

Synthese Titanat-basierter Kern-Schale Mikro-Partikel zur Feldsteuerung in der Hochspannungstechnik

Lehmann, Sebastian

(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00012184>

Lizenz:



CC-BY-SA 4.0 International - Creative Commons, Attribution Share-alike

Publikationstyp: Ph.D. Thesis

Fachbereich: 11 Department of Materials and Earth Sciences

Quelle des Originals: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/12184>

Synthese Titanat-basierter Kern-Schale Mikro-Partikel zur Feldsteuerung in der Hochspannungstechnik

Synthesis of titanate-based core-shell micro particles for fieldgrading in HV applications

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Sebastian Lehmann aus Bensheim

Tag der Einreichung: 31.01.2020, Tag der Prüfung: 02.07.2020

Darmstadt – D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Donner



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachgebiet Materialanalytik
Fachbereich Materialwissenschaft

Synthese Titanat-basierter Kern-Schale Mikro-Partikel zur Feldsteuerung in der
Hochspannungstechnik
Synthesis of titanate-based core-shell micro particles for fieldgrading in HV applications

Genehmigte Dissertation von Sebastian Lehmann aus Bensheim

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Donner

Tag der Einreichung: 31.01.2020

Tag der Prüfung: 02.07.2020

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-121844

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/12184>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 30.1.2020

(Sebastian Lehmann)



Stay Hungry. Stay Foolish.

STEVE JOBS

At the end of life,
what really matters
is not what we bought,
but what we built;
not what we got,
but what we shared;
not our competence,
but our character;
and not our success,
but our significance.
Live a life that matters.
Live a life of Love.

AUTHOR UNKNOWN

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum zwischen Oktober 2016 und Dezember 2019 bei der Firma Merck KGaA in Darmstadt im Bereich Performance Materials in Kooperation mit dem Fachbereich Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt. Während der Erstellung dieser Arbeit bin ich vielen Personen begegnet, die mich auf meinem Weg unterstützt und motiviert haben und bei Fragen oder Problemen helfend zur Seite standen. All diesen Menschen spreche ich meinen Dank aus.

Zu Beginn möchte ich meinem Doktorvater Prof. Wolfgang Ensinger dafür danken, dass er die Betreuung dieser Arbeit übernommen hat. Neben der Dekanatsarbeit, der Betreuung anderer Doktoranden aus der Materialanalytik-Arbeitsgruppe und vielem mehr, waren die gemeinsamen Treffen und die Erreichbarkeit nicht immer selbstverständlich. Dennoch hat alles reibungslos funktioniert.

Ganz besonders danken möchte ich Johann Bauer, meinem Betreuer und Mentor bei Merck. Durch seine (für mich fast grenzenlos erscheinende) wissenschaftliche Expertise konnte ich unzählige Erfahrungen sammeln und mich als Wissenschaftler weiterentwickeln. Vielen Dank für die schöne gemeinsame Zeit, die Förderung und die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in einem so spannenden Arbeitsumfeld zu erstellen.

Für die Unterstützung im Labor möchte ich der gesamten Arbeitsgruppe bei Merck danken. Vielen Dank an Tanja Delp, Joachim Duschek, Nicole Haferkorn, Jürgen Hartmann, Andrea Heyland, Helge Knieß, Thomas Krasemann, Carsten Lorenz, Wolfgang Maus, Lydia Mallig, Manfred Parusel und Matthias Quenzer für Hilfestellungen, Anregungen und nette Gespräche. Besonders danke ich Manfred für die Hilfe bei der Erstellung und Auswertung des statistischen Versuchsplans, der ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit ist. Außerdem danke ich dem Betriebsbüro mit Jörn Beck, Oliver Eichner, Mauren Semiller und Rene Wiebe, ohne das ein reibungsloser Arbeitsablauf nicht gewährleistet wäre. Für die Möglichkeit, meine Arbeit in dieser Abteilung schreiben zu können, sowie finanzielle Unterstützung danke ich Sylke Klein, Carsten Handrosch und Carsten Plüg.

Für die unzähligen (aber schönen) Stunden am Elektronenmikroskop danke ich Anja Kilian und Jürgen Weiser. Ohne sie wäre diese Arbeit ziemlich abbildungslos. Danke auch an Bernd Küstner für die aufschlussreichen EDX-Messungen.

Ich bedanke mich bei der gesamten Gruppe des Fachgebietes Materialanalytik, die mich trotz der externen Erstellung meiner Doktorarbeit freundlich in die Runde aufgenommen und mich durch Hinterfragungen und Anregungen weiter angespornt hat. Hier gilt mein besonderer Dank Tim Böttcher, dessen Hilfsbereitschaft ich in vielen Dingen wie 3D-Druck oder LaTeX-Problemen in Anspruch genommen habe.

Dario De Carolis danke ich für die gemeinsam verbrachte Zeit bei UV-Vis-, EDX- und Raman-Messungen und vor allem für die vielen geführten wissenschaftlichen Diskussionen. Sich mit ihm auszutauschen hat mich immer vorangebracht und ohne ihn hätte die Arbeit nur halb so viel Spaß gemacht.

Diskutieren konnte ich auch mit Adeliene Schmitt und Lukas Hamm, denen ich darüber hinaus auch für Hilfe bei der Auswertung von Raman-Messungen, Erklärungen des Fällungsprozesses und Unterstützung mit Origin danken möchte.

Danke an Dr. Till Frömling, der mir sehr beim Verständnis der Varistor-Theorie geholfen hat und zudem einer meiner Prüfer sein wird.

Meinem Praktikanten Alexander Ott, den ich während meiner Promotion betreuen durfte und mich bei der Laborarbeit tatkräftig unterstützt hat, möchte ich ebenfalls danken.

Ohne die Hochspannungstechnik gäbe es zwar ein Material, aber keine Anwendung dafür. Daher vielen Dank an den Fachbereich Hochspannungstechnik der TU Darmstadt mit Julian Moxter, Rashid Hussain und Maximilian Secklehner, die mich mit Messungen, Erklärungen und Hinweisen unterstützt haben. Danke besonders an Prof. Volker Hinrichsen, der sich bereit erklärt hat, einer meiner Prüfer zu sein.

Danke an Sven Frank, der mich bei den Zugprüfungen unterstützt hat. Danke auch an Nicole Di Gallo und Anna Müller für die Durchführung von Röntgendiffrakometrie-Messungen und an Marcel Urban, der mir bei den Hochtemperatur-XRD-Messungen geholfen hat. In diesem Zusammenhang möchte ich Prof. Wolfgang Donner für die Erstellung des Zweitgutachtens danken.

Judith - danke, dass du an mich geglaubt hast und immer für mich da warst - besonders auch an solchen Tagen, an denen nicht alles rund lief.

Ein Dankeschön möchte ich auch an meine Eltern richten, die mir durch ihre Unterstützung und Förderung das Studium erst ermöglicht haben. Ohne euch hätte ich es nicht so weit geschafft.



Abstract

Titanates show outstanding properties, like high-temperature stability, wear resistance as well as corrosion- and oxidation resistance. Furthermore it is possible to influence electrical properties of these materials via doping specifically. This is why they are commonly applied as sintered bulk ceramics, like Multilayer Ceramic Chip Capacitors or sensors for temperature control for electronic devices.

The present work describes synthesis of core-shell micro-particles based on titanates via wet-chemical precipitation process with an ammonia/hydrogen peroxide solution and their characterization. By changing pH and temperature, doped barium- and strontiumtitanates, which crystallize in perovskite-structure, are precipitated on different ceramic substrates. The substrates show influence on geometry and density of the resulting particles. Calcination of the precipitated and dried material at high temperatures in oxidizing and reducing atmosphere leads to a granular structure on top of the substrate.

Characterization is done employing different methods, like electron microscopy and x-ray diffractometry to mention the two most important ones. Furthermore, spectroscopy-techniques (UV-Vis, Raman, XPS) and thermal analyses (TGA) are used.

The materials, which can be used as filler in polymers, are optimized for their non-linear electric properties with the help of 'design of experiments'. Therefore, current-density J is measured while increasing electric field strength E on prepared filler-silicone composite materials. Parameters are defined and evaluated which influence J - E -characteristic curve.

This new development can be potentially used for field grading applications in high voltage engineering. By intelligently responding to high electric fields, the field become equalized and the durability of high voltage cables and accessories like cable joints or terminations is increased.



Zusammenfassung

Die Materialklasse der Titanate weist hervorragende Eigenschaften wie Hochtemperaturstabilität, Verschleißfestigkeit sowie Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit auf. Darüber hinaus lassen sich die elektrischen Eigenschaften der Materialien beispielsweise durch Dotierungen gezielt verändern. Aus diesem Grund werden sie als gesinterte Vollkeramik bereits weit verbreitet als mehrlagige Kondensatoren oder Sensoren zur Temperaturkontrolle für elektronische Bauteile eingesetzt.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese Titanat-basierter Kern-Schale Mikro-Partikel über einen nasschemischen Fällungsprozess mithilfe einer ammoniakalischen Wasserstoffperoxid-Lösung und deren Charakterisierung. Es werden dotierte Barium- und Strontiumtitanate, die in der Perowskit-Struktur kristallisieren, durch Änderung des pH-Wertes und der Temperatur auf verschiedene keramische Substrate gefällt. Die Substrate haben dabei Einfluss auf Geometrie und Dichte der resultierenden Partikel. Aus dem gefällten und getrockneten Material wird über eine anschließende Kalzinierung bei hohen Temperaturen unter oxidierender und reduzierender Atmosphäre eine granuläre Struktur auf dem Substrat erzeugt.

Die Charakterisierung erfolgt mithilfe unterschiedlicher Methoden, wobei die Elektronenmikroskopie und die Röntgendiffraktometrie zwei der wichtigsten Werkzeuge darstellen. Daneben kommen Spektroskopie-Techniken (UV-Vis, Raman, XPS) und thermische Analysen (TGA) zum Einsatz.

Mithilfe der statistischen Versuchsplanung werden die Materialien, die als Füllstoffe in Polymeren eingesetzt werden können, auf nicht-linear elektrische Eigenschaften optimiert. Hierfür werden Füllstoff-Silikon-Komposite hergestellt, an denen die elektrische Stromdichte J bei sich ändernder elektrischer Feldstärke E gemessen wird. Es werden Parameter definiert, mit denen der Verlauf der J - E -Kennlinie beeinflusst werden kann.

Eine mögliche Anwendung dieser Neuentwicklung findet sich im Bereich der Feldsteuerung in der Hochspannungstechnik. Indem das Material intelligent auf hohe elektrische Feldstärken reagiert, werden Felder entzerrt beziehungsweise Feldüberhöhungen abgebaut und das Hochspannungskabel und andere Zubehörteile, wie Kabelmuffen und Endverschlüsse, erhalten eine höhere Lebensdauer.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Chemisch - Analytische Charakterisierung der Materialien	3
2.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) .	3
2.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	5
2.3. Röntgendiffraktometrie (XRD)	6
2.4. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	7
2.5. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	8
2.6. UV-Vis-Spektroskopie	8
2.7. Raman-Spektroskopie	9
2.8. Infrarot-Spektroskopie	10
2.9. Farbmessung	11
2.10. Thermische Analyse	12
2.11. Dynamische Wasserdampfsorptionsmessung	12
2.12. Partikelgrößenmessung	12
2.13. Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode	13
2.14. Pyknometrie zur Dichtebestimmung eines Festkörpers	14
2.15. Bestimmung des Isoelektrischen Punktes (IEP)	15
2.16. Bestimmung der Ölzahl	15
2.17. Zugversuch	15
3. Theoretische Grundlagen	17
3.1. Silikone	17
3.2. Elektrisch leitfähige Oxide	19
3.3. Varistoren	21
3.3.1. Ursprung des Varistor-Verhaltens	22
3.3.2. Dotierung und Mikrostruktur	24
3.3.3. Mikrovaristoren	25
3.3.4. Feldsteuernder Füllstoff auf Titanat-Basis	29
3.4. Oxide in Perowskit-Struktur	30
3.5. Statistische Versuchsplanung	32
4. Synthese von Kern-Schale Mikro-Partikeln	35
4.1. Substrate	35
4.1.1. Aluminiumoxid-Plättchen	36
4.1.2. Aluminiumoxid-Kugeln	39
4.1.3. Alumosilikat-Hohlkugeln	40

4.2. Nasschemischer Fällungsprozess	43
4.2.1. Belegungsgrad	50
4.2.2. Undotierte Proben	55
4.2.3. Dotierungen	61
4.2.3.1. Niob	62
4.2.3.2. Mangan	69
4.2.3.3. Cer	77
4.2.4. Doppelbelegung	82
4.2.5. Fällung durch Änderung des pH-Wertes	87
4.2.6. Fällung durch Änderung der Temperatur	90
4.3. Kalzinierung	97
4.4. Betrachtung der aus dem statistischen Versuchsplan resultierenden Materialien	110
4.5. Fällung auf kugelförmigem Substrat	113
5. Elektrische Charakterisierung der Materialien	117
5.1. Probenherstellung	117
5.2. Elektrische Messung	118
5.3. Perkolations-effekte	123
5.4. Ergebnisse der elektrischen Messungen	125
5.4.1. Substrate	125
5.4.2. Undotierte Proben	126
5.4.3. Auswirkung der Reaktortemperatur auf elektrische Eigenschaften	127
5.4.4. Auswirkung der Atmosphäre bei der Kalzinierung auf elektrische Eigenschaften	128
5.4.5. Füllstoff auf kugelförmigem Substrat	130
5.5. Auswertung des statistischen Versuchsplans	131
6. Zusammenfassung und Ausblick	135
A. Chemikalienliste	I
B. Durchgeführte Versuche	III

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (REM)	3
2.2. Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM)	5
2.3. Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers (XRD) für Messung in Transmission und Reflexion	6
2.4. Schematischer Aufbau einer wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA)	7
2.5. Schematischer Aufbau eines Raman-Spektrometers	10
2.6. CIEL*a*b*-Farbraum	11
2.7. Pyknometer zur Bestimmung der Dichte pulverförmiger Materialien	14
2.8. Genormter Schulterstab „Type 2“ mit Maßen nach ISO 37	16
3.1. Zugversuchsdaten von ungefüllten und gefüllten RTV-2- und LSR-Proben	18
3.2. Polyadditionsreaktion von Siloxanmolekülen	19
3.3. Bandmodelle eines Leiters, Halbleiters und Isolators	20
3.4. Bandmodell eines dotierten Halbleiters mit zusätzlichem Donator- und Akzeptorniveau . .	21
3.5. Charakteristische Kennlinie eines ZnO-Varistors in doppellogarithmischer Auftragung von Elektrischer Feldstärke gegenüber Stromdichte	22
3.6. Schematische Darstellung einer Potentialbarriere zwischen zwei Körnern vor und nach dem Ladungsausgleich	23
3.7. Schematische Darstellung einer Potentialbarriere zwischen zwei Körnern bei angelegter Spannung	24
3.8. Elektronenmikroskopie-Aufnahmen von SiC-Partikeln	26
3.9. Elektronenmikroskopie-Aufnahmen von ZnO-Mikrovaristoren mit einem vom Hersteller angegebenen Schaltpunkt von ca. 500 V/mm	26
3.10. Elektronenmikroskopie-Aufnahmen von ZnO-Mikrovaristoren mit einem vom Hersteller angegebenen Schaltpunkt von ca. 1000 V/mm	27
3.11. Schematische Darstellung eines Koaxialkabels ohne und mit Feldsteuerschicht	28
3.12. ZnO-Mikrovaristor-Kennlinie und für Hochspannungsanwendungen erforderliche Kennlinie	29
3.13. Kristallstrukturen von BaTiO ₃ und SrTiO ₃	30
3.14. Gitterkonstanten eines Ba _x Sr _{1-x} TiO ₃ -Mischkristalls in Abhängigkeit des Sr-Gehaltes bei Raumtemperatur	32
4.1. Das Substrat dient für die zu fällende Spezies als Keim	36
4.2. Elektronenmikroskopieaufnahmen von Al ₂ O ₃ -Flakes, die als Substrat verwendet werden .	37
4.3. Partikelgrößenverteilung der Al ₂ O ₃ -Flakes	37
4.4. Diffraktogramm der Al ₂ O ₃ -Flakes mit indizierten Reflexen	38
4.5. Diffraktogramme der Al ₂ O ₃ -Flakes gemessen auf einem Klebefilm und in der Kapillare . .	38
4.6. Elektronenmikroskopieaufnahmen von Al ₂ O ₃ -Kugeln, die als Substrat verwendet werden .	39
4.7. Partikelgrößenverteilung der Al ₂ O ₃ -Kugeln	39

4.8. Diffraktogramm der Aluminiumoxid-Kugeln mit Indizierung der intensivsten Reflexe . . .	40
4.9. Elektronenmikroskopieaufnahmen von $(Al_2O_3)_n \cdot (SiO_2)_m$ -Hohlkugeln, die als Substrat verwendet werden	41
4.10. Partikelgrößenverteilung der $(Al_2O_3)_n \cdot (SiO_2)_m$ -Hohlkugeln	41
4.11. Diffraktogramm der Alumosilikat-Hohlkugeln mit Indizierung der intensivsten Reflexe . .	42
4.12. Fotografien der Ceramic Microspheres bei verschiedenen Temperaturen kalziniert im Vergleich zur nicht-kalzinierten Probe	43
4.13. Schematische Darstellung des verwendeten Laborreaktors zur nasschemischen Synthese von Kern-Schale-Partikeln	44
4.14. Fließbild des Verlaufs einer typischen Synthese mit den wichtigsten Parametern pH-Wert, Temperatur und Dosierrate	45
4.15. Graphische Auftragung der berechneten relativen Häufigkeit der bei einer Synthese in Lösung vorliegenden Spezies als Funktion des pH-Wertes	47
4.16. Vergleich der Summenkurven der vorliegenden Spezies bei der Synthese von $BaTiO_3$ und $SrTiO_3$	47
4.17. An der mit Hydroxid-Ionen abgesättigten Titan-Sauerstoff-Oberfläche ist die Bindung von Erdalkali-Ionen erschwert. Die Komplexierung mit Wasserstoffperoxid stellt Bindungsmöglichkeiten bereit	48
4.18. Schemazeichnung des Kern-Schale-Aufbaus der Partikel	48
4.19. DRIFT-Spektren von getrockneten, mit Nb, Mn und Ce dotierten und auf Al_2O_3 -Flakes gefällten $BaTiO_3$ - und $SrTiO_3$ -Proben	49
4.20. TEM-Aufnahmen des Querschnitts zweier Kern-Schale-Partikel nach der Fällung und nach der Kalzinierung	49
4.21. EDX-Mapping eines Partikels im Querschnitt nach der Fällung	50
4.22. EDX-Mapping eines Partikels im Querschnitt nach der Kalzinierung	50
4.23. REM-Aufnahmen eines $SrTiO_3$ dotiert mit 2 mol% Nb auf Al_2O_3 -Flakes nach der Trocknung	51
4.24. REM-Aufnahmen von Nb dotiertem $SrTiO_3$ gefällt auf Al_2O_3 -Flakes mit unterschiedlichem Belegungsgrad und kalziniert bei unterschiedlichen Temperaturen	52
4.25. Titan zu Aluminium- und Strontium zu Aluminium-Verhältnis der Nb-dotierten $SrTiO_3$ -Proben mit einem Belegungsgrad von 130 % aufgetragen gegenüber der Kalzinierungstemperatur	53
4.26. REM-Aufnahme einer Probe von Nb-dotiertem $SrTiO_3$ auf Al_2O_3 -Flakes mit einem Belegungsgrad von 150 % und sichtbarer Agglomerate desselben Materials (ohne Substrat), die als Nebenfällung bezeichnet werden	53
4.27. REM-Aufnahme einiger Kristallite mit interessantem Kornwachstum und schematische Kontur eines STO-Kristalls mit gekennzeichneten Facetten	54
4.28. TEM-Aufnahme eines Nb-dotierten $SrTiO_3$ -Kristallits, der epitaktisch auf dem Al_2O_3 -Substrat aufwächst	54
4.29. Kristallstrukturen zur Verdeutlichung des epitaktischen Wachstums von $SrTiO_3$ auf Al_2O_3 .	55
4.30. REM-Aufnahmen von undotiertem $BaTiO_3$ auf Al_2O_3 -Flakes, kalziniert an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	55

4.31. REM-Aufnahmen von undotiertem Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃ auf Al ₂ O ₃ -Flakes, kalziniert an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	56
4.32. REM-Aufnahmen von undotiertem SrTiO ₃ auf Al ₂ O ₃ -Flakes, kalziniert an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	56
4.33. EDX-Mapping der undotierten SrTiO ₃ -Probe, kalziniert bei 1050 °C	57
4.34. Phasendiagramm des Systems BaO-TiO ₂	58
4.35. Phasendiagramm des Systems SrO-TiO ₂	60
4.36. Vergleich der Phasenanteile undotierter Proben, die über den „üblichen“ Fällungsprozess und mittels Überschuss an Erdalkalichloriden hergestellt wurden	61
4.37. Detail-XP-Spektren (Nb 3d) einer Nb, Mn und Ce-dotierten BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Probe . . .	62
4.38. REM-Aufnahmen substratfreier SrTiO ₃ -Proben mit unterschiedlicher Nb-Konzentration, kalziniert bei 1150 °C	63
4.39. Diffraktogramme der Proben mit unterschiedlicher Nb-Konzentration, kalziniert bei 1150 °C	64
4.40. Gitterkonstanten der Phasen SrTiO ₃ und TiO ₂ mit steigendem Niob-Gehalt	65
4.41. Diffraktogramme der Proben mit 5 mol% Nb dotiert und bei drei verschiedenen Temperaturen kalziniert	66
4.42. Diffraktogramme der Proben mit 2 mol% Nb dotiert und bei drei verschiedenen Temperaturen kalziniert	66
4.43. UV-Vis-Spektren der Nb-dotierten und der undotierten SrTiO ₃ -Proben bei verschiedenen Temperaturen kalziniert mit dazugehörigen Tauc-Plots	68
4.44. Graphische Darstellung der Bandlückenenergien in Abhängigkeit der Nb-Konzentration und Temperatur	69
4.45. REM-Aufnahmen substratfreier BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Proben, kalziniert bei 1050 °C an Luft mit unterschiedlicher Mn-Konzentration	70
4.46. Diffraktogramme der substratfreien, Mn-dotierten BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Proben	71
4.47. Graphische Darstellung der Phasenanteile der substratfreien, Mn-dotierten Proben	71
4.48. Detail-XP-Spektrum (Mn 2p) einer Nb, Mn und Ce-dotierten BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Probe . .	72
4.49. Hexagonale BaTiO ₃ -Struktur und BaTi ₂ O ₅ -Struktur	74
4.50. UV-Vis-Spektrum der Mn-dotierten Proben	74
4.51. EDX-Mappings der substratfreien, mit 0,4 mol% Mn-dotierten BaTiO ₃ -Proben	75
4.52. EDX-Mappings der substratfreien, mit 0,4 mol% Mn-dotierten SrTiO ₃ -Proben	76
4.53. REM-Aufnahmen eines mit unterschiedlichen Gehalten an Cer nachbeschichteten Fe ₂ O ₃ -Pigmentes auf Glimmer	77
4.54. Detail-XP-Spektrum (Ce 3d) einer Nb, Mn und Ce-dotierten BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Probe . .	78
4.55. REM-Aufnahmen Ce-dotierter BaTiO ₃ -Proben auf Al ₂ O ₃ -Flakes gefällt und an Luft bei 1050 °C kalziniert	79
4.56. REM-Aufnahmen Ce-dotierter SrTiO ₃ -Proben auf Al ₂ O ₃ -Flakes gefällt und an Luft bei 1050 °C kalziniert	79
4.57. REM-Aufnahmen einer dotierten BaTiO ₃ -Probe auf Al ₂ O ₃ -Flakes an Luft bei 1050 °C kalziniert im direkten Vergleich mit einer BaTiO ₃ -Probe ohne Ce	81

4.58.REM-Aufnahmen einer dotierten SrTiO ₃ -Probe auf Al ₂ O ₃ -Flakes an Luft bei 1050 °C kalziniert im direkten Vergleich mit einer SrTiO ₃ -Probe ohne Ce	81
4.59.REM-Aufnahmen eines mit Nb, Mn und Ce dotierten BaTiO ₃ auf Al ₂ O ₃ -Flakes an Luft bei 1050 °C kalziniert, einfach und doppelt belegt	82
4.60.REM-Aufnahmen eines mit Nb, Mn und Ce dotierten SrTiO ₃ auf Al ₂ O ₃ -Flakes an Luft bei 1050 °C kalziniert, einfach und doppelt belegt	82
4.61.Diffraktogramme der einfach- und doppelt belegten BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Probe	83
4.62.REM-Aufnahmen eines Füllstoff-Silikon-Komposits, das mit der doppelt belegten BaTiO ₃ -Probe gefüllt wurde	84
4.63.Raman-Messungen der einfach und doppelt belegten BaTiO ₃ -Proben	84
4.64.Raman-Messungen der einfach und doppelt belegten SrTiO ₃ -Proben	85
4.65.Bestimmung des Isoelektrischen-Punktes einfach und doppelt belegter BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Proben	86
4.66.Diffraktogramme der Zwischenproben bei unterschiedlichem pH-Wert	89
4.67.REM-Aufnahmen von Nb, Mn und Ce dotiertem BaTiO ₃ bei unterschiedlicher Temperatur auf Al ₂ O ₃ -Flakes gefällt und bei 1050 °C an Luft kalziniert	91
4.68.REM-Aufnahmen von Nb, Mn und Ce dotiertem SrTiO ₃ bei unterschiedlicher Temperatur auf Al ₂ O ₃ -Flakes gefällt und bei 1050 °C an Luft kalziniert	92
4.69.Diffraktogramme der BaTiO ₃ -Proben bei unterschiedlicher Reaktortemperatur gefällt und bei 1050 °C kalziniert	93
4.70.REM-Aufnahmen der bei einer Reaktortemperatur von 60 °C hergestellten BaTiO ₃ -Probe .	95
4.71.EDX-Spektrum der bei einer Reaktortemperatur von 60 °C hergestellten BaTiO ₃ -Probe . .	95
4.72.Diffraktogramme der SrTiO ₃ -Proben bei unterschiedlicher Reaktortemperatur gefällt und bei 1050 °C kalziniert	96
4.73.Ausbeute der BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Proben gegenüber der Reaktortemperatur aufgetragen .	97
4.74.Für Kalzinierungen an Luft und unter Formiergas genutztes Temperaturprofil	98
4.75.Thermogravimetrische Analyse eines undotierten, auf Al ₂ O ₃ -Flakes gefällten Strontium- bzw. Bariumtitanates	99
4.76.Thermogravimetrische Analyse eines mit Niob, Mangan und Cer dotierten, auf Al ₂ O ₃ -Flakes gefällten Strontium- bzw. Bariumtitanates	99
4.77.BET-Oberflächen von Nb-, Mn- und Ce-dotierten BaTiO ₃ -Proben, die auf Al ₂ O ₃ -Substrat gefällt, getrocknet und bei verschiedenen Temperaturen kalziniert wurden	100
4.78.Wasserdampfsoprtionsmessung einer mit Nb, Mn und Ce dotierten Bariumtitanat-Probe gefällt auf Al ₂ O ₃ -Flakes und kalziniert bei 850, 950 und 1050 °C an Luft	101
4.79.Diffraktogramme einer BaTiO ₃ -Probe bei unterschiedlichen Temperaturen	102
4.80.Diffraktogramme einer SrTiO ₃ -Probe bei unterschiedlichen Temperaturen	102
4.81.REM-Aufnahmen von Nb, Mn und Ce dotiertem BaTiO ₃ auf Al ₂ O ₃ -Flakes gefällt und bei 1050 °C an Luft und unter Formiergas kalziniert	104
4.82.REM-Aufnahmen von Nb, Mn und Ce dotiertem SrTiO ₃ auf Al ₂ O ₃ -Flakes gefällt und bei 1050 °C an Luft und unter Formiergas kalziniert	105

4.83. Detail-XP-Spektren der Nb 3d-Komponente der Nb, Mn und Ce-dotierten BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Proben unter oxidierender Atmosphäre und unter reduzierender Atmosphäre kalzinierte Materialien	107
4.84. Detail-XP-Spektren der Mn 2p-Komponente der Nb, Mn und Ce-dotierten BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Proben unter oxidierender Atmosphäre und unter reduzierender Atmosphäre kalzinierte Materialien	108
4.85. Detail-XP-Spektren der Ce 3d-Komponente der Nb, Mn und Ce-dotierten BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Proben unter oxidierender Atmosphäre und unter reduzierender Atmosphäre kalzinierte Materialien	109
4.86. Diffraktogramme einer BTO-, STO- und BST-Probe aus dem Versuchsplan	111
4.87. Farbabstand ΔE^* aufgetragen gegenüber dem Mangan-Gehalt der Proben, differenziert in die Materialgruppen BTO, STO und BST	112
4.88. UV-Vis-Spektren der Proben aus dem Versuchsplan	112
4.89. F(R)-Werte aus den UV-Vis-Spektren bei zwei verschiedenen Wellenlängen	113
4.90. REM-Aufnahmen einer BaTiO ₃ -Probe und einer SrTiO ₃ -Probe auf Al ₂ O ₃ -Kugeln als Substrat, die jeweils mit Nb, Mn und Ce dotiert und an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurden	115
4.91. REM-Aufnahmen einer BaTiO ₃ - und einer SrTiO ₃ -Probe auf (Al ₂ O ₃) _n ·(SiO ₂) _m -Hohlkugeln als Substrat, die jeweils mit Nb, Mn und Ce dotiert und an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurden	116
5.1. Messsystem zur Bestimmung elektrischer Eigenschaften von Silikonproben	118
5.2. Schematische Veranschaulichung der Funktionsweise eines Guardrings zur Homogenisierung der Feldlinien	119
5.3. Elektrodenanordnung zur Messung des Durchgangswiderstandes einer ebenen Probe nach DIN 60093	120
5.4. Exponentieller Abfall der Stromstärke gegenüber der Zeit bei einer Spannung von 8 kV . .	120
5.5. Polarisationsersatzschaltbild eines Dielektrikums	121
5.6. Polarisationsmechanismen in zeitlicher Abfolge bei angelegtem elektrischem Feld	121
5.7. Unterschiedliche Darstellung von linear und nicht-linear elektrischem Verhalten	122
5.8. REM-Aufnahmen von Silikon-Komposit-Querschnitten, gefüllt mit Al ₂ O ₃ -Flake geträgerten Proben bei unterschiedlicher Massenkonzentration	123
5.9. REM-Aufnahmen von Silikon-Komposit-Querschnitten, gefüllt mit Al ₂ O ₃ -Kugeln und (Al ₂ O ₃) _n ·(SiO ₂) _m -Hohlkugeln geträgerten Proben mit gleicher Volumenkonzentration . . .	124
5.10. Die Perkolationskurve zeigt den Verlauf des elektrischen Widerstandes mit steigender Füllstoff-Konzentration in einem Komposit-Material	125
5.11. J-E-Kurven gemessen bei unterschiedlichen Massenkonzentrationen mit Al ₂ O ₃ -Flakes als Substrat	125
5.12. J-E-Kurven der verwendeten Substrate	126
5.13. J-E-Kurven der undotierten, auf Al ₂ O ₃ -Substrat gefällten Proben, die bei 950, 1050 und 1150 °C an Luft kalziniert wurden	127

5.14. J-E-Kurven der mit Nb, Mn, und Ce dotierten, auf Al_2O_3 -Substrat bei verschiedenen Reaktortemperaturen gefällten Proben, die bei 1050 °C an Luft kalziniert wurden	128
5.15. J-E-Kurven der mit Nb, Mn, und Ce dotierten, auf Al_2O_3 -Substrat gefällten Proben, die bei 1050 °C an Luft und unter Formiergas kalziniert wurden	129
5.16. J-E-Kurven der mit Nb, Mn, und Ce dotierten, auf kugelförmigem Substrat gefällten Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft kalziniert wurden	130
5.17. Konturplot der Wechselwirkung zwischen Ce- und Mn-Konzentration	132
5.18. Konturplot der Wechselwirkung zwischen Nb- und Mn-Konzentration	132
5.19. Modellierte J-E-Kurven, basierend auf dem statistischen Versuchsplan, bei dem jeweils die Variable Niob-Konzentration variiert wird	133
5.20. Modellierte J-E-Kurven, basierend auf dem statistischen Versuchsplan, bei dem jeweils die Variable Mangan-Konzentration variiert wird	134
5.21. Modellierte J-E-Kurven, basierend auf dem statistischen Versuchsplan, bei dem jeweils die Variable Cer-Konzentration variiert wird	134

Tabellenverzeichnis

3.1. Untergruppen der Kautschuke und Elastomere	17
3.2. Additive und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften eines ZnO-Varistors	25
3.3. Zur Darstellung von BaTiO ₃ und SrTiO ₃ in Perowskit-Struktur notwendige Ionenradien . .	31
4.1. Elementzusammensetzung der Microspheres erhalten aus der Röntgenfluoreszenzanalyse	42
4.2. Phasenanteile der undotierten BaTiO ₃ -Proben, kalziniert bei unterschiedlichen Tempera- turen	57
4.3. Phasenanteile der undotierten Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃ -Proben, kalziniert bei unterschiedlichen Temperaturen	58
4.4. Phasenanteile der undotierten SrTiO ₃ -Proben, kalziniert bei unterschiedlichen Tempera- turen	59
4.5. Phasenanteile der undotierten BaTiO ₃ -Proben, hergestellt durch einen Überschuss an BaCl ₂ , kalziniert bei unterschiedlichen Temperaturen	59
4.6. Phasenanteile der undotierten SrTiO ₃ -Proben, hergestellt durch einen Überschuss an SrCl ₂ , kalziniert bei unterschiedlichen Temperaturen	60
4.7. Phasenanteile der Nb-dotierten Proben im Vergleich zur undotierten Probe	64
4.8. Bandlücken der Nb-dotierten SrTiO ₃ -Proben, erhalten aus dem linearen Fit der Tauc-Plots	67
4.9. Phasenanteile der Mn-dotierten Proben	71
4.10. Ergebnis der Dekonvolution der Mn 2p _{3/2} -Komponente aus dem XP-Spektrum der SrTiO ₃ - Probe	72
4.11. Ergebnis der Dekonvolution der Ce 3d _{3/2} -Komponente aus dem XP-Spektrum der BaTiO ₃ - Probe	78
4.12. Ergebnis der Dekonvolution der Ce 3d _{3/2} -Komponente aus dem XP-Spektrum der SrTiO ₃ - Probe	79
4.13. Phasenanteile der Ce-dotierten BaTiO ₃ -Proben	80
4.14. Phasenanteile der Ce-dotierten SrTiO ₃ -Proben	80
4.15. Phasenanteile der einfach und doppelt belegten BaTiO ₃ -Proben	83
4.16. Phasenanteile der einfach und doppelt belegten SrTiO ₃ -Proben	83
4.17. Ölzahlen der BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Proben einfach und doppelt belegt	87
4.18. Phasenanteile der Zwischenproben bei unterschiedlichem pH-Wert	88
4.19. Elementzusammensetzung zweier Zwischenproben bei pH 1,8 und 9,5	90
4.20. Phasenanteile der dotierten BaTiO ₃ -Proben, gefällt bei unterschiedlicher Reaktortemperatur	94
4.21. Phasenanteile der dotierten SrTiO ₃ -Proben, gefällt bei unterschiedlicher Reaktortemperatur	96
4.22. Phasenanteile der dotierten BaTiO ₃ -Proben, kalziniert unter verschiedenen Atmosphären .	106
4.23. Phasenanteile der dotierten SrTiO ₃ -Proben, kalziniert unter verschiedenen Atmosphären .	106
4.24. Ergebnisse der Dekonvolution der Nb 3d-Komponente	106
4.25. Ergebnisse der Dekonvolution der Mn 2p-Komponente	107
4.26. Ergebnisse der Dekonvolution der Ce 3d-Komponente	109

