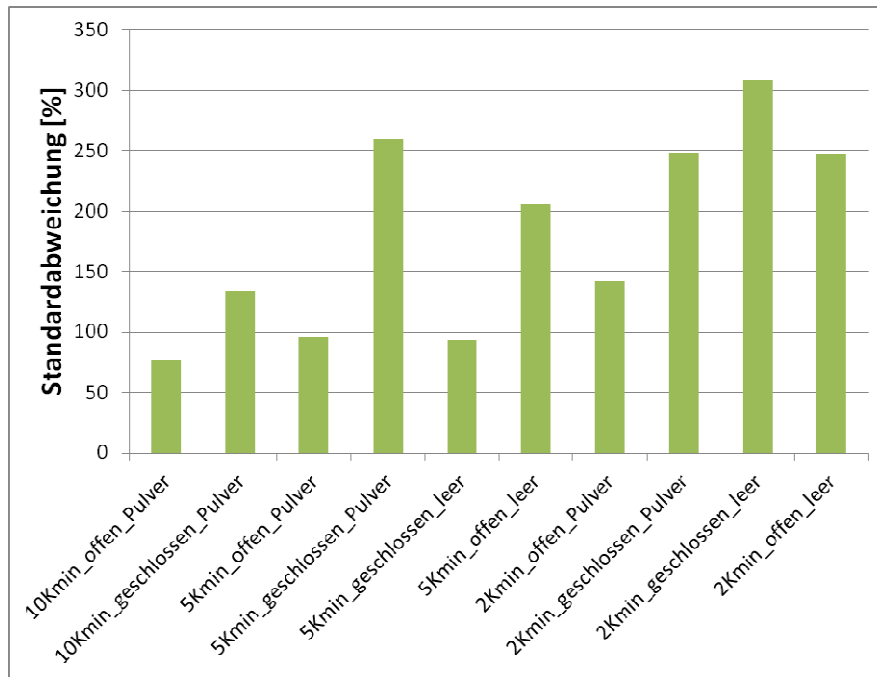


Abbildung 10-11: Standardabweichung der Korngröße innerhalb der Quadranten beim Flächenausählverfahren durchgeführt bei gesinterten Proben der Zusammensetzung BNT-75BKT

10.3.2 Phasenbestimmung

Alle BNT-75BKT-Proben wiesen nach offenem Umsatz und Sinterung in Pulver bei allen Heizraten eine zweite helle Sekundärphase auf [s. Abbildung 10-12]. Weiters wurde diese Phase auch bei den Keramiken, die bei geschlossenem Umsatz bei 5 K/min und Sinterung in leerem Sintertiegel und bei geschlossenem Umsatz mit 10 K/min und Sinterung in Pulver hergestellt wurden, gefunden. Die SEM-Aufnahmen sind in Abbildung 10-12 bis Abbildung 10-14 gezeigt.

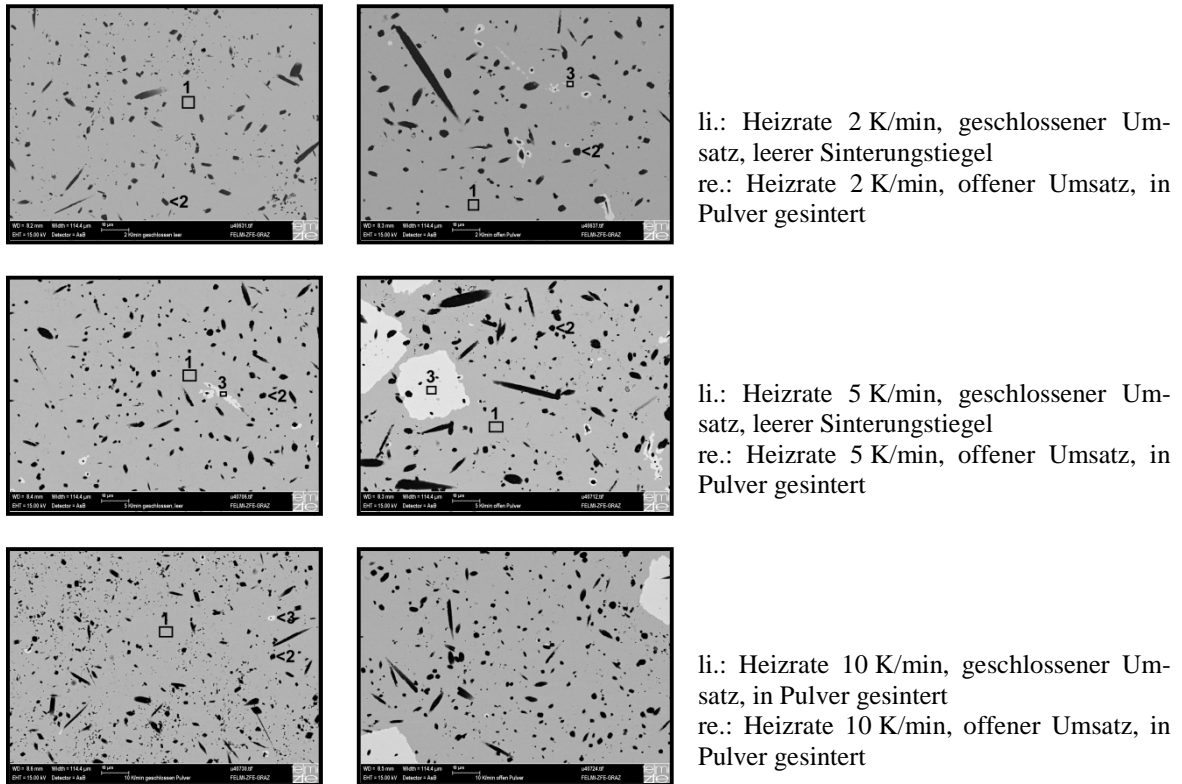


Abbildung 10-12: SEM-Aufnahmen mittels rückgestreuter Elektronen von der Zusammensetzung BNT-75BKT bei unterschiedlichen Prozessbedingungen: teilweise Detektion von zwei unterschiedlichen Sekundärphasen

Obwohl bei der BNT-75BKT-Probe, die mit 2 K/min in geschlossenem Tiegel umgesetzt und in Pulver gesintert wurde, mittels XRD eine Bismuttitanat-Sekundärphase detektiert wurde, konnte sie mittels SEM nicht identifiziert werden [s. Abbildung 10-13].

In den SEM-Aufnahmen bei verschiedenen Prozessparametern taucht bei den Proben, die offen umgesetzt und in Pulver gesintert wurden, die Sekundärphase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ auf.

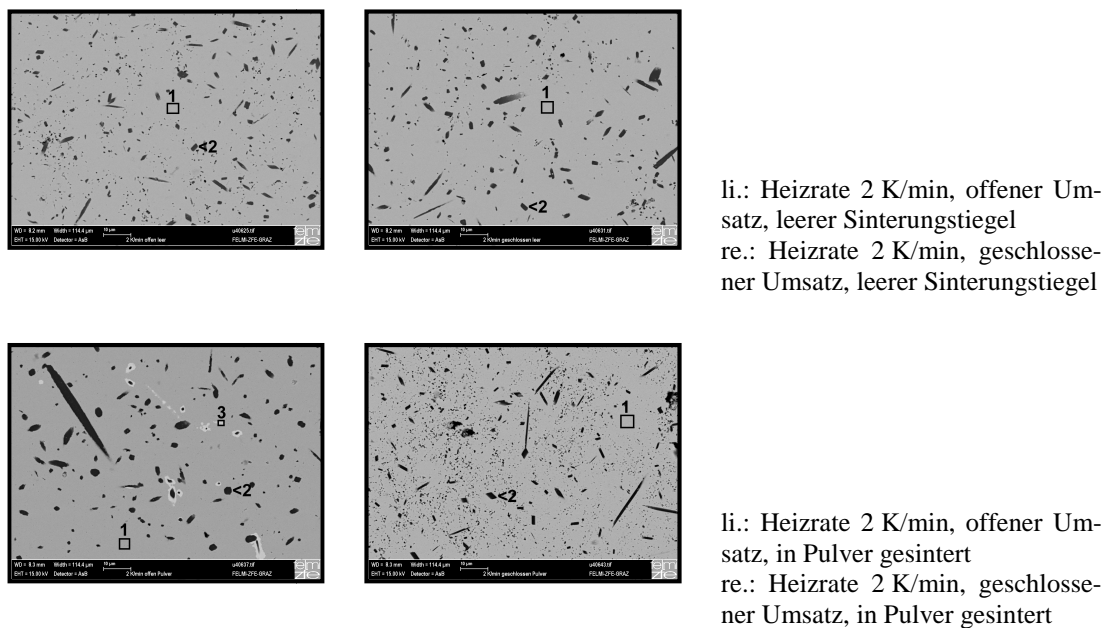
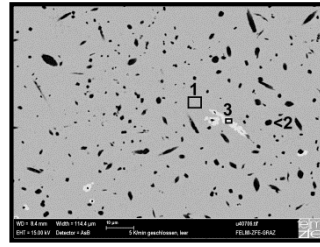
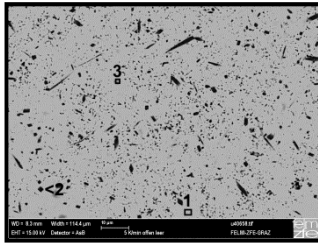
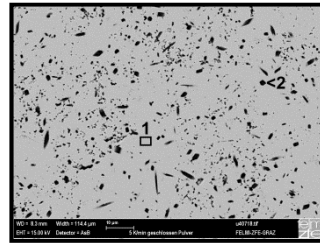
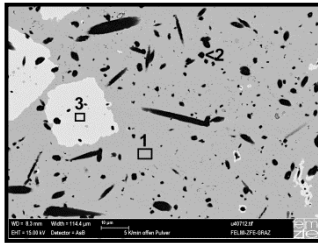


Abbildung 10-13: Vergleich der SEM-Aufnahmen der gesinterten Probe der Zusammensetzung BNT-75BKT bei einer Heizrate von 2 K/min mit unterschiedlichen Prozessparametern



li.: Heizrate 5 K/min, offener Umsatz, leerer Sinterungstiegel
 re.: Heizrate 5 K/min, geschlossener Umsatz, leerer Sinterungstiegel



li.: Heizrate 5 K/min, offener Umsatz, in Pulver gesintert
 re.: Heizrate 5 K/min, geschlossener Umsatz, in Pulver gesintert

Abbildung 10-14: Vergleich der SEM-Aufnahmen der gesinterten Probe der Zusammensetzung BNT-75BKT bei einer Heizrate von 5 K/min mit unterschiedlichen Prozessparametern

10.4 Ergebnisse der EDX-Messungen

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 10-1 bis Tabelle 10-3 zusammengefasst. Es wurden Überblicksmessungen, Messungen der Matrix und der Sekundärphasen durchgeführt. Alle Werte wurden auf den Titanwert normiert, um die Zusammensetzungen zu verdeutlichen. Es wurden bei allen Proben die Alkalipolytitanat-Phase $(\text{Na,K})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ gefunden.

Die zweite Sekundärphase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ konnte bei den Proben, die mit der Heizrate von 2 K/min umgesetzt worden sind, nur bei der Probe „offen, Pulver“ detektiert werden. Bei allen anderen Proben, die mit der Heizrate 5 K/min bzw. 10 K/min konnte diese gefunden werden mit Ausnahme der Probe „5 K/min_offen_leer“.

Tabelle 10-1: Ergebnisse der EDX-Messungen der Proben der Zusammensetzung BNT-75BKT, die mit 2 K/min Heizrate umgesetzt worden sind

auf Ti normiert	Bi	Na	K	Ti
Soll	0,5	0,125	0,375	1
2K/min offen leer	0,560	0,165	0,420	1
Matrix	0,578	0,183	0,408	1
(Na,K) ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,045	0,019	0,334	1
2K/min geschlossen leer	0,551	0,164	0,413	1
Matrix	0,592	0,166	0,405	1
(Na,K) ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,037	0,039	0,345	1
2K/min offen Pulver	0,547	0,160	0,396	1
Matrix	0,587	0,167	0,387	1
(Na,K) ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,015	0,016	0,337	1
Bi ₂ Ti ₂ O ₇	0,902	0,056	0,039	1
2K/min geschlossen Pulver	0,553	0,157	0,404	1
Matrix	0,594	0,169	0,422	1
(Na,K) ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,057	0,020	0,351	1

Tabelle 10-2: Ergebnisse der EDX-Messungen der Proben der Zusammensetzung BNT-75BKT, die mit 5 K/min Heizrate umgesetzt worden sind

auf Ti normiert	Bi	Na	K	Ti
Soll	0,5	0,125	0,375	1
5K/min offen leer	0,518	0,142	0,426	1
Matrix	0,582	0,165	0,416	1
(Na,K) ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,122	0,023	0,360	1
5K/min geschlossen leer	0,548	0,153	0,400	1
Matrix	0,598	0,182	0,406	1
(Na,K) ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,030	0,018	0,347	1
Bi ₂ Ti ₂ O ₇	0,907	0,082	0,032	1
5K/min offen Pulver	0,540	0,145	0,352	1
Matrix	0,600	0,177	0,384	1
(Na,K) ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,048	0,024	0,347	1
Bi ₂ Ti ₂ O ₇	0,902	0,063	0,020	1
5K/min geschlossen Pulver	0,549	0,153	0,405	1
Matrix	0,595	0,169	0,422	1
(Na,K) ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,076	0,029	0,344	1

Tabelle 10-3: Ergebnisse der EDX-Messungen der Proben der Zusammensetzung BNT-75BKT, die mit 10 K/min Heizrate umgesetzt worden sind

auf Ti normiert	Bi	Na	K	Ti
Soll	0,5	0,125	0,375	1
10K/min offen Pulver	0,560	0,154	0,361	1
Matrix	0,592	0,152	0,386	1
(Na,K) ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,159	0,043	0,363	1
Bi ₂ Ti ₂ O ₇	0,906	0,063	0,042	1
10K/min geschlossen Pulver	0,545	0,149	0,394	1
Matrix	0,596	0,166	0,396	1
(Na,K) ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,051	0,023	0,340	1
Bi ₂ Ti ₂ O ₇	0,872	0,090	0,044	1

10.5 Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften

Die Keramik, die bei 2 K/min offen umgesetzt und im leeren Tiegel gesintert wurde, und die, die geschlossen bei 5 K/min umgesetzt und in Pulver gesintert wurde, wiesen dreifach bzw. vierfach so hohe Verlustfaktoren auf. Das kann an einer geringeren scheinbaren Dichte dieser Proben liegen [s. Abbildung 10-3]. Die dielektrische Konstante war bei beiden Heizraten bei der offenen Kalzination und Sinterung in Pulver am geringsten [s. Abbildung 10-15].

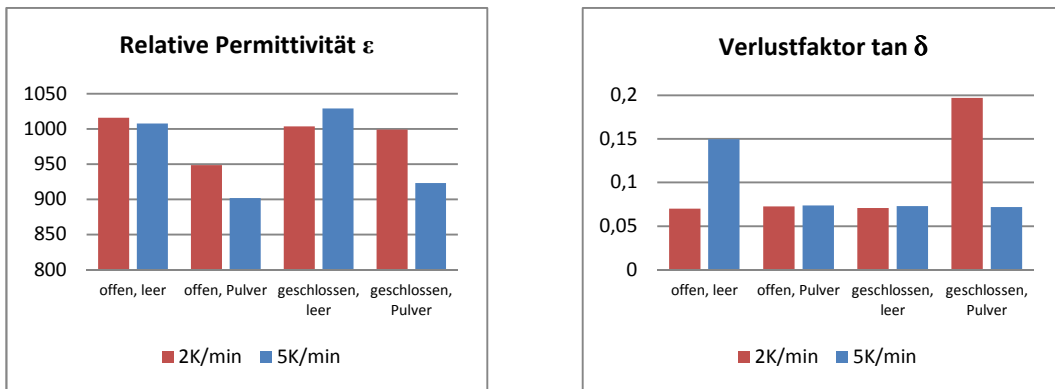


Abbildung 10-15: Zusammenfassung der elektrischen Messungen von der Zusammensetzung BNT-75BKT, die bei Variation der Prozessbedingungen hergestellt wurde

Die relative Permittivität zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von der Korngröße. So besitzt die Probe „5_geschlossen_leer“, die große Körner und eine geringe Standardabweichung von der mittleren Korngröße aufweist, eine hohe relative Permittivität. Die Proben, die offen umgesetzt und in Pulver gesintert wurden (bei den Heizraten 2 K/min und 5 K/min), sind ebenfalls dicht gesintert und besitzen große Körner, weisen aber einen geringeren Wert der relativen Permittivität auf.

Aufgrund des großen Ausfalls bei der Probenvorbereitung für die Polarisationsmessungen (läppen und sputtern mit Gold) konnten nur wenige Proben elektromechanisch vermessen werden. Die erhaltenen Dehnungs- und Polarisationskurven wurden hier nicht abgebildet, da keine gültigen Vergleiche gezogen werden konnten.

11 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Bildungsreaktion des Systems $(100-x)\text{BNT}-x\text{BKT}$ mittels Röntgendiffraktometrie und Thermoanalyse untersucht.

Es handelt sich um eine mehrstufige Zersetzungsreaktion der Ausgangsmaterialien und eine kontinuierliche Bildung der Perowskit-Phase über die Zwischenphase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ und zum Teil $(\text{Na,K})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Die Bildungsreaktion beginnt bei $\sim 530^\circ\text{C}$ und ist bei $\sim 750^\circ\text{C}$ abgeschlossen.

Während der Synthese kommt es zu einem zusätzlichen Massenverlust, der mit der Heizrate und der Zusammensetzung variiert.

Die Ergebnisse aus den XRD-Daten lassen den Schluss zu, dass es sich um einen diffusionskontrollierten Mechanismus handelt, bei dem Titanat-Oktaeder als Wirt fungieren, in die die anderen Komponenten hinein diffundieren. Die Mobilität der Alkali- und Bismut-Ionen bestimmen somit die Bildungstemperatur der Zwischenstufen und der Perowskit-Phase. Phasenumwandlungen, Eutektika, Dampfdrücke, Ionenradien und Heizrate beeinflussen die Mobilität und somit die Diffusion der Ionen.

