

Dipl.-Ing. Ludger Ulrich Schneider-Störmann,  
Aachen

# **Transiente Vorgänge in donatordotierten Bariuntitanat-Keramiken**

Reihe **9**: Elektronik

Nr. **271**

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1. Technische Relevanz .....	1
1.2. Stand der Forschung .....	2
1.3. Zielsetzung dieser Arbeit und Vorgehensweise .....	3
<b>2. Defektchemische Eigenschaften von Bariumtitanat – Keramiken</b> .....	<b>5</b>
2.1. Ferroelektrische und kristallographische Eigenschaften von Bariumtitanat .....	6
2.2. Übersicht der industriellen Anwendungen von donator- und codotierten Bariumtitanat – Keramiken .....	7
2.3. Defektchemische Grundlagen .....	10
2.3.1. Defektgleichgewichte in donatordotiertem Bariumtitanat .....	11
2.3.1.A. Schottkygleichgewicht .....	12
2.3.1.B. Sauerstoffgleichgewicht .....	15
2.3.1.C. Tieftemperaturgleichgewicht .....	16
2.3.1.D. Leitfähigkeitsberechnung in donatordotierten Bariumtitanat – Einkristallen .....	16
2.3.1.E. Defektkonzentrationen in donatordotiertem Bariumtitanat .....	17
2.3.1.F. Massenänderungen der Keramiken durch Variation des Sauerstoffpartialdrucks ....	21
2.3.2. Die numerische Berechnung der Defektchemie und der Elektrostatik eines Korngrenzüberganges .....	22
2.3.2.A. Numerisches Verfahren zur Berechnung der Defektchemie einer Korngrenze .....	22
2.3.2.B. Bestätigung des Modells .....	24
2.3.3. Zusammenfassung der für diese Arbeit relevanten Ergebnisse .....	25
2.4. Undotiertes und akzeptordotiertes Bariumtitanat .....	25
2.5. Gleichgewichtseinstellung in donatordotierten Bariumtitanat–Keramiken .....	27
2.5.1. Kompensation von Lanthan in hoch- und niederdotierten Bariumtitanat – Keramiken ....	27
2.5.2. Makroskopische Eigenschaften der Einstellkinetik bei hohen Temperaturen .....	30
2.5.3. Zusammenfassung der für diese Arbeit relevanten Ergebnisse .....	33
2.6. Abgrenzung zu Strontiumtitanat .....	34
<b>3. Meßtechnische Verfahren zur Erfassung der elektrischen Eigenschaften</b> .....	<b>36</b>
3.1. Interpretation von Messungen elektrokeramischer Bauelemente .....	36
3.1.1. Das Brick wall–Modell .....	36
3.1.2. Inhomogener spezifischer Widerstand .....	37
3.2. Widerstandsmessung .....	40
3.2.1. Der Meßplatz und seine Performance .....	40
3.2.1.A. Aufbau und prinzipielle Funktionsweise des Meßplatzes .....	40
3.2.1.B. Der Meßverstärker .....	42
3.2.2. Wissenschaftlicher Nutzen der Meßanlage .....	43
<b>4. Transientes Verhalten in donatordotierten Bariumtitanat – Keramiken</b> .....	<b>44</b>
4.1. Der PTC als Beispiel eines Bauelementes im thermodynamischen Ungleichgewicht .....	44
4.1.1. Das Modell von Heywang .....	45
4.1.2. Die Erweiterungen von Jonker .....	46
4.1.3. Die Arbeiten von Wernicke, Daniels, Hennings und Hårdtl .....	47
4.2. Gleichgewichtsänderungen und Ungleichgewichte .....	49
4.2.1. Diffusionskoeffizienten der Sauerstoff- und Bariumleerstellen .....	50
4.2.2. Defektchemische Betrachtungen .....	51
4.2.3. Defektkonzentrationen an der Grenzfläche und im Korninnern .....	55
4.2.4. Materialspezifische diffusionsbestimmende Größen .....	57
4.2.5. Problemspezifische Lösungen der Diffusionsgleichung .....	59
4.2.6. Numerische Umsetzung und Berechnungsablauf .....	61
4.2.6.A. Diskretisierung .....	62
4.2.6.B. Die Berechnungsalgorithmen... ..	63
4.2.6.C. Bestimmung der Massenänderung nach einem Sprung im Sauerstoffpartialdruck ...	64

<b>4.3. Ergebnisse, Vergleich mit Messungen und Erweiterungen</b> .....	<b>64</b>
4.3.1. Berechnung der Defektverteilung bei einem Wechsel in der Kationenleerstellenkompensation ..	65
4.3.2. Berechnung der Defektverteilung bei einem Wechsel von der Elektronen- in die Kationenleerstellenkompensation .....	69
4.3.3. Bariumleerstelldiffusion während einer Temperaturänderung im Schottkygleichgewicht ..	71
4.3.4. Bariumleerstelldiffusion während einer Temperaturänderung im Schottkygleichgewicht nach einem Wechsel des Sauerstoffpartialdrucks .....	76
<b>4.4. Résumée</b> .....	<b>77</b>
<b>5. PTC-Effekt in hochdotierter Bariumtitanat – Keramik</b> .....	<b>80</b>
<b>5.1. Alte Grenzen des Machbaren</b> .....	<b>80</b>
5.1.1. Probenpräparation .....	80
5.1.2. Korngrößenanomalie in Netto-donator-dotierten Bariumtitanat – Keramiken .....	84
<b>5.2. Ba<sub>1-x</sub>LaxTiO<sub>3</sub>-Keramiken mit PTC-Effekt</b> .....	<b>85</b>
5.2.1. Notwendige Bedingungen für ein PTC-Verhalten .....	86
5.2.2. Die Umgehung der Korngrößenanomalie durch druckinduziertes Sintern .....	86
5.2.2.A. Hochtemperaturkalzination .....	87
5.2.2.B. Bestimmung der Korngrößen und Trennen in Größenklassen .....	88
5.2.2.C. Korngrenz-Dekoration mit Mangan .....	89
5.2.2.D. Druckinduziertes Sintern .....	90
5.2.3. Die Umgehung der Korngrößenanomalie durch reduzierendes Sintern .....	91
5.2.4. Feinkörnige Keramiken .....	92
5.2.5. Thermische Nachbehandlung, Einstellen der Defektchemie .....	93
5.2.6. Ergebnisse .....	94
5.2.6.A. Druckinduziertes Sintern .....	94
5.2.6.B. Sintern in reduzierenden Atmosphären .....	97
5.2.6.C. Feinkörnige Keramiken .....	100
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>103</b>
<b>Anhang</b> .....	<b>107</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>123</b>
<b>Verwendete Symbole und Formelzeichen</b> .....	<b>128</b>