4.27. Mithilfe der statistischen Versuchsplanung variierte Parameter und deren Grenzwerte . . .	110
5.1. Errechnete Werte für die vorgegebenen Parameter des Versuchsplans zur Maximierung des Nichtlinearitätskoeffizienten	132
A.1. Liste der verwendeten Chemikalien in alphabetischer Reihenfolge	I
B.1. Durchgeführte Versuche ermittelt mithilfe der statistischen Versuchsplanung, sortiert nach der Reihenfolge der Durchführung	III

Formelzeichen und Abkürzungen

Liste der Formelzeichen

A		Absorption
$A_{\text{Elektrode}}$	m^2	Elektrodenfläche
$A_{\text{Kreisfläche}}$	m^2	Kreisfläche
α		Nichtlinearitätskoeffizient
Δa^*		Grün-Rot-Ton
Δb^*		Blau-Gelb-Ton
C, C', C''		Proportionalitätskonstanten
C_i	F	Kapazitäten
c	mol/m^3	Stoffmengenkonzentration
c_0	m/s	Lichtgeschwindigkeit
\tilde{c}	J	Absorptionswärme
D	nm	Größe eines Kristallits
d	pm	Netzebenenabstand
d_1, d_2, d_3, d_4	m	Elektrodendurchmesser
E	kV/m	Elektrische Feldstärke
E_A	eV	Akzeptorniveau
E_b	kV/m	Schaltfeldstärke
E_D	eV	Donatorniveau
E_F	eV	Fermi-Energie
E_{F_n}	eV	Fermi-Energie der Zwischenschicht
E_g	eV	Bandlücke
E_{LB}	eV	Leitungsbandenergie
E_{VB}	eV	Valenzbandenergie
ΔE^*		Farbabstand
$F(R)$		Funktion der Reflexion
f	Hz	Frequenz
g	mm	Spaltbreite zwischen äußerer und innerer Elektrode
h	Js	Planck-Konstante
h_0	m	Probendicke
I	A	Elektrische Stromstärke
J	A/m^2	Elektrische Stromdichte
K		Scherrer-Konstante
K_B		Basenkonstante
K_S		Säurekonstante
k		Variable Parameter
κ	S/m	Elektrische Leitfähigkeit

L		Reflexverbreiterung
ΔL^*		Schwarz-Weiß-Wert
λ	nm	Wellenlänge
MK	%	Massenkonzentration
m	g	Masse des durch eine Probe verdrängten Wassers
m_1	g	Masse einer Pulverprobe
m_2	g	Masse des mit Wasser gefüllten Pyknometers
m_3	g	Masse des Pyknometers mit Probe, aufgefüllt mit Wasser
n		Anzahl, Zahlenwert
n_t		Von Defekten und Dotanden gefangene Elektronen
ν		Menge adsorbierten Gases
ν_m		Volumen einer Monolage Gas
P_B		Relative Häufigkeit der Base
P_S		Relative Häufigkeit der Säure
p	kg/(m·s ²)	Druck
p_0		Sättigungsdruck des Gases
Φ_B		Höhe der Potentialbarriere
R		Reflexion
R_x	Ω	Durchgangswiderstand
R_∞	Ω	Stationärer Gleichstromwiderstand
r	pm	Ionenradien
ρ	Ωm	Spezifischer Widerstand
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	g/cm ³	Dichte des Wassers
ρ_F	g/cm ³	Dichte des Festkörpers
S		Anzahl der Stufen pro Variable
Σ	m ² /g	Oberfläche einer Probe
σ	pm ²	Molekulare Fläche
σ_R	MPa	Reißfestigkeit
t		Goldschmidt-Toleranzfaktor
θ	°	Einfallswinkel zwischen Röntgenstrahlung und Probe
U	V	Elektrische Spannung
V	cm ³	Volumen der Probe
VK	%	Volumenkonzentration
\hat{y}		Schätzfunktion

Liste der Abkürzungen

AC	engl. Alternating current
aq	aquatisiert
BET	Brunauer, Emmett, Teller (Oberflächenbestimmung)
BST	Bariumstrontiumtitanat
BTO	Bariumtitanat
CIE	franz. Comission internationale de l'éclairage
cif	engl. crystallographic information file
DC	engl. Direct current
DHÜ	Drehstrom-Hochspannungs-Übertragung
DoE	engl. Design of Experiments
DRIFTS	engl. diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy
DVS	Dynamic Vapor Sorption
EDX	engl. Energy-dispersive X-ray Spectroscopy
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
ESA	engl. Electrokinetic Sound Amplitude
e ⁻	Elektron
FEG	engl. Field Emission Gun
FIB	engl. Focused Ion Beam
HGÜ	Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung
HAADF	engl. High Angle Annular Dark Field
HSAB	engl. hard-soft acid-base
HTV	Hochtemperatur-vulkanisierbarer Festkautschuk
h ⁺	Loch
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IEP	Isoelektrischer Punkt
IR	Infrarotes Licht
LSR	engl. Liquid Silicone Rubber
NA	Numerische Apertur
NWG	Nachweisgrenze
PDF	Powder Diffraction Files
PTC	engl. Positive Temperature Coefficient
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
RTV	Raumtemperatur vernetzende Kautschuke
SiR	engl. Silicone rubber
STO	Strontiumtitanat
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV	Ultraviolettes Licht
Vis	engl. visible, sichtbares Licht
XLPE	engl. cross-linked Polyethylene
XPS	engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy

1 Einleitung und Zielsetzung

Die zunehmende Nutzung erneuerbarer Energien geht einher mit der Frage, wie diese in geeigneter Weise möglichst verlustfrei zum Verbraucher transportiert werden kann. Elektrischer Strom aus Energiequellen wie Wind- oder Wasserkraft kann oft nicht dort mit bestmöglicher Effizienz gewonnen werden, wo die Hauptverbraucher wie Industrie- und Ballungsgebiete angesiedelt sind. Bisher waren Stromerzeuger (große Kraftwerksblöcke) gleichmäßig und nah an großen Verbrauchern über das Land verteilt, wodurch nur kurze Transportstrecken (maximal einige hundert Kilometer) überwunden werden mussten. Für den Stromtransport wird dort die Wechselstromübertragung genutzt, die jedoch mit zunehmender Entfernung zu hohe Verluste verursachen würde. Die Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung (HGÜ) ist gut geeignet, hohe Leistungsmengen verlustfrei über weite Entfernungen zu übertragen, da hierbei - verglichen mit der Drehstrom-Hochspannungs-Übertragung (DHÜ) - keine Blindleistungsverluste durch kapazitive oder induktive Effekte auftreten können [1]. Möglich ist die Übertragung von Gleichspannung über Freileitungen oder Erdkabel, wobei letztere vor gegenseitiger Berührung und Erdschluss durch eine Isolierung geschützt werden müssen [2]. Zur Kabelisolierung werden häufig Polymer-Materialien wie Polyvinylchlorid (PVC), Öl-Papier-Komposite oder quervernetztes Polyethylen (engl. cross-linked polyethylene, XLPE) eingesetzt. In den Verbindungsstücken zwischen zwei Erdkabeln (sog. Muffen) kommen zudem Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) oder Silikonkautschuk (engl. Silicone rubber, SiR) zum Einsatz. Durch die DC-Beanspruchung isolierter Kabel kommt es im Laufe der Betriebszeit zur Polarisierung von Molekülen und Atomen innerhalb der Isolation. Injizierte Ladungsträger (Elektronen und Ionen) wandern im starken elektrischen Feld des Hochspannungsleiters bis zu Fehlstellen und reichern sich dort an. Solche Fehlstellen können Gitterdefekte, Grenzflächen, Gasblasen (eingebracht bei der Herstellung des Kabels bzw. Vernetzung des Polymers) und Verunreinigungen, wie Heteroatome oder Fremdpartikel sein. Sammeln sich diese Ladungsträger an, wird von Raumladungen gesprochen, die die elektrische Festigkeit der Isolierung herabsetzen. Um dies zu vermeiden, können entweder immer reinere Materialien verwendet werden, wie dies derzeit noch beim XLPE der Fall ist oder Füllstoffe zugegeben werden, die feldsteuernde Wirkung haben. Da beim Quervernetzungsprozess der Polyolefine¹ immer molekulare Nebenprodukte des Radikalbildners freigesetzt werden, können die Reinheitskriterien des XLPE immer höheren Spannungsebenen nicht schritthalten. Die Anforderungen an einen Füllstoff sind äußerst komplex, da für Erdkabel gewährleistet werden muss, dass diese mindestens 40 Jahre defektfrei funktionieren [3]. So darf die elektrische Leitfähigkeit des Füllstoff-Matrix-Verbundes nicht zu hoch sein, da ansonsten zu viel Verlustleistung im Feldsteuermaterial umgesetzt würde, was auch zu einer starken Eigenerwärmung führen kann [4].

An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an: Es sollen Füllstoffe mit feldsteuernder Wirkung auf Basis von keramischen Oxiden der Titanatklasse in Pulverform hergestellt und untersucht werden. Erdalkalititanate wie Bariumtitanat (BaTiO_3), Strontiumtitanat (SrTiO_3) oder Mischverbindungen ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) kristallisieren in Perowskit-Struktur und finden bereits breite Anwendung in elektronischen Bauteilen. Hierzu zählen mehrlagige Keramik-Kondensatoren in Chip-Bauweise [5, 6], Sensoren zur Temperaturkontrolle, die den positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes (engl. positive

¹ Nicht bei Silikonen.

temperature coefficient, PTC) von BaTiO₃ ausnutzen [7] oder Hochtemperatur-Gassensoren für den direkten Einsatz in Verbrennungsumgebungen [8, 9]. Die Auswirkungen ausgewählter Dotierelemente auf die feldsteuernden Eigenschaften werden untersucht und hinsichtlich Nichtlinearität und elektrischer Leitfähigkeit optimiert. Besonders interessant ist dabei das Verständnis der Wechselwirkungen verschiedener Parameter wie der Zusammensetzung der Materialien und den Herstellungsbedingungen und deren Auswirkungen auf elektrische Kenngrößen. Die statistische Versuchsplanung dient hierbei als äußerst hilfreiches Werkzeug.

Synthetisiert werden die Materialien in dieser Arbeit über einen nasschemischen Fällungsprozess aus Salzlösungen, wobei die Besonderheit darin liegt, dass sogenannte Kern-Schale-Partikel erzeugt werden. Diese Methode lässt zu, dass neben der fast beliebigen Möglichkeit Dotierungen vorzunehmen, auch Geometrie, Teilchengröße und Dichte der resultierenden Partikel gesteuert werden kann. Die elektrischen Eigenschaften werden applikationsnah anhand von Füllstoff-Silikon-Verbundstoffen bei Gleichspannung geprüft.

Die Charakterisierung der Materialien ist zum tiefen Verständnis der Zusammenhänge zwischen Synthesebedingungen, Ausgangsstoffen und Anwendung unerlässlich. Die Elektronenmikroskopie zur Bestimmung der Morphologie sowie Röntgendiffrakometrie zur Phasenanalyse sind dabei die wichtigsten Werkzeuge. Röntgenfluoreszenzanalysen geben Aufschluss über die Elementarzusammensetzung der Materialien. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird verwendet, um Oxidationszustände der Dotierelemente im Material zu bestimmen. Während die UV-Vis-Spektroskopie Informationen über elektronische Übergänge im Material liefert, können mithilfe der Raman-Spektroskopie Hinweise auf Kristallinität und Zusammensetzung lokal gefunden werden. Die Farbe eines Materials kann - ebenso wie auch die UV-Vis-Spektroskopie - Aussagen über dessen elektronische Struktur und den Einbau von Dotierstoffen im Gitter liefern, weswegen die Farbmessung mittels eines Photospektrometers durchgeführt wird. Thermogravimetrische Analysen geben Aufschluss über ablaufende Prozesse während der Kalzinierung. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) lässt Rückschlüsse auf die Korngröße zu. Mithilfe der Pyknometrie kann die Dichte der Pulverförmigen Materialien bestimmt werden, um vergleichbare Füllstoffkonzentrationen bei unterschiedlichen Substraten (Plättchenförmiges Vollmaterial oder Hohlkugeln) einzustellen.

2 Chemisch - Analytische Charakterisierung der Materialien

Um die synthetisierten Materialien optimieren und deren Eigenschaften interpretieren zu können, ist die Charakterisierung unerlässlich. Es kommen sowohl Elektronenmikroskopie-Methoden und Röntgendiffraktometrie als auch Spektroskopie-Methoden zum Einsatz. Die genutzten Geräte sind in den folgenden Unterkapiteln ebenso beschrieben wie deren Funktionsweise.

2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) stellt ein besonders wichtiges Werkzeug in der Entwicklung und Synthese neuer Materialien dar, da hiermit Objekte im Mikro- und Nanometerbereich aufgelöst werden können. Morphologie, Korngrößen und -formen und Belegung der Substrate, sowie Nebenfallung¹ lassen sich evaluieren. Der schematische Aufbau eines REMs ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

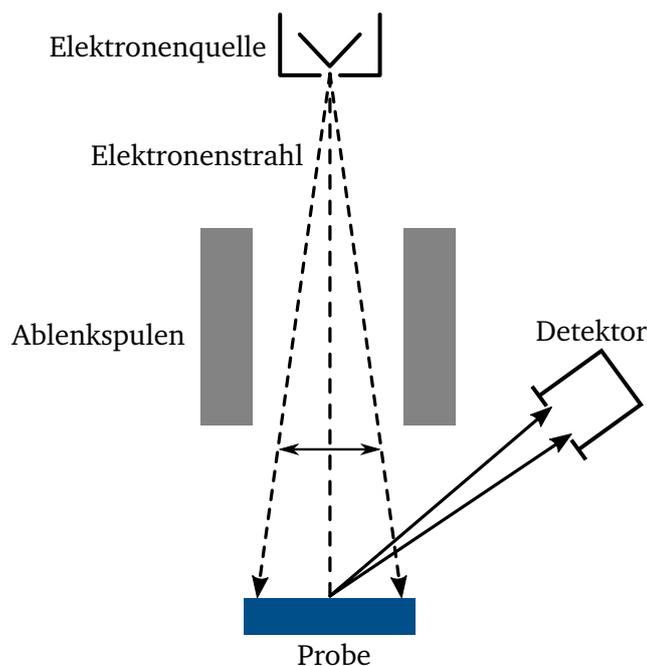


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (REM). Gezeichnet in Anlehnung an [10].

Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen kommen zwei Geräte des Herstellers „Zeiss“ vom Typ „Supra 35“ und „LEO 1530“ zum Einsatz. Primärelektronen werden durch Feldemission über eine sogenannte „Field Emission Gun (FEG)“ emittiert und in einem elektrischen Feld beschleunigt. Zur Vermeidung von Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Luft, entstehen die Aufnahmen unter Hochvakuum. Die verwendete Beschleunigungsspannung für die in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen beträgt meistens 5 kV. Mithilfe der Ablenkspulen, die ein magnetisches Feld erzeugen, kann der Elektronenstrahl

¹ Nebenfallung: in der Pigmentproduktion üblicher Ausdruck für gefälltes Material, das nicht auf einem Substrat anhaftet.

bewegt und fokussiert werden. Treffen die Elektronen auf eine Probe, werden Elektronen aus Atomen der Probe angeregt, die zur Bilderzeugung verwendet werden können. Keramische Proben weisen eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf, wodurch sich die Probe schnell aufladen und für eine unkontrollierte Ladungsemission in den umgebenden Raum sorgen würde, was in einer Aufnahme als helles „Leuchten“ wahrgenommen werden kann. Um überschüssige Elektronen abzuleiten, werden die Proben daher mit einer möglichst dünnen Platin-Schicht bedampft. Die Schichtdicke wird am Gerät auf einen Wert von 10 nm eingestellt, wobei dieser in Realität aus zwei unterschiedlichen Gründen vom Sollwert abweichen kann. Zum einen werden die Proben in Schräglage und rotierend bedampft, sodass je nach Ausrichtung der Partikel die Bedampfung unter geometrischen Gesichtspunkten nicht homogen sein kann. Zum anderen erfolgt die Schichtdickenmessung mithilfe eines Schwingquarzes, der die Bedampfung unterbricht, sobald die für eine 10 nm dünne Schicht nötige Frequenzänderung erreicht ist.

Zur Bilderzeugung werden meistens die durch den primären Elektronenstrahl angeregten Sekundärelektronen genutzt, die aus der Oberfläche der Probe stammen² und damit die Topographie abbilden. Die Sekundärelektronen werden von einem Everhart-Thornley-Detektor eingefangen, der eine Kombination aus Kollektor, Szintillator, Lichtleiter und Photomultiplier darstellt. Ein mit einem grobmaschigen Netz abgedeckter Käfig, der in Richtung der Probe offen ist, sammelt die Sekundärelektronen ein, indem eine niedrige Spannung zwischen Netz und Probe angelegt wird. Zwischen dem Netz und dem dahinterliegenden Szintillator liegt eine Hochspannung an, die die eingefangenen Elektronen beschleunigt, sodass sie auf den Szintillator prallen. Die so beschleunigten Elektronen erzeugen innerhalb des Szintillators Lichtblitze, die mithilfe eines Lichtleiters zum Photomultiplier geführt werden. Die Photonen lösen an der Photokathode des Multipliers Elektronen heraus, die zur Bilderzeugung auf einem Monitor verwendet werden.

Ein Materialkontrastbild liefern die höherenergetischen, durch elastische Streuung an Atomkernen zurückgestreute Elektronen. Diese Rückstreuelektronen stammen je nach Beschleunigung des Primärstrahls aus einer Tiefe von 0,1-6 μm [11]. Rückstreuelektronen werden auch von dem bereits beschriebenen Everhart-Thornley-Detektor registriert, jedoch mit einer sehr geringen Effektivität, da der Abstand zwischen Probe und Szintillator sehr groß und der Raumwinkel für die Detektion sehr klein ist. Daher wird der für die Aufnahmen in dieser Arbeit genutzte Robinson-Detektor in geringem Abstand zur Probe positioniert, um Rückstreuelektronen in einem größeren Raumwinkel zu detektieren. Der Robinson-Detektor besteht aus einer Szintillator-Photomultiplier-Anordnung und funktioniert prinzipiell wie der Everhart-Thornley-Detektor.

Mithilfe der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX), die meistens in Kombination mit einem Elektronenmikroskop angewendet wird, kann die Elementzusammensetzung einer Probe ermittelt werden. Der Elektronenstrahl schlägt aus der inneren Schale eines Atoms ein Elektron heraus, woraufhin die entstandene Lücke mit einem Elektron einer höheren Schale aufgefüllt wird. Die Energiedifferenz dieses Prozesses wird als Röntgenphoton frei, das für jedes Element charakteristisch ist. Mit einem Siliziumdrift-detektor („Octane Plus“, Firma „EDAX“), der mittels Peltier-Element gekühlt wird, kann diese Energie detektiert werden. Die Funktionsweise ist dabei vergleichbar mit einer pn-Diode: Elektron-Loch-Paare werden erzeugt, wenn Röntgenstrahlung auf den Detektor fällt. Eine angelegte Spannung trennt diese Paare, sodass Elektronen zum n-dotierten und Löcher zum p-

² Die maximale Austrittstiefe der Sekundärelektronen ist abhängig von der freien Weglänge der Elektronen im Material und der Beschleunigungsspannung und beträgt für Metalle ca. 5 nm und für Isolatoren ca. 50 nm [11].

dotierten Bereich driften, wodurch im externen Kreis ein Strom fließt. Nach entsprechender Verstärkung wird die Höhe der Impulse mithilfe eines Analog-Digital-Wandlers in eine digitale Größe umgewandelt. Ein Vielkanalanalysator sortiert die Impulse und erstellt ein Linienspektrum, welches ausgewertet werden kann [10, 11].

2.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Ähnlich wie bei einem Rasterelektronenmikroskop wird der emittierte Elektronenstrahl über elektromagnetische Linsen auf die Probe fokussiert (Abbildung 2.2). Die Analyse der Mikrostruktur und Morphologie wird mit einem TEM „FEI Tecnai G2 F20“ und einer Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt³. Damit die Primärelektronen die Probe passieren können, muss die Probe sehr dünn sein. Daher wird eine kleine Menge des pulverigen Materials auf einem Germanium-Substrat fixiert und dieses bis auf Elektronentransparenz mittels fokussiertem Ionenstrahl („Focused Ion Beam FIB ZEISS Crossbeam Auriga“) heruntergedünnt. Es können Hell- und Dunkelfeld-Aufnahmen erzeugt werden. Während bei Hellfeld-Aufnahmen der ungebeugte Teil des Primärstrahls detektiert und damit die Intensitätsänderung analysiert wird, wird bei Dunkelfeld-Aufnahmen der gebeugte Primärstrahl analysiert. Die chemische Zusammensetzung des Materials wird mit Hilfe eines TEM „FEI/TITAN³ G2 80-300“ und einer Beschleunigungsspannung von 300 kV analysiert. Hierbei kommt die Methode der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zum Einsatz, die bereits ausführlich in Abschnitt 2.1 beschrieben wurde. Dadurch, dass die Probe sehr dünn ist, werden die meisten Elektronen ohne Energieverlust hindurch fliegen. Ein Bruchteil der Elektronen wird jedoch mit der Probe wechselwirken und Atome im angeregten Zustand zurücklassen.

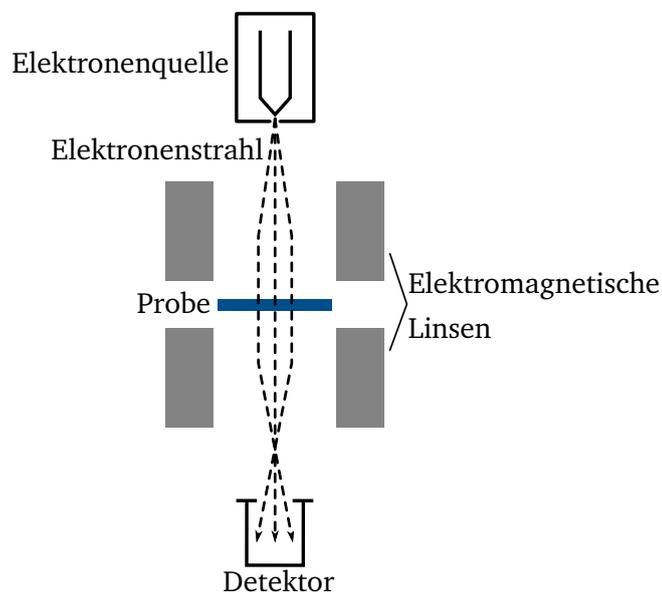


Abbildung 2.2.: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM). Gezeichnet in Anlehnung an [10].

³ Die in dieser Arbeit gezeigten Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen wurden am Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS erstellt.

Die angeregten Atome geben die zusätzliche Energie in Form von Photonen im für das Auge sichtbaren Wellenlängenbereich, Röntgenstrahlen oder Auger-Elektronen ab, die mithilfe eines Detektors analysiert werden können. Die mit einem REM und TEM erhaltenen Aufnahmen werden mit dem Computer-Programm „ImageJ“ [12] ausgewertet. Hierbei ist besonders das Mess-Werkzeug hilfreich, mit dem Strukturen ausgemessen und Größenverteilungen berechnet werden können.

2.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mithilfe der Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) kann unter anderem festgestellt werden, welche kristallinen Phasen bei der Synthese eines Materials gebildet wurden. Kristalle in einer Probe können durch Atomebenen beschrieben werden, die im Abstand d voneinander entfernt sind. Bei einfallender Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ oder deren ganzzahligen Vielfachen n kommt es zu konstruktiver Interferenz, wenn die Bragg-Gleichung 2.1 erfüllt ist:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (2.1)$$

Die Intensität I der an den Netzebenen der Probe gebeugten Strahlung kann als Funktion des Winkels θ aufgetragen und daraus die Netzebenenabstände d berechnet werden.

Die Messung kann sowohl in Transmission als auch in Reflexion durchgeführt werden. Bei Messung in Transmission wird eine kleine Menge des in diesem Fall pulverigen Materials gleichmäßig zwischen zwei Polyesterfilmen verrieben und in das Pulverdiffraktometer eingebaut. Zum Einsatz kommt ein „STOE Stadi P“ Pulverdiffraktometer mit einem Mythen-Detektor in Debye-Scherrer Geometrie (vgl. Abbildung 2.3a). Ein Germanium Kristall sorgt für monochromatische Kupfer $K\alpha$ -Strahlung einer Wellenlänge von 154,056 pm.

Wird die Probe in Reflexion gemessen, wird sie gleichmäßig auf einem Aluminium-Teller eingestrichen und auf einem drehbaren Probenhalter fixiert. Es wird ein „Rigaku MiniFlex 600“-Diffraktometer mit „D/teX Ultra 2 MF-Detektor“ in Bragg-Brentano Geometrie verwendet (vgl. Abbildung 2.3b). Die Strahlungsquelle erzeugt ebenfalls Kupfer $K\alpha$ -Strahlung.

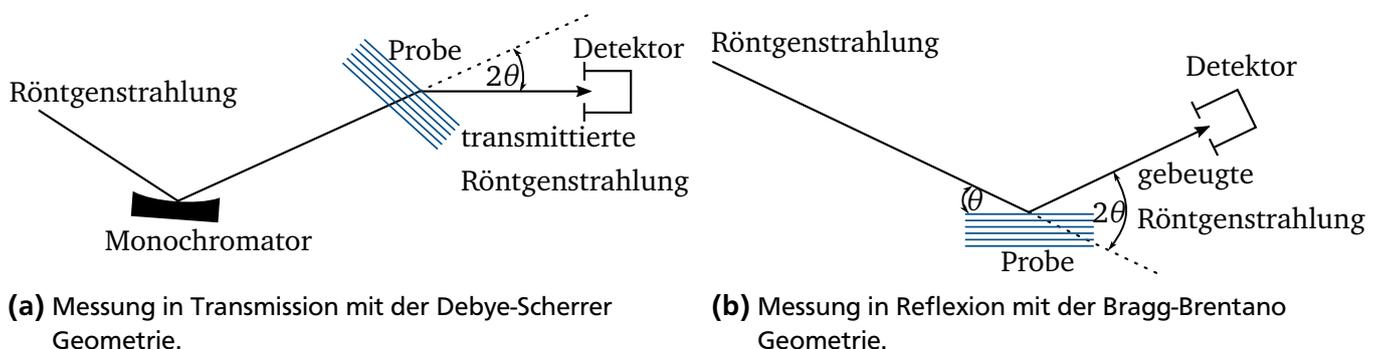


Abbildung 2.3.: Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers (XRD) für zwei verschiedene Geometrien. Gezeichnet in Anlehnung an [10].

Da bei der Messung in Reflexion die Röntgenstrahlung die Probe nicht durchdringen muss, eignet sich die Messmethode für Proben, die Röntgenstrahlung stark absorbieren. Nachteilig ist jedoch, dass in dem verwendeten Gerät für diesen Aufbau der Monochromator fehlt, wodurch neben $K\alpha_1$ - auch $K\alpha_2$ -Strahlung vorliegt.

Desweiteren werden Hochtemperatur-Diffraktometrie-Messungen mithilfe eines Pulverdiffraktometers „D5000“ von Siemens und einer Hochtemperaturkammer von Edmund Bühler durchgeführt. Diese in-situ-Messungen haben den Vorteil, dass Phasenbildung und -umwandlungen *während* einer Kalzinierung aufgedeckt werden können, die durch das anschließende Abkühlen unter Umständen wieder in andere Phasen umgewandelt werden. Kupfer $K\alpha$ -Strahlung wird über einen Göbelspiegel als Primärmonochromator und einen Lithiumfluorid-Kristall (LiF) als Sekundärmonochromator gelenkt. Eine kleine Menge des Pulvers wird auf ein gespanntes Molybdän-Band platziert, durch das elektrischer Strom fließt und damit als Widerstandsheizung betrieben wird. Da das Band mit der Probe rotiert wird, ist die Messung nur in einem begrenzten Winkelbereich möglich. Ein kontinuierlicher Argon-Fluss sorgt dafür, dass kein Sauerstoff an das Band gelangt, wodurch es schnell verspröden würde.

Die erhaltenen Diffraktogramme werden mit Powder Diffraction Files (PDF) aus einer Datenbank des International Centre for Diffraction Data[®] (ICDD[®]) abgeglichen, um Aufschluss über vorhandene Phasen zu erhalten.

Die Methode der Rietveld Verfeinerung wird genutzt, um die Phasenanteile zu errechnen. Hierfür wird das Programm „GSAS II“ genutzt [13], das die Phasenanteile in Gewichtsprozent angibt. Desweiteren ist es möglich, damit Gitterkonstanten und Korngrößen abzuschätzen.

2.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermöglicht die zerstörungsfreie quantitative Bestimmung der Elementzusammensetzung einer Probe.

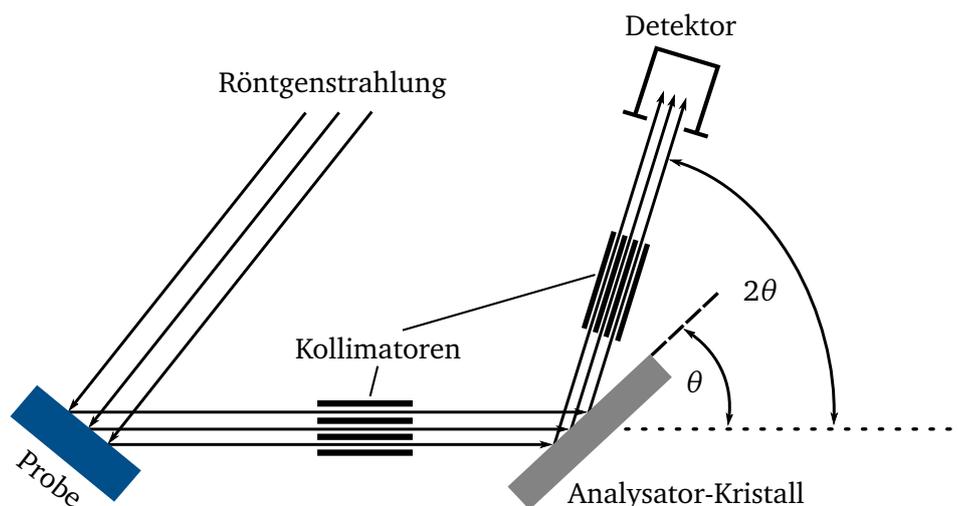


Abbildung 2.4.: Schematischer Aufbau einer wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA). Gezeichnet in Anlehnung an [10].

Die Messungen werden mit einem wellenlängendispersiven „ARL Advant XP-518“-Röntgendiffraktometer von „Thermo Scientific“ durchgeführt, dessen Aufbau in Abbildung 2.4 schematisch abgebildet ist. Röntgenstrahlen treffen auf ein Material und regen es zur Fluoreszenz an. Kollimatoren, die für einen parallelen Strahlenverlauf sorgen, leiten diese sekundäre Röntgenstrahlung auf einen Analysator-Kristall aus Lithiumfluorid (LiF). Der sich kontinuierlich drehende Kristall fungiert als Monochromator und lässt damit in Abhängigkeit des Winkels θ die Strahlung von nur einer bestimmten Wellenlänge hindurch. Zum Verständnis der Funktionsweise wird die Bragg-Gleichung 2.1 herangezogen. Die zugrundeliegende Wellenlänge λ der für jedes Element charakteristischen Fluoreszenzstrahlung lässt sich berechnen, da der Netzebenenabstand d eines LiF-Kristalls und der Winkel θ bekannt sind. Die Intensität wird winkelabhängig mittels Szintillationsdetektor aufgezeichnet. Dieser verstärkt das Signal mithilfe mehrerer hintereinander geschalteter Dynoden und ermöglicht damit die Auswertung am Computer [10].

2.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wird eingesetzt, um die oberflächennahe Elementzusammensetzung zu ermitteln. Hierfür werden die Pulverproben auf eine Indium-Folie gepresst und unter Ultrahochvakuum mit monochromatischer Aluminium $K\alpha$ -Strahlung definierter Energie (1486,5 eV, 15 kV) bestrahlt. Zum Einsatz kommt ein „PHI Quantera SXM“-Messgerät der Firma „ULVAC-PHI“⁴. Es wird eine Aufladungskorrektur mithilfe des C_{1s} -Peaks durchgeführt, der bei allen Spektren auf eine Bindungsenergie von 285,0 eV gesetzt wird. Aus einer Tiefe von 5-10 nm werden aus allen Atomen Photoelektronen herausgelöst und deren kinetische Energie mithilfe eines hemisphärischen Energieanalysators gemessen. Dieser Analysator besteht aus zwei Halbkugeln mit zwei verschiedenen Radien und demselben Ursprung, an die ein Potential angelegt wird. Da das Potential der inneren Halbkugel positiver als das der äußeren ist, werden die ankommenden Elektronen auf eine Kreisbahn gezwungen, deren Radius von der Geschwindigkeit der Elektronen und dem anliegenden Feld abhängt. Ein vorgeschaltetes Bremsfeld bremst ankommende Elektronen um einen definierten Energiebetrag ab, sodass über die Variation dieses Feldes, Elektronen verschiedener kinetischer Energie nacheinander detektiert werden können [14, 15].

2.6 UV-Vis-Spektroskopie

Für spektroskopische Messungen im ultravioletten (UV) und sichtbaren (Vis) Bereich wird ein „Lambda 900“-Spektroskop der Firma „PerkinElmer Instruments LLC“ verwendet. Als Strahlungsquellen dienen eine Deuterium-Lampe (UV-Bereich) und eine Halogenlampe (Vis-Bereich). Bevor die Messung einer Probe erfolgt, wird das Messgerät mit dem Weißstandard Bariumsulfat ($BaSO_4$) kalibriert. $BaSO_4$ absorbiert kaum Strahlung im UV-Vis-Bereich und eignet sich daher zur Hintergrund-Korrektur. Über Spiegel und durch Monochromatoren wird die Strahlung auf die Probe geleitet. Diese befindet sich in der Mulde eines Objektträgers aus Glas und wird durch ein Quarzglas-Plättchen von oben fixiert. Das gesamte von der Probe (diffus) reflektierte Licht wird in einer sogenannten Ulbricht-Kugel gesammelt und analysiert. Gemessen wird die wellenlängenabhängige Reflexion R relativ zu einem Standard ($BaSO_4$). Diese wird

⁴ Die XPS-Messungen der in dieser Arbeit gezeigten Detailspektren wurden von der Firma „tascon“ in Sulzbach durchgeführt.

mithilfe der Kubelka-Munk-Funktion in eine Funktion der Reflexion $F(R)$ umgerechnet und gegenüber der Wellenlänge λ aufgetragen:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.2)$$

Tauc, Davis und Mott haben vorgeschlagen, mithilfe der UV-Vis-Messungen die Bandlücke E_g nach der folgenden Beziehung abzuschätzen [16]:

$$(h \cdot f \cdot A)^{\frac{1}{n}} = C \cdot (h \cdot f - E_g) \quad (2.3)$$

Hierbei sind h die Planck-Konstante, f die Frequenz (die aus der Wellenlänge mit dem Wert der Lichtgeschwindigkeit c_0 nach der Gleichung $f = c_0/\lambda$ berechnet werden kann), A der Absorptionskoeffizient, E_g die Bandlücke und C eine Proportionalitätskonstante. Der Wert des Exponenten n gibt die Art des Übergangs an. Ist $n = 1/2$, handelt es sich um eine direkte Bandlücke, bei einer indirekten Bandlücke ist $n = 2$. Im Regelfall handelt es sich bei Oxiden um direkte Bandlücken, weswegen für n ein Wert von $1/2$ angenommen wird. Die Kubelka-Munk-Funktion $F(R)$ ist proportional zum Absorptionskoeffizienten A mit einer weiteren Proportionalitätskonstante C' .

$$F(R) \propto A \longrightarrow F(R) = C' \cdot A \quad (2.4)$$

Gleichung 2.3 ändert sich damit zu:

$$(h \cdot f \cdot F(R))^2 = C'' \cdot (h \cdot f - E_g) \quad (2.5)$$

Dabei ist C'' die Proportionalitätskonstante, die sich aus dem Produkt von C und C' ergibt. Wird $(h \cdot f \cdot F(R))^2$ gegenüber $h \cdot f$, der Photonenenergie, aufgetragen, eine Tangente an den linearen Bereich der Kurve angelegt und bis zur x-Achse verlängert, kann am Schnittpunkt der Wert der Bandlücke in der Einheit Elektronenvolt (eV) abgelesen werden.