Als Folge sind ein feinteiliges, gut dispergiertes Titanoxid und homogen verteilte Ausgangsstoffe für eine vollständige Umsatzreaktion von Vorteil. Weiters beeinflusst die Heizrate die Bildungsreaktion.

In der gesinterten Keramik wurden eine Abweichung der Zusammensetzung der Perowskitphase von der stöchiometrischen Einwaage und die Ausbildung von Sekundärphasen festgestellt. Die Matrix weist höhere Anteile an Bismut und Natrium auf, während die Sekundärphase als $(\text{Na,K})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit größerem Kalium- als Natrium-Anteil bestimmt werden konnte. Die Sekundärphase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ wurde zusätzlich zu $(\text{Na,K})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei der Zusammensetzung BNT-90BKT detektiert.

In dem System $(100-x)\text{BNT}-x\text{BKT}$ nehmen mit dem Anteil an BKT die theoretische Dichte und die Korngröße ab und das Zellvolumen zu. Nach der Polung mit 5 kV Polungsspannung konnten bei den Zusammensetzungen BNT-10BKT, BNT-50BKT und BNT-75BKT Domänen nachgewiesen werden.

Da die Zusammensetzung BNT-25BKT nahe der morphotropen Phasengrenze liegt, besitzt sie die höchste Dielektrizitätskonstante ϵ_r und piezoelektrischen Konstante d_{33} und die niedrigste Depolarisationstemperatur T_d . Alle Zusammensetzungen weisen ein Relaxor-Verhalten auf.

Die Fläche unter der Hysteresekurve nimmt mit dem BKT-Anteil ab, während die Dehnung zunimmt. Die Zusammensetzung BNT-10BKT besitzt die höchsten Werte für das Koerzitivfeld und die remanente Polarisation und ist somit am meisten ferroelektrisch. Die Zusammensetzung BNT-25BKT weist eine geschnürte Hysteresekurve mit der größten Sättigungspolarisation und die höchste Dehnung auf.

Die Variation der Prozessparameter führt zu Änderungen der Dichte, des Kornwachstums, des Phasenbestands und der elektrischen Eigenschaften. Durch Hemmung des Abtransports von flüchtigen Komponenten durch geschlossenen Umsatz und Sinterung in kalziniertem Keramikpulver der gleichen Zusammensetzung wurde die Sinterung eher behindert. Das zeigte sich anhand des geringsten Schwundes. Zusammenfassend besitzen die Proben, die einen großen Schwund aufweisen, große Körner mit geringer Stan-

Abweichung von der mittleren Korngröße und eine hohe scheinbare Dichte. Konkret zeigen dieses Verhalten die Proben, die offen umgesetzt und in Pulver gesintert wurden und die Probe, die bei einer Heizrate von 5 K/min geschlossen umgesetzt und ohne Pulver gesintert wurde.

Einen Zusammenhang der relativen Permittivität und der Korngröße konnte nicht festgestellt werden.

12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4-1: (a) direkter (b) indirekter piezoelektrischer Effekt: (i) Kontraktion (ii) Ausdehnung. Die gestrichelten Linien zeigen die ursprünglichen Dimensionen an [³ p. 340].....	6
Abbildung 4-2: Einteilung der Kristallsysteme nach ihren elektrischen Eigenschaften [⁶ p. 12]	6
Abbildung 4-3: Einheitszelle ABO_3 []	7
Abbildung 4-4: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Konstante und des Verlustfaktors von Relaxor-Materialien[¹ p. 303]	9
Abbildung 4-5: Schematische Darstellung von chemischen Mikrodomänen und ihrer Polarisationsvektoren in Relaxor- Materialien. Die Kopplung der einzelnen Polarisationsvektoren führt zur Bildung von makroskopischen ferroelektrischen Domänen (schattiert) [¹ p. 304]	9
Abbildung 4-6: Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Polarisationsmechanismen: Raumladungs- und dipolare Polarisation sind Relaxorprozesse und daher stark temperaturabhängig; ionische und elektronische Polarisation sind Resonanzprozesse und relativ temperaturunabhängig [p.16]	11
Abbildung 4-7 Schematische Abbildung der Einflüsse von elektrischem Feld und mechanischem Stress auf polykristalline ferroelektrische Keramik: (a) stressfrei – jedes Korn ist nicht-polar, da sich die 180°- und die 90°-Domänen aufheben; (b) Anlegen eines elektrischen Feldes – 180°-Domänen richten sich aus und erzeugen eine Netto-Polarität ohne Dimensionsänderungen; (c) Anstieg der Feldstärke – 90°- Domänen richten sich aus, kleine Dimensionsänderung; (d) mechanisches Feld – Domänen disorientiert [die leeren Körner in (a) und (b) weisen ähnliche Domänenstrukturen auf] [³ p. 76].....	12
Abbildung 4-8: Schematisches Diagramm von 90°- und 180°-Domänen [³ p. 77].....	12
Abbildung 4-9: (a) Dielektrische Hysteresekurve P(E) mit Koerzitivfeldstärke und remanenter Polarisation (b) Schmetterlingskurve S(E) [¹ p. 397].....	13
Abbildung 5-1: Phasendiagramm BNT - BKT [²⁹].....	16
Abbildung 5-2: Abhängigkeit der Zusammensetzung auf die piezoelektrische Konstante d_{33} und die normalisierte Dehnung $d_{33}^* (=S_{max}/E_{max})$ [].....	16
Abbildung 5-3: Phasendiagramm Bi_2O_3 - TiO_2 - Na_2O bei 1000°C [].....	17
Abbildung 5-4: Phasendiagramm von PZT [³ p. 355].....	18
Abbildung 6-1: Prozessschritte bei der Herstellung keramischer Werkstücke [¹ p. 323]	19
Abbildung 6-2: Phasendiagramm K_2CO_3 - Na_2CO_3 []	23
Abbildung 6-3: Dampfdruck der Alkalicarbonate [].....	24
Abbildung 6-4: Phasendiagramm Bi-O bei 0,1MPa [].....	24
Abbildung 6-5: Phasendiagramm von Ti-O []	25

Abbildung 6-6: Berechnetes Phasendiagramm von Na ₂ O - TiO ₂ [⁷³].....	25
Abbildung 6-7: Berechnetes Phasendiagramm von K ₂ O - TiO ₂ []	26
Abbildung 6-8: Phasendiagramm von Bi ₂ O ₃ - TiO ₂ [].....	26
Abbildung 7-1: Umsatztemperaturkurve	33
Abbildung 7-2: Entkohlungs-Temperaturkurve.....	34
Abbildung 7-3: Sinterungstemperaturkurve mit verschiedenen Sintertemperaturen	34
Abbildung 8-1: TG-MS von BNT-25BKT mit der Heizrate von 2 K/min	37
Abbildung 8-2: TG-MS von BNT-75BKT mit der Heizrate 2 K/min	38
Abbildung 8-3: TG-MS von BNT bei verschiedenen Heizraten: 2 K/min (orange) und 5 K/min (rot) und 10 K/min (blau).....	38
Abbildung 8-4: TG-MS von BNT (grün) und BKT (lila) mit der Heizrate von 5K/min: Veränderung des Reaktionsendes zu höheren Temperaturen	39
Abbildung 8-5: TG und DSC von der Zusammensetzung BNT-25BKT bei der Heizrate 5 K/min.....	40
Abbildung 8-6: TG-MS und DSC von der Zusammensetzung BKT bei der Heizrate 5 K/min.....	40
Abbildung 8-7: TG-MS von Na ₂ CO ₃ in Tablettenform bei einer Heizrate von 10 K/min.....	41
Abbildung 8-8: TG-MS von K ₂ CO ₃ in Tablettenform mit einer Heizrate von 10 K/min	42
Abbildung 8-9: TG-MS von einer 1 zu 3 Mischung aus Na ₂ CO ₃ und K ₂ CO ₃ in Tablettenform mit einer Heizrate von 10 K/min.....	42
Abbildung 8-10: Dissoziationstemperatur der Alkalicarbonate in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Heizrate.....	44
Abbildung 8-11: Temperatur der vollständigen Abgabe von Kohlendioxid in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Heizrate	44
Abbildung 8-12: Zusammenhang der theoretischen Dichte (rote Balken) und dem Zellvolumen (blaue Linie) mit der Zusammensetzung von BNT-xBKT	45
Abbildung 8-13: Röntgenogramm von dem Ansatz BNT bei Raumtemperatur und Referenzreflexe der Ausgangsmaterialien.....	46
Abbildung 8-14: Röntgenogramm von dem Ansatz BNT-75BKT bei Raumtemperatur und Referenzreflexe der Ausgangsmaterialien	47
Abbildung 8-15: Bildungsreaktion von BNT: Röntgenogramme bei verschiedenen Temperaturen (170°C [schwarz] bis 770°C [rot]) (die Bildung des Hauptreflexes der Perowskit-Struktur wurde hervorgehoben)	48
Abbildung 8-16: Zuordnung des Bismutoxid-Hauptreflexes (rot) und des Hauptreflexes der Zwischenphase Bi ₂ Ti ₂ O ₇ (blau) und des Hauptreflexes der Perowskit-Struktur (schwarz).....	48

Abbildung 8-17: Darstellung des Temperaturbereichs, in dem die Reflexe der Ausgangsmaterialien bei den einzelnen Zusammensetzungen detektiert wurden.....	49
Abbildung 9-1: Dilatometer-Messung der einzelnen Zusammensetzungen	56
Abbildung 9-2: Vergrößerung des Temperaturbereichs, in dem der Schwund einsetzte und der zur Ermittlung der Starttemperatur der Sinterung der einzelnen Zusammensetzungen herangezogen wurde .	57
Abbildung 9-3: Vergleich von unterschiedlichen Sintertemperaturen für die Zusammensetzung BNT-90BKT und zusätzlich mit BKT	57
Abbildung 9-4: Darstellung der relativen Dichte und des Schwunds ($\Delta d/d_0$ Durchmesser-Schwund, $\Delta h/h_0$ Schwund in der Höhe) in Abhängigkeit der Zusammensetzung.....	58
Abbildung 9-5: XRD von den Zusammensetzungen BNT (blau), BKT (grün) und BNT-25BKT (rot)....	59
Abbildung 9-6: XRD von den Zusammensetzungen BNT (grün), BKT (blau) und BNT-25BKT (schwarz) mit TOPAS 4.2 und Indizierung der Reflexe (Auswertung mittels R3c bei BNT und BNT-25BKT, und P4bm bei BKT).....	59
Abbildung 9-7: Reflexlisten der Zusammensetzungen BNT-90BKT (rot), BKT (grün) und $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (blau) aus der Datenbank CIF chemical information file (Fachinformationszentrum Karlsruhe 2011).....	60
Abbildung 9-8: Bestimmung der Korngröße der gesinterten Keramik mittels Linien- und Flächenanzahlverfahren	61
Abbildung 9-9: SEM-Aufnahmen von rückgestreuten Elektronen für alle Zusammensetzungen: Sekundärphasen rot hervorgehoben.....	61
Abbildung 9-10: Channeling Contrast-Aufnahmen der gepolten Keramik aller Zusammensetzungen (Domänenstruktur in BNT-10BKT, BNT-50BKT und BNT-75BKT durch schraffiertes Aussehen einzelner Körnern erkennbar)	62
Abbildung 9-11: EDX-Übersichtsspektrum der Zusammensetzung BNT-90BKT.....	63
Abbildung 9-12: EDX-Spektrum der Kaliumpolytitanat-Sekundärphase von BNT-90BKT	63
Abbildung 9-13: EDX-Spektrum der Bismuttitanat-Phase von BNT-90BKT.....	64
Abbildung 9-14: Elementverteilungsbilder für jedes gemessene Element einzeln dargestellt für die Zusammensetzungen BNT-10BKT und BNT-90BKT (re: SEM-Bilder zum Vergleich).....	66
Abbildung 9-15: Zusammenfassung der elektrischen Messungen für alle Zusammensetzungen.....	67
Abbildung 9-16: Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels und der dielektrischen Konstante gemessen bei verschiedenen Frequenzen (0,1 kHz – 1 MHz) gemessen bei der Zusammensetzung BNT-25BKT...	68
Abbildung 9-17: Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels $\tan\delta$ gemessen bei der Frequenz von 1MHz von alle Zusammensetzungen.....	68
Abbildung 9-18: ϵ -Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante gemessen bei der Frequenz von 1MHz von allen Zusammensetzungen.....	69

Abbildung 9-19: Veränderung des T_d mit der Zusammensetzung (Die Werte des Verlustfaktor $\tan\delta$ wurden bei 1 MHz gemessen).....	69
Abbildung 9-20: Polarisationskurven von der Zusammensetzung BNT-75BKT bei mehreren Feldstärken aufgenommen	70
Abbildung 9-21: Polarisationskurven von allen Zusammensetzungen gemessen bei einem Feld von 7,5 kV/mm	71
Abbildung 9-22: Dehnungskurven von allen Zusammensetzungen gemessen bei einem Feld von 7,5 kV/mm	71
Abbildung 10-1: Veränderung des Zellvolumens infolge der Umsatzvariationen der Zusammensetzung BNT-75BKT	72
Abbildung 10-2: Veränderung des Verhältnisses der Gitterparameter c zu a infolge der Umsatzvariationen der Zusammensetzung BNT-75BKT	73
Abbildung 10-3: Einfluss der Syntheseprozedur auf die Archimedesdichte der Zusammensetzung BNT-75BKT	73
Abbildung 10-4: Längsschwund bei den unterschiedlichen Prozessparametern bei der Probe BNT-75BKT	74
Abbildung 10-5: XRD der Zusammensetzung BNT-75BKT nach der Kalzination im geschlossenen Tiegel mit 2 K/min Heizrate	75
Abbildung 10-6: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT 2 K/min nach der Kalzination im offenem Tiegel, in kalziniertem Pulver gesintert.....	76
Abbildung 10-7: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT 2 K/min nach der Kalzination im geschlossenen Tiegel, in leerem Tiegel gesintert.....	76
Abbildung 10-8: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT 5 K/min nach der Kalzination im offenem Tiegel, in kalziniertem Pulver gesintert.....	77
Abbildung 10-9: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT 5 K/min nach der Kalzination im geschlossenen Tiegel, im leeren Tiegel gesintert.....	77
Abbildung 10-10: Korngrößenverteilung von gesinterten Proben der Zusammensetzung BNT-75BKT bei verschiedenen Prozessparametern.....	78
Abbildung 10-11: Standardabweichung der Korngröße innerhalb der Quadranten beim Flächenauszählverfahren durchgeführt bei gesinterten Proben der Zusammensetzung BNT-75BKT.....	79
Abbildung 10-12: SEM-Aufnahmen mittels rückgestreuter Elektronen von der Zusammensetzung BNT-75BKT bei unterschiedlichen Prozessbedingungen: teilweise Detektion von zwei unterschiedlichen Sekundärphasen	80
Abbildung 10-13: Vergleich der SEM-Aufnahmen der gesinterten Probe der Zusammensetzung BNT-75BKT bei einer Heizrate von 2 K/min mit unterschiedlichen Prozessparametern.....	80

Abbildung 10-14: Vergleich der SEM-Aufnahmen der gesinterten Probe der Zusammensetzung BNT-75BKT bei einer Heizrate von 5 K/min mit unterschiedlichen Prozessparametern.....	81
Abbildung 10-15: Zusammenfassung der elektrischen Messungen von der Zusammensetzung BNT-75BKT, die bei Variation der Prozessbedingungen hergestellt wurde	83
Abbildung 15-1: TG-MS von BNT mit der Heizrate 2 K/min.....	XIV
Abbildung 15-2: TG-MS von BNT-10BKT mit der Heizrate 2K/min	XIV
Abbildung 15-3: TG-MS von BNT-25BKT mit der Heizrate von 2 K/min.....	XV
Abbildung 15-4: TG-MS von BNT-50BKT mit der Heizrate 2K/min	XV
Abbildung 15-5: TG-MS von BNT-75BKT mit der Heizrate 2K/min	XVI
Abbildung 15-6: TG-MS von BNT-90BKT mit der Heizrate 2K/min	XVI
Abbildung 15-7: TG-MS von BKT mit der Heizrate 2K/min.....	XVII
Abbildung 15-8: TG-MS von BNT mit der Heizrate 5 K/min.....	XVII
Abbildung 15-9: TG-MS von BNT-10BKT mit der Heizrate 5 K/min	XVIII
Abbildung 15-10: TG-MS von BNT-50BKT mit der Heizrate 5 K/min	XVIII
Abbildung 15-11: TG-MS von BNT-75BKT mit der Heizrate 5 K/min	XIX
Abbildung 15-12: TG-MS von BNT-90BKT mit der Heizrate 5 K/min	XIX
Abbildung 15-13: TG-MS von BKT mit der Heizrate 5 K/min.....	XX
Abbildung 15-14: TG-MS von BNT mit der Heizrate 10K/min.....	XX
Abbildung 15-15: TG-MS von BNT-10BKT mit der Heizrate 10 K/min	XXI
Abbildung 15-16: TG-MS von BNT-25BKT mit der Heizrate 10K/min	XXI
Abbildung 15-17: TG-MS von BNT-50BKT mit der Heizrate 10K/min	XXII
Abbildung 15-18: TG-MS von BNT-75BKT mit der Heizrate 10K/min	XXII
Abbildung 15-19: TG-MS von BNT-90BKT mit der Heizrate 10K/min	XXIII
Abbildung 15-20: TG-MS von BKT mit der Heizrate 10K/min.....	XXIII
Abbildung 15-21: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT nach der Kalzination in offenem Tiegel mit 2K/min Heizrate	XXIV
Abbildung 15-22: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT nach der Kalzination in offenem Tiegel mit 5K/min Heizrate	XXIV
Abbildung 15-23: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT nach der Kalzination in offenem Tiegel mit 10K/min heizrate	XXV
Abbildung 15-24: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT nach der Kalzination in geschlossenem Tiegel mit 2K/min Heizrate	XXV