2.7 Raman-Spektroskopie

Vereinfacht können Atome als Kugeln betrachtet werden, die über Federn - den chemischen Bindungen entsprechend - verbunden sind. Ein solches System kann in Schwingung versetzt werden, dessen Frequenz von der Masse der Kugeln und der Federkonstante der Feder, also der Bindungsstärke, abhängig ist. Die molekularen und kristallinen Bindungen schwingen im Frequenzbereich zwischen 10^{12} - 10^{14} Hz und lassen sich damit dem Infraroten (IR) Bereich des elektromagnetischen Spektrums zuordnen. Die indirekte Kopplung hochfrequenter Strahlung mit den Elektronenwolken, aus denen die chemischen Bindungen bestehen, ergibt das Raman-Spektrum. Eine Raman-Messung liefert Hinweise auf Kristallinität und Zusammensetzung eines Kristalls. Für die Messungen wird ein „Horiba HR800“-Mikro-Raman-Spektrometer (Horiba Jobin Yvon GmbH, Bensheim, Deutschland) verwendet, dessen Aufbau schematisch in Abbildung 2.5 veranschaulicht wird.

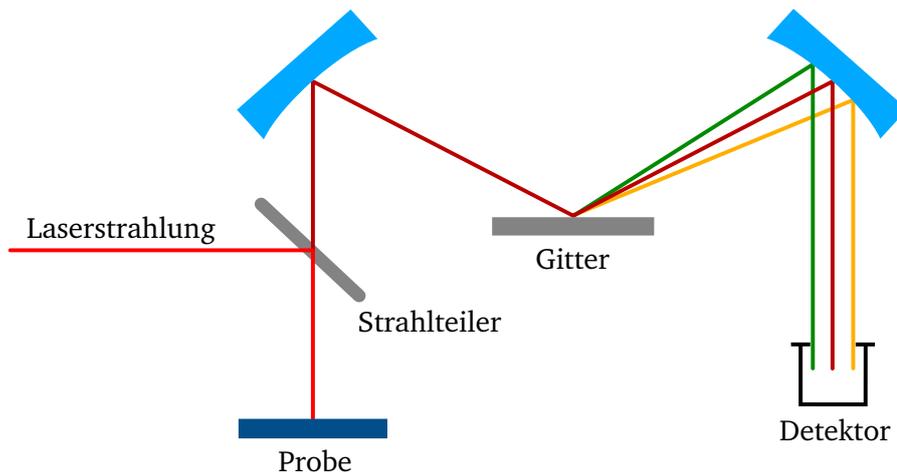


Abbildung 2.5.: Schematischer Aufbau eines Raman-Spektrometers. Gezeichnet in Anlehnung an [10].

Mithilfe eines 600 gr/mm-Gitters, eines Konfokalmikroskops (Vergrößerung 50x, Numerische Apertur $NA = 0,5$) und einer $100 \mu\text{m}$ Apertur wird der zu messende Bereich auf einer Probe fokussiert. Anschließend wird das Material mit rotem Laserlicht bestrahlt (He-Ne-Laser, 20 mW 633 nm), das zunächst auf einen Strahlteiler trifft. Ein Teil der Strahlung wird über Fokussierlinsen auf die Probe geleitet und es entsteht ein elektrisches Feld, das die Elektronenwolken polarisiert. Sobald die Lichtwelle die Probe passiert hat, relaxieren die Elektronenwolken und die gespeicherte Energie wird zurückgestrahlt, wobei der größte Anteil mit der gleichen Frequenz wie der einfallenden Strahlung emittiert wird. Das als Rayleigh-Streuung bezeichnete Phänomen zeigt sich im Spektrum als scharfe Linie. Ein kleiner Anteil der einfallenden Strahlung regt innerhalb der Probe die Schwingungsmoden aus dem Grundzustand an und wird auch als Stokes-Streuung bezeichnet. Wird die Schwingungsenergie von der Energie der einfallenden Strahlung abgezogen, erscheinen im Spektrum schwache Seitenbänder, deren Frequenz kleiner als die Frequenz des Laserlichtes ist und als Raman-Linien bezeichnet werden. Umgekehrt können bereits in der Probe existierende, thermisch angeregte Schwingungen durch Kopplung mit dem einfallenden Strahl vernichtet werden, wodurch sich deren Energie zur Energie der Quelle addiert. Die dann im Spektrum beobachtbaren Seitenbänder haben eine höhere Frequenz als der einfallende Strahl. Dieser Prozess wird auch als Anti-Stokes-Streuung bezeichnet und besitzt - verglichen mit der Stokes-Streuung - schwächer ausgeprägte Linien, da weniger Moleküle im angeregten Zustand sind. Da Anti-Stokes-Streuung thermisch aktivierte Schwingungen voraussetzt und damit stark temperaturabhängig ist, wird meistens nur Stokes-Streuung gemessen. Bevor das von der Probe zurückgestreute Licht im Detektor analysiert wird, wird es mithilfe eines Gitters in verschiedene Wellenlängen aufgetrennt [10].

2.8 Infrarot-Spektroskopie

Der Raman-Spektroskopie ähnlich, werden bei der Infrarot-Spektroskopie Informationen von Molekülschwingungen im IR-Bereich erhalten. Die Technik eignet sich besonders, um infrarotaktive, funktionelle Gruppen zu detektieren. In dieser Arbeit wird die Methode der diffusen Reflexionsspektroskopie (engl. diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, DRIFTS) verwendet, da die pulverige Probe ohne Präparation (wie dem Pressen in eine Matrix) direkt vermessen werden kann. Die raue Ober-

fläche reflektiert die IR-Strahlung diffus und wird über Spiegel zum Detektor geführt [10]. Die Messung erfolgt unter Stickstoff-Atmosphäre mit einem „VERTEX 70“-Gerät von „Bruker“.

2.9 Farbmessung

Absorbieren Körper bestimmte Frequenzen des weißen Lichtes, gelangt mit dem reflektierten Anteil nur noch ein Teil des Lichtspektrums ins menschliche Auge und das Gehirn nimmt eine Farbe wahr. Daher handelt es sich um eine physiologische Größe, da das Farbempfinden jedes Betrachters anders ist. Obwohl sich Farbe nicht auf SI-Einheiten zurückführen lässt, gibt es Möglichkeiten, diese als vergleichbare Zahlenwerte anzugeben. Ausgangspunkt sind gemessene Daten wie Reflektions- oder Transmissions-Spektren im sichtbaren Wellenlängenbereich (vgl. Abschnitt 2.6). Durch mathematisches Angleichen an das menschliche, normalsichtige Auge (sog. Normalbeobachter) und Verrechnung mit Daten der Lichtquelle, werden leicht bewertbare Größen erhalten [17]. In dieser Arbeit wurde mit dem „CIE L*a*b*-Farbraum gearbeitet, wobei „CIE“ die französische Abkürzung für „Commission internationale de l'éclairage“ (zu deutsch: „Internationale Beleuchtungskommission“) ist. Der L*-Wert beschreibt die Helligkeit, der a*-Wert den grün-rot-Ton und der b*-Wert den blau-gelb-Ton. Der Farbraum ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

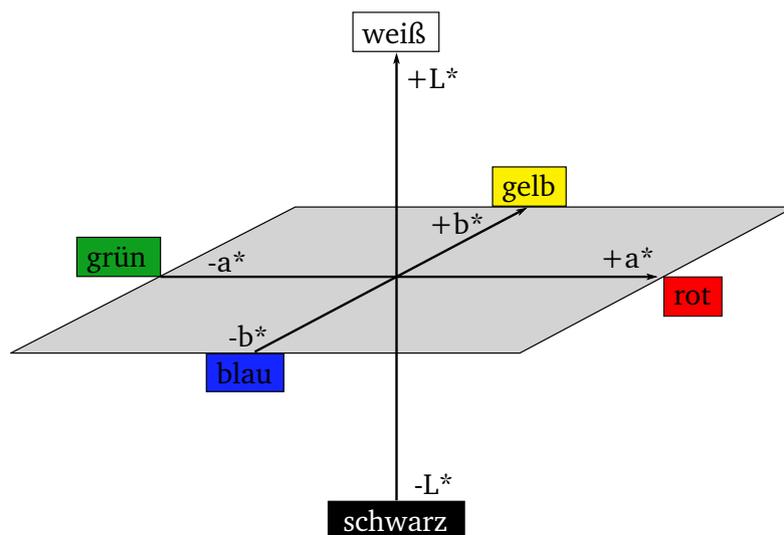


Abbildung 2.6.: CIE L*a*b*-Farbraum. Gezeichnet in Anlehnung an [18]

Um Farbvergleiche zwischen zwei Proben oder einer Probe und einem Standard anstellen zu können, kann der Farbabstand ΔE^* verwendet werden:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2.6)$$

Als Standard dient eine Weißkachel, die vor jeder Messung gemessen wird. Durch die Berechnung des Farbabstandes werden Präparations- und Messfehler minimiert. Die Farbmessung erfolgt an Silikon-Kompositen, die auch für die elektrische Messungen verwendet werden⁵, mithilfe eines Photospektro-

⁵ Die Herstellung der Silikon-Komposite wird in Abschnitt 5.1 ausführlich erläutert.

meters („Minolta, Chromameter CR400“). Das Gerät führt dabei eine Dreifachmessung durch und gibt die gemittelten $L^*a^*b^*$ -Werte aus.

2.10 Thermische Analyse

Bei dem Verfahren der Thermogravimetrie wird die Massenänderung einer Probe über einen festgelegten Zeitraum bei konstant steigender Temperatur untersucht. Die Probe wird hierfür in einem temperaturstabilen und inerten Tiegel aus Platin oder Aluminiumoxid mit einer Aufheizrate von 10 K/min erhitzt und die Massenänderung dabei über eine Mikrowaage bestimmt. Die Analyse wird mit einem „Iris TG 209 F1“-Gerät von „NETZSCH“ durchgeführt und kann in der Regel bei unterschiedlichen Atmosphären wie Luft, Stickstoff oder Sauerstoff erfolgen.

2.11 Dynamische Wasserdampfsorptionsmessung

Die Wechselwirkung von Feuchtigkeit mit einem Material bzw. die Adsorption von Wasser an der Oberfläche eines Materials kann die Eigenschaften des Komposits im Zusammenhang mit Hochspannung negativ beeinflussen. Die Materialien werden elektrisch leitfähiger als gewünscht. Auch die dielektrischen (frequenzabhängigen) Eigenschaften des Komposits ($\epsilon_r/\tan\delta$) ändern sich deutlich durch die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers [19], wenn dies an den Füllstoff adsorbiert wird. Um den Einfluss von Feuchtigkeit auf die hergestellten Materialien zu untersuchen, wird eine Wasserdampfsorptionsmessung (engl. „Dynamic vapor sorption“, DVS) mithilfe eines „Intrinsic“-Gerätes der Firma „SMS“ durchgeführt. Eine Mikrofeinwaage bestimmt die Gewichtszu- und Abnahme bei konstanter Temperatur von 25 °C und sich ändernder Umgebungsluftfeuchtigkeit. Nachdem die Probe in das Gerät eingebracht wurde, wird die relative Luftfeuchtigkeit auf ~0 % eingestellt, anschließend in 10 %-Schritten auf ~100 % angehoben und wieder zurück auf ~0 % gesetzt. Dabei wird bei jeder Luftfeuchtigkeitsänderung gewartet, bis sich die Stufe im Gleichgewicht befindet und die Massenänderung ermittelt.

2.12 Partikelgrößenmessung

Größenverteilungen von Partikeln werden mithilfe eines „Mastersizer 2000“-Gerätes der Firma „Malvern Panalytical“ zerstörungsfrei an trockenen Proben, sowie an Suspensionen gemessen. Es können Partikel einer Größe zwischen 20 nm und 2 mm analysiert werden. Eine kleine Ansammlung von Partikeln passiert fokussierte Laserstrahlung, die je nach deren Größe in unterschiedlichen Winkeln gestreut und gebeugt wird. Es entsteht eine ringförmige Intensitätsverteilung, wobei sich aus dem Abstand der Ringe bzw. dem dazugehörigen Streuwinkel die Partikelgröße berechnen lässt. Da der Streuwinkel invers proportional zur Partikelgröße ist, entsteht ein Laserbeugungsmuster, das in Korrelation mit der Partikelgrößenverteilung steht. Eine Reihe von Photosensitiven Detektoren messen die Intensität des gestreuten Lichtes. Aus der Messung der Intensität des gebeugten Lichtes als Funktion des Winkels, kann die Partikelgrößenverteilung auf Basis eines physikalischen Modells (Lorenz-Mie-Streuung) berechnet werden [20].

2.13 Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode

Bei dem Kontakt eines Gases mit einer festen Oberfläche steigt die Gaskonzentration zum Festkörper hin an. Dieser Prozess wird als Adsorption bezeichnet und kann verwendet werden, um die Größe der Oberfläche sowie Porenvolumina und -größen eines Festkörpers zu ermitteln. Dadurch, dass das Gas in der Gasphase drei Freiheitsgrade besitzt und im adsorbierten Zustand nur zwei, verringert sich die Entropie. Dies bedeutet, dass Adsorptionsprozesse immer exotherm ablaufen. Die Bestimmung der Menge adsorbierten Gases v erfolgt isotherm (bei konstanter Temperatur) als Funktion des Druckes p . Da die Ermittlung der Porengröße für die in dieser Arbeit hergestellten Materialien nicht notwendig ist, kann die Messung abgekürzt werden. Bei einer vollständigen Messung würde sich zunächst eine Gas-Monolage an der Oberfläche bilden. Anschließend kommt es zur Multilagen-Bildung, die nach einiger Zeit die eventuell vorhandenen Poren ausfüllen. Da die Desorption von Multilagen mit einer höheren Energie verbunden ist als die Desorption von Monolagen, zeigt die Messkurve eine Hysterese. Für die Oberflächenbestimmung wird lediglich der anfängliche Teil der Messung benötigt, bei der noch keine Hysterese auftritt.

Für die Messung wird ein „QuadraSorb-Messgerät“ der Firma „Quantachrome Instruments“ verwendet. Bei der Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) [21] wird die Probe zunächst unter Vakuum ausgeheizt, um die Messung durch beispielsweise adsorbiertes Wasser nicht zu verfälschen. Im nächsten Schritt wird die Messzelle auf die Temperatur eingestellt, bei der die Messung stattfindet und der Totraum mit Helium, einem nicht-adsorbierenden Gas, bestimmt. Mit einem Druckmesser wird der Druck des Heliums vor dem Einleiten in die Messzelle und in der Zelle selbst präzise gemessen. Über den Druckabfall kann das effektive Volumen der Zelle bestimmt werden. Die Zelle wird evakuiert und Stickstoff bei einer konstanten Temperatur von 77 K eingeleitet, bis sich ein Gleichgewicht einstellt [22]. Mithilfe der BET-Gleichung wird die Druck- und Volumenänderung ins Verhältnis zueinander gesetzt:

$$\frac{p}{v \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{v_m} + \left(\frac{\tilde{c} - 1}{v_m \tilde{c}} \right) \frac{p}{p_0} \quad (2.7)$$

p_0 ist hierbei der Sättigungsdruck des Gases Stickstoff (N_2). Wird $\frac{p}{v \cdot (p_0 - p)}$ gegen $\frac{p}{p_0}$ aufgetragen, kann das Volumen der Monolage v_m über die Steigung $\left(\frac{1}{v_m} \right)$ und die Adsorptionswärme \tilde{c} über den y-Achsenabschnitt $\left(\frac{1}{\tilde{c} v_m} \right)$ ermittelt werden. Wird für Stickstoff eine molekulare Fläche σ von $16,2 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ angenommen, kann die Oberfläche der Probe Σ errechnet werden:

$$\Sigma = 0,269 \sigma v_m \quad (2.8)$$

Der numerische Faktor ist die Loschmidt's Zahl (Moleküle pro cm^3 bei 0°C und Normaldruck).

2.14 Pyknometrie zur Dichtebestimmung eines Festkörpers

Mit einem in Abbildung 2.7 dargestellten kalibrierten Pyknometer, lässt sich die mittlere scheinbare Dichte pulverförmiger Materialien bestimmen.



Abbildung 2.7.: Pyknometer ($V=50 \text{ cm}^3$) zur Bestimmung der Dichte pulverförmiger Materialien.

Hierfür ist die Bestimmung der Masse der Probe m_1 , des mit Wasser gefüllten Pyknometers m_2 und des Pyknometers mit der Probe aufgefüllt mit Wasser⁶ m_3 bei definierter Temperatur erforderlich.

Die Masse des durch die Probe verdrängten Wassers m setzt sich wie folgt zusammen:

$$m = m_1 + m_2 - m_3 \quad (2.9)$$

Das Volumen der Probe ist demnach:

$$V = \frac{m_1 + m_2 - m_3}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.10)$$

Die Dichte des Wassers $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ für die jeweilige Temperatur kann in Tabellenwerken nachgeschlagen werden [23]. Damit ergibt sich die gesuchte Dichte des Festkörpers ρ_F zu:

$$\rho_F = \frac{m}{V} = \frac{m_1}{m_1 + m_2 - m_3} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.11)$$

Die Arbeit mit einem Pyknometer erfordert das blasenfreie Auffüllen mit Wasser bis zum oberen Rand der Kapillare bei möglichst konstanter Temperatur. Je nach Suspensier- und Benetzbarkeit einer Probe ist die Massenbestimmung fehlerbehaftet, weswegen der Wert der Dichte in der vorliegenden Arbeit nur mit zwei Nachkommastellen angegeben und diese als Abschätzung angesehen wird. Um die Volumenkonzentration des Füllstoffs in der Siliconmatrix zu berechnen, reicht die Genauigkeit aus.

⁶ Denkbar ist auch die Verwendung anderer Flüssigkeiten, falls die Materialien sich aufgrund vorhandener Hydrophobie schlecht suspendieren lassen. In dieser Arbeit wurde nur mit destilliertem Wasser gearbeitet.

2.15 Bestimmung des Isoelektrischen Punktes (IEP)

Die Herstellung des keramischen Pulvers erfolgt in dieser Arbeit über einen nasschemischen Fällungsprozess. In der wässrigen Suspension wirken daher unterschiedliche Wechselwirkungskräfte auf die einzelnen Pulverpartikel. Je nach pH kommt es zur Ausbildung elektrischer Oberflächenladungen, da die anorganischen Metalloxide unter Aufnahme von Wasser Metallhydroxide bilden. Ist der pH niedrig (H^+ -Ionen), werden die Partikel protoniert, ist der pH hoch (OH^- -Ionen), werden sie deprotoniert. Auch die getrockneten und kalzinierten Proben verhalten sich wie beschrieben. Eine wichtige Rolle spielt dabei zusätzlich die Verbrückung (Kondensationsreaktion) während der Kalzinierung, da Sauerstoff-Brücken (auch in Bezug auf Protonierung) wesentlich träger als Oxid- oder Hydroxid-Ionen auf der Oberfläche sind. Da es sich um ein Gleichgewicht handelt, gibt es einen pH-Wert, bei dem die Oberflächenladung Null ist. Dieser pH-Wert wird als „Isoelektrischer Punkt“ (IEP) bezeichnet. Von Bedeutung ist der IEP auch bei der Einarbeitung eines keramischen Pulvers in eine Polymermatrix, da sich die Oberflächenladung je nach Bedeckung des darunterliegenden Substrates ändern kann, sofern das Substrat einen anderen IEP besitzt.

Die Bestimmung erfolgt unter Zuhilfenahme einer elektroakustischen Messmethode mit einem „Field ESA“-Messgerät der „PA Partikel-Analytik-Messgeräte GmbH“. Zwischen zwei Elektroden wird ein elektrisches Wechselfeld an eine homogene Suspension aus 2 gew.% Pulver und destilliertem Wasser angelegt. Die dadurch erzeugte Schallwelle gleicher Frequenz regt geladene Partikel in der Suspension zur Schwingung an, deren Oszillation wiederum Schallwellen erzeugt und als elektrokinetische Schallamplitude (engl. electrokinetic sound amplitude, ESA) gemessen werden kann.

2.16 Bestimmung der Ölzahl

Der Wert der Ölzahl kann als Maß der Dispergierbarkeit eines Füllstoffes in organischen Bindemitteln angesehen werden. Zur Bestimmung werden 2 g Füllstoff eingewogen und mit einer definierten Menge Leinöl angeteigt. Mithilfe einer Bürette wird weiteres Öl zugegeben, bis die Paste nicht mehr bricht und auf der gläsernen Arbeitsplatte haften bleibt. Die beschriebene Herangehensweise ist nach DIN EN ISO 787-5 genormt [24]. In dieser Arbeit wird für die Proben eine Doppelbestimmung durchgeführt, der Mittelwert gebildet und als Masse Öl angegeben, die nötig ist, um 100 g Füllstoff zu binden. Demnach steht eine niedrige Ölzahl für gute und eine hohe für schlechte Dispergierbarkeit [25].

2.17 Zugversuch

Während des Montageprozesses kann es bei Elastomeren zu großen Aufweitungen kommen. Daher darf ein Füllstoff die Elastizität und Festigkeit der Elastomere nicht beeinträchtigen. Um die mechanische Belastbarkeit der Füllstoff-Silikon-Komposite zu prüfen, wird die Methode des Zugversuchs angewendet. Die Zugprüfung erfolgt an einem Zweisäulenprüfsystem Modell „5967“ der Firma „Instron“ an eigens dafür hergestellten, genormten Probenkörpern. Ein solcher hantelförmiger Schulterstab ist in Abbildung 2.8 mit den Maßen nach ISO 37 dargestellt. Die Dicke beträgt 1 mm [26].

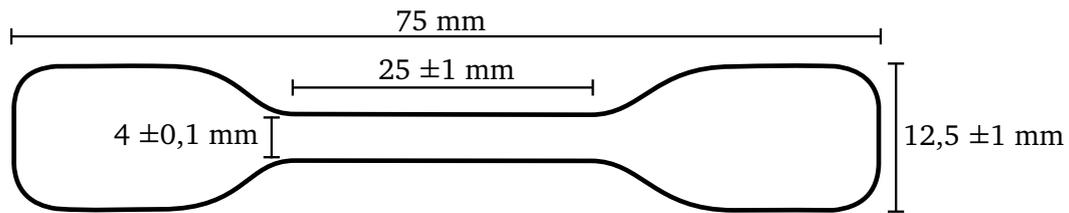


Abbildung 2.8.: Genormter Schulterstab „Type 2“ mit Maßen nach ISO 37 [26].

Mit einer Traversengeschwindigkeit von 200 mm/min wird der in einer Vorrichtung eingespannte Schulterstab gedehnt, bis es zum Bruch kommt. Anhand des Zugdehnungs-Diagramms lässt sich die Reißfestigkeit σ_R ermitteln. Hierbei handelt es sich um die Kraft im Moment des Reißens des Prüfstabs, bezogen auf dessen Anfangsquerschnitt [27].

3 Theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel soll zunächst Grundlagen auf dem Gebiet der Silikone vermitteln, die die Matrix für spätere Anwendungen darstellen und in dieser Arbeit für die Herstellung von Füllstoff-Silikon-Kompositen zur elektrischen Charakterisierung benötigt werden. Desweiteren gibt das Kapitel einen Überblick über bereits vorhandenes Wissen auf dem Gebiet der nichtlinear-elektrisch leitfähigen Materialien und geht dabei detailliert auf Zinkoxid (ZnO) als Varistor (engl. variable resistors, spannungsabhängige Widerstände) ein, das bereits sehr gut untersucht und beschrieben wurde. Der Einfluss von Additiven bzw. Dotierungen auf die Eigenschaften eines Varistors wird erläutert und die Funktionsweise von Mikrovaristoren als Füllstoffe für feldsteuernde Anwendungen erklärt. Es wird die Notwendigkeit der Entwicklung eines neuen Füllstoffes auf Basis von Titanaten für Hochspannungsanwendungen vermittelt, sowie Eigenschaften und Vorteile der in dieser Arbeit untersuchten Barium- und Strontiumtitanate beschrieben. Abschließend wird das wichtige Werkzeug der statistischen Versuchsplanung vorgestellt, das bei der Synthese der Materialien und der Auswertung der elektrischen Messungen herangezogen wurde.

3.1 Silikone

Silikone, die chemisch als Polyorganosiloxane bezeichnet werden, setzen sich aus alternierenden Silizium- und Sauerstoffatomen zusammen. Freie Valenzen des Siliziums sind durch organische Gruppen wie Methylgruppen ($-CH_3$) abgesättigt. Durch Zusammenwirken des Siloxan-Grundgerüsts mit den reaktionsträgen Methylgruppen sind Silikone beständig gegenüber hohen Temperaturen, UV-Strahlung und der Witterung [28]. Eine technische Produktgruppe der Silikone stellen die Kautschuke und Elastomere dar, wobei sich diese wiederum in vier Untergruppen gliedern lassen (Tabelle 3.1):

Tabelle 3.1.: Untergruppen der Kautschuke und Elastomere [28].

Bezeichnung	Name	Vulkanisationstemperatur
RTV-1	Raumtemperatur vernetzende Einkomponenten-Kautschuke	20 - 25 °C
RTV-2	Raumtemperatur vernetzende Zweikomponenten-Kautschuke	20 - 25 °C
LSR	Liquid Silicone Rubber, Zweikomponenten-Flüssigkautschuk	90 - 220 °C
HTV	Hochtemperatur-vulkanisierbarer Festkautschuk	80 - 220 °C

Die in Tabelle 3.1 gezeigten Silikon-Varianten unterscheiden sich in der Anzahl ihrer reaktiven Gruppen bzw. Vernetzungsstellen. Während RTV-Silikone wenige Vernetzungsstellen besitzen, können LSR- und HTV-Silikone viele Quervernetzungen ausbilden, was sich direkt auf deren Festigkeit auswirkt. Je nach

Kettenlängen und Vernetzungsgrad unterscheiden sich die Silikone in Härte und Elastizität. Die Länge der schon vorhandenen Starteinheiten wirkt sich auf die Viskosität der A und B Komponenten aus, die für die Verarbeitung wichtig ist. Komplexe, verzweigte Moleküle mit hohem Verzweigungsgrad und hoher Viskosität müssen daher auch bei höherer Temperatur vernetzt werden (HTV), um den Reaktionsgrad der Vernetzungsreaktion möglichst weit voranzutreiben.

Die Festigkeit vernetzter Poly(dimethylsiloxane) ist generell gering, kann jedoch durch Zugabe eines Füllstoffes, der mit den Polymerketten in Wechselwirkung tritt, erhöht werden [28]. Die Festigkeit und Dehnbarkeit von Silikonen lässt sich sehr gut anhand von Zugversuchen zeigen. In Abbildung 3.1 sind die Messdaten ungefüllter und mit Al₂O₃-Flakes, die in dieser Arbeit als Substrat verwendet werden (siehe Abschnitt 4.1), gefüllter RTV-2- (Elastosil® 601, Wacker) und LSR (Silopren®, LSR 2530, Momentive)-Proben gegenübergestellt.

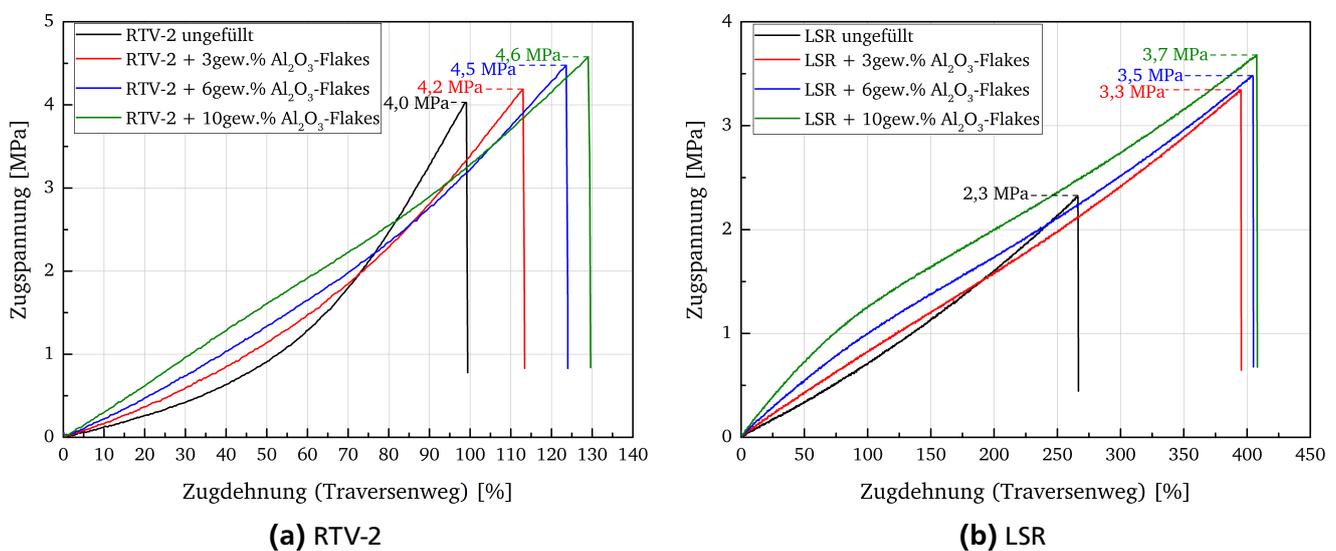


Abbildung 3.1.: Zugversuchsdaten von ungefüllten und gefüllten RTV-2- und LSR-Proben.

Für beide Systeme lässt sich feststellen, dass sowohl die Reißfestigkeit als auch die Zugdehnung beim Bruch mit höherem Füllgrad an Al₂O₃-Flakes steigen. Der Unterschied ist besonders deutlich beim LSR-System zu erkennen. Beim Vergleich der Messungen der ungefüllten Silikon-Systeme fällt auf, dass das RTV-2-System eine höhere Festigkeit besitzt und der Bruch bei kleineren Dehnungen und höherer Zugspannung auftritt. Das LSR-System ist elastischer und lässt sich bei niedriger Zugspannung weiter dehnen.

Für die angedachte Anwendung in Kabelisolationen, bei denen das mit feldsteuerndem Material gefüllte, ausgehärtete Silikon stark gedehnt werden muss, um beispielsweise als Muffe ohne Rückverformungsreste über die Kabelenden geschoben zu werden und dadurch die Isolation der Verbindung garantieren muss, reicht die Festigkeit und Dehnbarkeit der RTV-Silikone nicht aus. Für kommerzielle Anwendungen werden daher LSR- und HTV-Systeme genutzt. Da die elektrischen Eigenschaften beider Systeme vergleichbar sind, wird in der vorliegenden Arbeit mit einem RTV-2-System gearbeitet, das als Modell dient und - wie nachfolgend erläutert - vereinfachte Handhabung hinsichtlich Viskosität, Aushärtungstemperatur und -dauer ermöglicht.

Die Vulkanisation des Elastosil® 601 startet, sobald die Komponenten A und B im Verhältnis 9:1 ge-

mischt werden. Die irreversible Vernetzung erfolgt über eine Platin (Pt) - katalysierte Additionsreaktion oder auch Hydrosilylierung, wobei keine Nebenprodukte entstehen. Die Doppelbindung der Vinylgruppe ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) der Polymerkettenenden werden geöffnet und binden an die Silangruppe des Vernetzers, der ebenfalls ein Polysiloxan ist. So entstehen aus kurzen Polymerketten längere, untereinander quervernetzte Ketten. Der Mechanismus ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt.

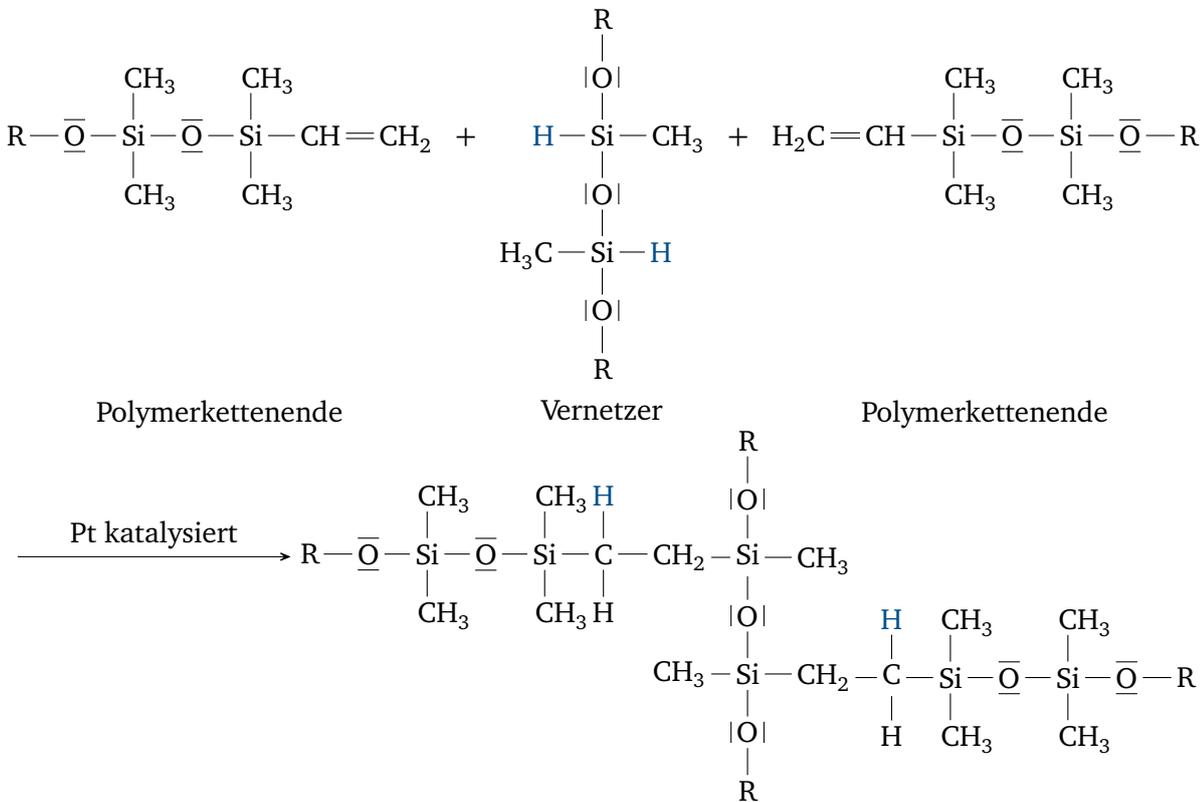


Abbildung 3.2.: Polyadditionsreaktion von Siloxanmolekülen.

Ein Vorteil additionsvernetzender Siliconsysteme ist die relativ kurze Härtingszeit, die durch Temperaturerhöhung noch beschleunigt werden kann. Außerdem gibt es keinen Gewichtsverlust beim Aushärten, da keine Spaltprodukte freigesetzt werden. Dies hat auch zur Folge, dass die Schrumpfrate mit $< 0,1\%$ sehr gering ist¹ und keine Nebenprodukte im Silikon eingelagert werden (im Gegensatz zur Peroxidvernetzung).

3.2 Elektrisch leitfähige Oxide

Bevor auf Eigenschaften der Varistoren bzw. nichtlinear-elektrisch leitfähige Materialien eingegangen wird, werden in diesem Abschnitt zum Verständnis notwendige Grundlagen der Physik betrachtet.

Leiter, Halbleiter und Isolatoren lassen sich über ein vereinfachtes Energiebändermodell darstellen, das in Abbildung 3.3 gezeigt ist. Die in der Hülle eines Atoms vorhandenen Elektronen können sich nur in bestimmten, scharf festgelegten Energiezuständen befinden. In einem Kristall mit vielen Atomen kommt es in Folge der wirkenden Kräfte der umliegenden Atome und äußerer Einflüsse ($T \neq 0$) zu einer Verbreiterung der diskreten Energiewerte zu Bändern. Das letzte voll besetzte Band wird als Valenzband, das

¹ Angaben des Herstellers Wacker Chemie AG [29]

nächste darüberliegende als Leitungsband bezeichnet [30]. Anhand der Lage und Besetzung von Valenz- und Leitungsband, die in der Abbildung als Rechtecke gekennzeichnet sind, lässt sich eine Unterteilung vornehmen. Mit Elektronen besetzte Zustände sind als grau hinterlegte Flächen gekennzeichnet. Überlappen Valenz- und Leitungsband, verhält sich das Material wie ein Leiter. Halbleiter oder Halbmetalle haben eine kleine Bandlücke, wobei alle außer ein oder zwei Bänder vollständig besetzt sind. Ein Isolator zeichnet sich dadurch aus, dass Valenz- und Leitungsband durch eine große Bandlücke E_g getrennt vorliegen und entweder vollständig besetzt oder leer sind.

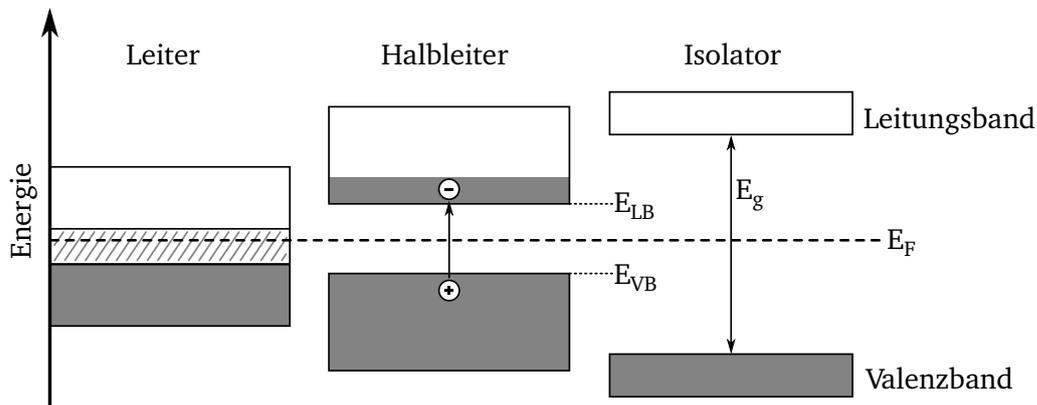


Abbildung 3.3.: Bandmodelle eines Leiters, Halbleiters und Isolators. Grau hinterlegte Flächen kennzeichnen besetzte Energiezustände. Nähere Erklärung im Text. Gezeichnet nach [31].

Eine weitere Unterscheidung der drei Materialgruppen lässt sich mithilfe der Fermi-Energie E_F vornehmen. Sie gibt die höchste Energie an, die Elektronen einnehmen können und liegt bei Leitern innerhalb des Überlappungsbereiches der Bänder; bei Halbleitern und Isolatoren innerhalb der Bandlücke E_g [31, 32].

Bei Halbleitern kann die Bandlücke bereits durch thermische Energie (Temperaturerhöhung, Absorption von Licht) überwunden werden, wodurch ein Elektron in das Leitungsband angehoben werden kann und ein positiv geladenes Loch zurücklässt. Ein Halbleiter weist daher bei Raumtemperatur eine geringe Eigenleitfähigkeit auf, die mit steigender Temperatur noch erhöht werden kann. Desweiteren lassen sich die elektrischen Eigenschaften von Leitern, Halbleitern und Isolatoren durch das Einbringen von Donatorstörstellen modifizieren. In der Materialwissenschaft wird diese Modifizierung als Dotierung bezeichnet, bei der Fremdatome kontrolliert in ein Grundmaterial im kleinen Prozentbereich eingebracht werden. Hierbei wird zwischen Donatoren und Akzeptoren unterschieden. Geben die Fremdatome ein Elektron an die Kristallumgebung ab, werden sie als Donatoren bezeichnet, nehmen sie Elektronen aus dem Valenzband auf (und lassen damit Löcher im Kristall zurück), werden sie als Akzeptoren bezeichnet. Im Bandmodell kann dies über das Einbringen eines zusätzlichen Donator- bzw. Akzeptorniveaus (E_D bzw. E_A) ausgedrückt werden (siehe Abbildung 3.4). Da bei Donator-Dotierung eine frei bewegliche negative Ladung entsteht, wird die Bezeichnung n-Halbleiter verwendet. Bei Akzeptor-Dotierung entsteht ein frei bewegliches, positiv geladenes Loch, weswegen die Bezeichnung p-Halbleiter verwendet wird.

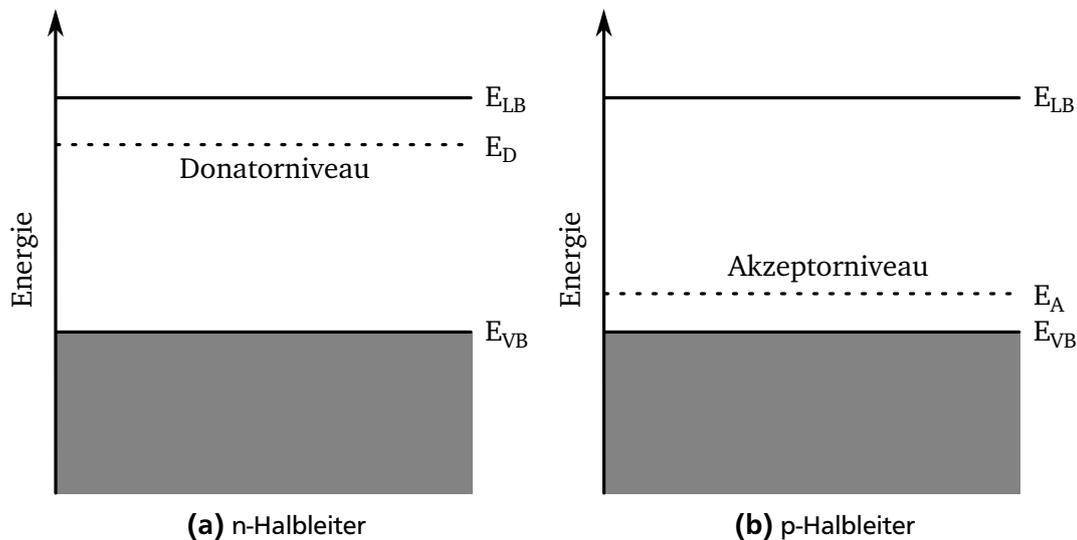


Abbildung 3.4.: Bandmodell eines dotierten Halbleiters mit zusätzlichem Donatorniveau E_D (a) und Akzeptorniveau E_A (b).

3.3 Varistoren

Um Selen-Gleichrichter zu ersetzen, die für den Schutz von Telefonsystemen sorgten, wurden in den frühen 1930er Jahren Varistor-Keramiken auf Basis von Siliziumkarbid (SiC) entwickelt [33]. Diese Varistoren bestanden aus teilweise gesinterten, verdichteten SiC-Partikeln [34, 35]. 1969 wurde in Japan die erfolgreiche Entwicklung von ZnO-Varistoren bekanntgegeben, um die Zerstörung elektrischer Leitungen bei Überspannungen, hervorgerufen durch Blitzeinschläge oder Schaltvorgänge, zu vermeiden [36, 37]. In einem 1969 veröffentlichten Artikel wird beschrieben, dass täglich mehrere solcher Spannungstöße auftreten und diese großen Schaden an ungeschützten Komponenten anrichten, die mit einer Starkstromleitung verbunden sind [38].

Die Herstellung der Varistoren erfolgt über einen keramischen Sinterprozess, wobei die für die Funktion notwendige Mikrostruktur aus leitfähigeren ZnO-Körnern umgeben von einer dünnen, isolierenden Barriere entsteht [36, 37, 39]. Die charakteristische Kennlinie eines ZnO-Varistors lässt sich in drei Bereiche einteilen und ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Im Leckstrombereich bei kleinen elektrischen Feldern und Stromdichten wird der elektrische Strom und damit der spezifische Widerstand ρ hauptsächlich durch die Korngrenzen kontrolliert. Bei dem sich anschließenden nichtlinearen Bereich ändert sich der elektrische Strom um mehrere Größenordnungen bei nur geringen Spannungsänderungen. Aus diesem Grund wird die Stromstärke-Achse meistens logarithmisch aufgetragen. Das Verhalten lässt sich mathematisch mit folgendem Potenzgesetz beschreiben:

$$I \propto U^\alpha \quad (3.1)$$

Hierbei sind I der elektrische Strom, U die Spannung und α der Nichtlinearitätskoeffizient, der die Geschwindigkeit beschreibt, mit dem der Varistor zwischen nichtleitendem und leitendem Zustand wechseln kann [40]. Für kommerzielle Varistoren liegt dieser Wert zwischen 30 und 80 [33]. Im Hochstrom-

bereich nähert sich α wieder dem Wert 1 an; der Varistor zeigt wie im Leckstrombereich ohm'sches Verhalten. Der elektrische Widerstand wird jedoch nun maßgeblich durch den spezifischen Widerstand der Körner bestimmt.

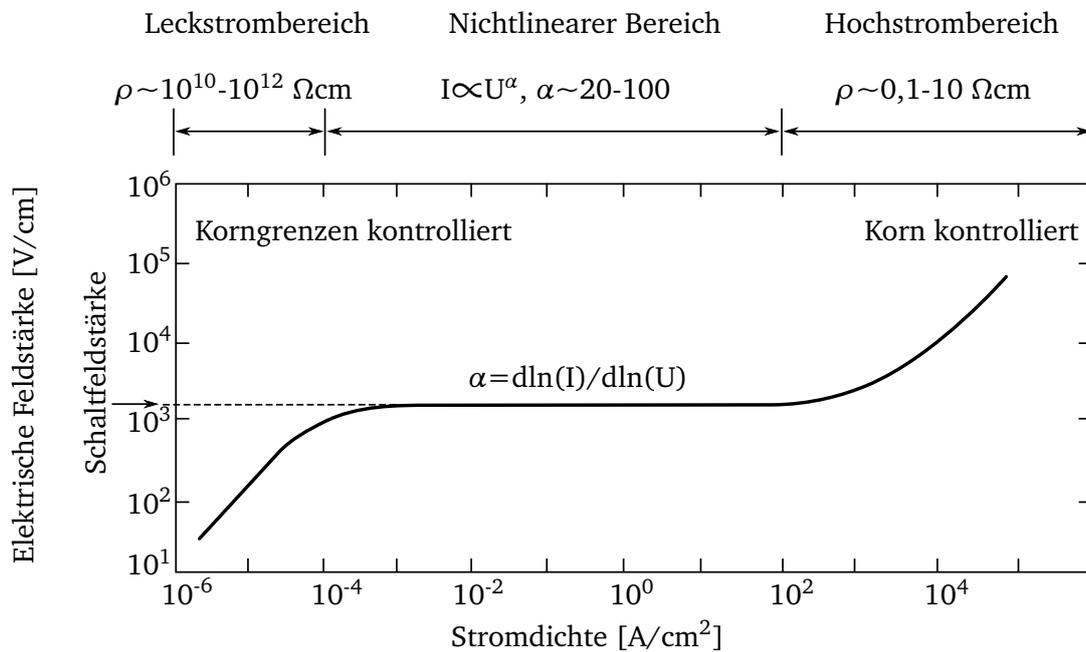
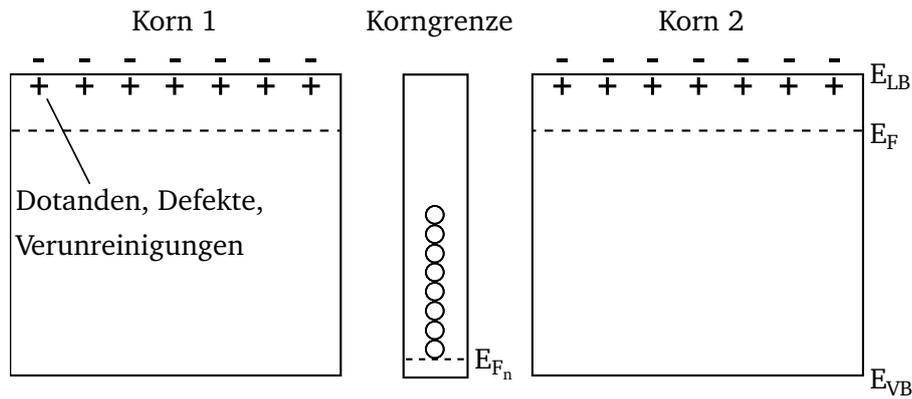


Abbildung 3.5.: Charakteristische Kennlinie eines ZnO-Varistors in doppellogarithmischer Auftragung von Elektrischer Feldstärke gegenüber Stromdichte. Gezeichnet nach [33].

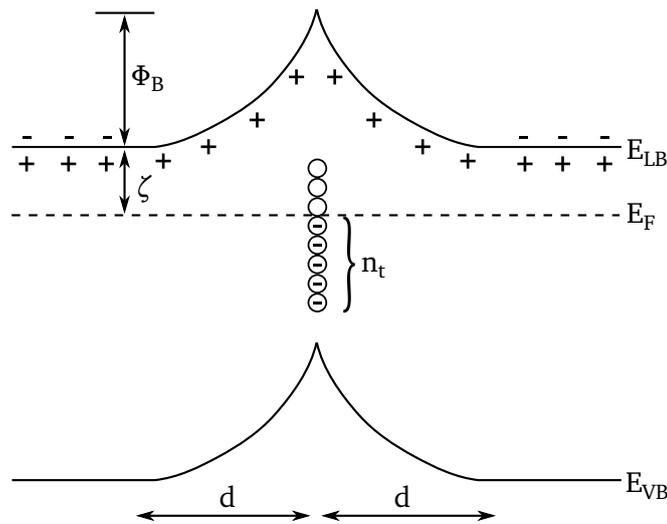
Mit ihrem stark nichtlinearen Verhalten ähneln Varistoren den Zehner-Dioden, jedoch besitzen sie die Fähigkeit, mit deutlich höheren Strom- und Energiemengen umgehen zu können. Ein Varistor wird parallel zum Verbraucher geschaltet, wodurch während des Betriebes fast der gesamte Strom durch den Verbraucher fließt, da der Varistor einen viel höheren Widerstand besitzt. Erhöht sich die Feldstärke über den Wert der Schaltfeldstärke des Varistors (vgl. Abbildung 3.5), sinkt dessen Widerstand und der Strom wird abgeleitet und die absorbierte Energie in Wärme umgewandelt [37, 40, 41].

3.3.1 Ursprung des Varistor-Verhaltens

Um den Ursprung des Varistor-Verhaltens zu verstehen, werden vereinfacht zwei identische Körner betrachtet, die durch eine dünne Lage desselben Materials, aber mit Defekten und Dotierelementen voneinander getrennt sind (siehe Schemazeichnung in Abbildung 3.6a). Es bildet sich eine symmetrische Raumladungszone mit der Breite $2 \cdot d$ und einer Potentialbarriere mit der Höhe Φ_B (Abbildung 3.6b). Aufgrund der Barriere zwischen beiden Körnern unterscheidet sich die Fermi-Energie der Zwischenschicht E_{F_n} von der Fermi-Energie der Körner E_F und es existieren zusätzliche, durch Kreise gekennzeichnete, elektronische Zustände.



(a) Bänderdiagramm vor dem Ladungsausgleich.



(b) Bänderdiagramm nach dem Ladungsausgleich.

Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung einer Potentialbarriere zwischen zwei Körnern vor (Abbildung 3.6a) und nach dem Ladungsausgleich (Abbildung 3.6b). Gezeichnet nach [33].

Elektronen fließen in die zusätzlichen elektronischen Zustände bis die Gibbs Freie Energie überall die gleiche ist, um ein thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen. An der Korngrenze werden die Elektronen von Defekten und Dotanden gefangen (n_t), bis das Fermi-Niveau ausgeglichen ist. Im Gleichgewichtszustand ist die chemische (Bindungs)energie, die dadurch gewonnen wird, dass ein Elektron eine Falle besetzt, gleich der elektrostatischen Energie, die aufgewendet wird, um ein Elektron aus dem Inneren des Korns an die Korngrenze zu bewegen. Das Ergebnis dieses Gleichgewichtszustandes ist, dass die gefangenen Elektronen als eine Schicht aus negativer Ladung fungieren und eine Schicht aus positiv geladenen Donor-Stellen auf jeder Seite der Grenze zurücklassen. Es entsteht somit ein Feld mit einer Barriere an der Grenzfläche.

Bei angelegter Spannung U verändert sich die Bandstruktur. Leitungsband, Fermi-Niveau und Valenzband werden entsprechend der angelegten Spannung verschoben und gebogen was Abbildung 3.7 veranschaulicht.

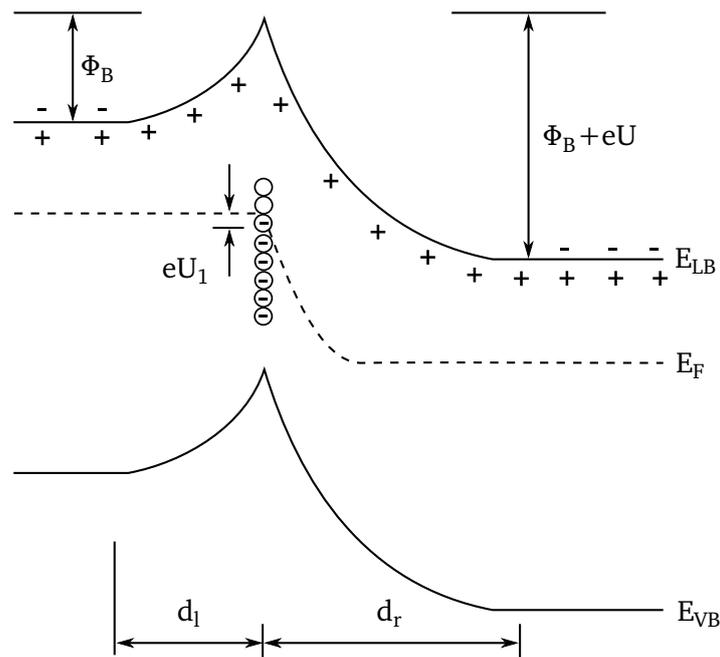


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung einer Potentialbarriere zwischen zwei Körnern bei angelegter Spannung. Gezeichnet nach [33].

Die Barriere wird um den Betrag eU erhöht, was der Anzahl der Ladungen entspricht, die durch das angelegte Potential zusätzlich vorliegen. Fließt elektrischer Strom durch eine Barriere hindurch, ist dieser Mechanismus allgemein vergleichbar mit einem thermionischen Emissionsprozess. Weitere Elektronen können an der Grenze gefangen werden und es entsteht ein dynamischer Fluss von gefangenen Ladungen zwischen Körnern und Barriere [33]. Der Beitrag eines Ladungsträgers zur Raumladung ist als eU_1 definiert und verdeutlicht eine stufenweise Abnahme der Barrierenhöhe. Im stark nichtlinearen Bereich (vgl. Abbildung 3.5) werden thermisch angeregte Elektronen im elektrischen Feld beschleunigt und erlangen eine hohe kinetische Energie, wodurch es zur Erzeugung von Minoritätsladungsträgern² durch Stoßionisation kommt. Während die Elektronen abfließen, wandern die Löcher zur Korngrenze, wo sie mit den dort gefangenen Elektronen rekombinieren. Dieser Prozess setzt die Barrierenhöhe herab und ermöglicht ein Überwinden für thermisch angeregte Elektronen geringerer Energie. Es findet ein lawinenartiger Abbau der Potentialbarriere statt und der Varistor wird zunehmend elektrisch leitfähig [33, 42, 43].

3.3.2 Dotierung und Mikrostruktur

Mit ca. 90 % der Gesamtmasse ist Zinkoxid (ZnO) Hauptbestandteil eines Varistors, die restlichen 10 % verteilen sich auf Additive wie Bismutoxid (Bi_2O_3), Antimonoxid (Sb_2O_3), Manganoxid (MnO_2), Nioboxid (Nb_2O_5), Siliziumoxid (SiO_2) und Aluminiumoxid (Al_2O_3), die die Mikro- und Defektstruktur des Varistors beeinflussen [44–49]. Haben die Metallionen der Additive einen deutlich größeren Ionenradius

² Bei p-Dotierung eines Halbleiters handelt es sich hierbei um Elektronen, bei n-Dotierung um Löcher.

als die Metallionen des Wirtsgitters, werden diese nicht eingebaut, da dies mit zu hohen Gitterspannungen verbunden wäre. Aufgrund von Diffusionsvorgängen während des Flüssigphasensinterns werden so Körner gebildet und es entstehen Zwischen- und Sperrschichten an den Korngrenzen [41]. Bei ZnO-Varistoren liegen neben den ZnO-Körnern eine Bismutreiche Zweitphase und Partikel aus einem oder mehreren Spinellphasen vor. Diese Zweitphase ist für den Varistoreffekt hauptverantwortlich [50]. Bi^{3+} -Ionen aktivieren die Korngrenze, indem deren Defektzustände Elektronen einfangen. Diese werden durch Sauerstoff-Ionen (O^{2-}) kompensiert [51]. Elektronen fließen in die Grenzschicht, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Es entsteht eine Doppel-Schottky-Barriere (Abbildung 3.6b), da die abfließenden Elektronen einen Bereich aus ionisierten Störstellen zurücklassen [42]. Wie bereits in Unterabschnitt 3.3.1 schematisch beschrieben, besitzt jede Grenzschicht zwischen zwei ZnO-Körnern eine Durchbruchspannung zwischen 3 und 4 V [50]. Die für eine Anwendung erforderliche Durchbruchspannung lässt sich daher erreichen, indem der Varistor mit entsprechend vielen seriellen Kornübergängen gefertigt wird [42].

Weitere Additive, die in Tabelle 3.2 gelistet sind, stellen die Nichtlinearität der Varistor-Kennlinie ein, verbessern die elektrische Stabilität des Varistors und regulieren das Kornwachstum.

Tabelle 3.2.: Additive und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften eines ZnO-Varistors.

Additiv	Wirkung
Al_2O_3	Steigender Gehalt reduziert mittlere Korngröße und erhöht gleichzeitig Schwellenspannung. Nichtlinearitätskoeffizient α steigt zuerst bei kleinen Mengen Al_2O_3 und sinkt mit steigendem Gehalt [52]
Bi_2O_3	Bildet Flüssigphase während des Sinterprozesses; Anteil skaliert mit ZnO-Kornwachstum [46]
CeO_2	Schränkt Kornwachstum ein und verbessert damit die Durchbruchspannung [53]
Cr_2O_3	Steigender Anteil erhöht Kriechstromleitfähigkeit aufgrund herabgesetzter Donatorkonzentration in der Verarmungszone der ZnO-Körner [54]
MnO_2	Schränkt abnormales Kornwachstum ein; erhöht Durchbruchfeldstärke und Nichtlinearität [47]
Nb_2O_5	Beeinflusst Korngröße, Schaltspannung und Nichtlinearitätskoeffizient α [49]
Sb_2O_3	Erhöht Nichtlinearitätskoeffizient α [46]
SiO_2	Bildung einer Zweitphase (Zn_2SiO_4) während des Sinterprozesses; erhöht Nichtlinearitätskoeffizient α stark [55]

3.3.3 Mikrovaristoren

Werden halbleitende, pulverförmige Materialien mit Varistorcharakteristik als Füllstoffe in einer isolierenden Polymermatrix eingesetzt, weist das Komposit ebenfalls nichtlinear-elektrische Eigenschaften auf [56]. Dabei unterscheidet sich die Wirkungsweise je nach Art des Füllstoffes. Wird der Varistor-Effekt aufgrund der intrinsischen Eigenschaften des Füllstoffes hervorgerufen, wird auch von „Mikrovaristoren“ gesprochen und er grenzt sich damit von anderen Füllstoffen ab, deren Funktion über Grenzflächeneffekte (Tunneleffekt) zwischen den einzelnen Partikeln hervorgerufen wird [57]. Als Füllstoffe dienen beispielsweise Kohlenstoff („Carbon black“), SiC, TiO_2 und ZnO [58, 59]. Bei SiC stellt sich das Pro-

blem der Verfügbarkeit mit gleichbleibender elektrischer Charakteristik, da es als Abfallprodukt aus der Schleifmittelindustrie anfällt und weiterverarbeitet wird [57]. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 3.8 zeigen scharfkantige Bruchstücke mit Abriebspuren an der Oberfläche.

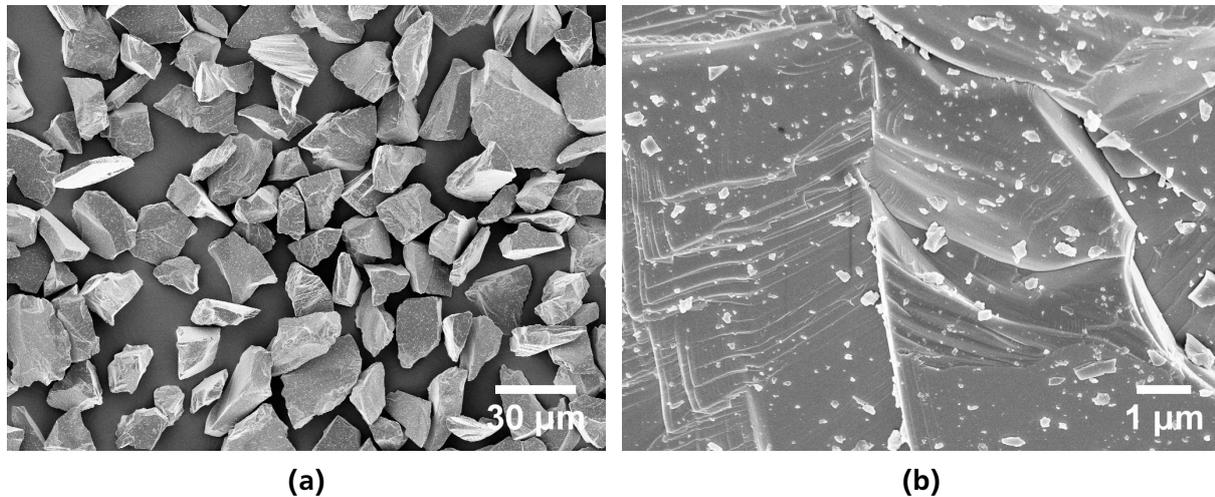


Abbildung 3.8.: Elektronenmikroskopie-Aufnahmen von SiC-Partikeln bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Ein von der Firma ABB entwickelter ZnO-Mikrovaristor-Füllstoff ist kommerziell in zwei Varianten mit verschiedenen Schaltspannungen erhältlich [60]. Die Herstellung erfolgt über einen Sprühtrocknungsprozess und anschließendes Sintern [61, 62]. Die dabei entstehende intrinsische Kornstruktur der einzelnen Partikel führt dazu, dass diese eine zu den gesinterten Varistor-Keramiken sehr ähnliche Strom-Spannungsabhängigkeit zeigen. Die Schaltspannung ist entsprechend um den Faktor der Partikelgröße herunterskaliert [58]. Die Elektronenmikroskopie-Aufnahmen der genannten ZnO-Mikrovaristor-Füllstoffe sind in Abbildung 3.9 und 3.10 gezeigt. Wie bei den Varistor-Keramiken, setzt sich auch hier die Schaltspannung aus der Anzahl der seriellen Kornübergänge zusammen.

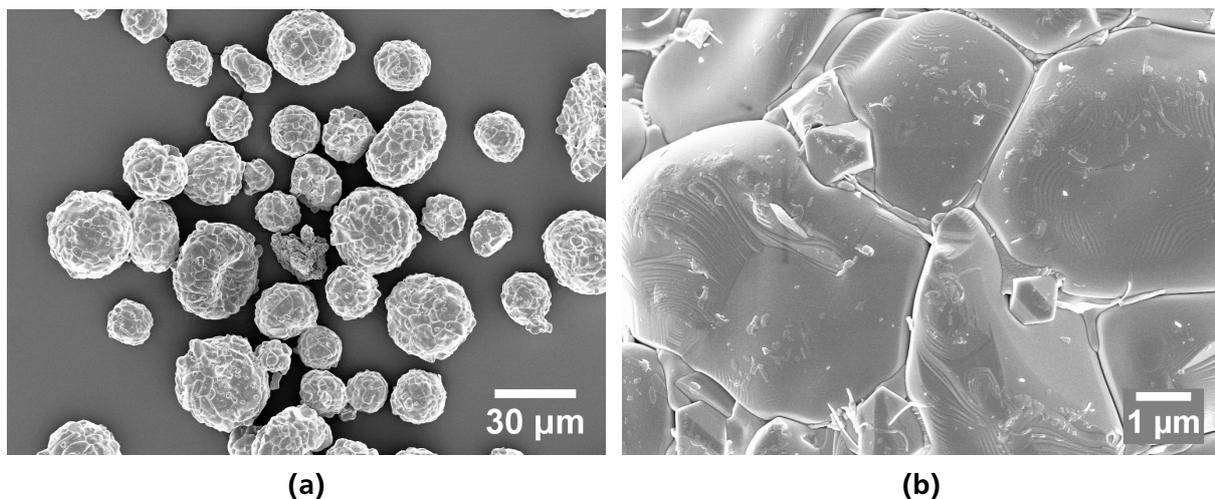


Abbildung 3.9.: Elektronenmikroskopie-Aufnahmen von ZnO-Mikrovaristoren mit einem vom Hersteller angegebenen Schaltpunkt von ca. 500 V/mm bei unterschiedlicher Vergrößerung.

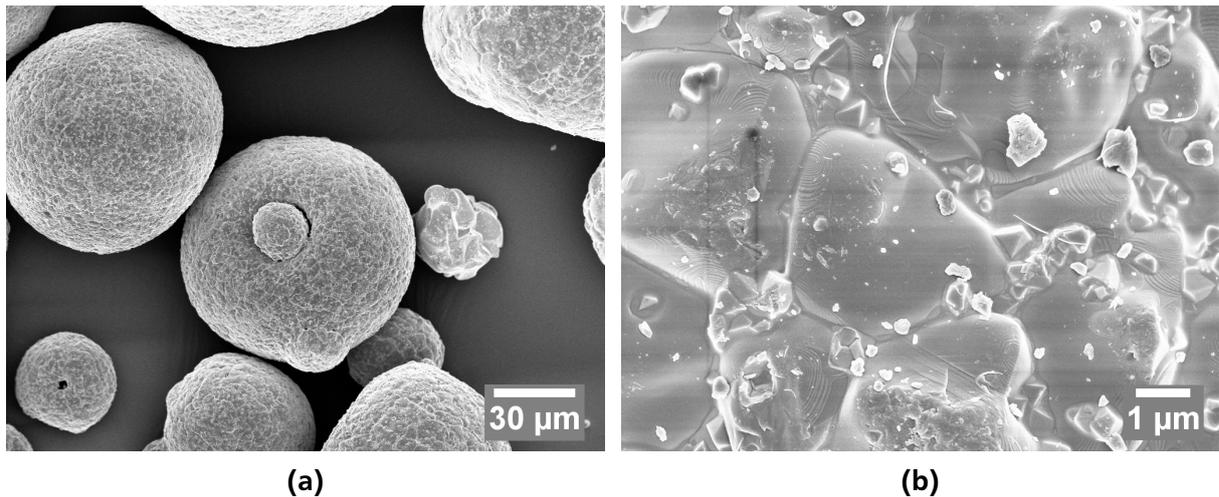


Abbildung 3.10.: Elektronenmikroskopie-Aufnahmen von ZnO-Mikrovaristoren mit einem vom Hersteller angegebenen Schaltpunkt von ca. 1000 V/mm bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Die Partikel der Mikrovaristoren mit einem Schaltpunkt von 500 V/mm sind kleiner und weisen zudem größere Primärkörner auf. Dagegen sind die Partikel der Mikrovaristoren mit einem Schaltpunkt von 1000 V/mm größer und haben kleinere Primärkörner.

Die Einbettung in eine flexible, formbare Polymermatrix ist von Vorteil, da Bauteile direkt vergossen werden können. Da die elektrische Leitfähigkeit der Composite vom elektrischen Feld abhängt, werden Mikrovaristoren zur resistiven Feldsteuerung im Mittelspannungsbereich eingesetzt. Für den Einsatz bei höheren Spannungsebenen muss die starke Eigenerwärmung der Composite bei Wechselspannungsbelastung berücksichtigt werden. Im Hochspannungsbereich wird bisher noch die geometrische Feldsteuerung genutzt, bei der gefährlich hohe Feldstärken über einen Steuerkonus mit Deflektor abgeleitet werden [61]. Diese gekrümmte, trichterförmige Struktur sorgt dafür, dass die Feldstärke von innen nach außen hin abnimmt. Verschiedene Patente aus den 1970er Jahren zeigen, wie aufwändig solche Muffen aufgebaut sind [63, 64]. Durch den Einsatz eines feldsteuernden Kompositmaterials werden viele Komponenten überflüssig, was die Installation vereinfacht und damit Kosten reduziert.

Das Prinzip der Feldsteuerung wird in Abbildung 3.11 anhand zweier Koaxialkabel veranschaulicht, die ohne (Abbildung 3.11a) und mit feldsteuernder Schicht (Abbildung 3.11b) dargestellt sind.