Abbildung 15-25: XRD von BNT-75BKT 5K/min geschlossener Umsatz	XXVI
Abbildung 15-26: XRD von BNT-75BKT 10K/min geschlossener Umsatz	XXVI
Abbildung 15-27: XRD von BNT-75BKT 2K/min offener Umsatz, leer gesintert	XXVII
Abbildung 15-28: XRD von BNT-75BKT 2K/min offener Umsatz, in Pulver gesintert.....	XXVII
Abbildung 15-29: XRD von BNT-75BKT 2K/min geschlossener Umsatz, leer gesintert	XXVIII
Abbildung 15-30: XRD von BNT-75BKT 2K/min geschlossener Umsatz, in Pulver gesintert.....	XXVIII
Abbildung 15-31: XRD von BNT-75BKT 5K/min offener Umsatz, leer gesintert	XXIX
Abbildung 15-32: XRD von BNT-75BKT 5K/min offener Umsatz, in Pulver gesintert.....	XXIX
Abbildung 15-33: XRD von BNT-75BKT 5K/min geschlossener Umsatz, leer gesintert	XXX
Abbildung 15-34: XRD BNT-75BKT 5K/min geschlossener Umsatz, in Pulver gesintert.....	XXX

13 Tabellenverzeichnis

Tabelle 6-1: Kröger Vink Notation für ionische Punktdefekte und reguläre Gitterbausteine [¹ p. 307]	27
Tabelle 7-1: Beispiel einer Einwaagetabelle für die Zusammensetzung BNT-25BKT	32
Tabelle 8-1: Vergleich des theoretischen Massenverlusts zu dem zusätzlichen Massenverlust in Abhängigkeit der Heizrate (die höchsten zusätzlichen Massenverluste innerhalb der Messreihe mit einer Heizrate sind rot unterlegt)	43
Tabelle 8-2: Darstellung der Temperatur, bei der diese Phasen detektiert wurden, von allen Zusammensetzungen.....	50
Tabelle 9-1: Zusammenfassung der Sintertemperaturen der einzelnen Zusammensetzungen.....	56
Tabelle 9-2: Molare Zusammensetzung der Übersichtsspektren laut EDX-Daten im Vergleich mit theoretischen Soll-Werten.....	64
Tabelle 9-3: Molare Zusammensetzung der Sekundärphase laut EDX-Daten genormt auf Titan	65
Tabelle 9-4: Molare Zusammensetzung der Proben mittels WDX- Daten ermittelt und normiert auf Ti =1; (die theoretischen Werte sind farblich hinterlegt).....	65
Tabelle 9-5: Veränderung der Kennwerte der Hysteresekurve mit dem angelegten Feld bei der Zusammensetzung BNT-75BKT	70
Tabelle 9-6: Kennwerte der Hysteresekurve und Dehnungskurve bei einem Feld von 7,5 kV/mm für alle Zusammensetzungen.....	70
Tabelle 10-1: Ergebnisse der EDX-Messungen der Proben der Zusammensetzung BNT-75BKT, die mit 2 K/min Heizrate umgesetzt worden sind	82
Tabelle 10-2: Ergebnisse der EDX-Messungen der Proben der Zusammensetzung BNT-75BKT, die mit 5 K/min Heizrate umgesetzt worden sind	82
Tabelle 10-3: Ergebnisse der EDX-Messungen der Proben der Zusammensetzung BNT-75BKT, die mit 10 K/min Heizrate umgesetzt worden sind	82

14 Formelverzeichnis

Formel 1: Dielektrische Verschiebung D (d ...piezoelektrische Konstante, T ...mechanische Spannung) ..	5
Formel 2: Relative Längenänderung S (E ...elektrische Feldstärke).....	5
Formel 3: Piezoelektrische Konstante d	5
Formel 4: Elektrostriktion (Q ... Elektrostriktionskonstante).....	5
Formel 5: Beziehung der Größen der A- und B-Ionen in einem perfekten kubischen Perowskit (R_A ...Ionenradius des A-Ions, R_B ...Ionenradius des B-Ions, R_O ...Ionenradius des Sauerstoffs).....	7
Formel 6: Berechnung des Toleranzfaktors t	7
Formel 7: Dipolmoment p_i (q_i ...Ladung, δx ...Wegverschiebung)	8
Formel 8: Gesamtdipol p	8
Formel 9: Polarisation P (ϵ_0 ... Dielektrizitätskonstante im Vakuum, ϵ_r ... relative Permittivität, E ... Elektrische Feldstärke)	8
Formel 10: Kapazität C (A ...Fläche des Bauteils, d ...Höhe des Bauteils).....	8
Formel 11: Verlustfaktor $\tan\delta$ (ω ...Kreisfrequenz, R ...ohm'scher Widerstand, (temperaturabhängig))	8
Formel 12: Güte	8
Formel 13: Effektiver, elektromechanischer Effekt ^[1]	9
Formel 14: Berechnung der Einwaage.....	31