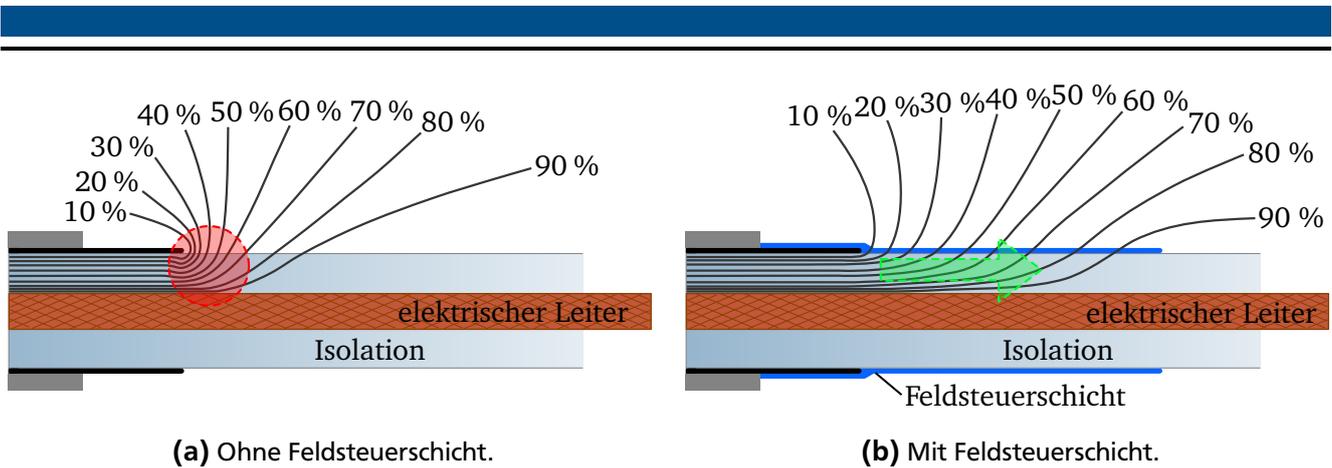


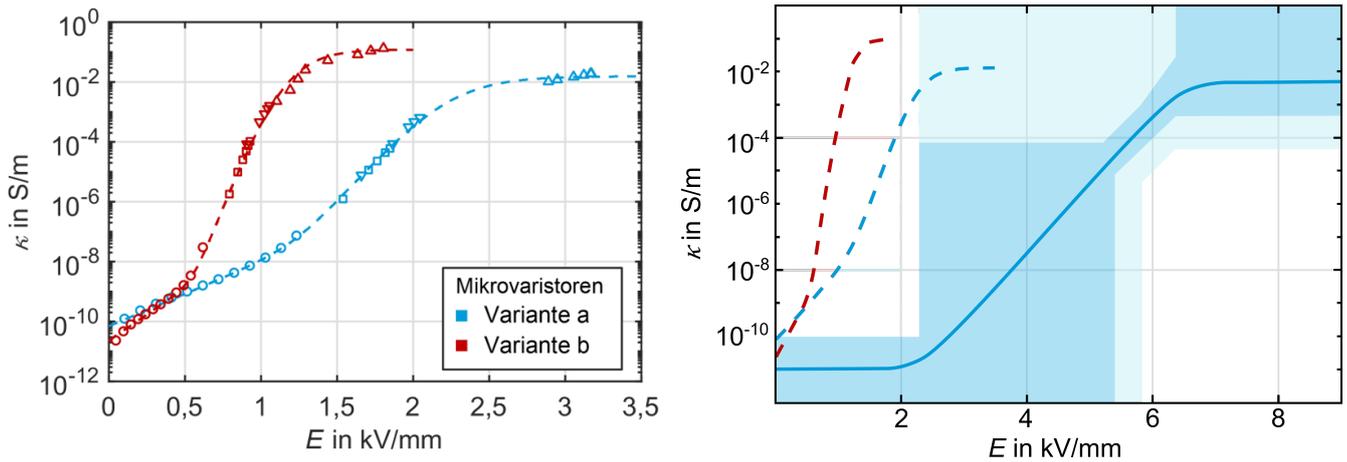
Abbildung 3.11.: Schematische Darstellung eines Koaxialkabels ohne (a) und mit Feldsteuerschicht (b). Die eingezeichneten Äquipotentiallinien werden entzerrt.

Werden solche Kabel ohne feldsteuernden Mikrovaristor-Füllstoff an Betriebsmittel angeschlossen, kommt es an der Schirmkante zu einer starken Feldüberhöhung (rote Markierung in Abbildung 3.11a). Teilentladungen schädigen das Dielektrikum des Kabels, weswegen eine Entzerrung der Feldlinien mithilfe eines Mikrovaristor-Füllstoffes sinnvoll ist (grüner Pfeil in Abbildung 3.11b) [41].

Maximilian Secklehner³, der in seiner Doktorarbeit unter anderem nichtlineare Feldsteuermaterialien hinsichtlich eines möglichen Einsatzes im Hochspannungsgleichstrombereich untersucht hat, hat die Leitfähigkeit-Feldstärke κ -E-Kennlinie beider ZnO-Mikrovaristor-Varianten unter Gleichspannung und mit impulsförmigen Spannungen gemessen und diese mit der Kennlinie verglichen, die für Hochspannungsanwendungen (gasisolierte Übertragungsleitung für 500 kV DC) erforderlich wäre (Abbildung 3.12)⁴. Er kommt zu dem Schluss, dass die untersuchten ZnO-Mikrovaristoren zwar eine hohe Nichtlinearität zeigen, jedoch einen zu niedrigen Schwellwert und eine zu hohe Leitfähigkeit im kritischen Bereich besitzen [4]. Gemeinsam mit den gemessenen Kennlinien der ZnO-Mikrovaristoren ist in Abbildung 3.12b, die für eine gasisolierte Übertragungsleitung für 500 kV DC erforderliche Kennlinie (durchgezogene blaue Kurve) dargestellt.

³ Maximilian Secklehner war während der Erstellung seiner Doktorarbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Hochspannungstechnik an der TU Darmstadt tätig.

⁴ Die Auslegung dieser Kennlinie orientiert sich an der Abhandlung „Nonlinear Resistive Electric Field Grading Part 1“ [65]



(a) κ -E-Kennlinie der ZnO-Mikrovaristor Varianten mit unterschiedlicher Schaltspannung. (b) Vergleich der Kennlinien aus (a) mit der für Hochspannungsanwendungen erforderlichen Kennlinie (durchgezogene blaue Kurve).

Abbildung 3.12.: ZnO-Mikrovaristor-Kennlinie und für Hochspannungsanwendungen erforderliche Kennlinie [4].

Neben den genannten unzureichenden elektrischen Eigenschaften der Mikrovaristoren, besitzen diese zudem eine hohe Dichte⁵, was zur Sedimentation des Füllstoffes während des Vernetzungsprozesses führen würde [66]. Aus den genannten Gründen ist die Entwicklung eines neuen, feldsteuernden Füllstoffes notwendig, der diese Punkte berücksichtigt.

Die wichtigsten Parameter eines Materials, das als Füllstoff für feldsteuernde Anwendungen im Hochspannungsbereich eingesetzt werden soll, können wie folgt zusammengefasst werden: **Moderater Nicht-linearitätskoeffizient α (zwischen 2 und 10), eine Schaltfeldstärke um 3000 kV/m und eine niedrige Dichte.**

3.3.4 Feldsteuernder Füllstoff auf Titanat-Basis

In der Literatur finden sich viele Ansätze, die in Tabelle 3.2 vorgestellten Additive oder analoge Verbindungen für ZnO-Varistoren auch auf andere Systeme wie Zinnoxid (SnO_2) und Titandioxid (TiO_2) bzw. Titanate im Allgemeinen zu übertragen, um ähnliche nicht-lineare elektrische Eigenschaften zu erzielen. Die generellen Voraussetzungen für das Herbeiführen von Varistoreigenschaften sind mit der Dotierbarkeit und Polykristallinität dieser Halbleiter mit großer Bandlücke gegeben. Für die Dotierungen werden zum einen Additive verwendet, die innerhalb der Körner löslich sind, um dort den elektrischen Widerstand einzustellen und zum anderen Additive, die Ausscheidungen an den Korngrenzen bilden und durch Sauerstoff-Adsorption eine Grenzflächenbarriere bilden [67–69].

Häufig werden gesinterte Pellets und seltener die Füllstoffe in Pulverform untersucht. Der Nichtlinearitätskoeffizient dieser Keramiken ist verglichen mit den ZnO-Varistoren kleiner, was jedoch für Hochspannungsisolierstoffe sogar vorteilhaft ist, da weniger Wärme generiert wird. So liegt α einer mit Nb und Ba dotierten TiO_2 -Keramik zwischen 3 und 4 [70], bei 9,5 für eine (Ba, Bi, Nb)-dotierte TiO_2 -Keramik [71]

⁵ Die Dichte der ZnO-Mikrovaristoren wurde im Rahmen dieser Arbeit pyknometrisch zu $6,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ für die Variante mit einem Schaltpunkt von 500 V/mm und zu $5,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ für die Variante mit einem Schaltpunkt von 1000 V/mm bestimmt.

und bei 12 für das System (Nb, Cr)-TiO₂ [72]. Die Herstellung erfolgt meistens über Festkörperreaktionen, bei denen Oxide oder Karbonate als Ausgangsstoffe verwendet werden, die in einer Kugelmühle homogenisiert und anschließend im Ofen an Luft kalziniert werden.

Der Vorteil des Einsatzes von Titanaten als feldsteuernder Füllstoff gegenüber ZnO ist deren deutlich höhere effektive Dielektrizitätskonstante, was zu einem verbesserten Energieaufnahmevermögen bei Stromdichten über 10⁴ A·cm⁻² führt [73].

3.4 Oxide in Perowskit-Struktur

Anorganische Verbindungen wie Oxide, Nitride, Carbide und Boride weisen einige Eigenschaften auf, die sie gegenüber anderen Werkstoffen besonders attraktiv für Forschung und Entwicklung im Bereich der Materialwissenschaften machen. Hierzu zählen hervorragende Hochtemperatureigenschaften, gute Verschleißfestigkeit, Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit, sowie gut steuerbare elektrische Eigenschaften [37, 74, 75]. Außerdem zeigen dotiertes BaTiO₃ und SrTiO₃ über einen weiten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich ionische Leitfähigkeit und n- und p-Typ elektrische Leitfähigkeit [76]. Perowskite sind eine Klasse aus oxidischen Verbindungen, deren Kristallstruktur sich von dem Mineral Perowskit (CaTiO₃) ableitet [77]. Die große Familie der Perowskite kann mit der allgemeinen Formel ABO₃ beschrieben werden, wobei das A-Kation einen größeren Ionenradius als das B-Kation besitzt. A-Ionen können Metalle der Seltenen Erden, Erdalkali- und Alkalimetalle und andere große Ionen wie Pb²⁺ und Bi³⁺ sein, die auf die Dodekaeder-Plätze des Gitters passen. B-Ionen können 3d, 4d und 5d Übergangsmetall-Ionen sein, die die Oktaeder-Plätze besetzen. Einer der Gründe, warum diese Materialklasse von besonderem Interesse ist, ist die Tatsache, dass Perowskite unter Erhalt ihrer Struktur erhebliche partielle Substitution und Nicht-Stöchiometrie zulassen. Metall-Ionen mit unterschiedlichen Valenzen können sowohl A- als auch B-Gitterplätze besetzen und bewirken damit eine ungerade Anzahl an Sauerstoff-Atomen [77, 78]. Als bekanntes Beispiel sei der Supraleiter YBa₂Cu₃O_{6+x} genannt. In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf Barium- und Strontiumtitanaten, deren Kristallstrukturen in Abbildung 3.13 dargestellt sind.

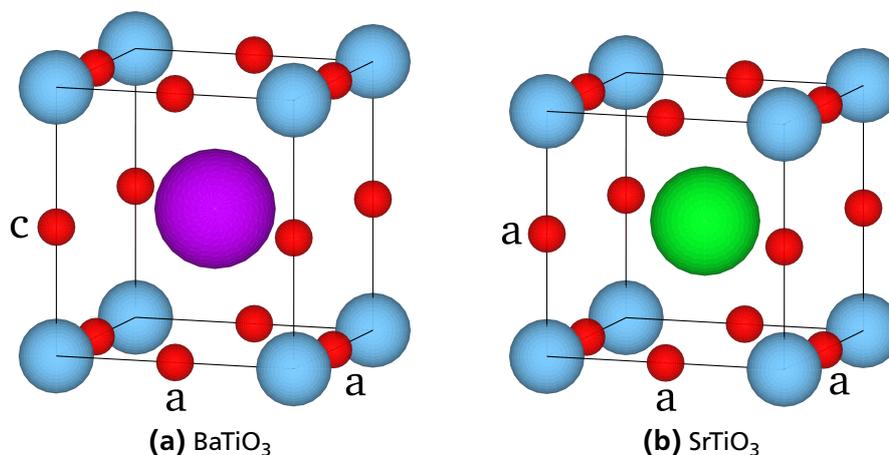


Abbildung 3.13.: Kristallstrukturen von BaTiO₃ (a) und SrTiO₃ (b). Titan-Atome sind hellblau, Sauerstoff-Atome rot, das Barium-Atom violett und das Strontium-Atom grün dargestellt⁶.

Zur Abschätzung der Stabilität und Verzerrung von Perowskit-Strukturen wird der dimensionslose Goldschmidt-Toleranzfaktor t herangezogen [79]. Bei Kristall-Strukturen, die durch die Formel ABX_3 beschrieben werden können, stehen die Ionenradien r ihrer Komponenten in einem bestimmten Größenverhältnis zueinander:

$$r_A + r_X = t \cdot \sqrt{2} \cdot (r_B + r_X) \quad (3.2)$$

Liegt t zwischen 0,8 und 1,0 wird die Perowskit-Struktur gebildet. Für $t < 0,8$ ist die Ilmenit-Struktur ($FeTiO_3$) stabil, für $t > 1$ sind hexagonale Varianten des Perowskits stabil [77].

Tabelle 3.3.: Zur Darstellung von $BaTiO_3$ und $SrTiO_3$ in Perowskit-Struktur notwendige Ionenradien [76].

Ion	Ionenradius [pm]
$r_{Ba^{2+}}$	135,0
$r_{Sr^{2+}}$	112,0
$r_{Ti^{4+}}$	60,5
$r_{O^{2-}}$	140,0

Werden die Ionenradien aus Tabelle 3.3 in Gleichung 3.2 eingesetzt, ergeben sich die Toleranzfaktoren für $BaTiO_3$ t_{BaTiO_3} und $SrTiO_3$ t_{SrTiO_3} :

$$t_{BaTiO_3} = \frac{r_{Ba} + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_{Ti} + r_O)} = \frac{135 \text{ pm} + 140 \text{ pm}}{\sqrt{2} \cdot (60,5 \text{ pm} + 140 \text{ pm})} = 0,97 \quad (3.3)$$

$$t_{SrTiO_3} = \frac{r_{Sr} + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_{Ti} + r_O)} = \frac{112 \text{ pm} + 140 \text{ pm}}{\sqrt{2} \cdot (60,5 \text{ pm} + 140 \text{ pm})} = 0,89 \quad (3.4)$$

Sowohl Barium- als auch Strontiumtitanat kristallisieren somit erwartungsgemäß in der Perowskit-Struktur. Bei $BaTiO_3$ ist die Verzerrung des Kristallgitters aufgrund der im Vergleich zu Sr^{2+} -Ionen größeren Ba^{2+} -Ionen jedoch so groß, dass es im tetragonalen Gitter kristallisiert, während $SrTiO_3$ kubische Kristallstruktur annimmt. Verzerrte Perowskite weisen eine reduzierte Symmetrie auf, was wichtig für deren elektrische und magnetische Eigenschaften ist [77]. Da der Toleranzfaktor von den für die Ionenradien gewählten Werte abhängt und es sich bei Perowskiten nicht um rein ionische Strukturen handelt, dürfen die t -Werte nur als grobe Abschätzungen herangezogen werden.

⁶ Die gezeigten Kristallstrukturen wurden mit dem Visualisierungsprogramm für Strukturmodelle „VESTA“ auf Basis von cif-Dateien (engl. „crystallographic information file“) erstellt.

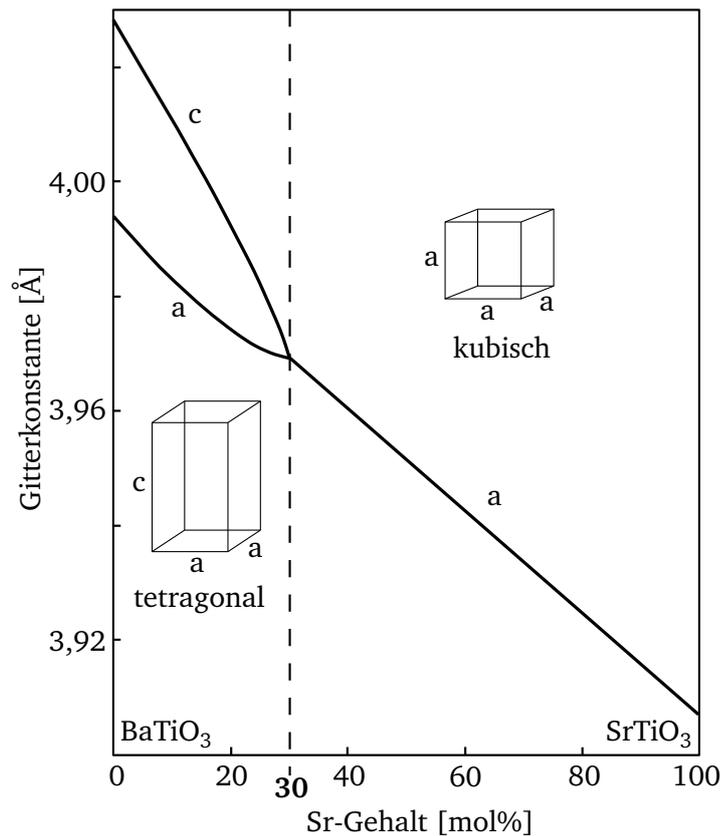


Abbildung 3.14.: Gitterkonstanten eines $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Mischkristalls in Abhängigkeit des Sr-Gehaltes bei Raumtemperatur. Gezeichnet nach [80].

Wird ein Mischkristall in Form von $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ hergestellt, ist die kubische Kristallstruktur im Bereich zwischen $\gtrsim 30$ und 100 mol% Sr-Anteil bei Raumtemperatur stabil, wobei 100 mol% Sr-Anteil reinem SrTiO_3 entspricht. Die tetragonale Phase ist zwischen 0 und $\lesssim 30$ mol% Sr-Anteil stabil, wobei 0 mol% reinem BaTiO_3 entspricht. In Abbildung 3.14 ist dies anhand der Gitterkonstanten mit steigendem Sr-Gehalt verdeutlicht. Es kommt zur Aufspaltung der Gitterkonstante a in eine a- und c-Achse bei Werten $\lesssim 30$ mol% Sr.

3.5 Statistische Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung (engl. Design of Experiments, DoE) wird verwendet, um mit möglichst geringem Zeit- und Personal-Aufwand (und damit niedrigen Kosten) eine optimale Genauigkeit und Zuverlässigkeit bei den experimentellen Arbeiten zu erreichen. Zur Anwendung kommt dieses Verfahren in der Forschung und Entwicklung, in Produktion und Fertigung, in der Qualitätssicherung und im technischen Marketing. Im Gegensatz zur systematischen oder intuitiven Beobachtung, können mit der statistischen Versuchsplanung komplexe Zusammenhänge mit vielen Parametern - beispielsweise bei einer Produktentwicklung - untersucht werden. Auch Wechselwirkungen zwischen Faktoren werden hierdurch sichtbar. Im Vorfeld müssen zunächst die Einfluss- und die Zielgrößen festgelegt werden. Hierfür wird der Ansatz der systematischen Beobachtung gewählt, bei dem vermutlich wichtige Einflussgrößen bestimmt werden können. Wie auch in der vorliegenden Arbeit werden daher zunächst Vorversuche

durchgeführt, um den Versuchsraum eingrenzen zu können. Erhöht sich die Anzahl der variablen Parameter k , erhöht sich nach folgender Formel auch die Anzahl der Versuche n , die durchgeführt werden müssen:

$$n = S^k \quad (3.5)$$

S gibt die Anzahl der Stufen pro Variable an, wobei $S = 2$ wenn eine lineare Abhängigkeit der Variablen zur Zielgröße vorliegt [81, 82].

Aus dem Ergebnis der statistischen Analyse, das Zahlenwerte für die Größe der Effekte und die Breite der Vertrauensbereiche mit abgeleiteter Signifikanz der Effekte beinhaltet, können Verbesserungsmaßnahmen vorgenommen werden. Hierfür ist entscheidend, dass das Ergebnis technisch plausibel ist [81]. Das Computerprogramm „MODDE Pro 12“ der Firma „Umetrics“⁷ wird bei der Planung und Auswertung der Versuche eingesetzt und hilft mit grafischen Darstellungen bei der Interpretation der Ergebnisse.

⁷ Die Firma Umetrics gehört seit April 2017 zur Sartorius Stedim Biotech AS.



4 Synthese von Kern-Schale Mikro-Partikeln

Die in dieser Arbeit synthetisierten Materialien sind hauptsächlich nach dem Kern-Schale-Prinzip aufgebaut. Dabei wird in einem nasschemischen Fällungsprozess eine funktionelle Schicht um einen Kern, dem sogenannten Substrat, gefällt, das in der Suspension als Keim dient und die Endgeometrie der Partikel definiert. Das Verfahren ist aus der Herstellung von Effektpigmenten entlehnt, die beispielsweise Anwendung in Kosmetikprodukten oder in Lacken für die Automobilindustrie finden [83–85].

Eine Synthese läuft nach dem folgenden Schema ab:

1. Das Substrat wird in einem Reaktor vorgelegt und in destilliertem Wasser durch stetiges Rühren suspendiert.
2. Mit definierter Dosierrate werden Eduktlösungen in den temperierten, doppelwandigen Reaktor geleitet.
3. Der pH-Wert in der Suspension wird mithilfe von verdünnter Salzsäure (HCl) und einer Base wie Natronlauge (NaOH) oder Ammoniak-Lösung (NH₃) eingestellt, sodass es zur Fällung des gewünschten Produktes kommt.
4. Die Suspension wird abgelassen, mithilfe einer Vakuum-Nutsche von der Mutterlauge abgetrennt und mit destilliertem Wasser gewaschen, um die löslichen Salze aus der Reaktion abzutrennen.
5. Das Produkt wird bei 110 °C für mindestens 12 Stunden getrocknet.
6. Im Anschluss erfolgt die Kalzinierung bei hohen Temperaturen unter verschiedenen Atmosphären wie Luft oder Formiergas (95 % N₂-5 % H₂).
7. Letzter Schritt ist die Siebung auf einem Rüttelsieb.

Die folgenden Unterkapitel gehen auf die gewählten Substrate ein und beschreiben detailliert den nasschemischen Fällungsprozess und die variierten Synthese-Parameter.

4.1 Substrate

Das in der Suspension vorgelegte Substrat dient für die zu fällende Spezies als Keim. Dies wird anhand Abbildung 4.1 deutlich. Hier lagern sich die Körner bevorzugt entlang der Kante des Substrates (auch an Bruchkanten) an.

Bei der Wahl eines Substrates ist zu beachten, dass es sowohl in sauren als auch in alkalischen Medien stabil bleibt. Zudem muss der Schmelzpunkt des Substrates über der erforderlichen Kalzinierungstemperatur des gefällten Produktes liegen. Hierfür ist zu berücksichtigen, dass der Anteil an Verunreinigungen wie Alkalimetallionen (beispielsweise Na⁺- und K⁺-Ionen) möglichst niedrig ist, da diese den Schmelzpunkt erheblich herabsetzen können [76]. Eine geringe Dichte ist für die spätere Einarbeitung

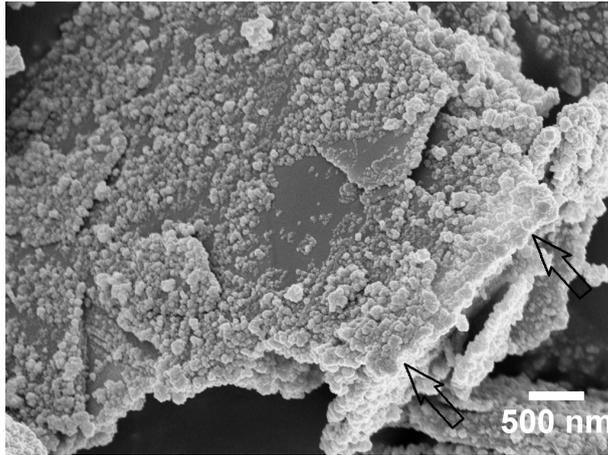


Abbildung 4.1.: Das Substrat dient für die zu fällende Spezies als Keim. Die Pfeile markieren die Kante des Substrates, an denen sich die Körner bevorzugt anlagern.

in die Polymermatrix wünschenswert. Auch die Geometrie des Substrates muss bei der Einarbeitung berücksichtigt werden. Anisotrope Substrate, also Substrate, die in mindestens einer Raumrichtung länger gewachsen sind als in anderen Raumrichtungen (z.B. Plättchen- oder Stäbchenform), weisen dementsprechend auch gerichtete, also anisotrope Eigenschaften auf, während die Eigenschaften kugelförmiger Substrate isotrop, also ungerichtet sind. Beide Fälle können für unterschiedliche Anwendungen vorteilhaft sein.

Eine Reihe verfügbarer unterschiedlicher Substrate wurde hinsichtlich der genannten Kriterien untersucht und daraus drei ausgewählt, die den Kern der in dieser Arbeit synthetisierten Materialien bilden. Diese werden in den folgenden drei Unterkapiteln vorgestellt.

4.1.1 Aluminiumoxid-Plättchen

In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich mit plättchenförmigem Aluminiumoxid (Al_2O_3) gearbeitet, das aus mehreren, nachfolgend erläuterten Gründen als Modellsubstrat dient. Die Herstellung der Plättchen erfolgt über einen Kristallisationsprozess, bei dem Al_2O_3 in der Korund-Struktur (α -Modifikation) kristallisiert. In einem Schmelzfluss-Prozess bei über 1300°C wachsen die Flakes kontrolliert in axialer und äquatorialer Richtung aus den Ausgangsstoffen Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) und Natriumsulfat (Na_2SO_4) [84, 86]. Es entstehen temperaturstabile Flakes mit besonders glatten Oberflächen (siehe Abbildung 4.2), die sich sehr gut für die Weiterverarbeitung im nasschemischen Fällungsprozess eignen. Auf den glatten Flächen lässt sich gut erkennen, wie sich Kristalle bilden, wie sie wachsen und wie es bei der Kalzinierung zur Schrumpfung und Verdichtung der Körner kommt. Die Dichte der Al_2O_3 -Flakes wurde pyknometrisch zu $3,75\text{ g/cm}^3$ bestimmt und die BET-Oberfläche beträgt $3,33\text{ m}^2/\text{g}$.

Eine Messung der Partikelgrößenverteilung ergibt einen D(50)-Wert von $18,01\text{ }\mu\text{m}$. Das Histogramm ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Das Diffraktogramm in Abbildung 4.4 stimmt laut ICDD-Datenbank mit der rhomboedrischen α -Modifikation von Al_2O_3 überein (PDF Card 01-089-7717, PDF-4+ 2018). Es sind keine weiteren Pha-

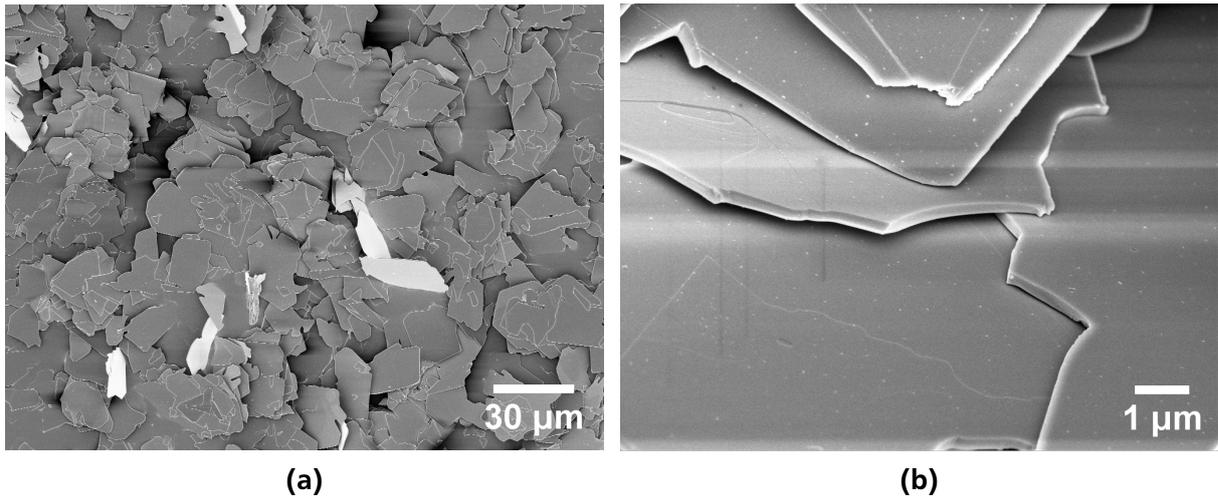


Abbildung 4.2.: Elektronenmikroskopieaufnahmen von Al_2O_3 -Flakes, die als Substrat verwendet werden.

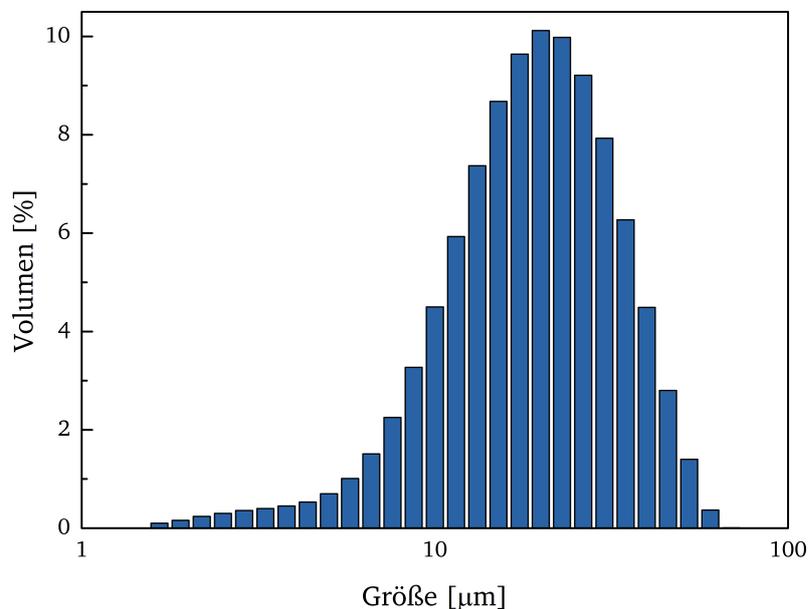


Abbildung 4.3.: Partikelgrößenverteilung der Al_2O_3 -Flakes. Der D(50)-Wert beträgt $18,01 \mu\text{m}$.

sen vorhanden, was die spätere Auswertung der Diffraktogramme von Endprodukten vereinfacht. Die Reflexe sind scharf, was für die hohe Kristallinität der Plättchen spricht.

Da es sich bei den Al_2O_3 -Flakes um einkristalline Plättchen mit großem Aspektverhältnis (große Fläche bei geringer Dicke) handelt, kann die Vorzugsorientierung ermittelt werden, indem die Flakes mithilfe eines Klebefilms ausgerichtet werden.

Das Ergebnis in Abbildung 4.5, das das Diffraktogramm mit einer Kapillar-Messung vergleicht, bei der die Flakes statistisch orientiert vorliegen, zeigt nur noch drei Reflexe, die den Ebenen (110), (300) und (220) zugeordnet werden können. Es sind einige weitere Reflexe zu erkennen, die jedoch nur schwache Intensität zeigen. Daraus lässt sich schließen, dass die Fläche entweder in Richtung [001]- oder in [100]-Richtung wächst. Durch die leichte Orientierung bei der Transmissionsmessung (Abbildung 4.4) zeigen

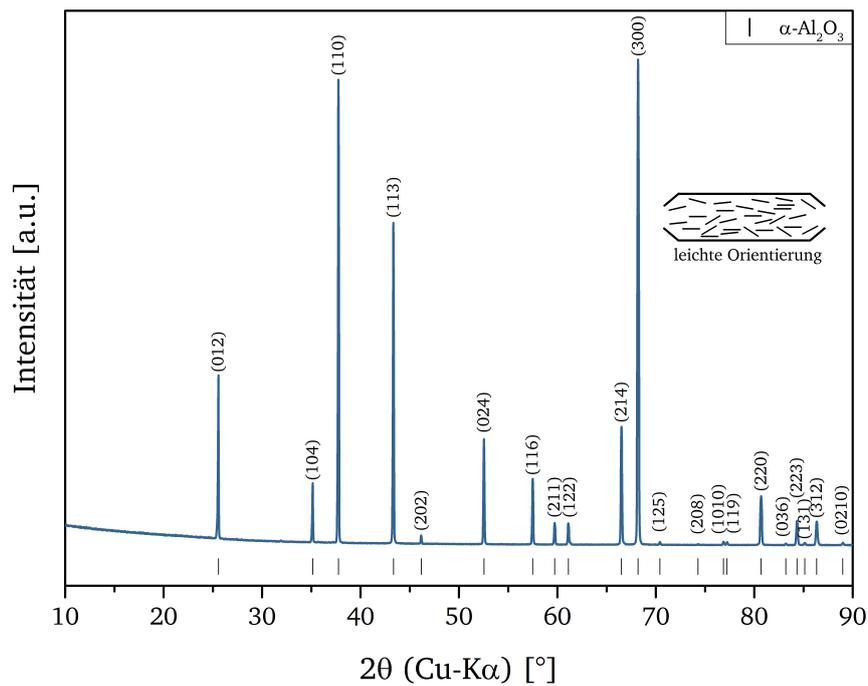


Abbildung 4.4.: Diffraktogramm der Al_2O_3 -Flakes mit indizierten Reflexen. Mithilfe der ICDD-Datenbank konnte eine Übereinstimmung des Diffraktogramms mit der α -Modifikation von Al_2O_3 gefunden werden.

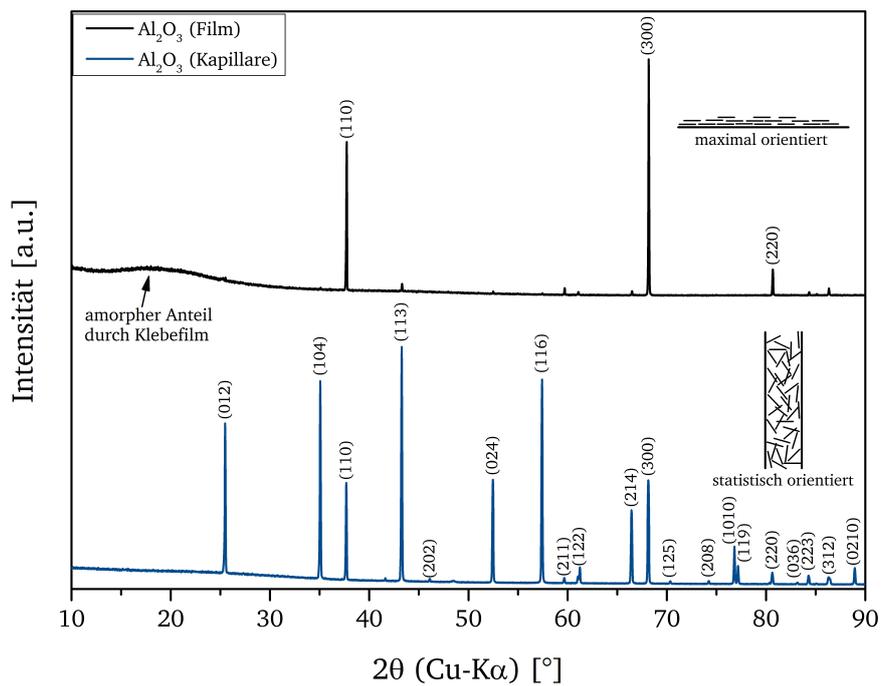


Abbildung 4.5.: Diffraktogramme der Al_2O_3 -Flakes gemessen auf einem Klebefilm (oben) und in der Kapillare (unten).

die Ebenen (110) und (300) bereits eine hohe Intensität, die jedoch von Intensitäten aus der Beugung an anderen Ebenen begleitet werden.