15 Anhang

15.1 TG-MS

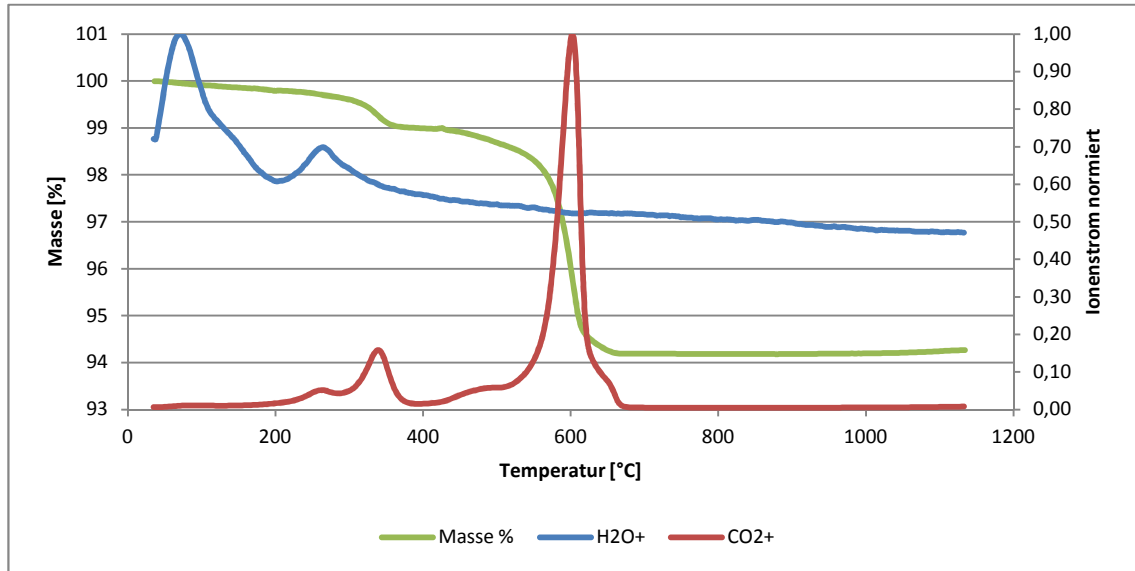


Abbildung 15-1: TG-MS von BNT mit der Heizrate 2 K/min

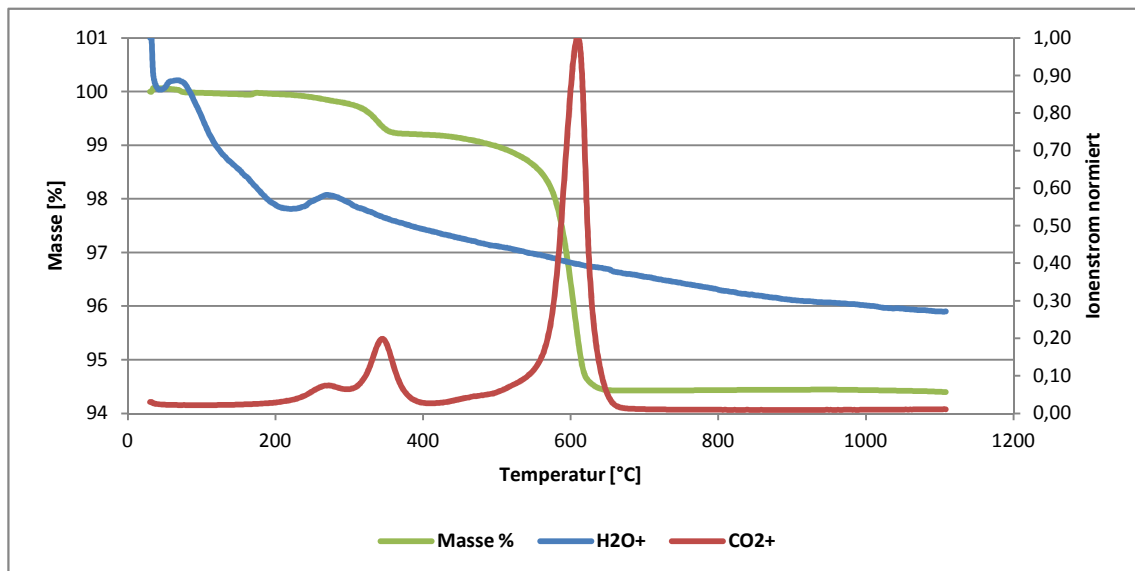


Abbildung 15-2: TG-MS von BNT-10BKT mit der Heizrate 2K/min

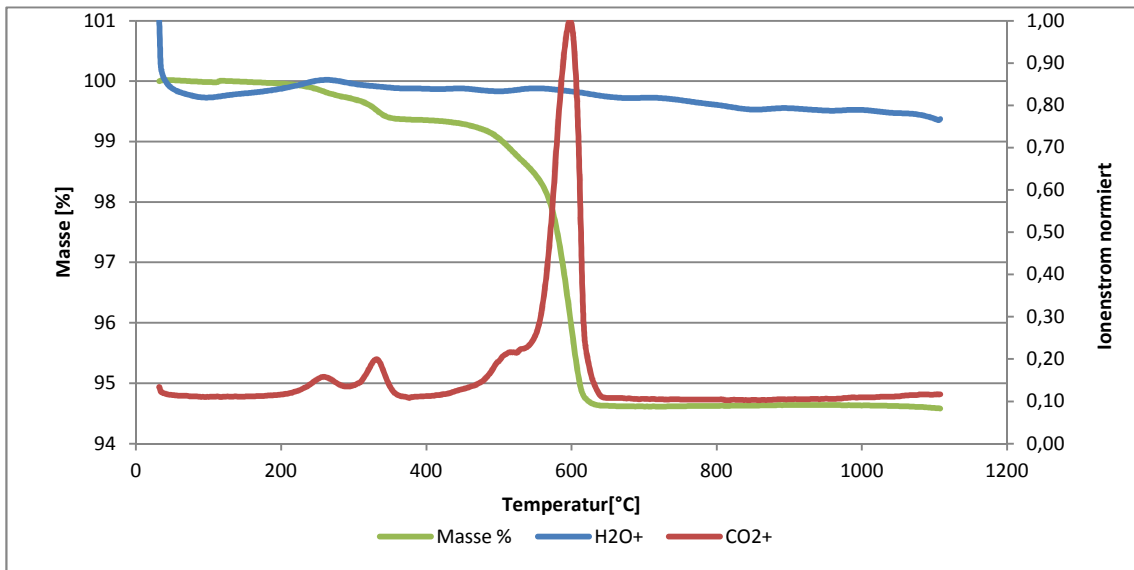


Abbildung 15-3: TG-MS von BNT-25BKT mit der Heizrate von 2 K/min

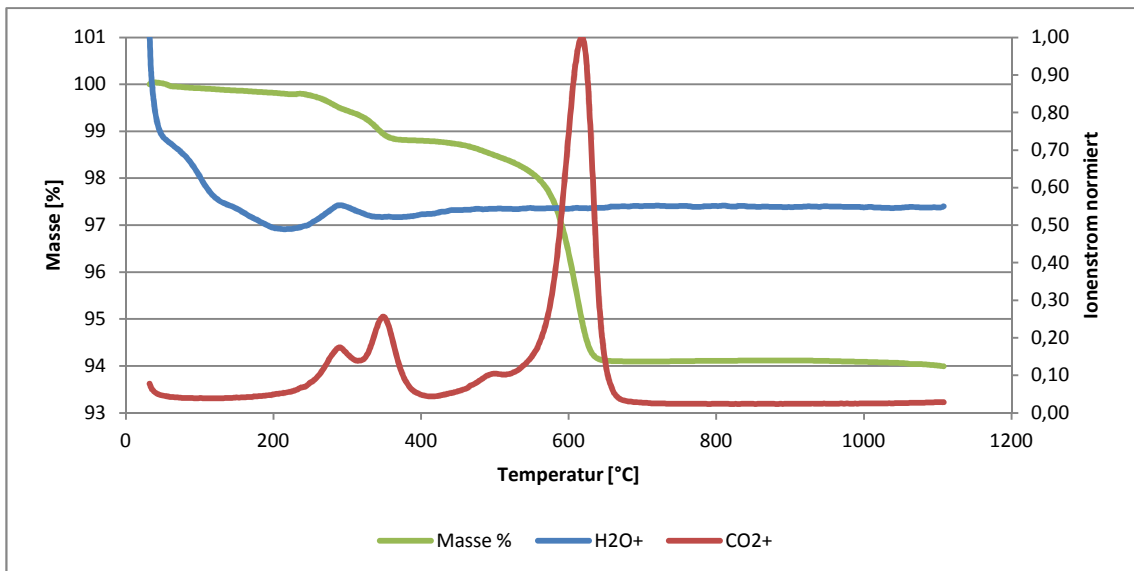


Abbildung 15-4: TG-MS von BNT-50BKT mit der Heizrate 2K/min

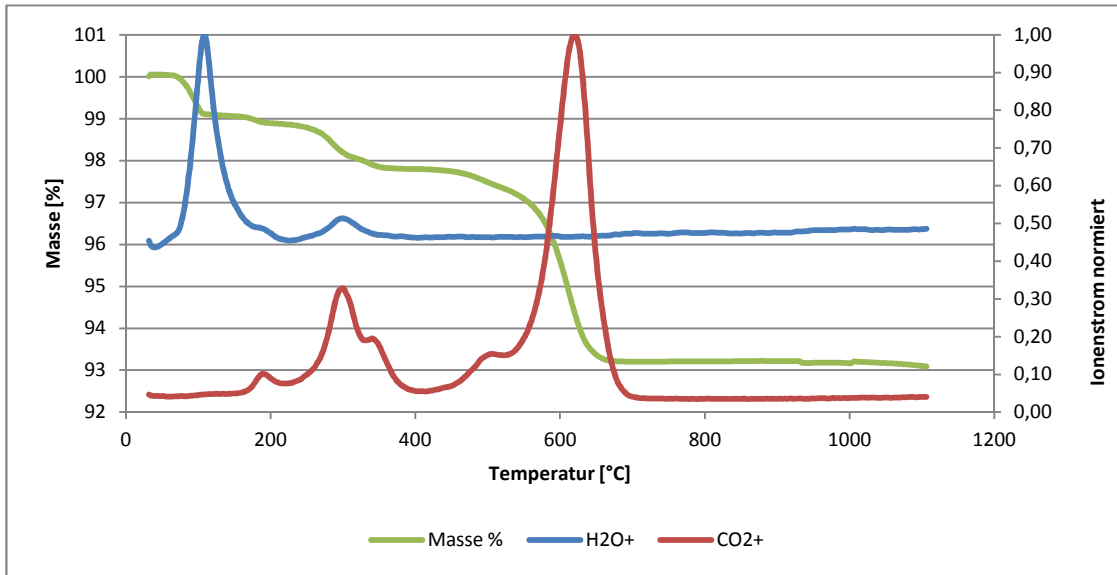


Abbildung 15-5: TG-MS von BNT-75BKT mit der Heizrate 2K/min

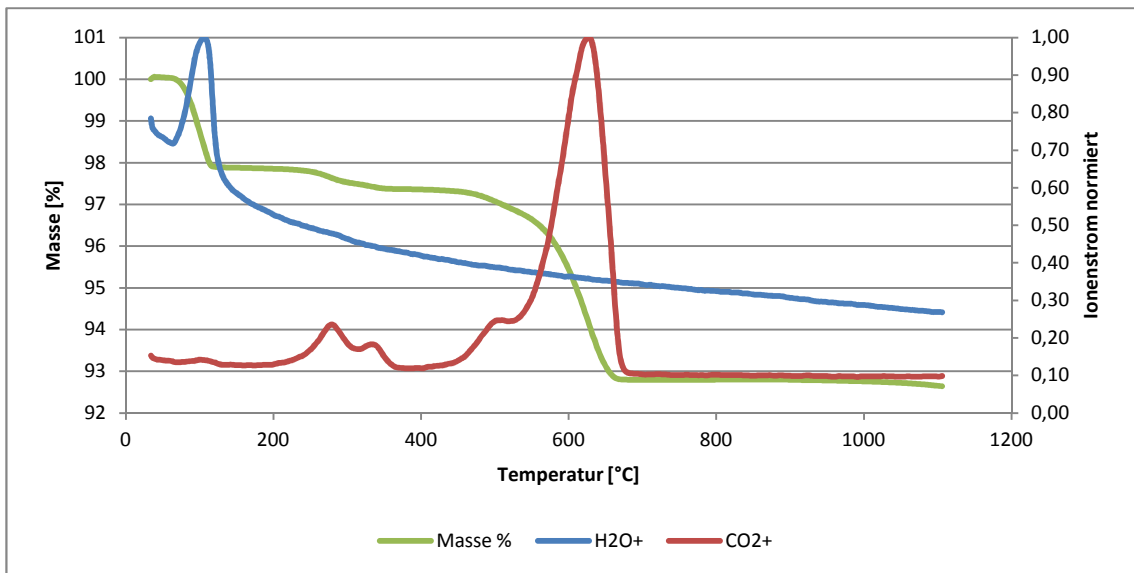


Abbildung 15-6: TG-MS von BNT-90BKT mit der Heizrate 2K/min

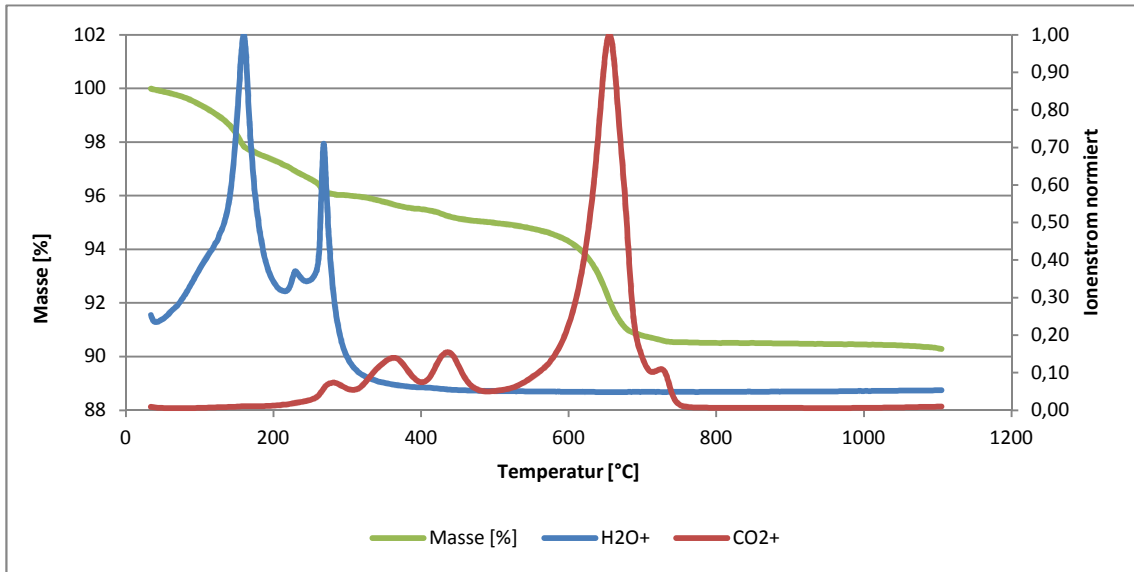


Abbildung 15-7: TG-MS von BKT mit der Heizrate 2K/min

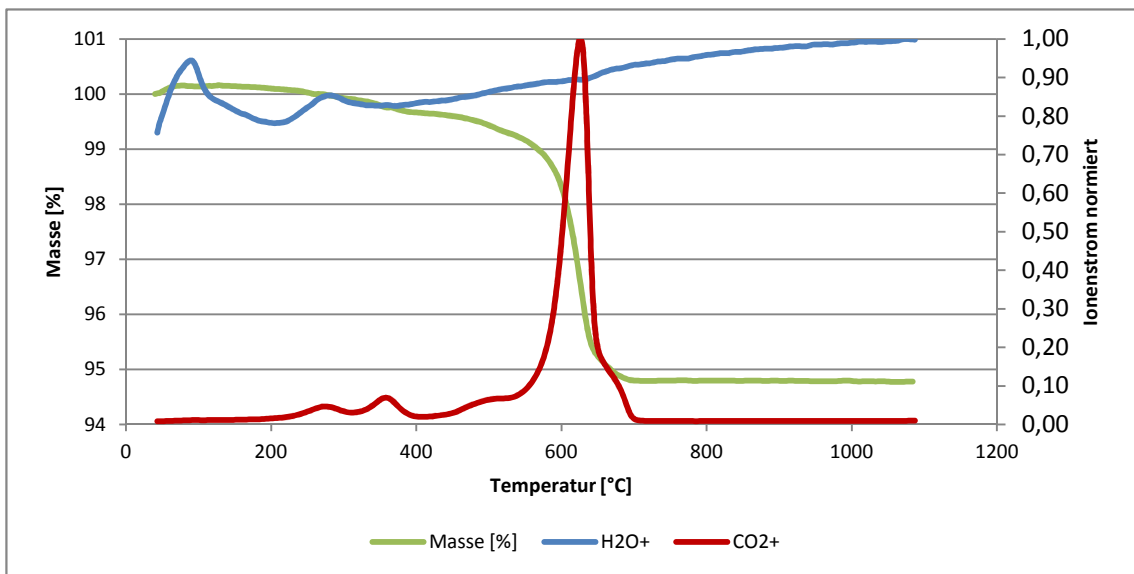


Abbildung 15-8: TG-MS von BNT mit der Heizrate 5 K/min

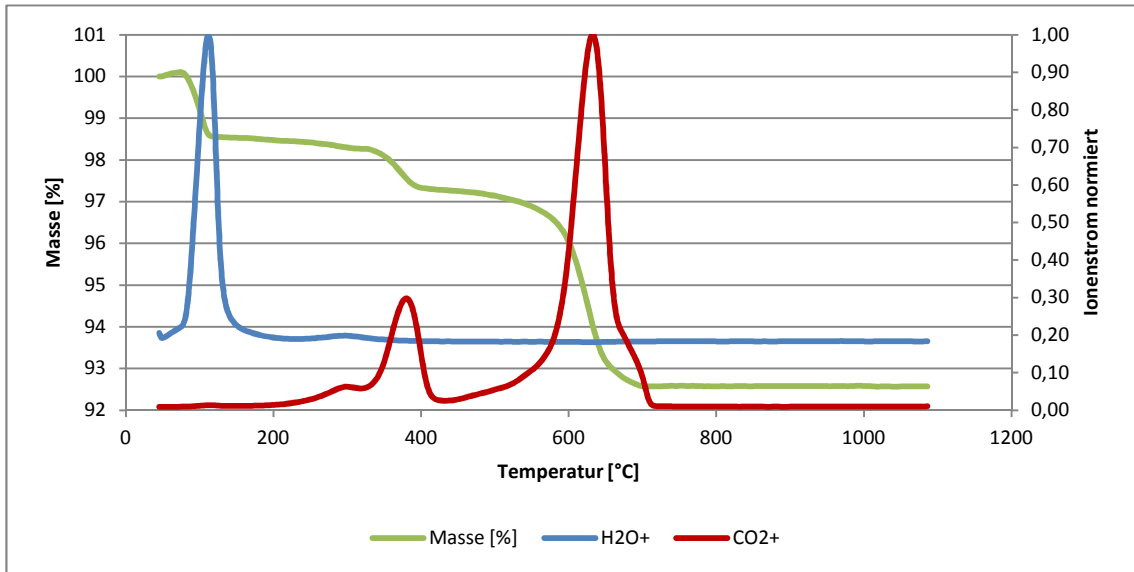


Abbildung 15-9: TG-MS von BNT-10BKT mit der Heizrate 5 K/min

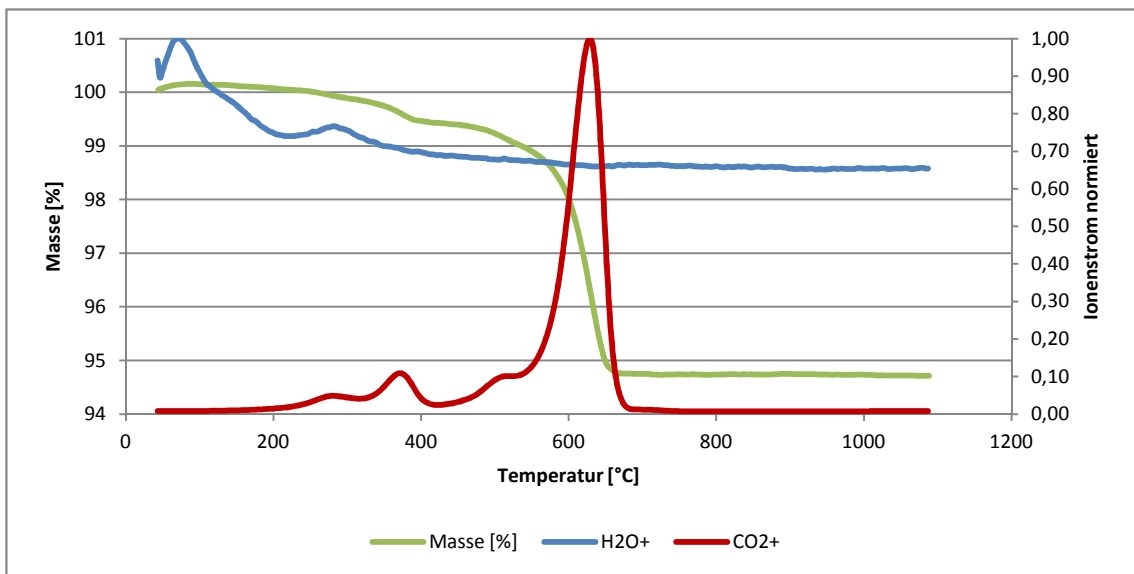


Abbildung 15-10: TG-MS von BNT-50BKT mit der Heizrate 5 K/min

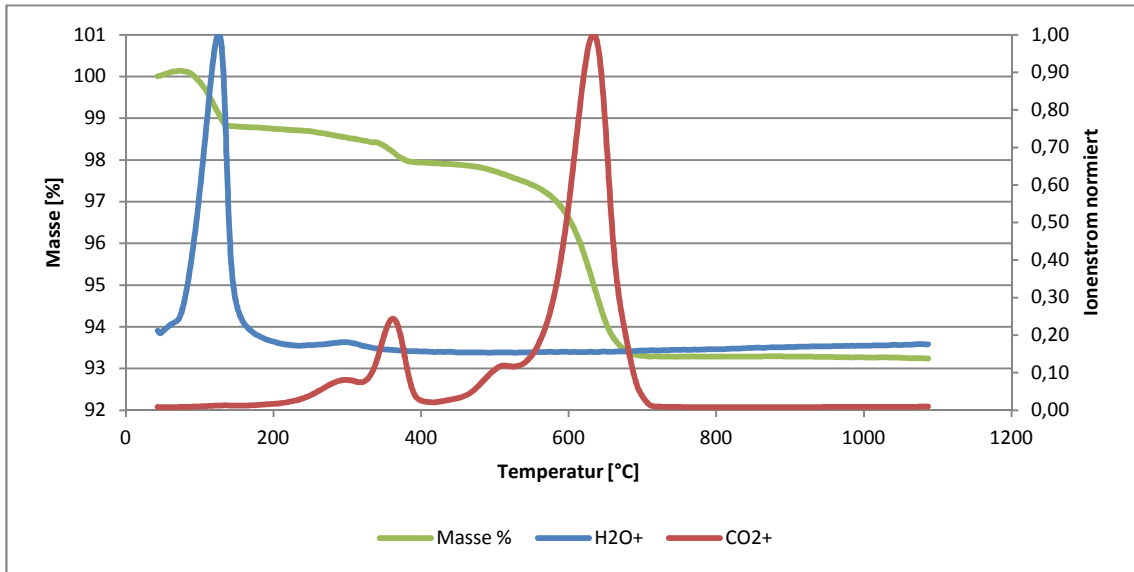


Abbildung 15-11: TG-MS von BNT-75BKT mit der Heizrate 5 K/min

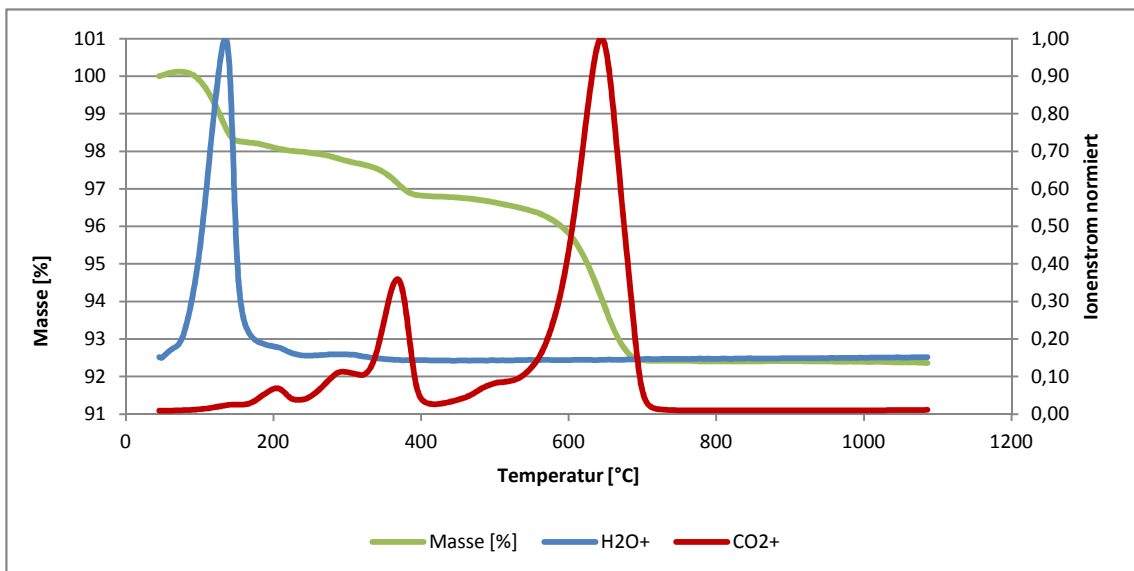


Abbildung 15-12: TG-MS von BNT-90BKT mit der Heizrate 5 K/min

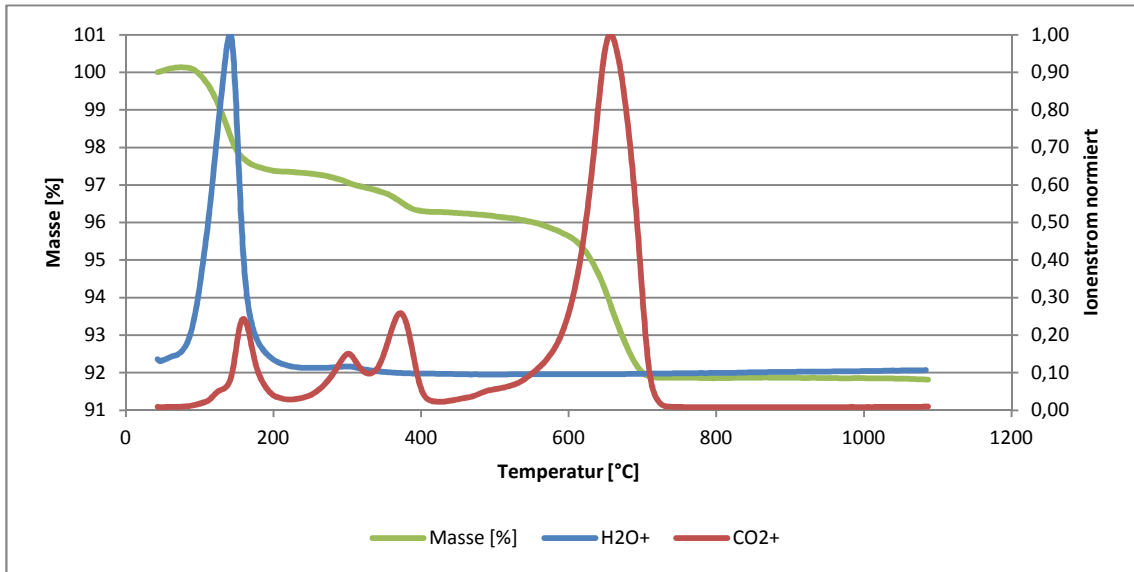


Abbildung 15-13: TG-MS von BKT mit der Heizrate 5 K/min

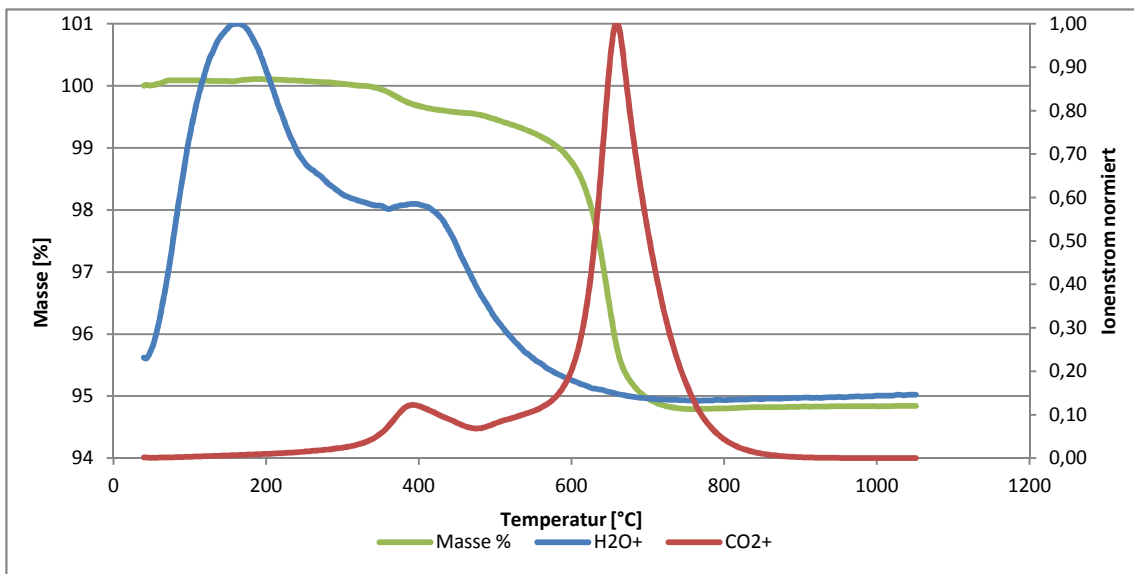


Abbildung 15-14: TG-MS von BNT mit der Heizrate 10K/min

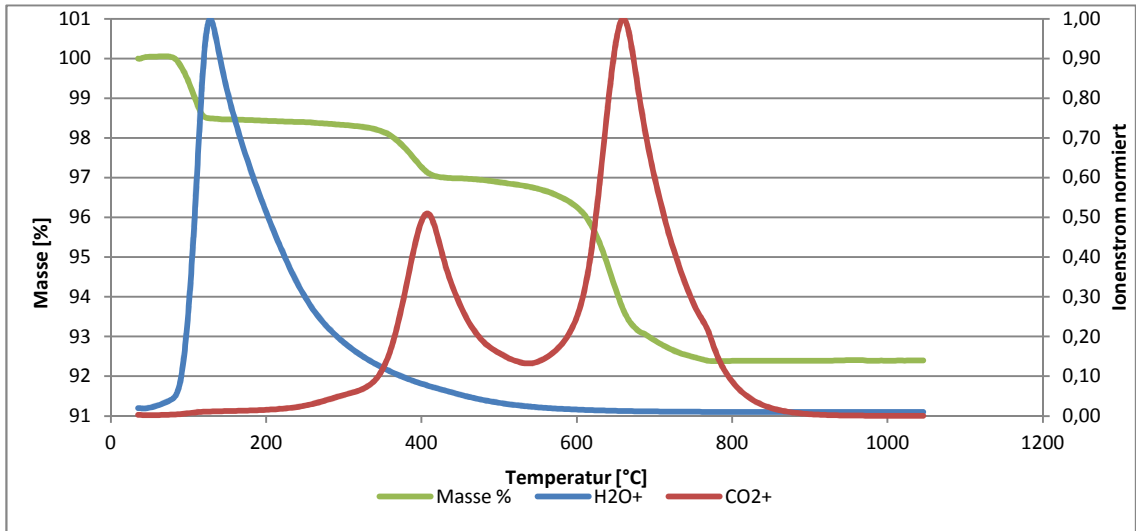


Abbildung 15-15: TG-MS von BNT-10BKT mit der Heizrate 10 K/min

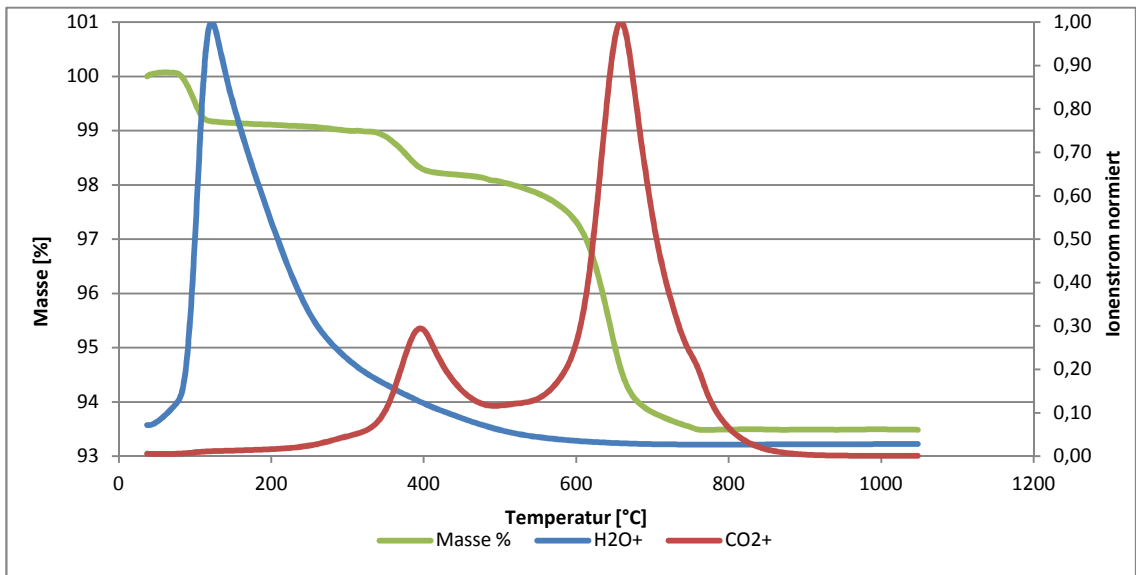


Abbildung 15-16: TG-MS von BNT-25BKT mit der Heizrate 10K/min

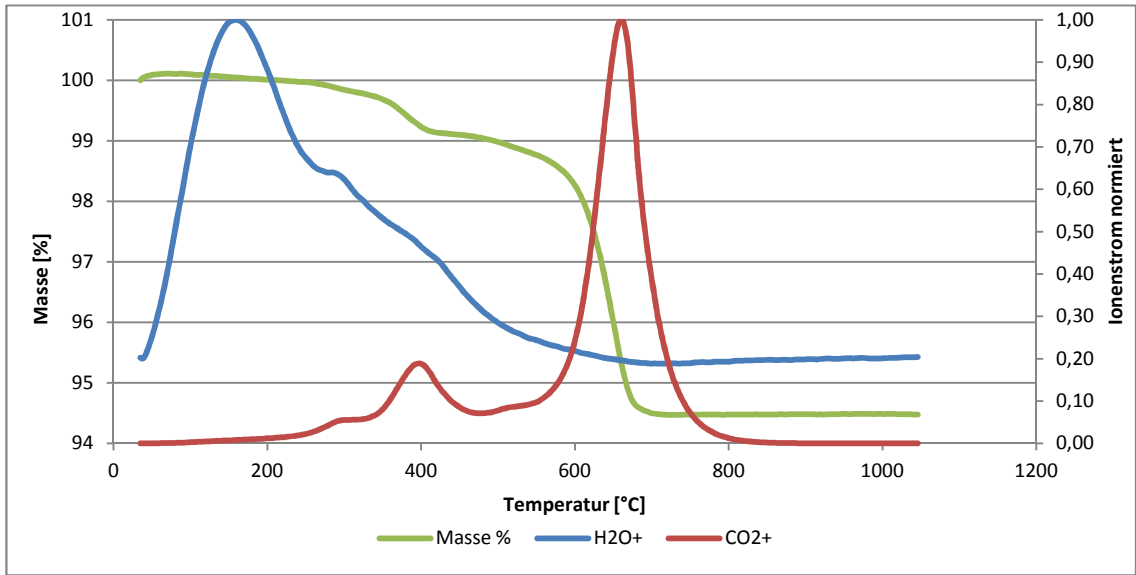


Abbildung 15-17: TG-MS von BNT-50BKT mit der Heizrate 10K/min

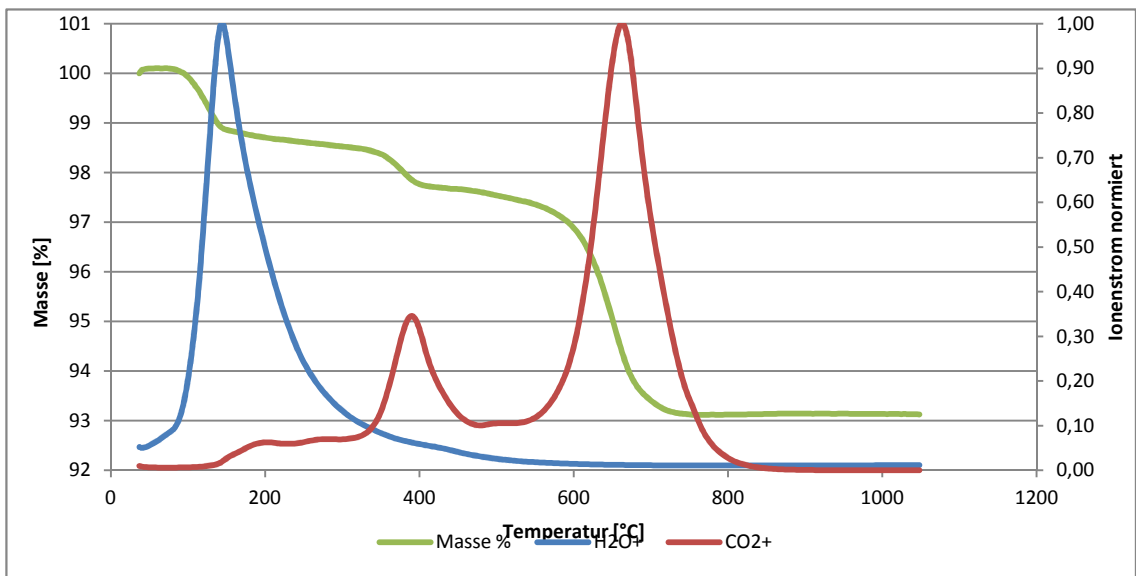


Abbildung 15-18: TG-MS von BNT-75BKT mit der Heizrate 10K/min

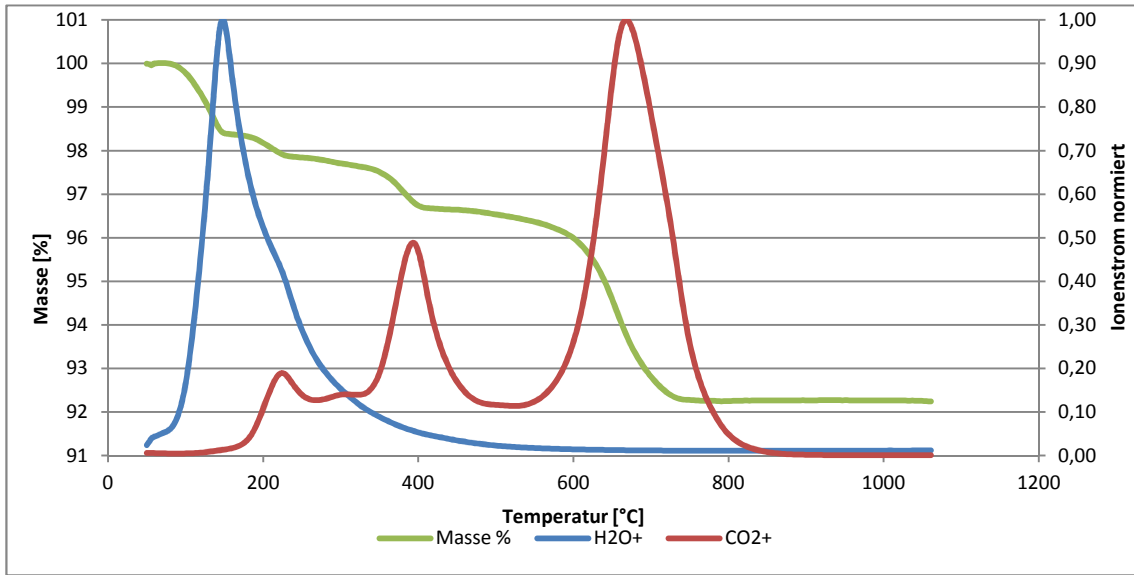


Abbildung 15-19: TG-MS von BNT-90BKT mit der Heizrate 10K/min

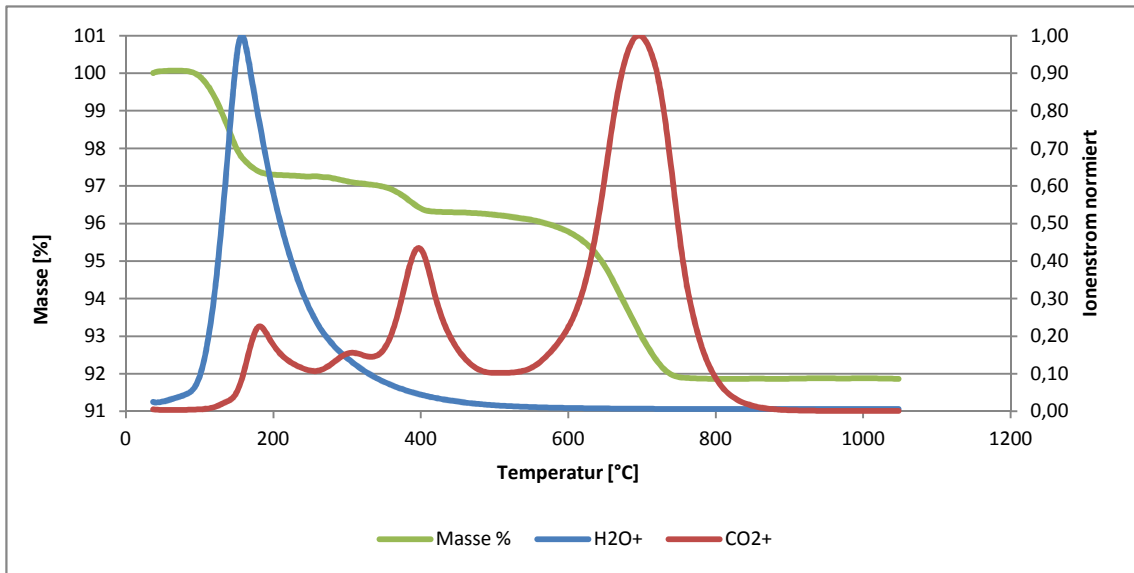


Abbildung 15-20: TG-MS von BKT mit der Heizrate 10K/min

15.2 XRD von BNT-75BKT bei verschiedenen Prozessparametern

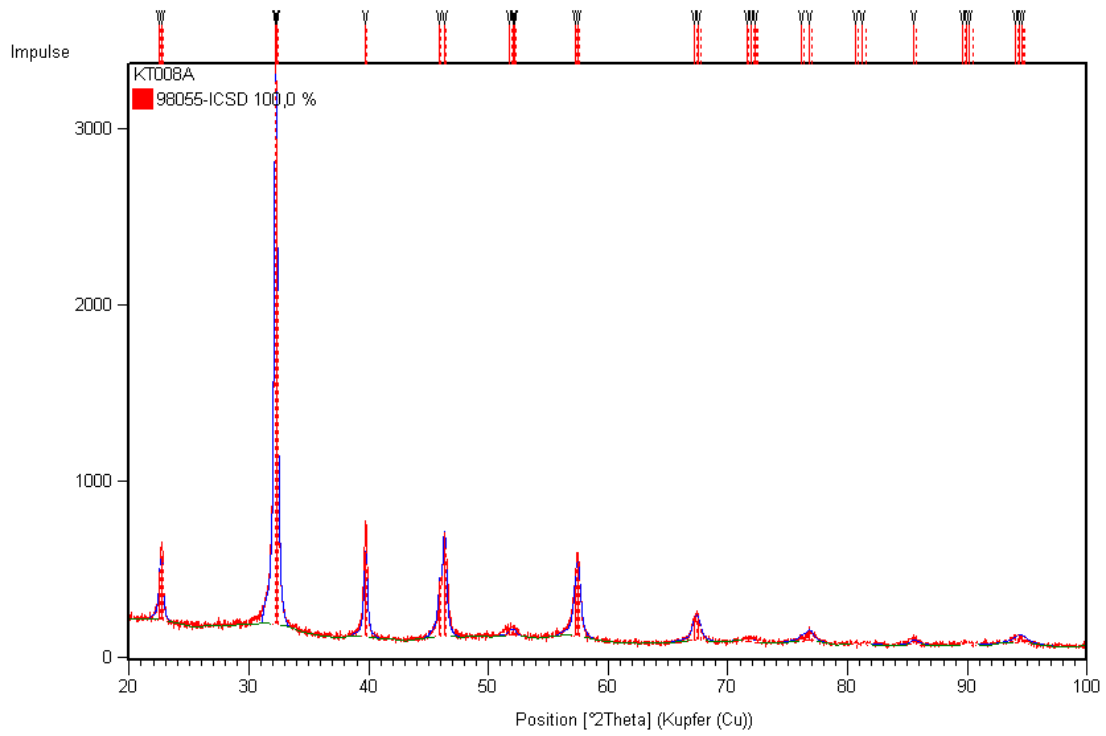


Abbildung 15-21: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT nach der Kalzination in offenem Tiegel mit 2K/min Heizrate

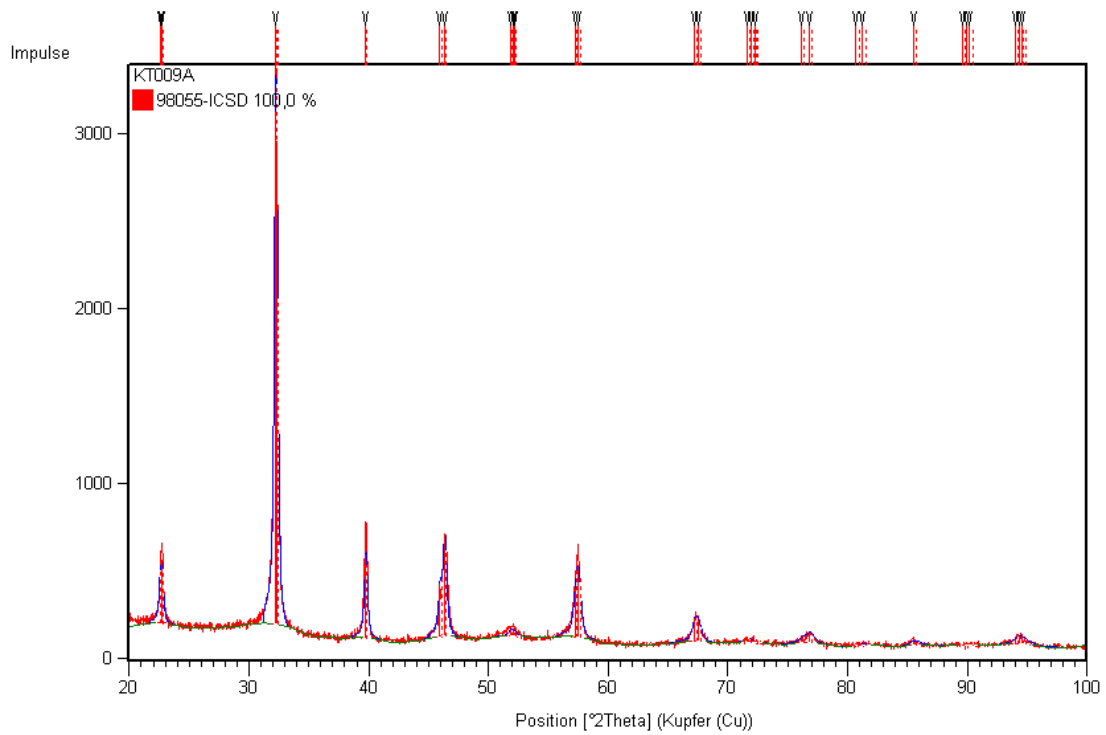


Abbildung 15-22: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT nach der Kalzination in offenem Tiegel mit 5K/min Heizrate