4.1.2 Aluminiumoxid-Kugeln

Da die Aluminiumoxid-Kugeln von einem externen Hersteller („Kit-Stroi SPb, Ltd.“, „TISS™“, „Hollow corundum microspheres (small), HCM-S“) zugekauft wurden, ist der Herstellungsprozess unbekannt. Auf den REM-Aufnahmen (Abbildung 4.6) sind Kugeln mit Größen zwischen 5 und 40 μm und einige Bruchstücke sichtbar. Verglichen mit der Oberfläche der Al_2O_3 -Flakes lassen die Kugeln eine Strukturierung der Oberfläche erkennen.

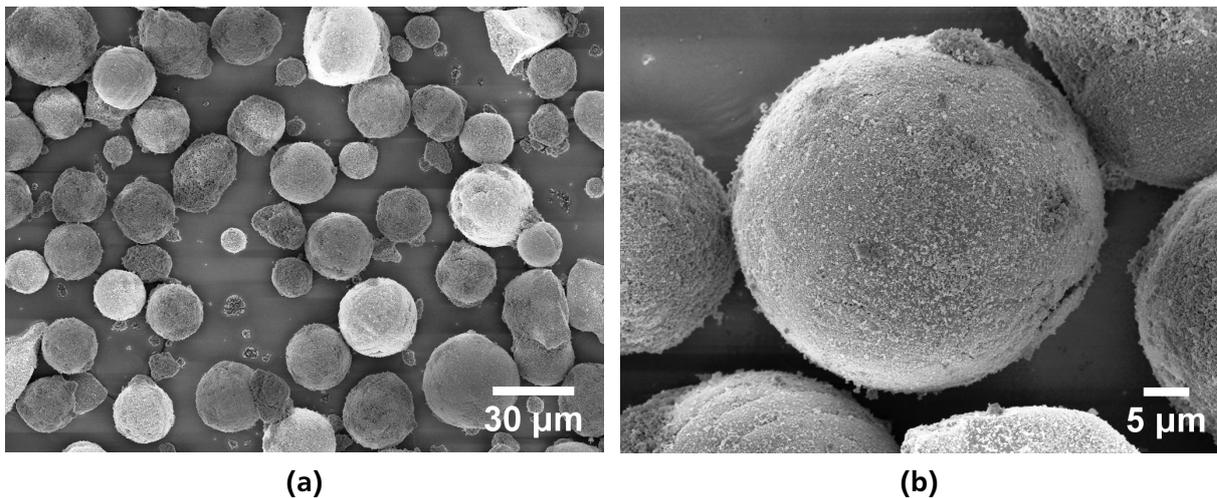


Abbildung 4.6.: Elektronenmikroskopieaufnahmen von Al_2O_3 -Kugeln, die als Substrat verwendet werden.

Die Dichte wurde pyknometrisch zu $3,85 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Da dieser Wert mit dem Wert der Al_2O_3 -Flakes nahezu übereinstimmt, ist davon auszugehen, dass es sich bei den Kugeln um Vollmaterial handelt. Die Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 4.7 dargestellt, woraus sich ein D(50)-Wert von $25,8 \mu\text{m}$ ergibt.

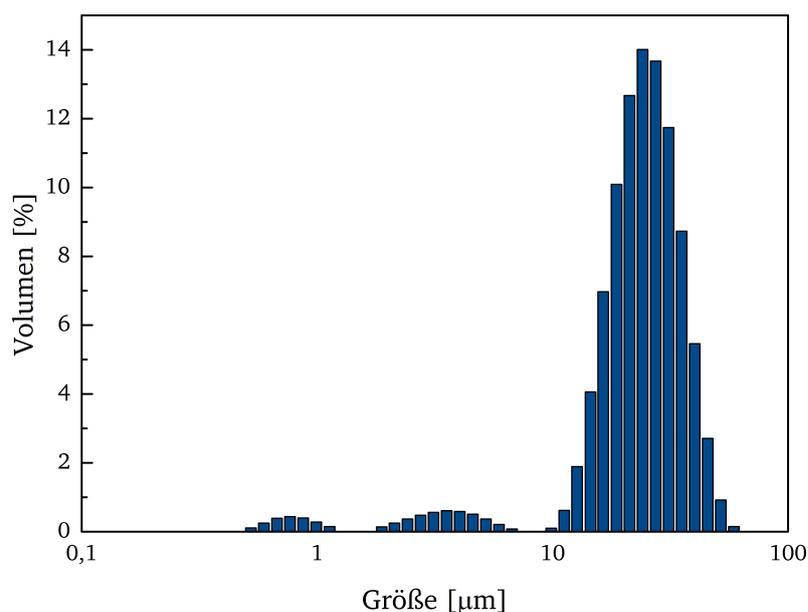


Abbildung 4.7.: Partikelgrößenverteilung der Al_2O_3 -Kugeln. Der D(50)-Wert beträgt $25,8 \mu\text{m}$.

Rietveld-Verfeinerung des in Abbildung 4.8 gezeigten Diffraktogramms ergibt einen Phasenanteil von 92 % für die α -Modifikation (PDF Card 04-015-8609, PDF-4+ 2019) und 8 % für die δ -Modifikation (PDF Card 00-056-1186, PDF-4+ 2019) von Al_2O_3 .

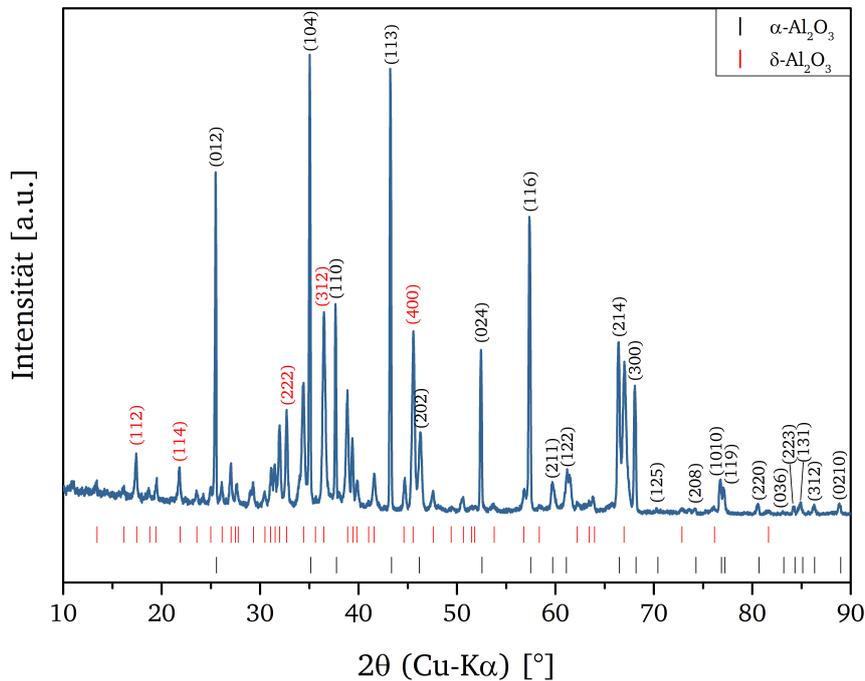


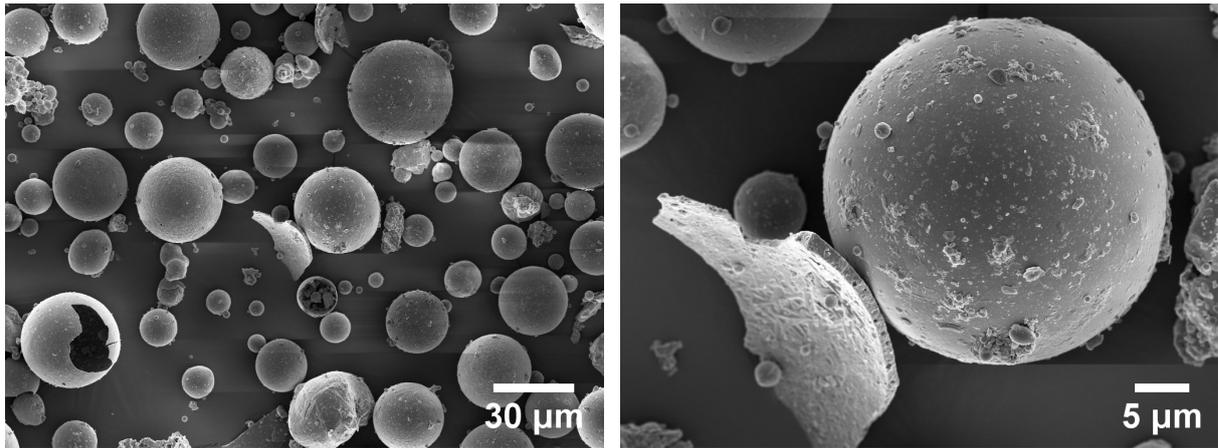
Abbildung 4.8.: Diffraktogramm der Aluminiumoxid-Kugeln mit Indizierung der intensivsten Reflexe. Mithilfe der ICDD-Datenbank konnte eine Übereinstimmung des Diffraktogramms mit der α - (92 %) und δ -Modifikation (8 %) von Al_2O_3 gefunden werden.

4.1.3 Alumosilikat-Hohlkugeln

Bei den Alumosilikat-Hohlkugeln handelt es sich um ein Nebenprodukt, das bei der Verbrennung in Kohlekraftwerken entsteht. Aus der Flugasche werden die leichteren Partikel durch einen Flotationsprozess herausgefiltert und als Füllstoff unter dem Namen „SphereFill Ceramic Microspheres“ für die Herstellung von Kompositmaterialien verkauft. Elektronenmikroskopie-Aufnahmen dieser Alumosilikat-Hohlkugeln sind in Abbildung 4.9 in zwei Vergrößerungen dargestellt. Anhand Abbildung 4.9a kann die Partikelgröße mithilfe von ImageJ [12] auf einen ungefähren Wert zwischen 2 und 40 μm bestimmt werden. Die Wandstärke des Bruchstücks in Abbildung 4.9b beträgt etwa 1 μm .

Die Dichte der Alumosilikat-Hohlkugeln wurde pyknometrisch zu 0,87 g/cm^3 bestimmt. Durch kräftiges Rühren lässt es sich vermeiden, dass diese an der Wasseroberfläche des Reaktors aufschwimmen. Die BET-Oberfläche beträgt 1,36 m^2/g . Die Messung der Partikelgrößenverteilung, dargestellt in Abbildung 4.10, ergibt einen D(50)-Wert von 30,8 μm .

Die Microspheres setzen sich hauptsächlich aus SiO_2 und Al_2O_3 zusammen. Das in Abbildung 4.11 dargestellte Diffraktogramm ergibt eine Übereinstimmung mit der Phase $\text{Al}_{2,34}\text{Si}_{0,66}\text{O}_{4,83}$ (PDF Card 04-016-1589, PDF-4+ 2019), was dem Mineral „Mullit“ entspricht. Der hohe Untergrund im Bereich $2\theta = 10$ bis 35° spricht für einen Anteil amorphen Silikas (SiO_2).



(a)

(b)

Abbildung 4.9.: Elektronenmikroskopieaufnahmen von $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n \cdot (\text{SiO}_2)_m$ -Hohlkugeln, die als Substrat verwendet werden.

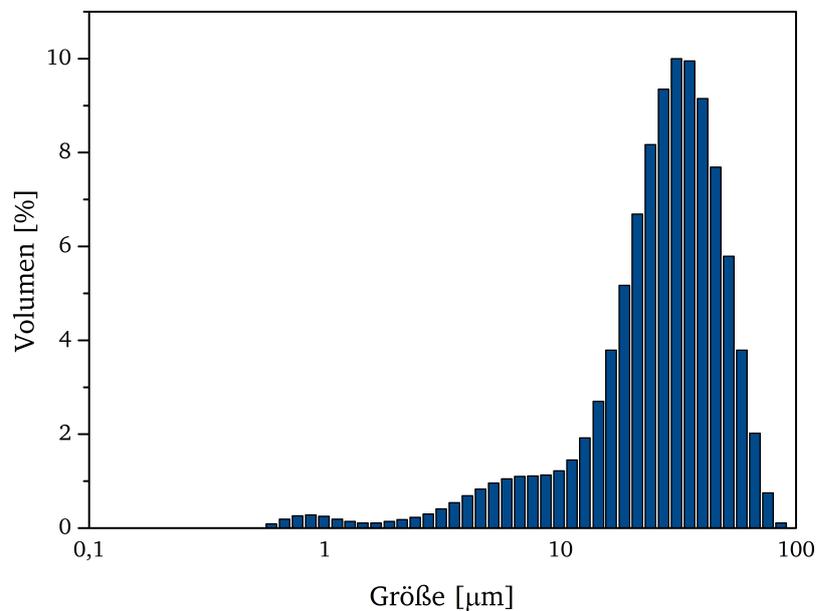


Abbildung 4.10.: Partikelgrößenverteilung der $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n \cdot (\text{SiO}_2)_m$ -Hohlkugeln. Der D(50)-Wert beträgt $30,8 \mu\text{m}$.

Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse konnten Eisen, Alkali- und Erdalkalimetalle nachgewiesen werden. Das Ergebnis der RFA der Microspheres findet sich in Tabelle 4.1.

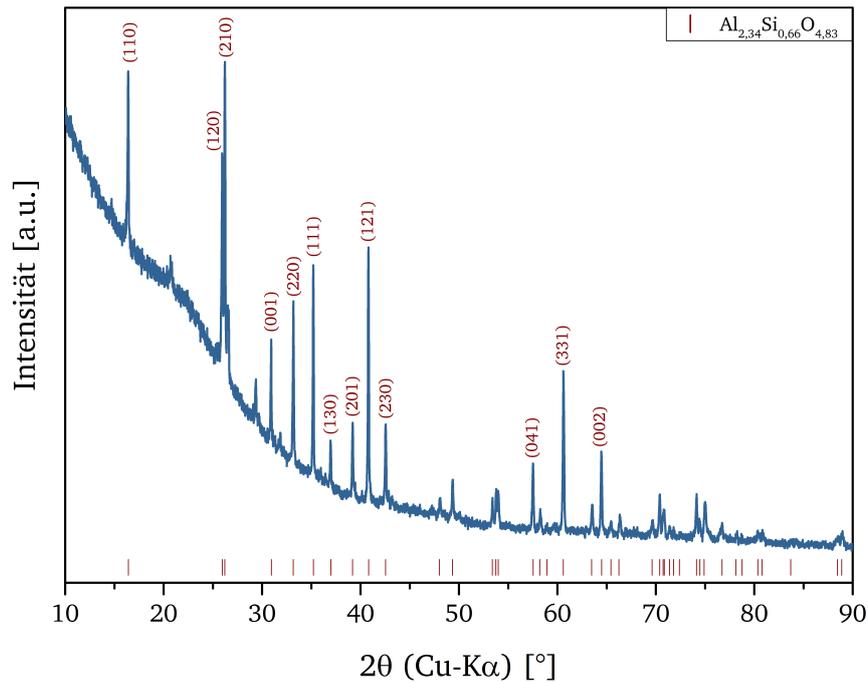


Abbildung 4.11.: Diffraktogramm der Alumosilikat-Hohlkugeln mit Indizierung der intensivsten Reflexe. Mithilfe der ICDD-Datenbank konnte eine Übereinstimmung des Diffraktogramms mit der Phase $\text{Al}_{2,34}\text{Si}_{0,66}\text{O}_{4,83}$ gefunden werden, was dem Mineral „Mullit“ entspricht.

Tabelle 4.1.: Elementzusammensetzung der Microspheres erhalten aus der Röntgenfluoreszenzanalyse.

Element	Anteil [%]
Si	47,57
Al	44,43
Ca	1,90
K	1,63
Fe	1,58
Na	1,17
Mg	0,83
Ti	0,58
P	0,13
Zn	0,11
Ba	0,04
Sr	0,03

Der überschüssige Anteil Si, der nicht im Mullit der oben genannten Zusammensetzung enthalten ist, entspricht nach folgender Rechnung dem amorphen SiO_2 mit ca. 21 %.

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{0,66}{2,34} = \frac{0,18}{1} \longrightarrow \frac{12,44}{44,43} \quad (4.1)$$

$$44,43 \cdot M(\text{Al}_{2,34}\text{Si}_{0,66}\text{O}_{4,83}) = 44,43 \cdot 158,95 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \Rightarrow 70,62 \% \quad (4.2)$$

$$47,57 - 12,44 = 35,13 \Rightarrow 35,13 \cdot M(\text{SiO}_2) = 35,13 \cdot 60,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \Rightarrow \underline{21,11 \%} \quad (4.3)$$

Da die weiteren in Tabelle 4.1 angegebenen Elemente vermutlich in der strukturgebenden Phase ($\text{Al}_{2,34}\text{Si}_{0,66}\text{O}_{4,83}$) enthalten sind, kann dieses Ergebnis nur als Abschätzung angesehen werden.

Da die Hohlkugeln einen kleinen Anteil an Eisenverbindungen enthalten, ist zu berücksichtigen, dass dies bei hohen Temperaturen einen Einfluss auf die Beschichtung haben könnte. Eine kleine Menge Hohlkugeln ohne Beschichtung wurde bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft kalziniert. Das Ergebnis in Abbildung 4.12 zeigt deutlich, dass sich ab einer Temperatur von 650 °C die Farbe von grau nach gelb in orange-rot ändert.

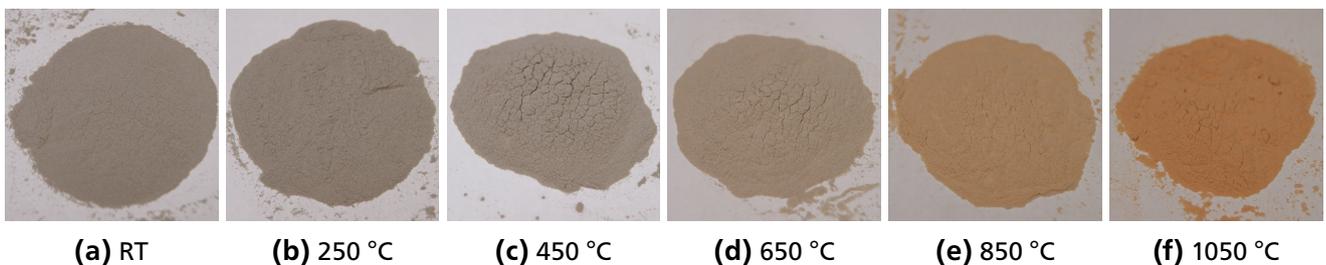


Abbildung 4.12.: Fotografien der Ceramic Microspheres bei verschiedenen Temperaturen kalziniert im Vergleich zur nicht-kalzinierten Probe (a) (RT=Raumtemperatur).

Die Farbänderung deutet auf eine Oxidationsreaktion der Eisenverbindungen hin. Da die Alumosilikat-Hohlkugeln als Nebenprodukt bei Verbrennungsprozessen in Kohlekraftwerken anfallen, liegt zunächst eine Eisenverbindung mit Eisen in der Oxidationsstufe (II) vor, das schrittweise zu Fe^{III} oxidiert wird.

4.2 Nasschemischer Fällungsprozess

Der für die Synthesen verwendete Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 4.13 dargestellt. Kernstück ist ein fünf Liter fassender, doppelwandiger Reaktor, der mithilfe eines Kryostats gekühlt bzw. geheizt werden kann. Im Mantel befindet sich eine Temperierflüssigkeit („Thermal G“ des Herstellers „JULABO“), wobei es sich um eine 1,2-Ethandiol-Wasser-Mischung handelt [87]. Mithilfe eines Temperaturfühlers (PT100) lässt sich die Temperatur im Inneren kontrollieren. Ein Rührer sorgt für die homogene Verteilung der Suspension. Damit die Suspension aufgrund deren Trägheit mit dem Rührer nicht mitrotiert, sind zwei Strombrecher (auch Stromstörer genannt) installiert, die in Abbildung 4.13 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt wurden. Die pH-Elektrode, welche mittels Dreipunkt-kalibrierung vor jeder Synthese kalibriert wird, ermöglicht über die Verbindung mit einem Computer die präzise Einstellung des pH-Wertes, indem über Pumpen entweder Säure oder Lauge in den Reaktor

geleitet wird. Die Eduktlösungen werden ebenfalls computergesteuert über Pumpen zudosiert. Der Volumenfluss der Pumpen wird regelmäßig kalibriert.

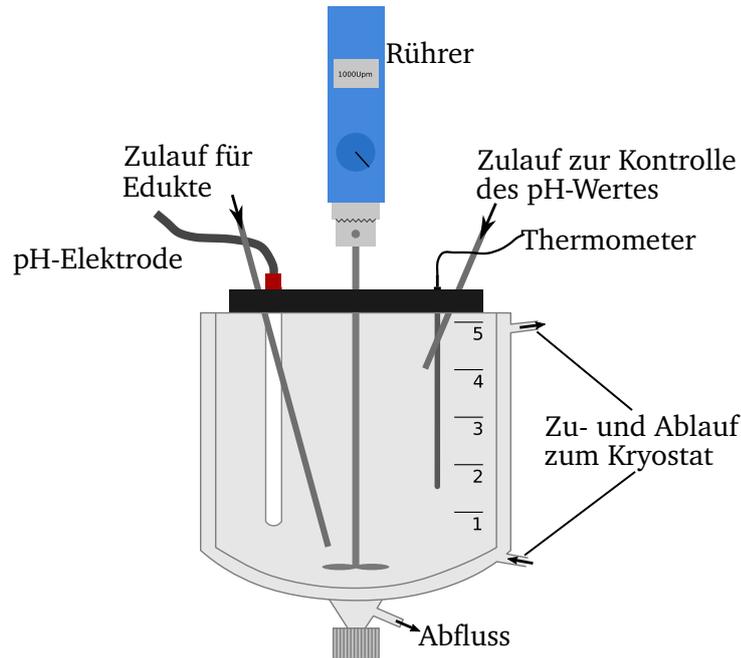


Abbildung 4.13.: Schematische Darstellung des verwendeten Laborreaktors zur nasschemischen Synthese von Kern-Schale-Partikeln.

Die Synthese der Titanate basiert auf einem modifizierten Verfahren, bei dem zur Fällung eine ammoniakalische Wasserstoffperoxid-Lösung verwendet wird [88–92]. Bei einer typischen Synthese werden 100 g Substrat mit 2 kg destilliertem Wasser im Reaktor vorgelegt. Die erste Eduktlösung setzt sich aus $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder einer Mischung aus beiden Salzen, sowie destilliertem Wasser und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) zusammen. Die zweite Eduktlösung besteht aus einer Mischung aus in Salzsäure gelöstem TiCl_4 , destilliertem Wasser und den Dotierstoffen in Form einer 12 %igen NbCl_5 -Salzsäure-Lösung, $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Die Berechnung der Ausgangsstoffe erfolgt stöchiometrisch, wobei von der idealen Formel $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}(\text{Nb},\text{Mn})_y\text{O}_3(\text{CeO}_2)$ ausgegangen wird. Anhand von Voruntersuchungen wurde das molare Verhältnis von TiCl_4 zu H_2O_2 auf 1:2 festgelegt. Bei einem Verhältnis von 1:1 liegt zu wenig Peroxid vor, um ausreichend Bindungsmöglichkeiten für die Erdalkali-Ionen über den Titan-Peroxo-Komplex bereitzustellen (siehe Erklärung weiter unten im Text). Ein Verhältnis von 1:4 führt dazu, dass am Ende der Reaktion nicht abreagiertes H_2O_2 vorliegt. Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Anhang A in Tabelle A.1 in alphabetischer Reihenfolge gelistet. Der pH-Wert der Suspension wird mit verdünnter Salzsäure (18 %ig) auf 1,8 eingestellt und während der Zudosierung der beiden Eduktlösungen in dem temperierten Reaktor mithilfe einer Lauge (z.B. NaOH (32 %ig), NH_3 (29 %ig)) auf diesem Wert gehalten. Die Dosierrate wird in einer Rampe von 1 auf 2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ erhöht und dann konstant gehalten. Das langsame Anfahren der Dosierung der Eduktlösungen auf den gewünschten Endwert ist in der Produktion üblich, um nicht zu Beginn zu hohe lokale Übersättigungen zu erhalten, die zu Nebenfällung führen würde, die nicht am Substrat anhaftet. Haben sich erste Keime am Substrat gebildet, kann die Dosierrate gesteigert werden, da daran

weiter abgeschieden wird. Nachdem beide Lösungen vollständig zudosiert wurden, wird der pH-Wert binnen einer Stunde auf 9,5 eingestellt, um die Erdalkalispezies zu fällen und dort für 15 Minuten gehalten. Anschließend wird die Suspension abgelassen, mithilfe einer Vakuum-Nutsche von der Mutterlauge abgetrennt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Das Fließbild in Abbildung 4.14 zeigt den beschriebenen Versuchsverlauf schematisch.

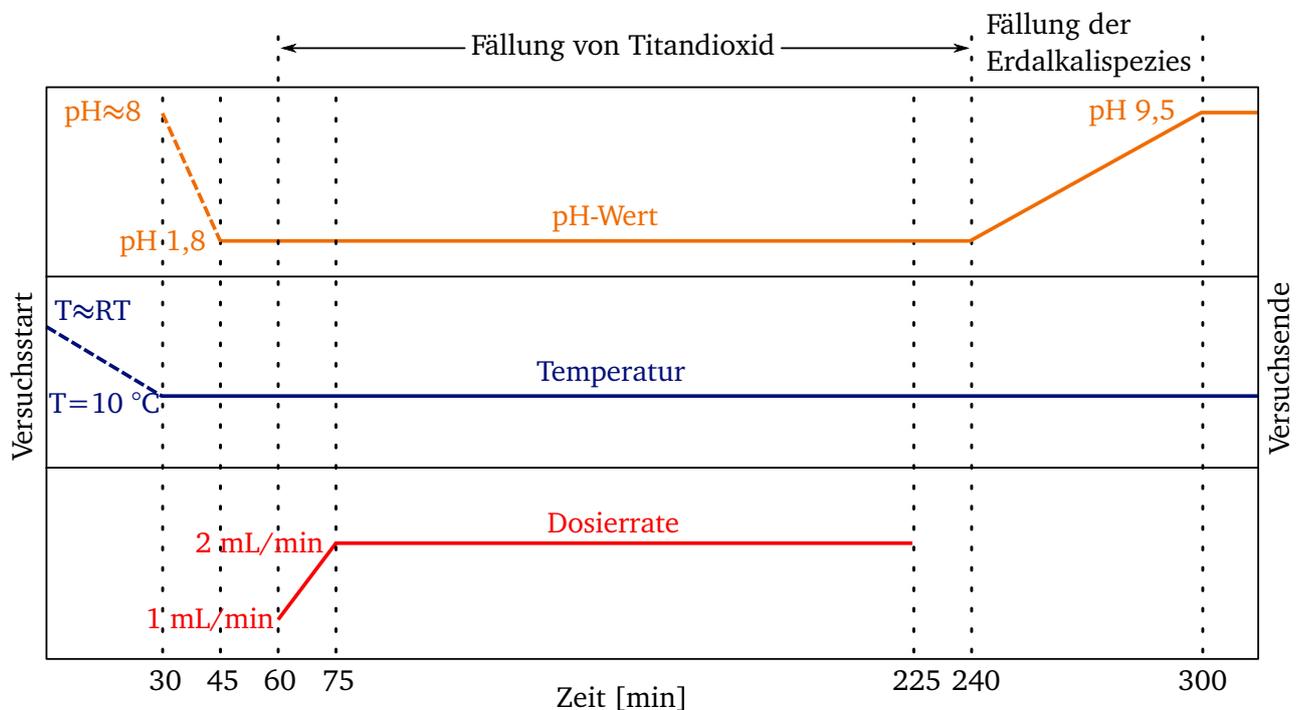
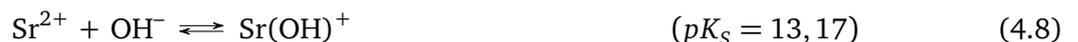


Abbildung 4.14.: Fließbild des Verlaufs einer typischen Synthese mit den wichtigsten Parametern pH-Wert, Temperatur und Dosierrate.

Bei der beschriebenen Fällungsreaktion laufen unterschiedliche Reaktionen im Gleichgewicht ab, die in Abhängigkeit des pH-Wertes betrachtet werden¹



Der pH-Wert in der Lösung beeinflusst die Lage des Gleichgewichtes und legt fest, welche Spezies bei welchem pH-Wert vorliegt. Die Säurekonstante K_S kann für eine allgemeine Gleichgewichtsreaktion zwi-

¹ Die pK_S -Werte wurden aus [93] entnommen.

schen einer Säure HA und der korrespondierenden Base A^- nach Gleichung 4.10 über deren Stoffmengenkonzentrationen c definiert werden.

$$K_S = 10^{pK_S} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad (4.10)$$

Für die Stoffmengenkonzentration der Oxoniumionen (H_3O^+) kann die allgemeine Definition des pH-Wertes eingesetzt werden:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-pH} \quad (4.11)$$

Hierdurch vereinfacht sich Gleichung 4.10 zu Gleichung 4.12:

$$\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = \frac{10^{-pH}}{K_S} \quad (4.12)$$

Die relative Häufigkeit der Säure P_S bzw. der Base P_B lässt sich nach Gleichung 4.13 und 4.14 ermitteln.

$$P_S = \frac{c(\text{HA})}{c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)} \quad (4.13)$$

$$P_B = \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{A}^-) + c(\text{HA})} \quad (4.14)$$

Wird das Konzentrationsverhältnis aus Gleichung 4.12 in Gleichung 4.13 und 4.14 eingesetzt, werden die relativen Häufigkeiten P_S und P_B erhalten:

$$P_S = \frac{1}{1 + \frac{K_B}{10^{-pH}}} \quad (4.15)$$

$$P_B = \frac{1}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_S}} \quad (4.16)$$

Mithilfe der angegebenen pK_S -Werte können die relativen Häufigkeiten der jeweiligen Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes berechnet werden. Die Auftragung in Abbildung 4.15 stellt die Werte graphisch für die Titan-, Barium- und Strontium-Spezies dar.

Die Fällung der Titanhydroxid-Spezies erfolgt sowohl im Sauren als auch im Alkalischen, jedoch gelingt eine homogene Fällung auf ein Substrat nur im Sauren. Zwischen einem pH-Wert-Bereich von ca. 2 und 7 befindet sich der sogenannte halblösliche Bereich, bei dem sich Auflösung und Ausscheidung im Gleichgewicht befinden. Kleine Kristallite, die nicht auf das Substrat gefallen sind, können sich wieder auflösen und erneut ausfallen. Die Fällung der Erdalkalihydroxide ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ und $\text{Sr}(\text{OH})_2$) nimmt mit steigendem pH zu, wobei die Kurve bei pH 13 leicht abflacht.

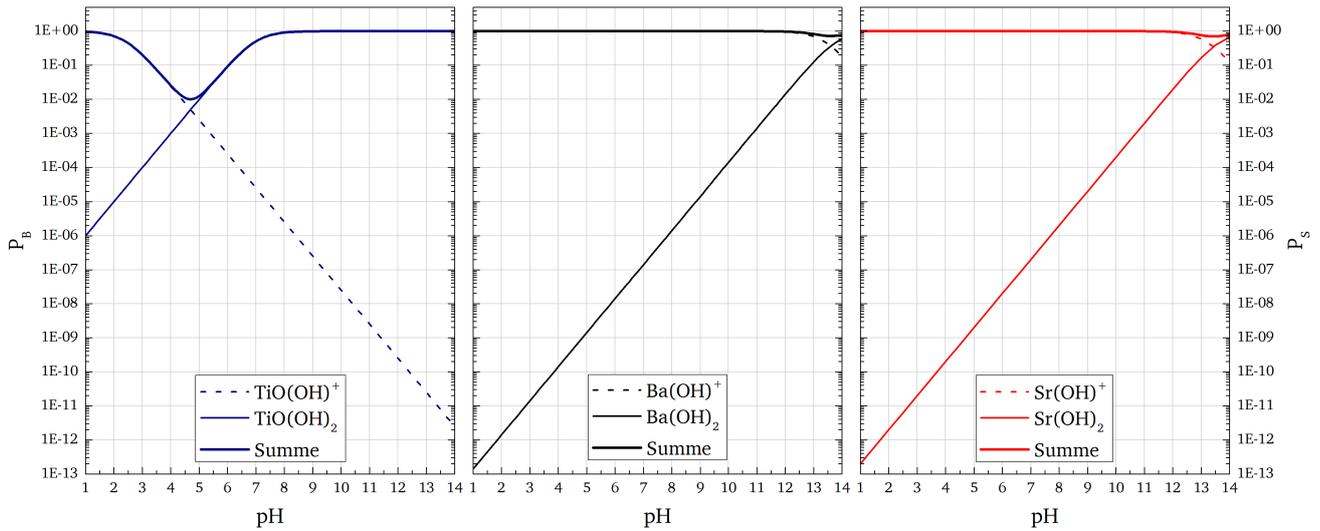


Abbildung 4.15.: Graphische Auftragung der berechneten relativen Häufigkeit der bei einer Synthese in Lösung vorliegenden Spezies als Funktion des pH-Wertes.

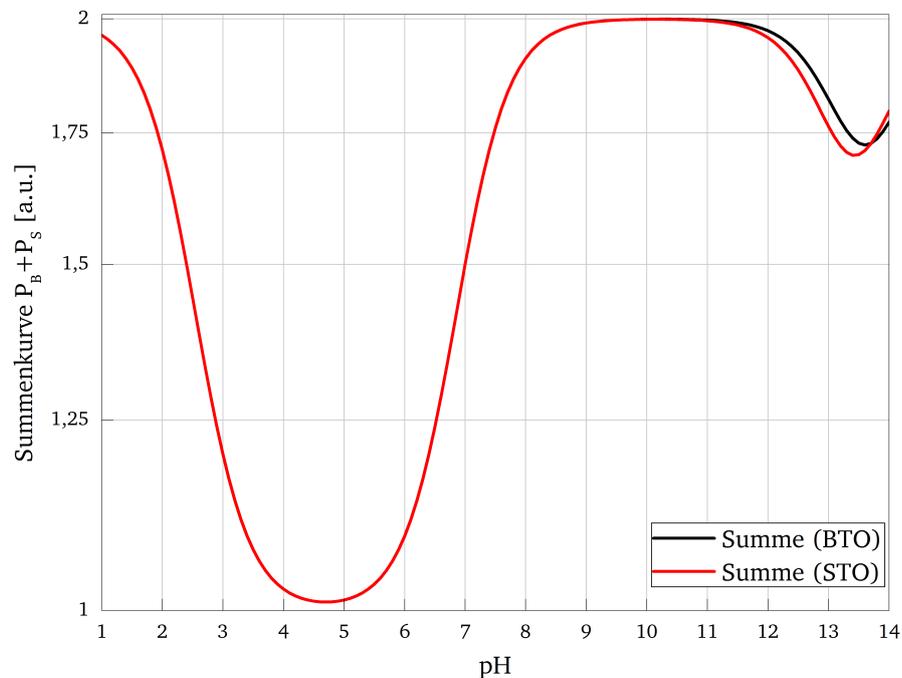


Abbildung 4.16.: Vergleich der Summenkurven der vorliegenden Spezies bei der Synthese von BaTiO_3 und SrTiO_3 .

Die Summenkurven in Abbildung 4.16, bei der die relativen Häufigkeiten zu einer Gesamthäufigkeit summiert wurden, zeigen den gesamten Verlauf der Fällung für die Synthese von BaTiO_3 und SrTiO_3 . Im pH-Bereich zwischen 11 und 14 unterscheiden sich die Kurven leicht.

Wie bereits beschrieben, wird bei der Synthese H_2O_2 genutzt, da die mit Hydroxid-Ionen (OH^-) abgesättigte Titan-Sauerstoff-Oberfläche (siehe Abbildung 4.17a) nicht gut geeignet ist, um Erdalkali-Spezies zu binden. Durch die Dissoziation von H_2O_2 in $\text{IO}^- - \text{OH}$ und $\text{HO} - \text{O}^+ \text{H}_2$ und deren Anlagerung an den Titan-

Atomen entstehen Bindungsmöglichkeiten für Erdalkali-Ionen (Me=Ba, Sr) (siehe Abbildung 4.17b). Die sich bildenden Komplexe sind unter dem Namen „Chelate“ bekannt.

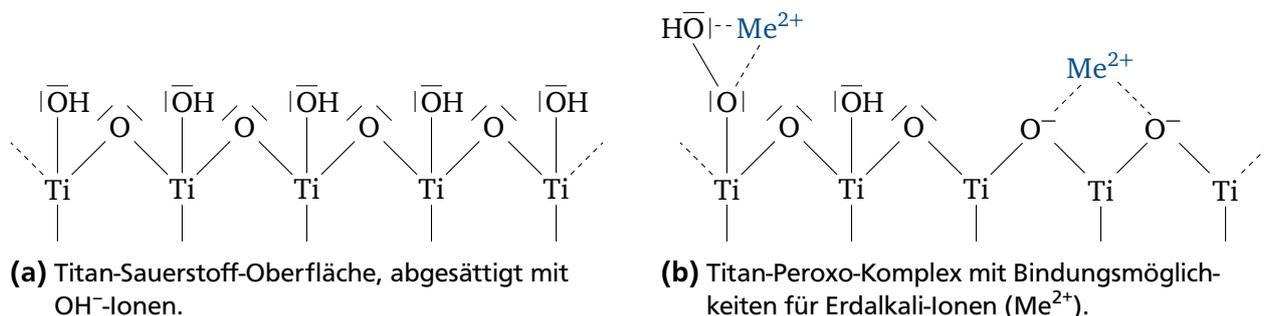


Abbildung 4.17.: An der mit OH⁻-Ionen abgesättigten Titan-Sauerstoff-Oberfläche ist die Bindung von Erdalkali-Ionen erschwert (a). Die Komplexbildung mit Wasserstoffperoxid stellt Bindungsmöglichkeiten bereit (b).

Die Farbe der Lösung im Reaktor ändert sich von gelb bei pH~3 bis blass-gelb im alkalischen Bereich, was ebenfalls mit dem Titan-Peroxo-Komplex in Verbindung gebracht wird [94, 95].

Die schematische Zeichnung in Abbildung 4.18 verdeutlicht den Aufbau der synthetisierten Materialien. Vor der Kalzinierung ist der Kern mit locker gefällten Oxo-Hydroxiden ummantelt, was mithilfe von Röntgendiffraktometrie durch das Ausbleiben kristalliner Reflexe (mit Ausnahme von denen des Substrates) in Abbildung 4.79 und 4.80 und einer DRIFT-IR-Messung in Abbildung 4.19 gezeigt werden kann. Bei der Kalzinierung an Luft oder Formiergas unter hohen Temperaturen verdichtet sich die Schicht und Hydroxide werden in Oxide unter Freisetzung von Wasser umgewandelt.

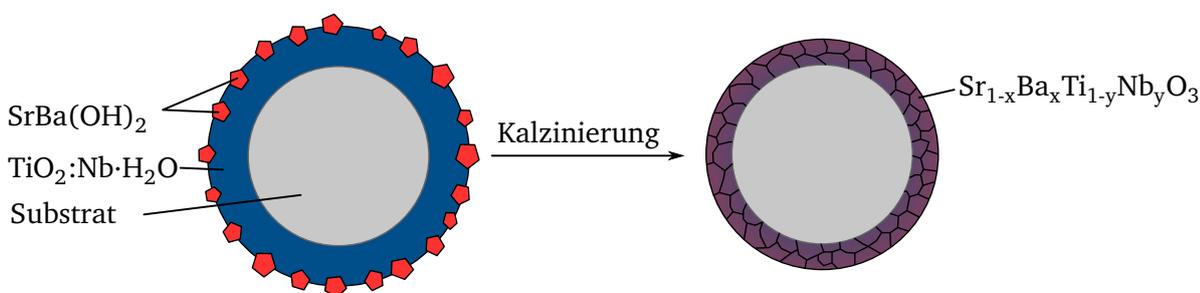


Abbildung 4.18.: Schemazeichnung des Kern-Schale-Aufbaus der Partikel.

Die DRIFT-IR-Spektren (Abbildung 4.19) von getrockneten, Nb, Mn und Ce dotierten und auf Al₂O₃-Flakes gefällten BaTiO₃- und SrTiO₃-Proben zeigen im Wellenzahl-Bereich zwischen 3000 und 3600 cm⁻¹ einen breiten Peak, der auf adsorbiertes Wasser zurückgeführt werden kann. Außerdem können die Peaks bei 3690 und 1640 cm⁻¹ Hydroxid (OH)-Schwingungen zugeordnet werden [96, 97].

Der Peak bei ca. 1000 cm⁻¹ wird durch Titan-Sauerstoff-Oberflächenschwingungen hervorgerufen [98]. Die weiteren markierten Peaks sind jeweils auf Metall-Sauerstoff-Streckschwingungen zurückzuführen [99–101]. Daraus lässt sich ableiten, dass es sich bei den untersuchten Proben noch um unformierte Materialien handelt, die aus Metall-Oxo-Hydroxiden zusammengesetzt sind und erst nach der Kalzinierung bei hohen Temperaturen zu Metalloxiden umgewandelt werden.

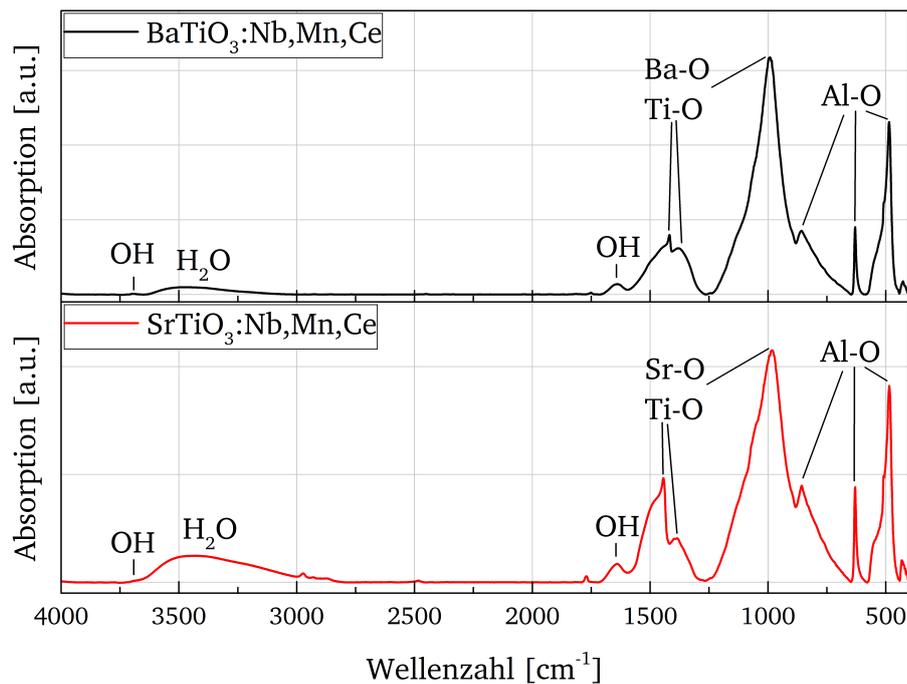
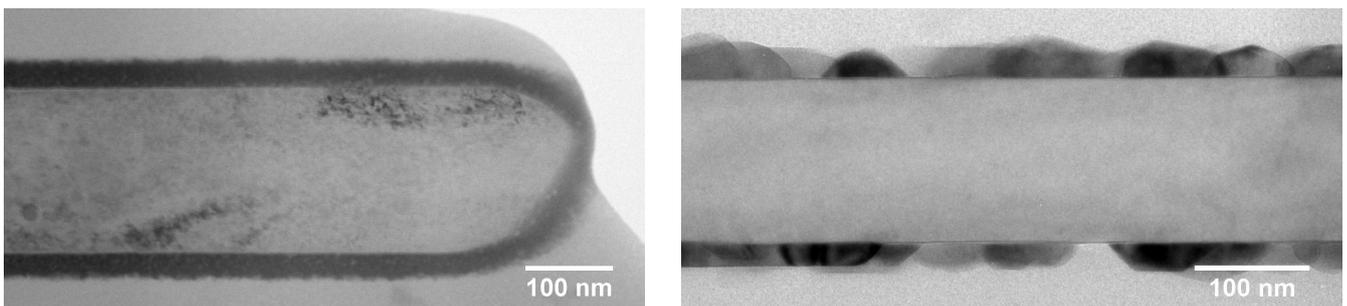


Abbildung 4.19.: DRIFT-Spektren von getrockneten, mit Nb (1 mol%), Mn (0,4 mol%) und Ce (1 mol%) dotierten und auf Al_2O_3 -Flakes gefällten BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Proben.



(a) Nach der Fällung.

(b) Nach der Kalzinierung.

Abbildung 4.20.: TEM-Aufnahmen des Querschnitts zweier Kern-Schale-Partikel nach der Fällung (a) und nach der Kalzinierung (b). Die locker gefällte, gleichmäßige Schicht aus amorphen Hydroxiden auf plättchenförmigem Al_2O_3 verdichtet sich und die Körner der Titanate wachsen.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.20 bestätigen den schematischen Aufbau der Partikel (die Elektronenmikroskopieabbildung wurde mithilfe des HAADF-Signals (engl. High Angle Annular Dark Field) erzielt). Gezeigt ist ein Nb-dotiertes SrTiO_3 auf plättchenförmigem Al_2O_3 nach der Fällung und nach der Kalzinierung. Die Schichtdicke vor der Kalzinierung wurde zu 40-60 nm und nach der Kalzinierung zu 20-40 nm bestimmt.

Die EDX-Mappings nach der Fällung (Abbildung 4.21) und nach der Kalzinierung (Abbildung 4.22) zeigen jeweils eine homogene Elementverteilung für die Elemente Strontium, Titan und Niob um das plättchenförmige Substrat herum und eine auf das Substrat beschränkte Verteilung von Aluminium. Sauerstoff (Abbildung 4.21e und 4.22e) konnte im gesamten Querschnitt detektiert werden. Wird das

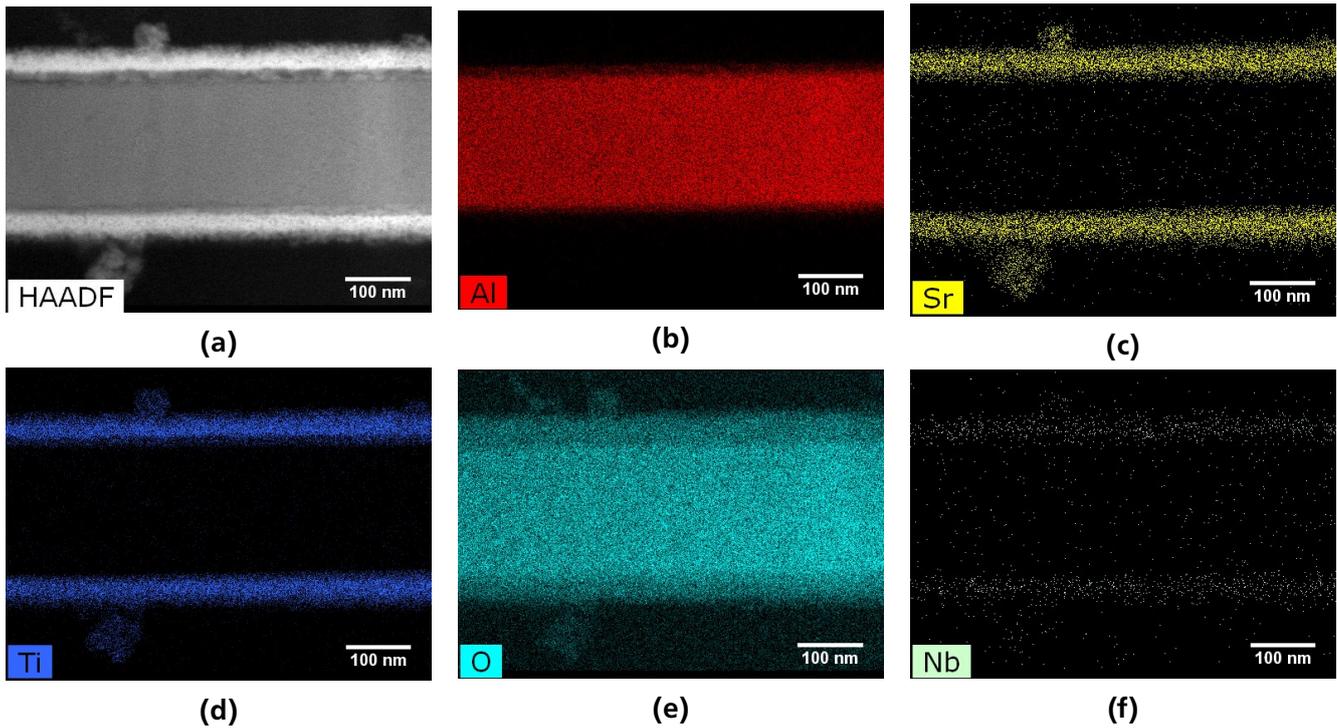


Abbildung 4.21.: EDX-Mapping eines Partikels im Querschnitt für die Elemente Aluminium (Al) (b), Strontium (Sr) (c), Titan (Ti) (d), Sauerstoff (O) (e) und Niob (Nb) (f) nach der Fällung.

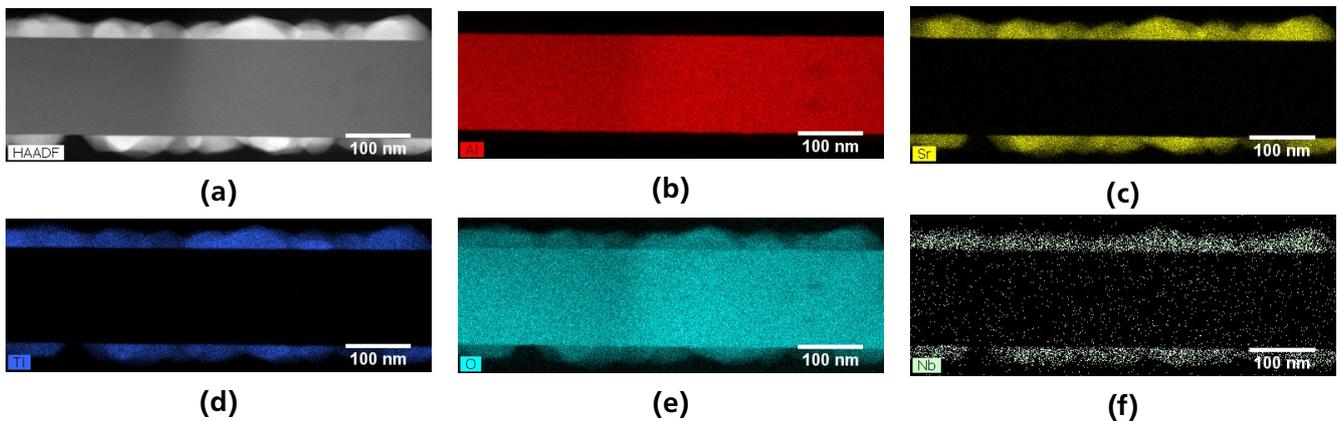


Abbildung 4.22.: EDX-Mapping eines Partikels im Querschnitt für die Elemente Aluminium (Al) (b), Strontium (Sr) (c), Titan (Ti) (d), Sauerstoff (O) (e) und Niob (Nb) (f) nach der Kalzinierung.

Mapping von Niob vor und nach der Kalzinierung verglichen, wird die bereits beschriebene Verdichtung der gefällten Schicht deutlich sichtbar.

4.2.1 Belegungsgrad

Die Menge an gefälltem Material auf dem Substrat, nachfolgend als „Belegungsgrad“ bezeichnet, lässt sich über die Menge der Eduktlösungen steuern. Der Belegungsgrad wird gewöhnlich in % angegeben und kann einen Wert von 100 % übersteigen, da er bezüglich der Substratmenge berechnet wird.

$$\text{Belegungsgrad} = \frac{m(\text{Gesamtoxid})}{m(\text{Substrat})} \quad (4.17)$$

Gewünscht ist eine dünne Schicht um das Substrat herum ohne zu viele Lücken oder Nebenfällung zu erhalten. Nach der Trocknung des Materials ist die Belegung dicht, was anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 4.23 sichtbar wird.

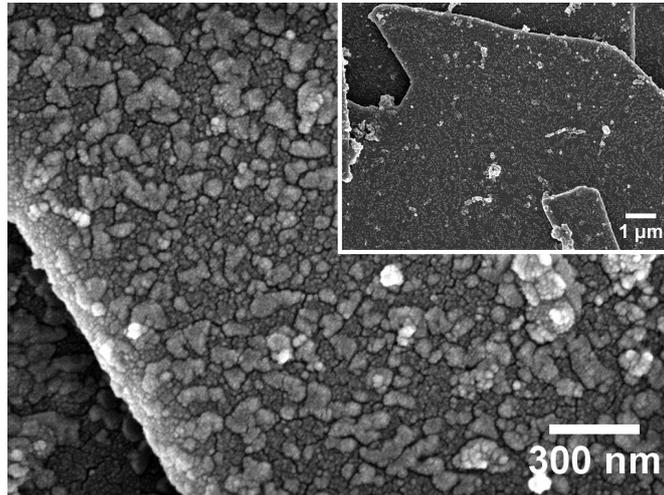


Abbildung 4.23.: REM-Aufnahmen eines SrTiO₃ dotiert mit 2 mol% Nb auf Al₂O₃-Flakes nach der Trocknung.

Wird das Material kalziniert, entstehen mit steigender Temperatur zunehmend Lücken, da das gefällte Material sich verdichtet. Bei einer Versuchsreihe wurden Proben mit den Belegungsgraden 100, 130 und 150 % (bezogen auf die Substrat-Menge) hergestellt und bei den Temperaturen 950, 1050 und 1150 °C kalziniert. Die REM-Aufnahmen der Proben, bei denen es sich um SrTiO₃ dotiert mit 2 mol% Nb auf Al₂O₃-Flakes als Substrat handelt, sind in Abbildung 4.24 abgebildet. Die Fällung erfolgte mit Ammoniak bei einer Reaktortemperatur von 10 °C. Die Belegung der bei 950 °C kalzinierten Proben ist unabhängig vom Belegungsgrad sehr homogen und lückenlos. Ab 1050 °C können vereinzelte Lücken zwischen den Körnern ausgemacht werden, da größere Primärkörner auf Kosten von kleineren wachsen (Ostwald-Reifung). Erst wenn das Material bei einer Temperatur von 1150 °C kalziniert wird, sind die Lücken deutlich sichtbar.

Eine Röntgenfluoreszenzanalyse der Proben mit einem Belegungsgrad von 130 % ergibt einen minimalen Abfall des Titan zu Aluminium- und des Strontium zu Aluminium-Verhältnisses mit steigender Kalzinierungstemperatur. Demnach ist kein Massenverlust durch die Kalzinierung bei Temperaturen bis 1150 °C zu erwarten.

Da sich die Bedeckung des Substrates zwischen den Belegungsgraden nicht sichtbar unterscheidet, wird bei zukünftigen Synthesen mit einer Belegung von 130 % gearbeitet. Das bei dem höheren Belegungsgrad von 150 % gefällte, zusätzliche Material, liegt größtenteils als Nebenfällung vor, was auf REM-Aufnahmen mit kleiner Vergrößerung sichtbar wird (siehe Abbildung 4.26).

Die Morphologie der Kristallite ändert sich bei einer Kalzinierung bei 1150 °C stark. Neben den würfelförmigen kleinen Kristalliten sind einige Kristallite auf einen Durchmesser von etwa 400 nm angewachsen

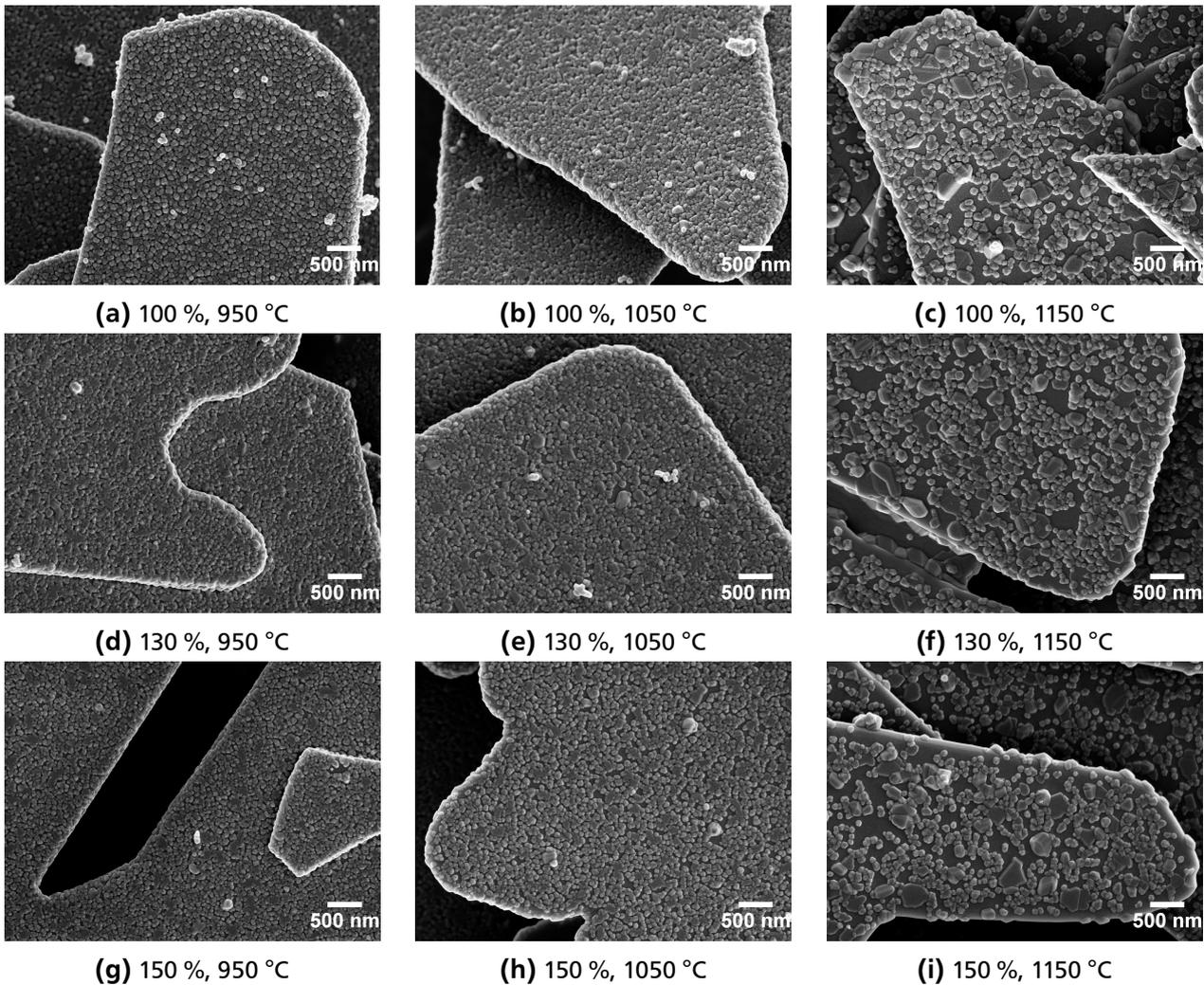


Abbildung 4.24.: REM-Aufnahmen von Nb dotiertem SrTiO_3 gefällig auf Al_2O_3 -Flakes mit unterschiedlichem Belegungsgrad und kalziniert bei unterschiedlichen Temperaturen.

oder haben die Form eines gleichseitigen Dreiecks angenommen. Anhand Abbildung 4.27 lässt sich das Wachstum der Körner für SrTiO_3 erklären. Ein Kristall, der ungehindert wachsen kann, nimmt die Form eines Polyeders an, der sich aus verschiedenen Facetten zusammensetzt. In Abbildung 4.27 sind die Facetten (100), (110) und (111) eingezeichnet. Diese Facetten haben unterschiedliche Oberflächenenergien und wachsen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, den sogenannten Wachstumsraten [102]. Dabei werden die langsamer wachsenden Facetten ständig größer und die schneller wachsenden Facetten verschwinden [103].

Um die dreieckige Endform eines SrTiO_3 -Kristallits zu erhalten, müssen die (100)- und (110)-Facetten in der Art wachsen, dass sich die mit weißen Pfeilen angedeutete dreieckige Form der (111)-Facette ausbilden kann. Das heißt, das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten der (100)- und (110)-Facetten zur (111)-Facette muss groß sein. Nach [104, 105] besitzt die (110)-Facette die geringste Oberflächenenergie; darauf folgt die (100)- und zuletzt die (111)-Facette. Mit steigender Kalzinierungs-Temperatur werden die Energie-Unterschiede jedoch geringer, was zu einem erhöhten Auftreten der dreieckigen Kristallite führt, da die (111)-Facette von allen dreien am stabilsten ist und ihre Form beibehalten kann. Auch mit steigender Niob-Konzentration sinken die Oberflächenenergien aller drei Facetten [105]. Einen wei-

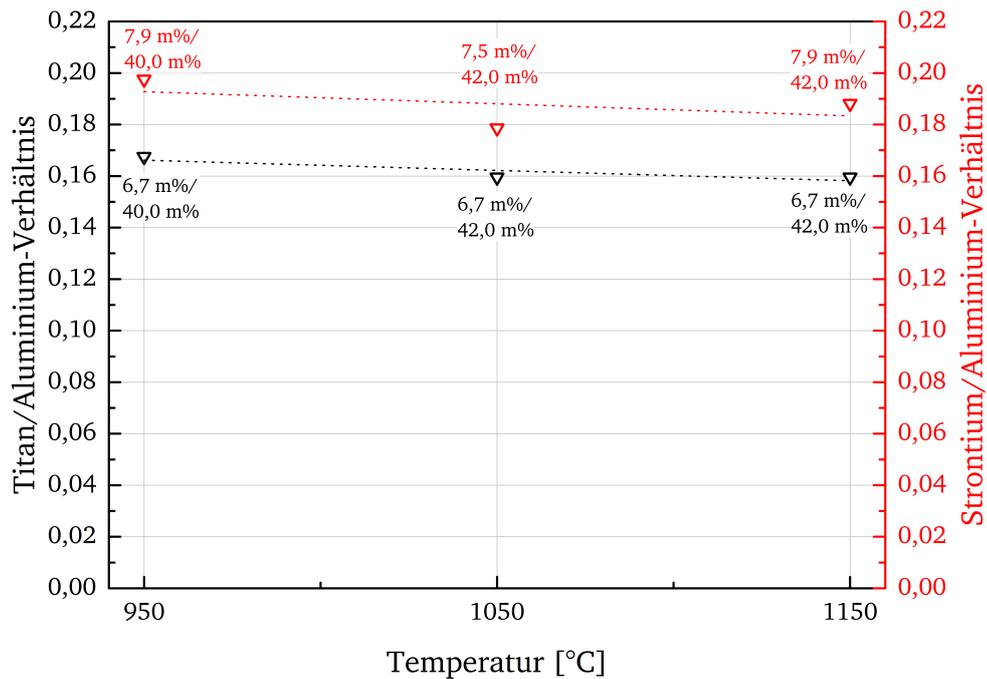


Abbildung 4.25.: Titan zu Aluminium- und Strontium zu Aluminium-Verhältnis der Nb-dotierten SrTiO₃-Proben mit einem Belegungsgrad von 130 % aufgetragen gegenüber der Kalzinierungstemperatur.

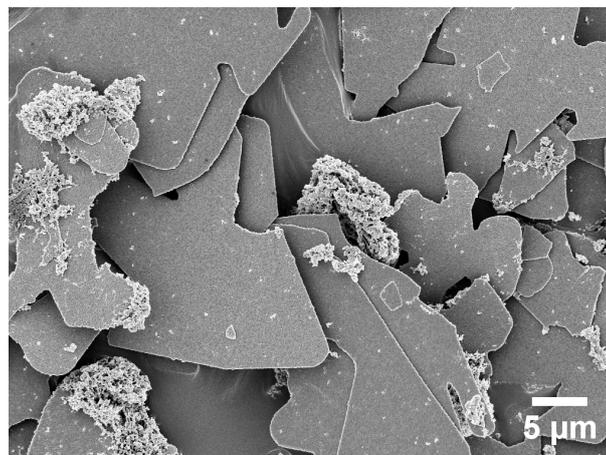
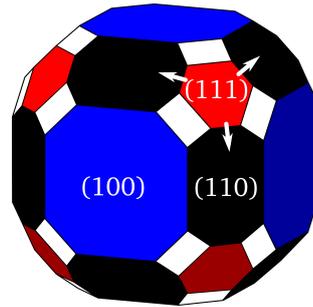
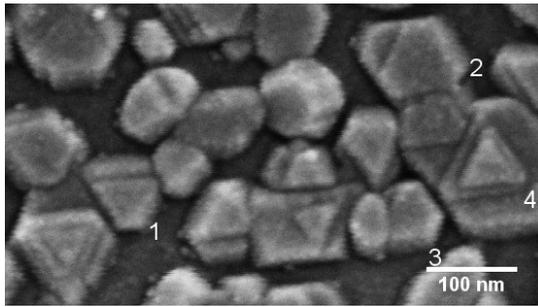


Abbildung 4.26.: REM-Aufnahme einer Probe von Nb-dotiertem SrTiO₃ auf Al₂O₃-Flakes mit einem Belegungsgrad von 150 % und sichtbarer Agglomerate desselben Materials (ohne Substrat), die als Nebenfällung bezeichnet werden.

teren Aspekt spielt das darunterliegende Al₂O₃-Substrat. In der TEM-Aufnahme in Abbildung 4.28 wird deutlich sichtbar, dass SrTiO₃ auf dem Al₂O₃-Substrat epitaktisch aufwächst, also der aufwachsende Kristall in mindestens einer kristallographischen Richtung der des Substrates entspricht.

Das zu dem trigonalen Kristallsystem gehörende Al₂O₃ besitzt eine Raumgruppe mit rhomboedrischer Zentrierung und zählt damit zu der hexagonalen Kristallfamilie. In Unterabschnitt 4.1.1 konnte bereits eine Vorzugsorientierung der Al₂O₃-Flakes festgestellt werden, da bei der XRD-Untersuchung auf einem Klebefilm nur noch die Ebenen (110), (220) und (300) starke Beugung gezeigt haben. Aus der (111)-Ebene betrachtet (siehe Abbildung 4.29a), bilden die Atome des Strontiumtitanates eine hexagonale



(a) Detail-Aufnahme mit verschiedenen gewachsenen Kristalliten.

(b) Schematische Kontur eines STO-Kristalls mit gekennzeichneten Kristallebenen. Gezeichnet nach [104].

Abbildung 4.27.: In (a) ist die REM-Aufnahme einiger Kristallite gezeigt, deren Form sich aus der in (b) gezeigten (111)-Facette ableiten lässt. Kristallite 2 und 3 zeigen Zwischenstufen mit angehängten Kristallebenen (weiße Flächen in (b)); 1 und 4 haben die Form eines Dreiecks angenommen, die sich aus dem Wachstum der (100)- und (110)-Facetten ergibt.

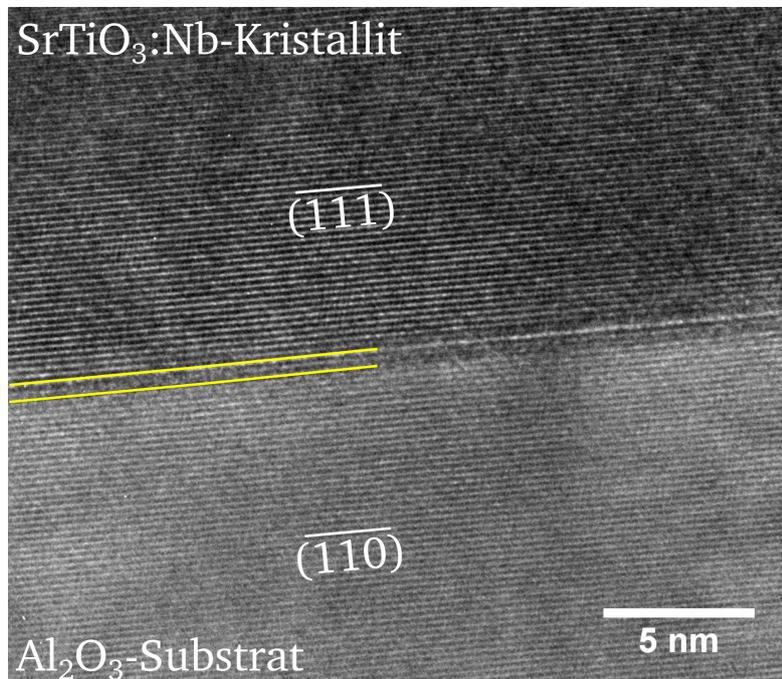
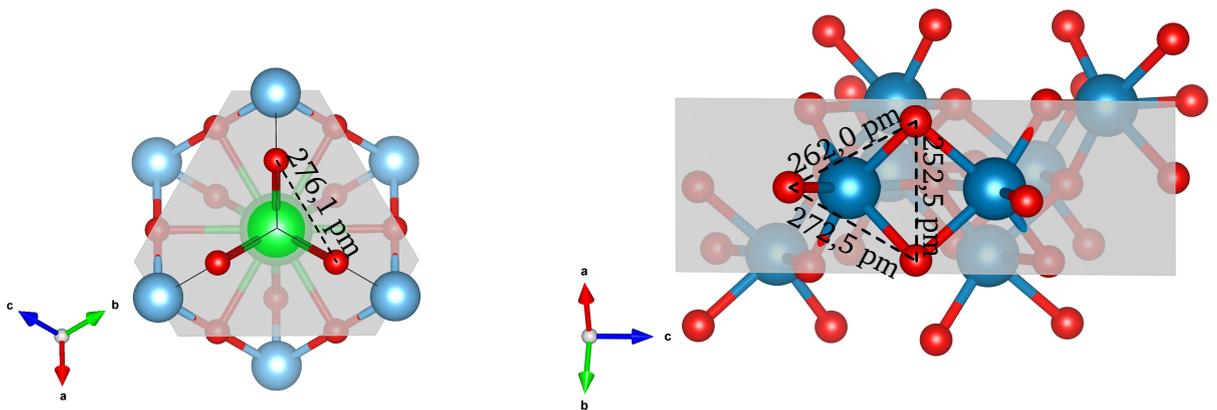


Abbildung 4.28.: TEM-Aufnahme eines Nb-dotierten SrTiO₃-Kristallits, der epitaktisch auf dem Al₂O₃-Substrat aufwächst.