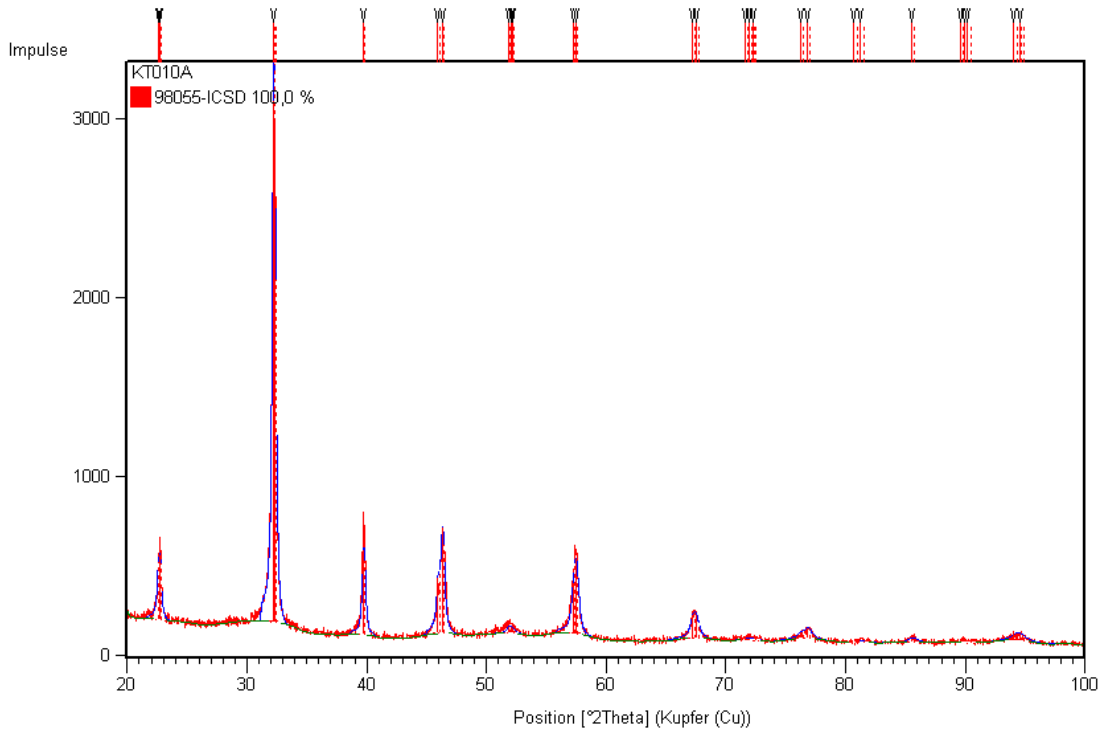


Abbildung 15-23: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT nach der Kalzination in offenem Tiegel mit 10K/min Heizrate

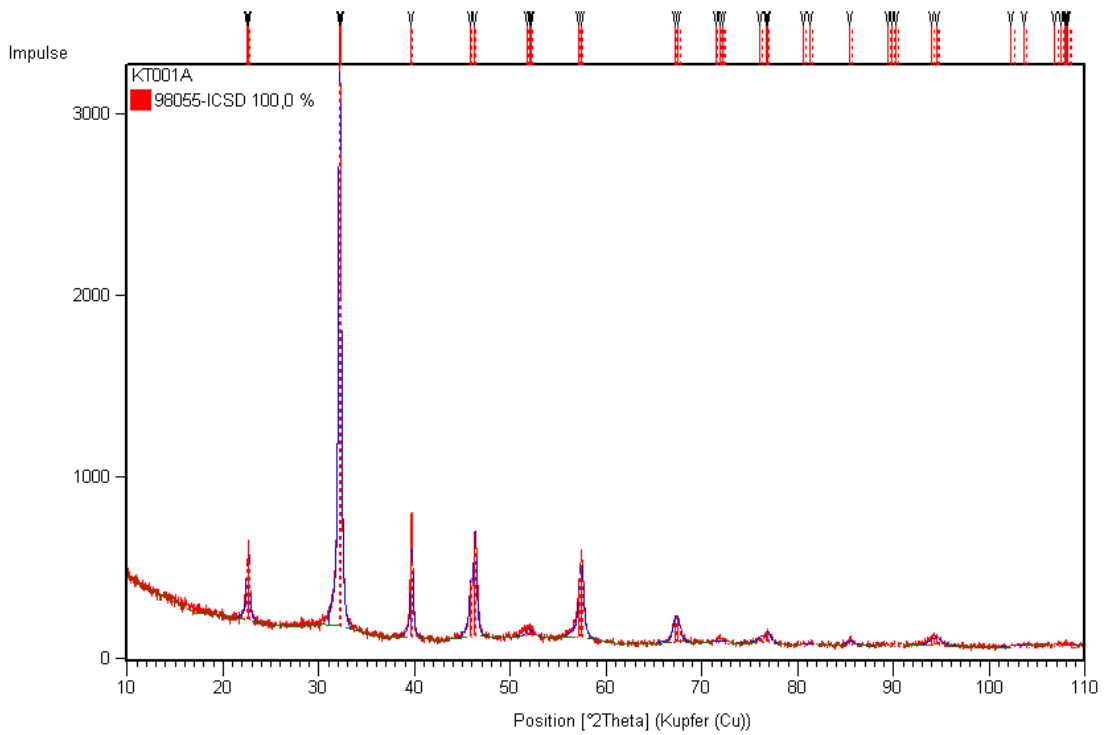


Abbildung 15-24: XRD von der Zusammensetzung BNT-75BKT nach der Kalzination in geschlossenem Tiegel mit 2K/min Heizrate

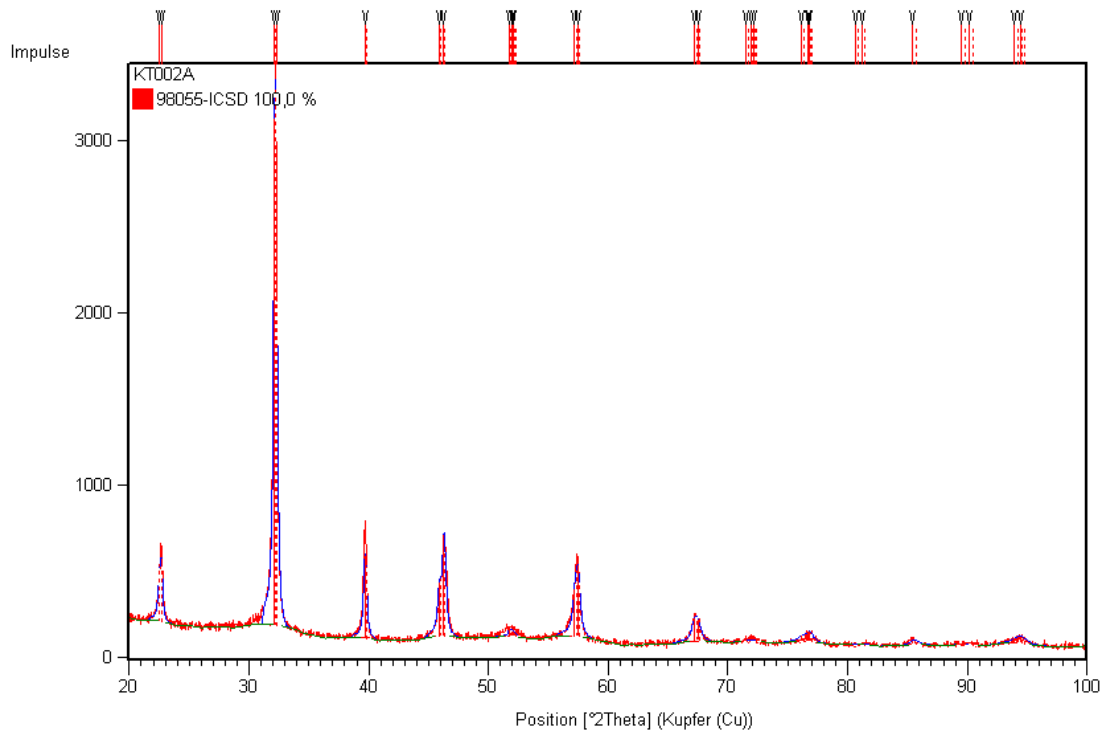


Abbildung 15-25: XRD von BNT-75BKT 5K/min geschlossener Umsatz

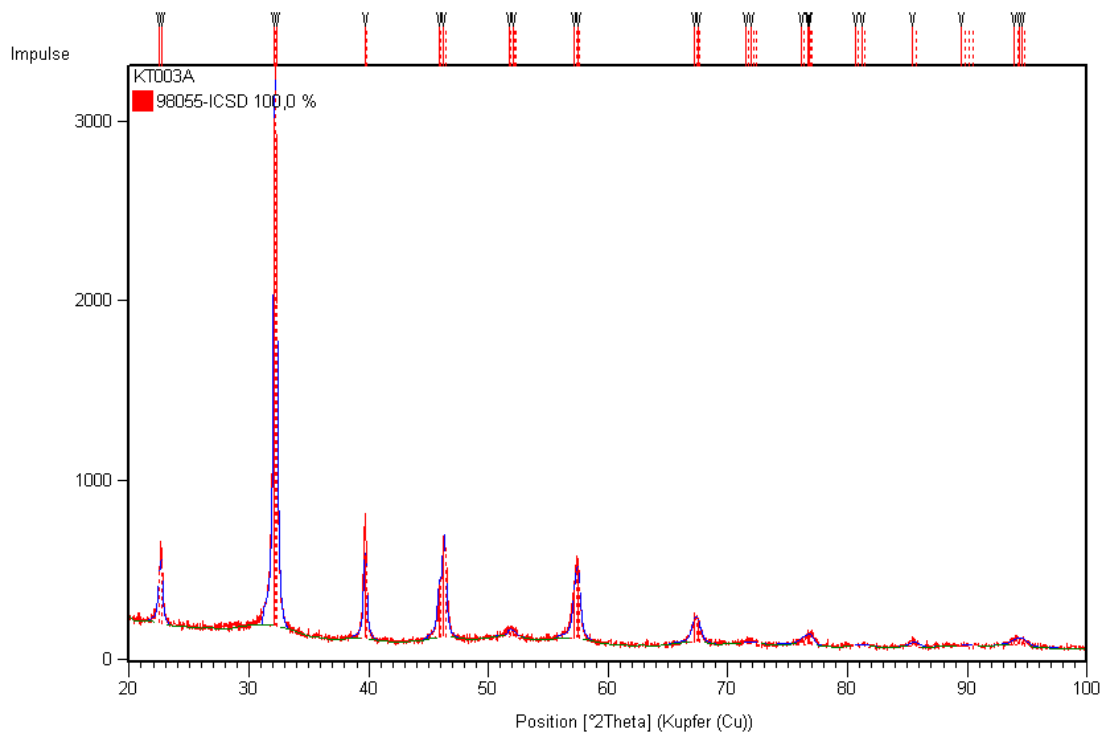


Abbildung 15-26: XRD von BNT-75BKT 10K/min geschlossener Umsatz

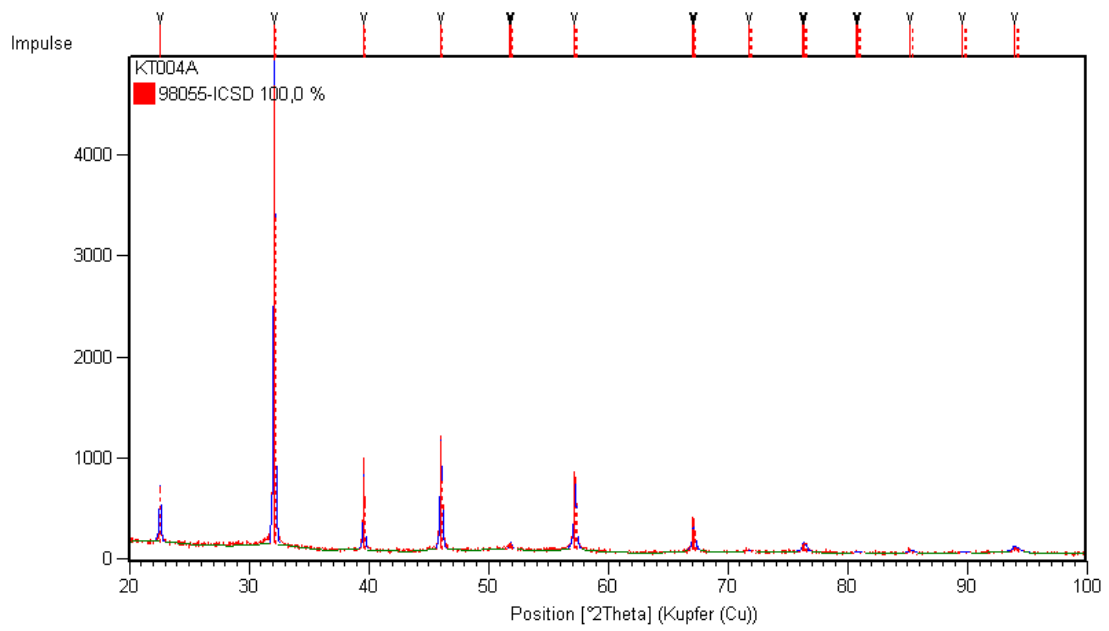


Abbildung 15-27: XRD von BNT-75BKT 2K/min offener Umsatz, leer gesintert

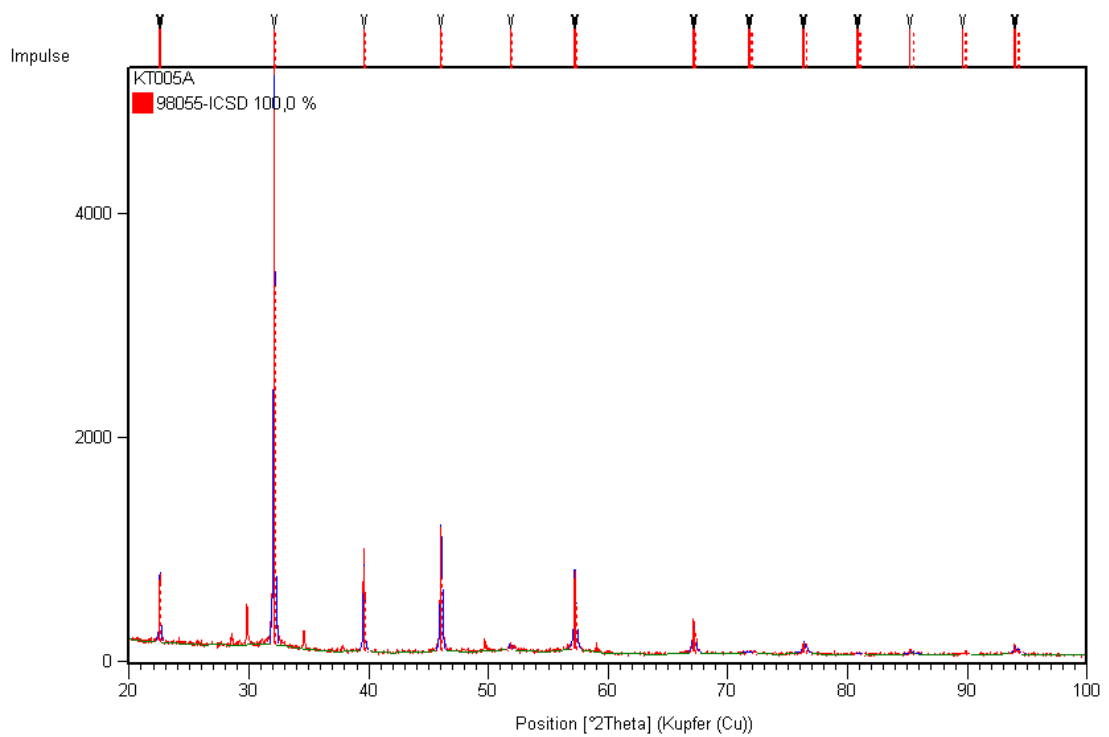


Abbildung 15-28: XRD von BNT-75BKT 2K/min offener Umsatz, in Pulver gesintert

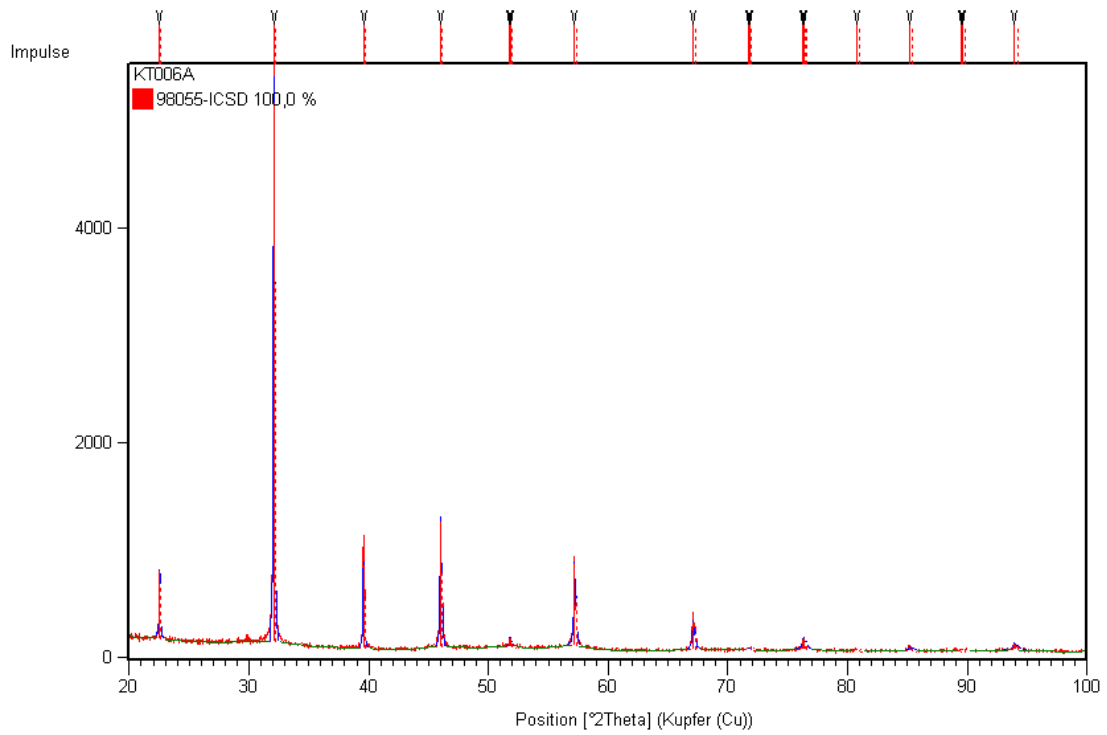


Abbildung 15-29: XRD von BNT-75BKT 2K/min geschlossener Umsatz, leer gesintert

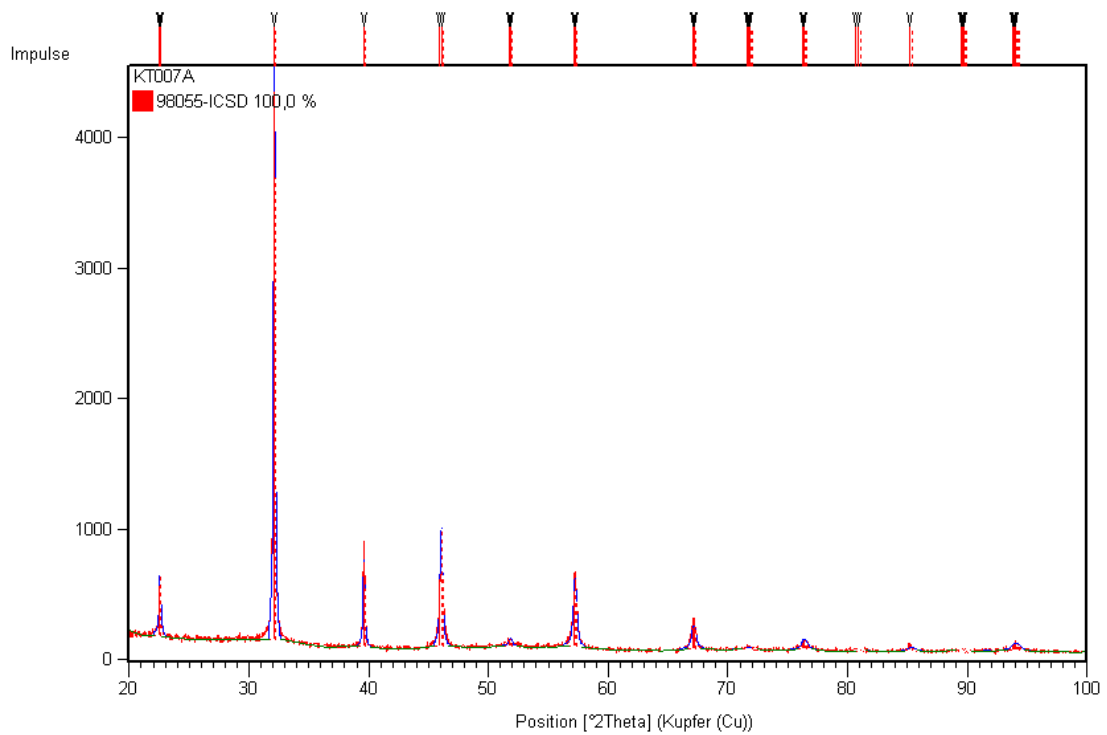


Abbildung 15-30: XRD von BNT-75BKT 2K/min geschlossener Umsatz, in Pulver gesintert

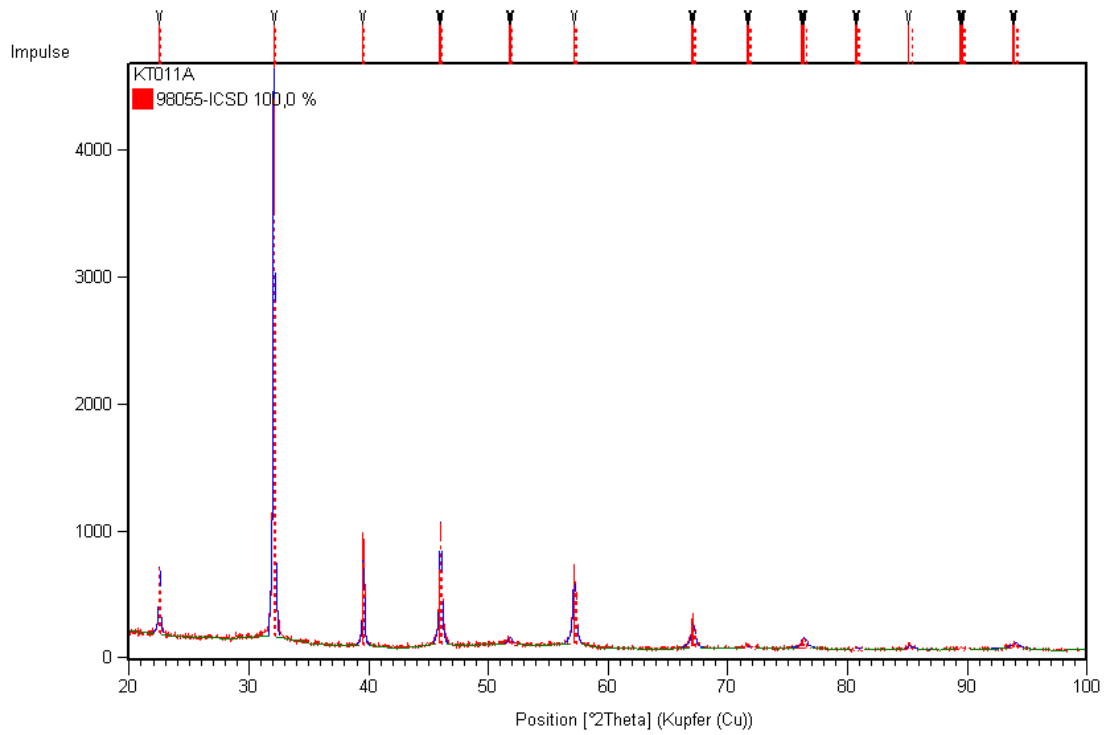


Abbildung 15-31: XRD von BNT-75BKT 5K/min offener Umsatz, leer gesintert

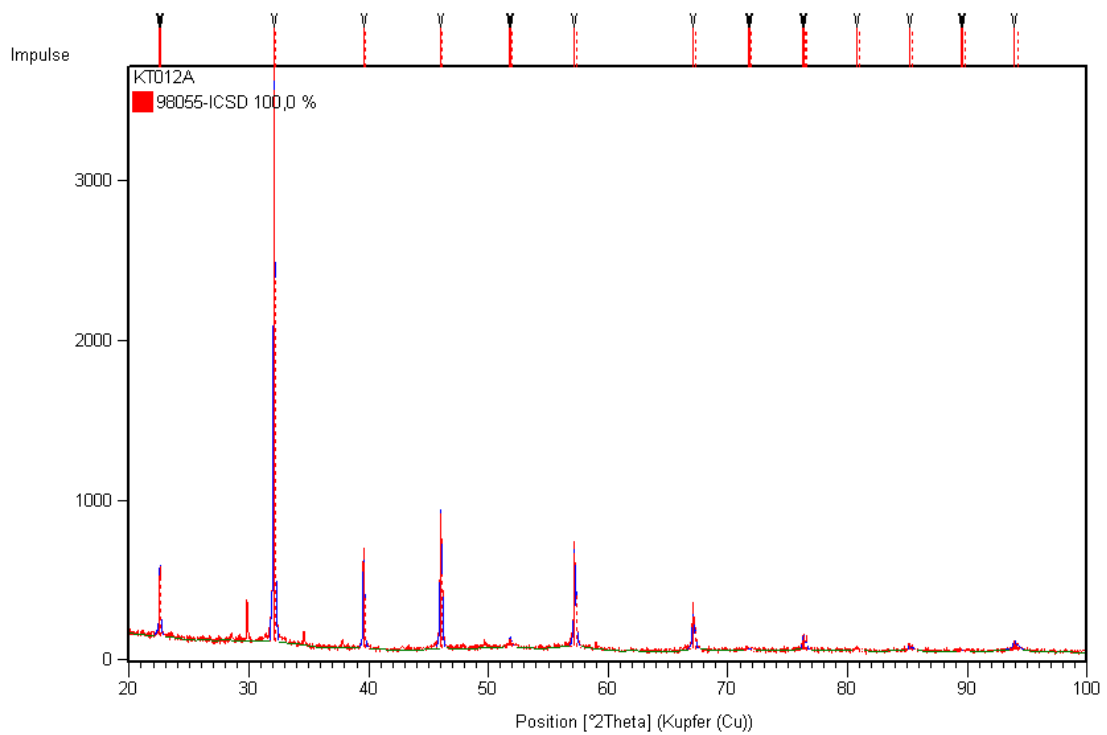


Abbildung 15-32: XRD von BNT-75BKT 5K/min offener Umsatz, in Pulver gesintert

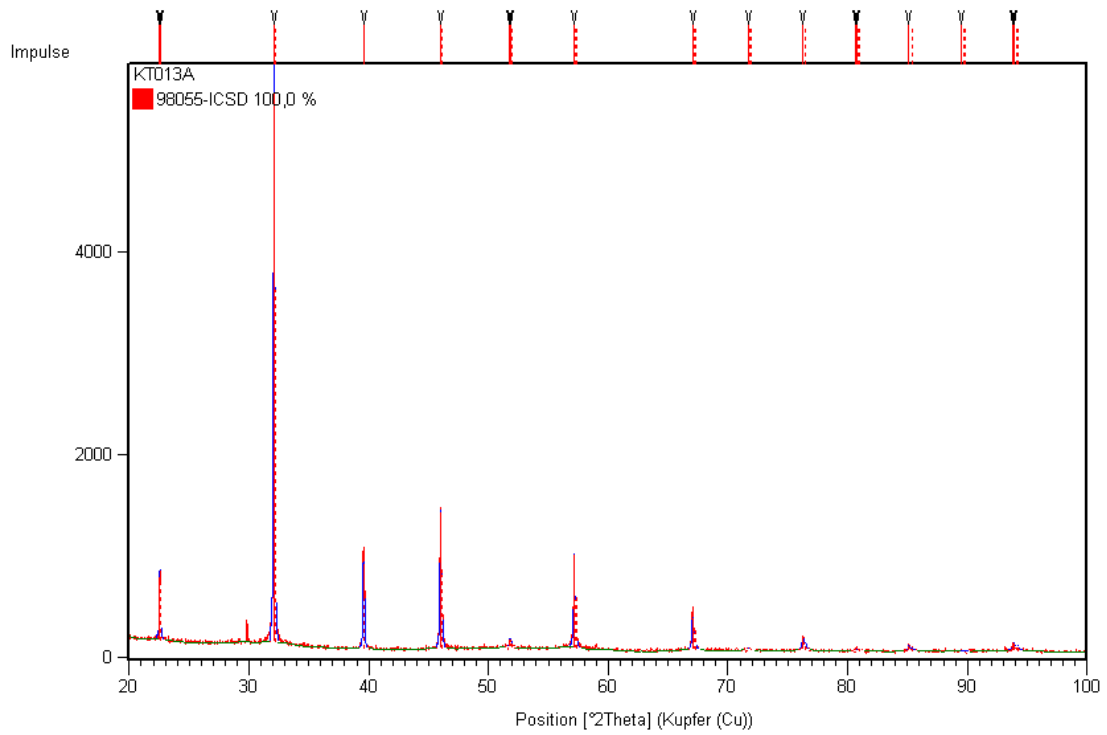


Abbildung 15-33: XRD von BNT-75BKT 5K/min geschlossener Umsatz, leer gesintert

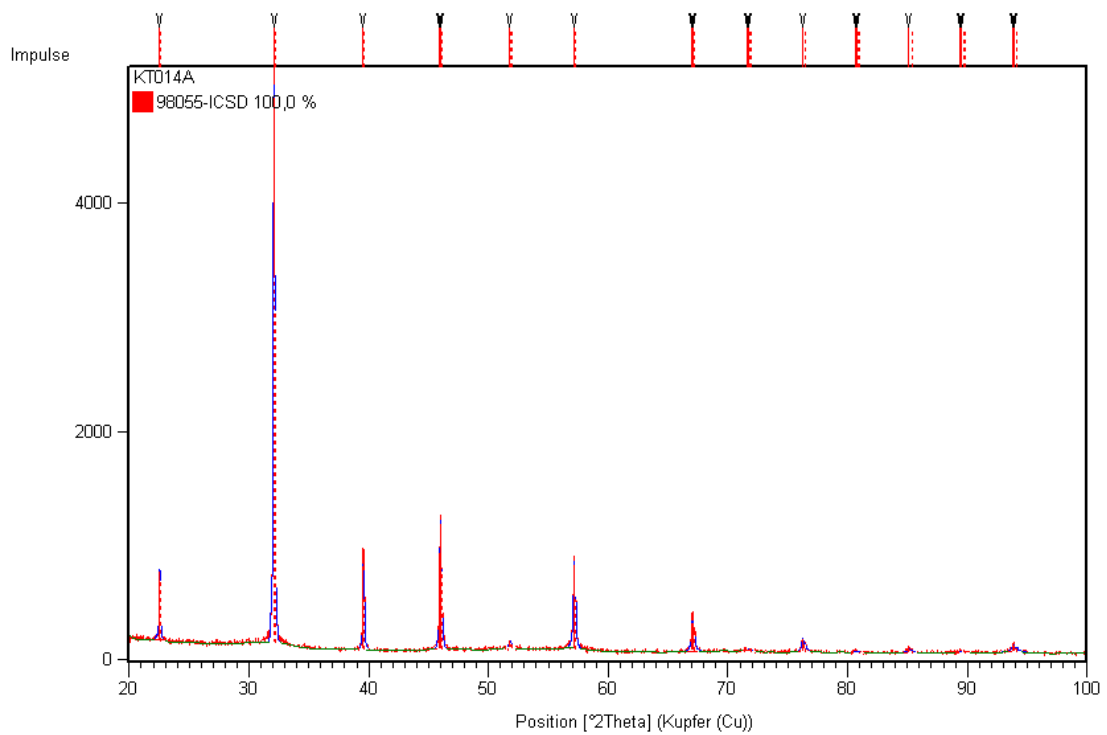


Abbildung 15-34: XRD BNT-75BKT 5K/min geschlossener Umsatz, in Pulver gesintert

16 Literatur und Quellenangabe

-
- ¹ Schaumburg, H. (1994). *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik* (5th ed.). Hamburg-Hartburg: Stuttgart, B.G. Teubner.
- ² Curie, J., & Curie, P. (1980). Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. *Bulletin de la Société Minéralogique*, 3, 90-93.
- ³ Moulson, A. J. ., & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics* (2nd ed.). West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd.
- ⁴ Tejuca, L. G. (1989). Properties of perovskite-type oxides I: Bulk and surface studies. *Journal of Less Common Metals*, 146, 251-259.
- ⁵ Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of American Ceramic Society*, 84(4), 797- 818.
- ⁶ Waser, R., Böttger, U., Tiedke, S. (2005). *Polar Oxides*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag
- ⁷ Randall, C. a., Kelnberger, a., Yang, G. Y., Eitel, R. E., & Shrout, T. R. (2005). High Strain Piezoelectric Multilayer Actuators; A Material Science and Engineering Challenge. *Journal of Electroceramics*, 14(3), 177-191. doi:10.1007/s10832-005-0956-5
- ⁸ Im, I. (2000). Multilayer piezoelectric actuator with AgPd internal electrode. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(7), 1011-1015. doi:10.1016/S0955-2219(99)00235-6
- ⁹ Setter, N. (2001). Electroceramics: looking ahead. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10-11), 1279-1293. doi:10.1016/S0955-2219(01)00217-5
- ¹⁰ Wolny, W. (2005). Application driven industrial development of piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12), 1971-1976. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.221
- ¹¹ Lee, T., Kwok, K. W., Li, H. L., & Chan, H. L. W. (2009). Lead-free alkaline niobate-based transducer for ultrasonic wirebonding applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, 150(2), 267-271. doi:10.1016/j.sna.2009.01.010
- ¹² Zeng, M., Or, S. W., & Chan, H. L. W. (2010). First-principles study on the electronic and optical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric crystal. *Journal of Applied Physics*, 107(4), 043513. doi:10.1063/1.3309407
- ¹³ Panda, P. K. (2009). Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *Journal of Materials Science*, 44(19), 5049-5062. doi:10.1007/s10853-009-3643-0
- ¹⁴ Takenaka, T., & Nagata, H. (2005). Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12), 2693-2700. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.125
- ¹⁵ Jaffe, B., Cook, (1971) W.R., *Piezoelectric Ceramics*. London and New York: Academic Press
- ¹⁶ Zhang, S.-T., Kounga, A. B., Aulbach, E., Jo, W., Granzow, T., Ehrenberg, H., Rödel, J. (2008). Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. II. Temperature dependent properties. *Journal of Applied Physics*, 103(3), 034108. doi:10.1063/1.2838476

-
- ¹⁷ Du, H., Zhou, W., Zhu, D., Fa, L., Qu, S., Li, Y., Pei, Z. (2008). Sintering Characteristic, Microstructure, and Dielectric Relaxor Behavior of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ Lead-Free Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(9), 2903-2909. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02528.x
- ¹⁸ Takeda, H., Harinaka, H., Shiosaki, T., Zubair, M. a., Leach, C., Freer, R., Hoshina, T., et al. (2010). Fabrication and positive temperature coefficient of resistivity properties of semiconducting ceramics based on the BaTiO_3 - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(2), 555-559. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.009
- ¹⁹ Hinterstein, M, Zhang, S., Kling, J., Jo, W., Hölzel, M., Senyshyn, A., Knapp, M., et al. Determination of the superstructure of lead free piezoelectric ceramics BNT-BT-KNN. *Materials Science*, 527-528.
- ²⁰ Elkechai, O., Mercurio, J. P. (1995). Ferroelectric ceramics in the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 systems. *IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 253-256.
- ²¹ Jo, Wook, Granzow, T., Aulbach, E., Rödel, J., Damjanovic, D. (2009). Origin of the large strain response in $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -modified $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free piezoceramics. *Journal of Applied Physics*, 105(9), 094102. doi:10.1063/1.3121203
- ²² DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, RICHTLINIE 2002/95/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 27. Januar 2003 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten. Amtsblatt der Europäischen Union, 2003; (37), pp 19-23
- ²³ Rödel, J., Jo, W., Seifert, K. T. P., Anton, E.-M., Granzow, T., & Damjanovic, D. (2009). Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(6), 1153-1177. doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x
- ²⁴ Takenaka, Tadashi, Nagata, H., Hiruma, Y. (2008). Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(No. 5), 3787-3801. doi:10.1143/JJAP.47.3787
- ²⁵ Otoničar, M., Škapin, S. D., Spreitzer, M., Suvorov, D. (2010). Compositional range and electrical properties of the morphotropic phase boundary in the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(4), 971-979. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.10.006
- ²⁶ Damjanovic, D. (2009). Comments on origins of enhanced piezoelectric properties in ferroelectrics. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 56(8), 1574-85. doi:10.1109/TUFFC.2009.1222
- ²⁷ Isupov, V. (2005). Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Perovskites and Their Solid Solutions. *Ferroelectrics*, 315(1), 123-147. doi:10.1080/001501990910276
- ²⁸ Elkechai, O., Manier, M., & Mercurio, J. P. (1996). $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT-KBT) System: A Structural and Electrical Study. *Phys. stat. sol. a*, 157, 499.
- ²⁹ Takenaka, T., Nagata, H., Hiruma, Y. (2009). Phase transition temperatures and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - and $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based bismuth Perovskite lead-free ferroelectric ceramics. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 56(8), 1595-612. doi:10.1109/TUFFC.2009.1224
- ³⁰ Kreisel, Glazer, Jones, Thomas. (2000). An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted Perovskite compounds: *Structure*, 12, 3267-3280.

-
- ³¹ Hiruma, Yuji, Yoshii, K., Nagata, H., Takenaka, T. (2008). Phase transition temperature and electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi}_{1/2}\text{A}_{1/2})\text{TiO}_3$ (A=Li and K) lead-free ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 103(8), 084121. doi:10.1063/1.2903498
- ³² Chen, I.W. (2000). Structural origin of relaxor ferroelectrics –revisited. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61, 197-208
- ³³ Krauss, W., Schütz, D., Mautner, F. A., Feteira, A., & Reichmann, K. (2010). Piezoelectric properties and phase transition temperatures of the solid solution of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – $x\text{SrTiO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(8), 1827-1832. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.001
- ³⁴ Hiruma, Y., Imai, Y., Watanabe, Y., Nagata, H., & Takenaka, T. (2008). Large electrostrain near the phase transition temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – SrTiO_3 ferroelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, 92(26), 262904. doi:10.1063/1.2955533
- ³⁵ 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. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.10.002
- ³⁶ Li, Z. F., Wang, C. L., Zhong, W. L., Li, J. C., Zhao, M. L. (2003). Dielectric relaxor properties of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectrics prepared by sol–gel method. *Journal of Applied Physics*, 94(4), 2548. doi:10.1063/1.1592290
- ³⁷ Uchida, K., Kikuchi, T. (1978). Subsolidus Phase Equilibria in the System Na_2O – Bi_2O_3 – TiO_2 at 1000°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 61(1-2), 5-8. doi:10.1111/j.1151-2916.1978.tb09217.x
- ³⁸ Zhang, S.-T., Kounga, A. B., Aulbach, E., Granzow, T., Jo, W., Kleebe, H.-J., Rödel, J. (2008). Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 – $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. I. Structure and room temperature properties. *Journal of Applied Physics*, 103, 034107
- ³⁹ Randall, C. a., Kelnberger, a., Yang, G. Y., Eitel, R. E., Shrout, T. R. (2005). High Strain Piezoelectric Multilayer Actuators A Material Science and Engineering Challenge. *Journal of Electroceramics*, 14(3), 177-191. doi:10.1007/s10832-005-0956-5
- ⁴⁰ Walsh, A., Watson, G., Payne, D., Edgell, R., Guo, J., Glans, P.-A., Learmonth, T., et al. (2006). Electronic structure of the α and δ phases of Bi_2O_3 : A combined ab initio and x-ray spectroscopy study. *Physical Review B*, 73(23), 1-13. doi:10.1103/PhysRevB.73.235104
- ⁴¹ Krauss, W., Schütz, D., Naderer, M., Orosel, D., Reichmann, K. (2011). BNT-based multilayer device with large and temperature independent strain made by a water-based preparation process. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(9), 1857-1860. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.032
- ⁴² Spreitzer, Matjas, Valant, M., Suvorov, D. (2004). THE SYNTHESIS OF $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ CERAMICS. *Advanced Materials*, 38(6), 313-316.
- ⁴³ Reed, J.S. (1995). Principles of Ceramics Processing (2nd ed.). New York, John Wiley & Sons, Inc.
- ⁴⁴ Lee, B.I., Pope, E.J.A., (1994) Chemical Processing of Ceramics. New York: Marcel Dekker, Inc.
- ⁴⁵ Zhu, M, Hou, L., Hou, Y., Liu, J., Wang, H., Yan, H. (2006). Lead-free $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ powders and ceramics prepared by a sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 99(2-3), 329-332. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.10.031

-
- ⁴⁶ Li, Z. F., Wang, C. L., Zhong, W. L., Li, J. C., Zhao, M. L. (2003a). Dielectric relaxor properties of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectrics prepared by sol-gel method. *Journal of Applied Physics*, 94(4), 2548. doi:10.1063/1.1592290
- ⁴⁷ Maurya, D., Murayama, M., Prya, S. (2011). Synthesis and Characterization of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Whiskers and their Transformation to $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (9), 2857-2871.
- ⁴⁸ Khamman, O., Watcharapasorn, A., Pengpat, K., Tunkasiri, T. (2006). Fine grained bismuth sodium titanate ceramics prepared via vibro-milling method. *Journal of Materials Science*, 41(16), 5391-5394. doi:10.1007/s10853-006-0405-0
- ⁴⁹ Zaremba, T. (2008). Thermoanalytical study of the synthesis of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92,(2),583-587.
- ⁵⁰ Zaremba, T. (2003). Application of thermal analysis to study the synthesis of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 74, 653-658.
- ⁵¹ Coble, R. L. (1961). Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. *Journal of Applied Physics*, 32(5), 787. doi:10.1063/1.1736107
- ⁵² Burke, J. E. (1957). Role of Grain Boundaries in Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 40(3), 80-85. doi:10.1111/j.1151-2916.1957.tb12580.x
- ⁵³ Kingery, W. D., Berg, M. (1955). Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion. *Journal of Applied Physics*, 26(10), 1205. doi:10.1063/1.1721874
- ⁵⁴ Taylor, N. W. (1934). Reactions Between Solids in the Absence of a Liquid Phase. *Journal of the American Ceramic Society*, 17(1-12), 155-163. doi:10.1111/j.1151-2916.1934.tb19298.x
- ⁵⁵ 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. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03977.x
- ⁵⁶ Kholam, Y. B., Deshpande, S. B., Samuel, V., Potdar, H. S. (2008). Synthesis of bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) powders via calcination of microwave-hydrothermally (MH) derived precursor. *Sciences-New York*, 15(February), 51-54.
- ⁵⁷ Motohashi, T., Kimura, T. (2008). Formation of Homo-Template Grains in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ Prepared by the Reactive-Templated Grain Growth Process. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(12), 3889-3895. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02809.x
- ⁵⁸ König, Jakob, Spreitzer, M., Suvorov, D. (2011). Influence of the synthesis conditions on the dielectric properties in the $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-KTaO}_3$ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(11), 1987-1995. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.007
- ⁵⁹ Spreitzer, M., Valant, M., Suvorov, D. (2007). Sodium deficiency in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Journal of Materials Chemistry*, 17(2), 185. doi:10.1039/b609606a
- ⁶⁰ Keller, E., Röhr, C. (2008). Structural changes within and between the two isotypic series ABiO_2 (A = Na, K, Rb, Cs) and ASbO_2 (A = K, Rb, Cs). *Zeitschrift für Kristallographie*, 223(7), 431-440. doi:10.1524/zkri.2008.0045
- ⁶¹ Kargin, Y. F., Egorysheva, A. V. (2005). Phase relation in the solidus region of the $\text{Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 50(12), 2068-2071.

-
- ⁶² Bao, Ningzhong, Feng, X. I. N., Lu, X., Yang, Z. (2002). Study on the formation and growth of potassium titanate whiskers, 7, 3035 - 3043.
- ⁶³ Bao, Ningzhong, Feng, X., Shen, L., Lu, X. (2002). Calcination Syntheses of a Series of Potassium Titanates and Their Morphologic Evolution. *Crystal Growth & Design*, 2(5), 437-442. doi:10.1021/cg025541+
- ⁶⁴ Sanchez-Monjaras, T., Gorokhovskiy, A., Escalante-Garcia, J. I. (2008). Molten Salt Synthesis and Characterization of Potassium Polytitanate Ceramic Precursors with Varied TiO₂/K₂O Molar Ratios. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(9), 3058-3065. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x
- ⁶⁵ Oota, T., Saito, H., Yamai, I. (1979). Synthesis of potassium hexatitanate fibers by hydrothermal dehydration method. *Journal of Crystal Growth*, 46.
- ⁶⁶ Li, Z. F., Wang, C. L., Zhong, W. L., Li, J. C., Zhao, M. L. (2003a). Dielectric relaxor properties of K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ferroelectrics prepared by sol-gel method. *Journal of Applied Physics*, 94(4), 2548. doi:10.1063/1.1592290
- ⁶⁷ Hou, L., Hou, Y., Song, X., Zhu, M., Wang, H., Yan, H. (2006). Sol-gel-hydrothermal synthesis and sintering of K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ nanowires. *Materials Research Bulletin*, 41(7), 1330-1336. doi:10.1016/j.materresbull.2005.12.010
- ⁶⁸ 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. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02469.x
- ⁶⁹ Lehman, R. (1998). Thermal stability of potassium carbonate near its melting point. *Thermochimica Acta*, 316(1), 1-9. doi:10.1016/S0040-6031(98)00289-5
- ⁷⁰ Chen P-Y, Chou C-C, Tseng T-Y, C. H. (2009). Second Phase and Defect Formation in Bi_{0.5}Na_{0.5-x}K_xTiO₃ Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49, 061506.
- ⁷¹ Reisman, A. (1940). Heterogeneous equilibria in the system K₂CO₃-Na₂CO₃, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81 (4), pp 807-811 DOI: 10.1021/ja01513a014
- ⁷² Lehman, R. (1998). Thermal stability of potassium carbonate near its melting point. *Thermochimica Acta*, 316(1), 1-9. doi:10.1016/S0040-6031(98)00289-5
- ⁷³ Risold, D., Hallstedt, B., Gauckler, L.J., Lukas, H.L., Fries, S.G.(1995). The Bismuth-Oxygen System. *Journal of Phase Equilibria*, 16, 223-234
- ⁷⁴ Erikson, G., Pelton, A.D. (1993). Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MnO-TiO₂, MgO-TiO₂, FeO-TiO₂, Ti₂O₃-TiO₂, Na₂O-TiO₂, and K₂O-TiO₂ systems. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 24(5), 795-805, DOI: 10.1007/BF02663140
- ⁷⁵ Masuda, Y., Masumoto, H., Baba, A., Goto, T., Hirai, T. (1992). *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 31 [9B] 3108-3112
- ⁷⁶ Anton, E.-M., Jo, W., Trodahl, J., Damjanovic, D., Rödel, J. (2011). Effect of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ on Properties at and off the Morphotropic Phase Boundary in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(5), 055802. doi:10.1143/JJAP.50.055802
- ⁷⁷ Do, N.-B., Lee, H.-B., Yoon, C.-H., Kang, J.-K., Lee, J.-S., Kim, I.-W. (2011). Effect of Ta-Substitution on the Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO₃ Ceramics.

-
- Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 12(2), 64-67.
doi:10.4313/TEEM.2011.12.2.64
- ⁷⁸ Davies, M., Aksel, E., Jones, J. L. (2011). Enhanced High-Temperature Piezoelectric Coefficients and Thermal Stability of Fe- and Mn-Substituted $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(5), 1314-1316. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04441.x
- ⁷⁹ Hiruma, Y., Watanabe, Y., Nagata, H., Takenaka, T. (2007). Phase transition temperatures of divalent and trivalent ions substituted $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}$ ceramics. *Key Engineering Materials*, 350, 93-96.
- ⁸⁰ Kling, J., Hayn, S., Schmitt, L. a., Gröting, M., Kleebe, H.-J., Albe, K. (2010). A-site occupancy in the lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)_{0.94}-(\text{BaTiO}_3)_{0.06}$ piezoceramic: Combining first-principles study and TEM. *Journal of Applied Physics*, 107(11), 114113. doi:10.1063/1.3437631
- ⁸¹ Lei, N., Zhu, M., Yang, P., Wang, L., Wang, L., Hou, Y., Yan, H. (2011). Effect of lattice occupation behavior of Li^+ cations on microstructure and electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics. *Journal of Applied Physics*, 109(5), 054102. doi:10.1063/1.3555598
- ⁸² Nagata, H., Takenaka, T. (2001). Additive effects on electrical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1299-1302.
- ⁸³ Zuo, R., Ye, C., Fang, X., Li, J. (2008). Tantalum doped $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(4), 871-877.
doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.011
- ⁸⁴ Raymond, M. (1996). Defects and charge transport in Perovskite ferroelectrics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(10), 1507-1511. doi:10.1016/0022-3697(96)00020-0
- ⁸⁵ Ng, C. Y., Razak, K. A. (2011). Properties of praseodymium-doped bismuth potassium titanate $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)$ synthesised using the soft combustion technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(3), 942-947. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.136
- ⁸⁶ Wang, X. X., Tang, X. G., Kwok, K. W., Chan, H. L. W., Choy, C. L. (2003). Effect of excess Bi_2O_3 on the electrical properties and microstructure of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Applied Physics A*, 80(5), 1071-1075. doi:10.1007/s00339-003-2350-y
- ⁸⁷ Rao, K. S. (2010). Effect of Ba^{2+} in BNT ceramics on dielectric and conductivity properties. *Natural Science*, 02(04), 357-367. doi:10.4236/ns.2010.24043
- ⁸⁸ Anton, E.-M., Jo, W., Trodahl, J., Damjanovic, D., Rödel, J. (2011). Effect of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ on Properties at and off the Morphotropic Phase Boundary in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(5), 055802. doi:10.1143/JJAP.50.055802
- ⁸⁹ Sung, Y. S., Kim, J. M., Cho, J. H., Song, T. K., Kim, M. H., Park, T. G. (2011). Effects of Bi nonstoichiometry in $(\text{Bi}_{0.5+x}\text{Na})\text{TiO}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*, 98(1), 012902.
doi:10.1063/1.3525370
- ⁹⁰ Sung, Y. S., Kim, J. M., Cho, J. H., Song, T. K., Kim, M. H., Chong, H. H., Park, T. G., et al. (2010). Effects of Na nonstoichiometry in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{TiO}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*, 96(2), 022901. doi:10.1063/1.3275704
- ⁹¹ Nagata, H., Takenaka, T. (2001). Effects of substitution on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free ferroelectrics. ISAF 2000. Proceedings of the 2000 12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (IEEE Cat. No.00CH37076), 45-51. Ieee.
doi:10.1109/ISAF.2000.941510

-
- ⁹² Wang, X., Tang, X., Chan, H., Choy, P., Liu, P. (2005). TiO-nonstoichiometry dependence on piezoelectric properties and depolarization temperature of (BiNa)BaTiO₃ lead-free ceramics. *Solid State Communications*, 134(10), 659-663. doi:10.1016/j.ssc.2005.03.018
- ⁹³ Naderer, M. (2010). Untersuchung von Sekundärphasen in festen Lösungen von Bismut-Natrium-Kalium-Titanat. Technische Universität Graz.
- ⁹⁴ Skoog, D.A., Leary, J.J. *Instrumentelle Analytik – Grundlagen-Geräte-Anwendungen*. 1996, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, pp 407-410
- ⁹⁵ Otto, M. (2006) *Analytische Chemie*. (3. Auflage). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp 230-236
- ⁹⁶ Skoog, D.A., Leary, J.J. *Instrumentelle Analytik – Grundlagen-Geräte-Anwendungen*. 1996, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, pp 260ff
- ⁹⁷ Larrea, M. T., Gómez-pinilla, I., Farinas, J. C. (1997). Microwave-assisted Acid Dissolution of Sintered Advanced Ceramics for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(11), 1323-1332. doi:10.1039/a702875j
- ⁹⁸ Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N. (1995). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (101st ed.). Berlin: de Gruyter.
- ⁹⁹ Hou, Y., Huang, Z., Xue, J., Wu, Y., Shen, X., Chu, J. (2005). Study of the ferroelectricity in Bi₂Ti₂O₇ by infrared spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Letters*, 86(11), 112905. doi:10.1063/1.1875755
- ¹⁰⁰ Yoneda, Y., Mizuki, J., Katayama, R., Yagi, K., Terauchi, H., Hamazaki, S., & Takashige, M. (2003). Stacking-fault-induced intermediate structure in bismuth titanate. *Applied Physics Letters*, 83(2), 275. doi:10.1063/1.1592000
- ¹⁰¹ Kholam, Y. B., Deshpande, S. B., Samuel, V., Potdar, H. S. (2008). Synthesis of bismuth titanate Bi₄Ti₃O₁₂ powders via calcination of microwave-hydrothermally (MH) derived precursor. *Sciences- New York*, 15(February), 51-54.
- ¹⁰² Zhen, L., Xu, C. Y., Wang, W. S., Lao, C. S., Kuang, Q. (2009). Electrical and photocatalytic properties of Na₂Ti₆O₁₃ nanobelts prepared by molten salt synthesis. *Applied Surface Science*, 255(7), 4149-4152. doi:10.1016/j.apsusc.2008.11.003
- ¹⁰³ Sanchez-Monjaras, T., Gorokhovskiy, A., Escalante-Garcia, J. I. (2008). Molten Salt Synthesis and Characterization of Potassium Polytitanate Ceramic Precursors with Varied TiO₂/K₂O Molar Ratios. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(9), 3058-3065. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x
- ¹⁰⁴ Oniyama, E., Wahlbeck, P.G. (1998) Phase Equilibria in the Bismuth-Oxygen System. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 4418-4425.
- ¹⁰⁵ Gopalakrishnan, J., Sivakumar, T., Thangadurai, V., Subbanna, G. N. (1999). A[Bi₃Ti₄O₁₃] and A[Bi₃PbTi₅O₁₆] (A = K, Cs): New n = 4 and n = 5 Members of the Layered Perovskite Series, A[A_{n-1}B_nO_{3n+1}], and Their Hydrates. *Inorganic chemistry*, 38(12), 2802-2806.
- ¹⁰⁶ International Organisation for Standardization. (2003). *Stahl - Mikrophotographische Bestimmung der scheinbaren Korngröße (ISO 643:2003)*.
- ¹⁰⁷ Kang, S.-J. L. (2005). *Sintering - Densification, Grain Growth & Microstructure*. Oxford, UK: Elsevier Butterworth Heinemann.