Anordnung. Die aus der Ebene herausstehenden Sauerstoff-Atome des SrTiO₃ haben mit 276 pm einen ähnlichen Abstand zueinander wie die aus der (110)-Ebene des Al₂O₃, deren Abstände zwischen 253 und 273 pm liegen. Die leichte Fehlordnung lässt sich beim Wachstum der ersten Ebene vermutlich durch eine Verdrehung ausgleichen und begünstigt das Wachstum der dreieckigen Kristallite, zumal SrTiO₃ hinsichtlich des Gitterparameters *a* sehr flexibel ist (siehe Abbildung 3.14).

² Die gezeigten Kristallstrukturen wurden mit dem Visualisierungsprogramm für Strukturmodelle „VESTA“ auf Basis von cif-Dateien (engl. „crystallographic information file“) erstellt.



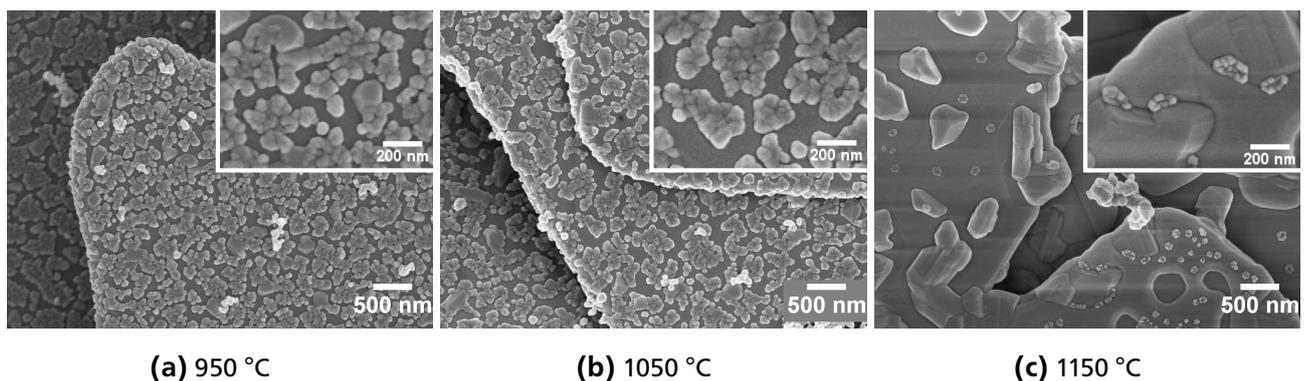
(a) SrTiO_3 -Kristallstruktur aus der (111)-Ebene (graue Fläche) betrachtet. Das Strontium-Atom ist grün, die Titan-Atome sind blau und die Sauerstoff-Atome sind rot dargestellt.

(b) Al_2O_3 -Kristallstruktur aus der (110)-Ebene (graue Fläche) betrachtet. Die Aluminium-Atome sind dunkelblau und die Sauerstoff-Atome rot dargestellt.

Abbildung 4.29.: Kristallstrukturen zur Verdeutlichung des epitaktischen Wachstums von SrTiO_3 auf Al_2O_3 .

4.2.2 Undotierte Proben

Um Eigenschaftsänderungen dotierter Proben erkennen und bewerten zu können, ist die Herstellung undotierter Barium- und Strontiumtitanate, sowohl mit Al_2O_3 -Flakes als Substrat als auch substratfrei, erforderlich. Die Ergebnisse dieser Vergleichsproben werden immer wieder in anderen Abschnitten herangezogen. Auf Dotierungen und deren Funktion im Material wird in Unterabschnitt 4.2.3 eingegangen. Abbildung 4.30 zeigt REM-Aufnahmen von BaTiO_3 , Abbildung 4.31 von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ und Abbildung 4.32 von SrTiO_3 , das jeweils auf Al_2O_3 -Flakes gefällt und bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft kalziniert wurde. Die Fällung wurde mit NH_3 -Lösung bei 10°C durchgeführt.



(a) 950°C

(b) 1050°C

(c) 1150°C

Abbildung 4.30.: REM-Aufnahmen von undotiertem BaTiO_3 auf Al_2O_3 -Flakes, kalziniert an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen.

Zwischen einigen ca. 100-200 nm großen Körnern finden sich bei den BaTiO_3 -Proben bei 950°C kalziniert viele kleinere ca. 50 nm große Kristalle, die sich zu größeren Flächen zusammenlagern. Aufgrund der zwei verschiedenen Morphologien kann vermutet werden, dass es sich hierbei um zwei verschiedene kristalline Phasen handelt. Dies wird weiter unten mittels XRD belegt. Wird die Temperatur auf 1050°C

erhöht, verdichten sich die Körner, behalten jedoch ihre Größe, sodass mehr Freiräume auf dem Substrat entstehen. Bei 1150 °C hat sich die Morphologie der Kristalle stark verändert. Es ist eine scheinbar aufgeschmolzene Oberflächenbedeckung zu erkennen. Vereinzelt sind noch Agglomerate aus kleinen Körnern erkennbar. Der Großteil der Belegung setzt sich jedoch aus großen, unregelmäßig geformten Kristalliten zusammen.

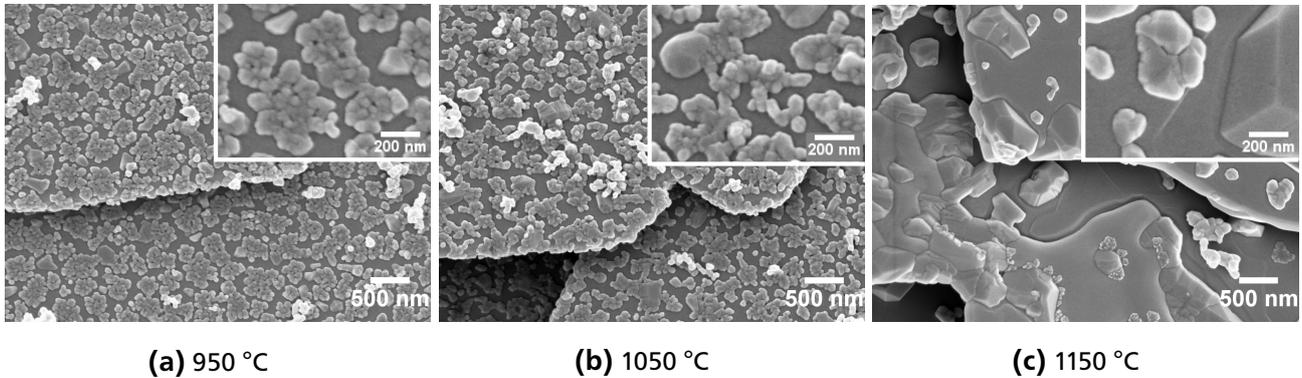


Abbildung 4.31.: REM-Aufnahmen von undotiertem $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ auf Al_2O_3 -Flakes, kalziniert an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die kalzinierten $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Proben zeigen in den REM-Aufnahmen ein nahezu identisches Bild verglichen mit den reinen BaTiO_3 -Proben. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 1150 °C ändert sich die Morphologie der Kristallite ebenfalls stark und es kann ein Aufschmelzen der Oberfläche beobachtet werden.

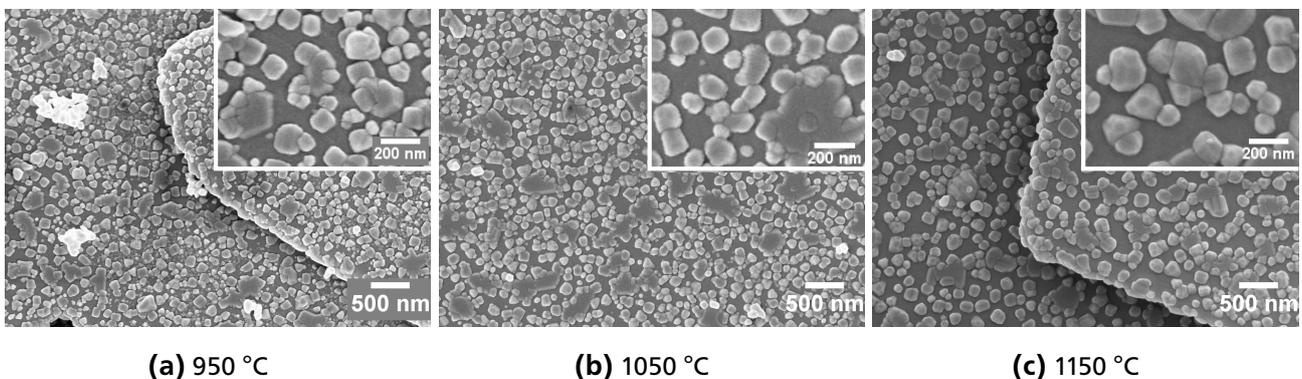


Abbildung 4.32.: REM-Aufnahmen von undotiertem SrTiO_3 auf Al_2O_3 -Flakes, kalziniert an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die REM-Aufnahmen der SrTiO_3 -Proben zeigen würfelförmige Kristallite und flächig gewachsene Körner, die auf den REM-Aufnahmen dunkler erscheinen (Abbildung 4.32). Die flächigen, unregelmäßigen Kristallite scheinen gerade bei niedrigen Temperaturen noch „Trennliesen“ zu besitzen, woraus geschlossen werden kann, dass diese polykristallin zusammengesetzt sind. Mit steigender Temperatur wachsen die Kristallite, was wie bei den BaTiO_3 -Proben zu einer verminderten Oberflächenbedeckung der Al_2O_3 -Flakes führt. Das Auftreten zweier unterschiedlicher Morphologien (kubisch und unregelmäßig geformt) lässt auf eine Zweitphase mit unterschiedlicher Kristallstruktur schließen. Es wird ein EDX-Mapping der bei 1050 °C kalzinierten Probe durchgeführt, das in Abbildung 4.33 gezeigt ist. Das EDX-Mapping zeigt

bei den unregelmäßig geformten Kristalliten in der REM-Aufnahme ein stärkeres Titan-Signal (gelb). Zur Orientierung wurden den Aufnahmen weiße Kreuze unterhalb relevanter Stellen hinzugefügt, die Bereiche mit einem Unterschuss an Strontium (rot) markieren. Anhand der Diffraktogramme liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen Kristalliten um TiO_2 handelt.

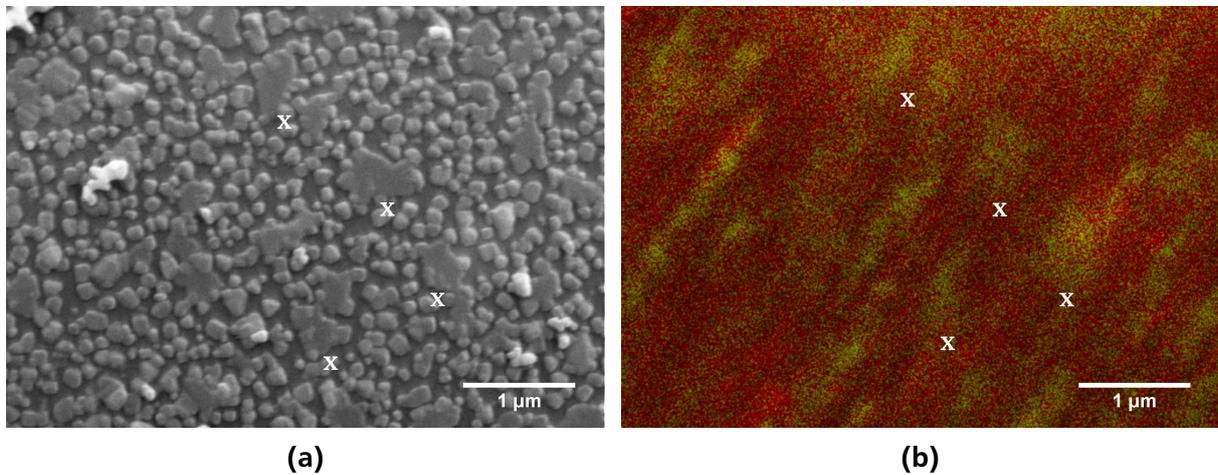


Abbildung 4.33.: EDX-Mapping der undotierten SrTiO_3 -Probe, kalziniert bei $1050\text{ }^\circ\text{C}$. Rot eingefärbt ist das Strontium-Signal und gelb das Titan-Signal. Ein leichtes Abdriften der Probe ließ sich bei einer Aufnahmedauer von 4 Stunden nicht vermeiden.

Die über Rietveld-Verfeinerung ermittelten Phasenanteile der BaTiO_3 -, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ und SrTiO_3 -Proben sind in Tabelle 4.2, 4.3 und 4.4 gelistet. Der Anteil an BaTiO_3 steigt bei der Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von 950 auf $1050\text{ }^\circ\text{C}$ an und sinkt bei $1150\text{ }^\circ\text{C}$ auf ca. 15% ab. Dies wird durch die Bildung der Phasen Al_2BaO_4 (PDF Card 04-010-3758, PDF-4+ 2019) und Al_2TiO_5 (PDF Card 04-002-2493, PDF-4+ 2019) bedingt, die offensichtlich durch die Reaktion mit dem Al_2O_3 -Substrat entstehen. Die bei 950 und $1050\text{ }^\circ\text{C}$ auftretende Zweitphase BaTi_2O_5 (PDF Card 04-012-4418, PDF-4+ 2018) verschwindet bei $1150\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig.

Tabelle 4.2.: Phasenanteile der undotierten BaTiO_3 -Proben, kalziniert bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	BaTiO_3 [%]	BaTi_2O_5 [%]	Al_2BaO_4 [%]	Al_2TiO_5 [%]
950	83,4	16,6	-	-
1050	89,1	10,9	-	-
1150	15,1	-	57,0	27,9

Bei BaTi_2O_5 handelt es sich um eine metastabile Phase im BaO-TiO_2 -System mit monokliner Kristallstruktur (Raumgruppe $C_{2/m}$, PDF Card 04-012-4418, PDF-4+ 2018), die bei einem Überschuss an TiO_2 und über eine Flüssigphase gebildet wird [106]. Das in Abbildung 4.34 abgebildete Phasendiagramm des BaO-TiO_2 -Systems zeigt das Auftreten der BaTi_2O_5 -Phase im Zusammenhang mit BaTiO_3 im blau markierten Bereich zwischen ca. $50\text{-}67\text{ mol\% TiO}_2$ bei $1210\text{ - }1322\text{ }^\circ\text{C}$. Da die Größe der Kristallite an der Oberfläche des Substrates in der Größenordnung einiger Nanometer liegt, bildet auch die BaTi_2O_5 -

Phase eine große Oberfläche ab und schmilzt vermutlich bereits bei einer Temperatur von 1150 °C lokal auf. Dabei reagiert sie zu den in Tabelle 4.2 gelisteten Aluminium-Phasen.

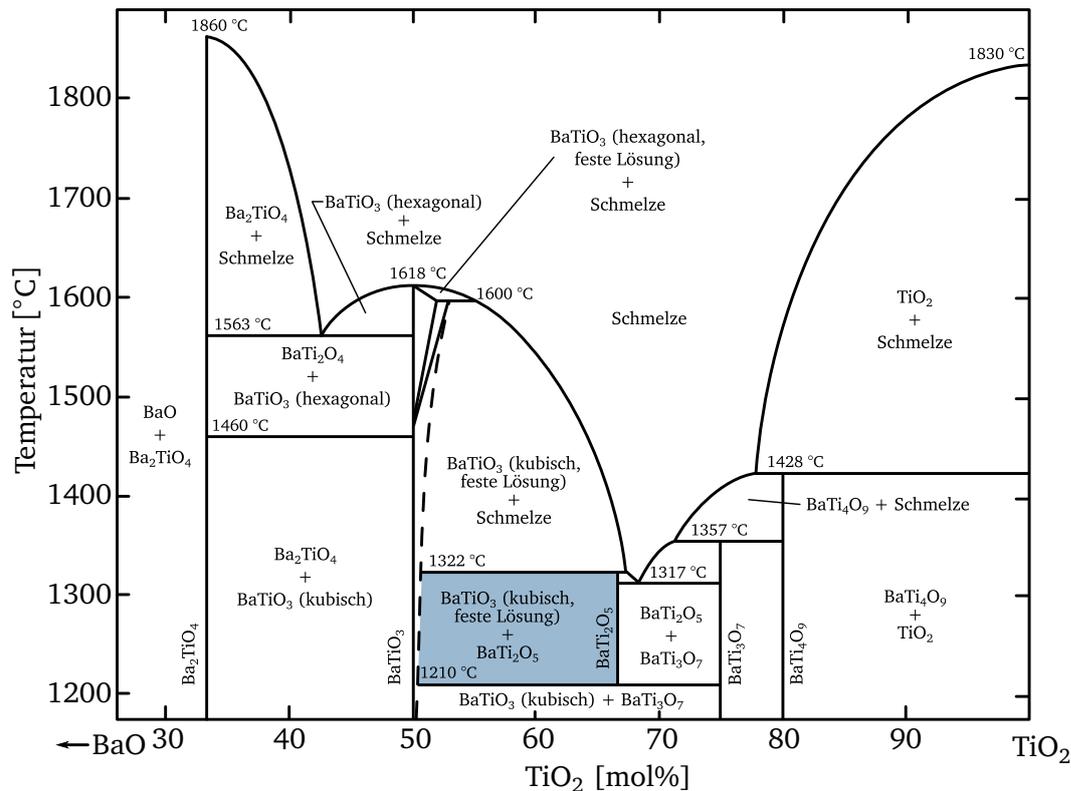


Abbildung 4.34.: Phasendiagramm des Systems BaO-TiO₂. Gezeichnet nach [107].

Um die Rietveld-Verfeinerung der Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃-Proben durchzuführen, wurde eine cif-Datei für BaTiO₃ verwendet und ein Strontium-Atom der Struktur hinzugefügt. Als Bedingungen wurde der isotrope Verschiebungsfaktor des Barium-Atoms dem Strontium-Atom gleichgesetzt und die Summe der Besetzungswahrscheinlichkeiten beider Atome gleich eins gesetzt. In Tabelle 4.3 ist daher für die Phase Ba_xSr_yTiO₃ jeweils das über die Verfeinerung ermittelte Ba/Sr-Verhältnis angegeben.

Tabelle 4.3.: Phasenanteile der undotierten Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃-Proben, kalziniert bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [°C]	Ba _x Sr _y TiO ₃ [%]	Ba _x Sr _y Ti ₂ O ₅ [%]	Al ₂ Ba _x Sr _y O ₄ [%]	Al ₂ TiO ₅ [%]	Verhältnis
950	82,7	17,3	-	-	x=0,94; y=0,06
1050	89,6	10,4	-	-	x=0,86; y=0,14
1150	51,0	-	36,0	12,9	x=0,81; y=0,19

Steigt die Temperatur bei der Kalzinierung, nimmt der Gehalt an Ba_xSr_yTiO₃ zunächst zu und die aus den BaTiO₃-Proben bekannte Nebenphase BaTi₂O₅ tritt auf. Bei einer Temperatur von 1150 °C schmilzt diese Phase auf und es entstehen die Phasen Al₂BaO₄ und Al₂TiO₅. Verglichen mit dem Anteil an BaTiO₃ von 15,1 % der undotierten BaTiO₃-Probe ist der Gehalt an Ba_{0,81}Sr_{0,19}TiO₃ mit 51 % jedoch deutlich höher. Möglicherweise sorgt der Einbau von Strontium ins Gitter für eine erhöhte Temperaturstabilität.

Das Verhältnis von Barium zu Strontium liegt bei allen Proben auf der Seite von Barium. Dies lässt sich mit der höheren Löslichkeit von $\text{Sr}(\text{OH})_2$ gegenüber $\text{Ba}(\text{OH})_2$ während der Fällung erklären, wodurch die Gleichgewichte auf die Seite von BaTiO_3 verschoben werden. Weiterhin sind die Dampfdrücke der Spezies Barium (1,34 Pa) und Strontium (25,7 Pa) zu berücksichtigen, die verglichen mit Titan ($7,8 \cdot 10^{-15}$ Pa) hoch sind [108, 109]. Dadurch kommt es bei steigender Temperatur zu einem Abdampfen von Strontium und Barium aus der Probe und zu einem Überschuss an Titan.

Die SrTiO_3 -Proben zeigen im Diffraktogramm lediglich die Phasen SrTiO_3 (PDF Card 00-005-0634, PDF-4+ 2018) und TiO_2 in der Rutil-Modifikation (PDF Card 00-021-1276, PDF-4+ 2018). Bei 950 °C ist der Anteil an SrTiO_3 am größten, er bleibt aber insgesamt bei allen Temperaturen näherungsweise konstant.

Tabelle 4.4.: Phasenanteile der undotierten SrTiO_3 -Proben, kalziniert bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [°C]	SrTiO_3 [%]	TiO_2 [%]
950	84,3	15,7
1050	80,3	19,7
1150	80,8	19,2

Das Phasendiagramm in Abbildung 4.35 zeigt, dass im System SrO-TiO_2 zwischen 50 und 100 % TiO_2 nur die Phasen SrTiO_3 und TiO_2 erwartet werden (blaue Markierung). Beide Phasen sind hochtemperaturstabil und es kommt im Gegensatz zu den BaTiO_3 -Proben nicht zu einem lokalen Aufschmelzen und einer Reaktion mit dem Al_2O_3 -Substrat.

Um einen möglichst hohen Anteil an BaTiO_3 bzw. SrTiO_3 zu erhalten, wird versucht, die hohe Löslichkeit der Erdalkalihydroxide durch die Zugabe eines Überschusses an Erdalkalichloriden in der Lösung zu kompensieren. Hierfür werden undotierte, Al_2O_3 -geträgerte Proben hergestellt und in der Eduktlösung 1 ein 50 %iger Überschuss an Erdalkalichloriden eingesetzt. Die über Rietveld-Verfeinerung ermittelten Phasenanteile sind in Tabelle 4.5 für BaTiO_3 und in Tabelle 4.6 für SrTiO_3 gelistet.

Tabelle 4.5.: Phasenanteile der undotierten BaTiO_3 -Proben, hergestellt durch einen Überschuss an BaCl_2 , kalziniert bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [°C]	BaTiO_3 [%]	BaTi_2O_5 [%]	Al_2BaO_4 [%]	Al_2TiO_5 [%]
950	82,8	17,2	-	-
1050	93,1	6,9	-	-
1150	9,8	-	48,2	42,1

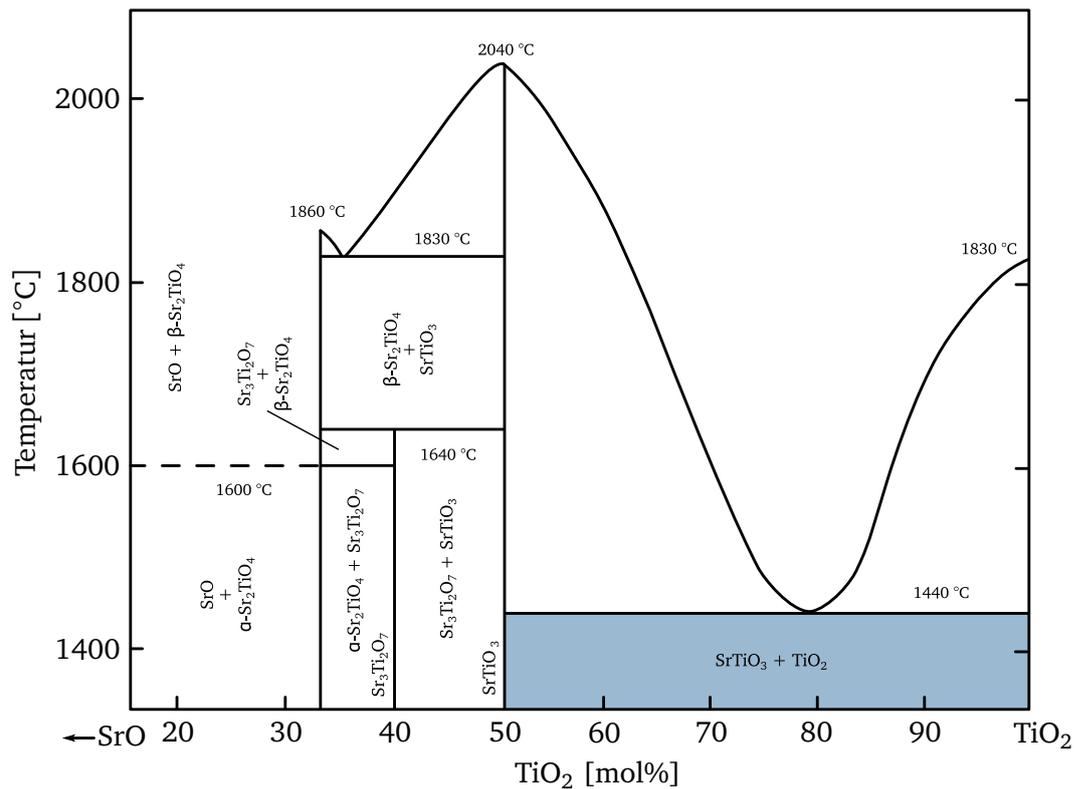


Abbildung 4.35.: Phasendiagramm des Systems SrO-TiO₂. Gezeichnet nach [110].

Tabelle 4.6.: Phasenanteile der undotierten SrTiO₃-Proben, hergestellt durch einen Überschuss an SrCl₂, kalziniert bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [°C]	SrTiO ₃ [%]	TiO ₂ [%]
950	86,4	13,6
1050	89,6	10,4
1150	86,5	13,5

In Abbildung 4.36 sind die Phasenanteile der undotierten BaTiO₃- und SrTiO₃-Proben mit den Proben, die mittels Überschuss an Erdalkalichloriden hergestellt wurden, gegenübergestellt. Der Gehalt an SrTiO₃ kann durch den Überschuss leicht erhöht werden. Bei den BaTiO₃-Proben ist nur bei einer Kalzinierung bei 1050 °C eine Erhöhung der Hauptphase zu verzeichnen. Die Kalzinierung bei 1150 °C bringt die Bildung der Nebenphasen Al₂BaO₄ und Al₂TiO₅ mit sich, wodurch der Anteil an BaTiO₃ deutlich abnimmt. Da die, mit der Erhöhung des Erdalkalichlorid-Gehaltes einhergehende, längere Zudosierdauer nicht im Verhältnis zum Endprodukt steht, wird dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

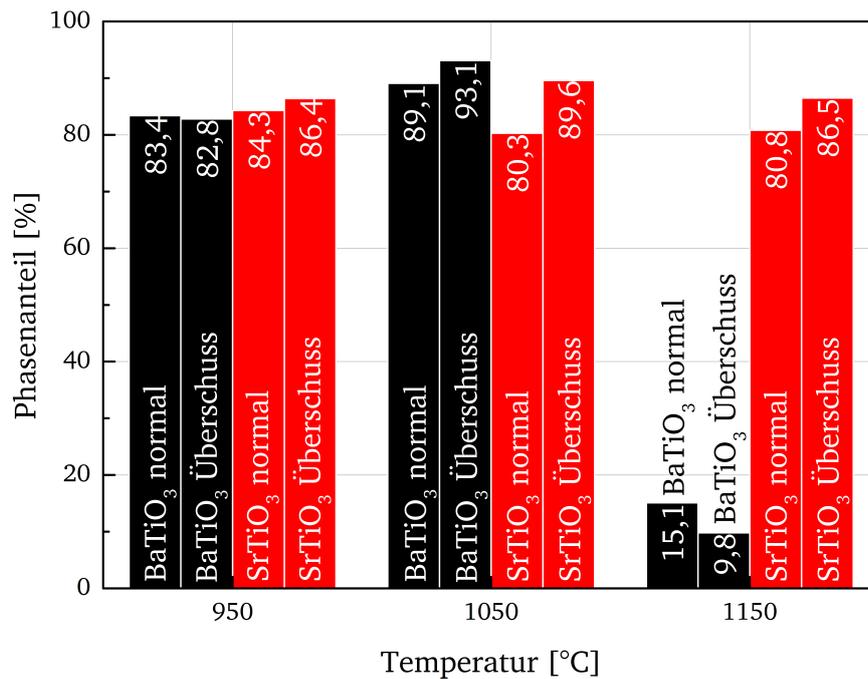


Abbildung 4.36.: Vergleich der Phasenanteile undotierter Proben, die über den „üblichen“ Fällungsprozess und mittels Überschuss an Erdalkalichloriden hergestellt wurden.

4.2.3 Dotierungen

Die nasschemische Fällungsmethode ermöglicht es, (fast) beliebig Dotierungen vorzunehmen. Voraussetzung ist, dass der gewünschte Dotierstoff als Salz vorliegt und wasserlöslich ist. Die Wechselwirkung verschiedener Ionen gilt es in dieser Arbeit zu untersuchen. Um den Einfluss eines Dotanden auf die resultierenden Eigenschaften des Materials zu verstehen, ist der Einbau in das Kristallgitter von Bedeutung. Aufgrund des dichtest gepackten Perowskit-Gitters können interstitielle Ionen (Ionen auf Zwischengitterplätzen) für die Dotierelemente ausgeschlossen werden [76, 111]. Die Betrachtung der Ionenradien gibt Hinweise über den Einbau der Dotanden im Kristallgitter, wobei Veränderungen durch Oxidations- und Reduktionsprozesse zu beachten sind [112]. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird genutzt, um Detailspektren der Dotierungen aufzunehmen und daraus die Oxidationszustände mit Kenntnissen aus der Literatur abzugleichen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Dotanden wurden anhand in der Literatur verfügbarer Untersuchungen und theoretischen Wissens über feldsteuernde Materialien ausgewählt (vgl. Unterabschnitt 3.3.4) und auf den verwendeten Synthese-Prozess angepasst. Wichtig ist die klare Differenzierung zwischen gesinterten Varistor-Keramiken und pulverförmigem Füllstoff, da einige Dotierelemente durch Bildung eines niedrig-schmelzenden Eutektikums zur Verdichtung beitragen, was bei einem Füllstoff nicht in beliebigem Ausmaß gewünscht ist. Als Dotierungen ausgewählt wurden Niob (Nb), Mangan (Mn) und Cer (Ce), auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

4.2.3.1 Niob

Die beiden XP-Spektren in Abbildung 4.37 zeigen jeweils das Nb 3d-Spektrum einer dotierten, auf Al₂O₃-Flakes gefällten BaTiO₃- und einer SrTiO₃-Probe, die an Luft bei 1050 °C kalziniert wurde. Die erkennbare Peak-Aufspaltung ist je nach Spin/Bahn-Kopplung mit dem jeweiligen Gesamtdrehimpuls indiziert. Der Peak bei einer Bindungsenergie von 209,7 eV steht für die 3d_{3/2}- und der Peak bei 206,4 eV für die 3d_{5/2}-Komponente. Das Zentrum des Nb 3d_{3/2}-Peaks entspricht einem Oxidationszustand von Nb⁵⁺ [113, 114]. Bei niedriger oxidierten Spezies (NbO, NbO₂) wären die Komponenten 3d_{5/2} und 3d_{3/2} zu kleineren Bindungsenergien verschoben [115].

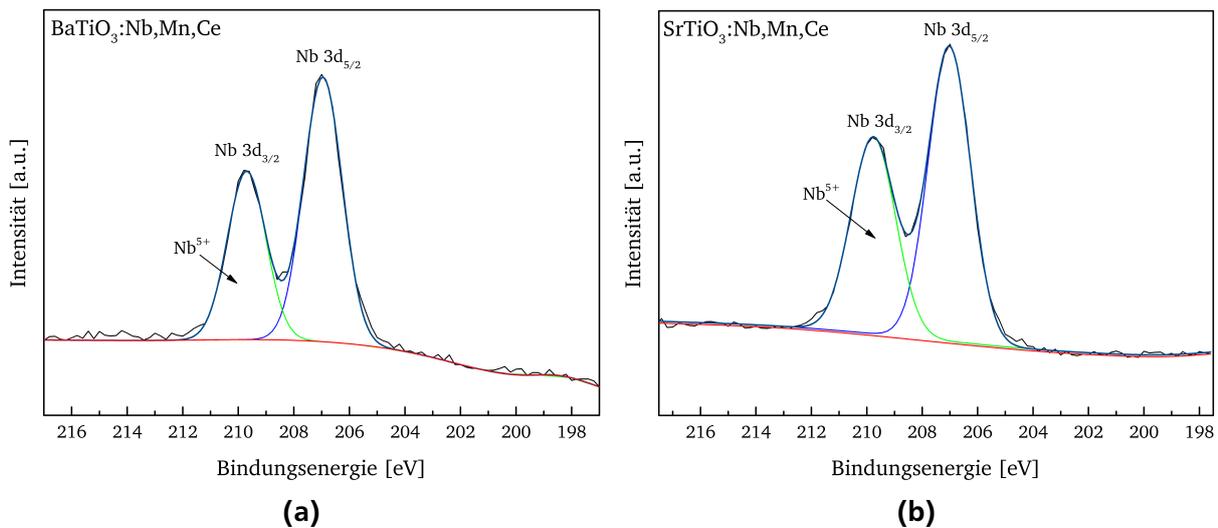
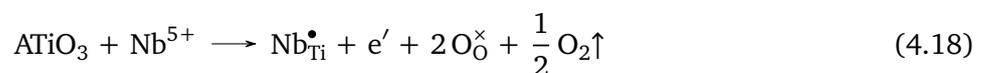


Abbildung 4.37.: Detail-XP-Spektren (Nb 3d) einer Nb, Mn und Ce-dotierten BaTiO₃- (a) und SrTiO₃-Probe (b).

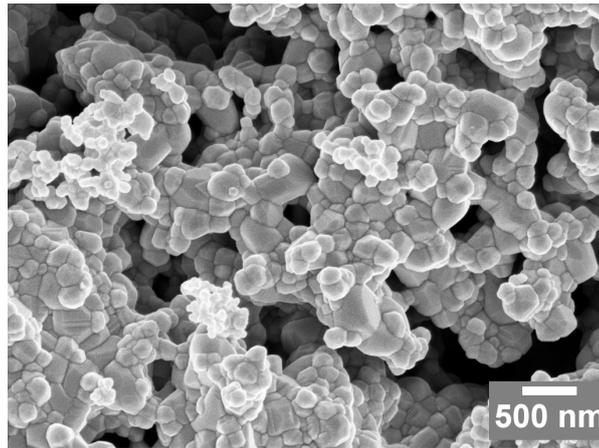
Aufgrund des ähnlichen Ionenradius von Nb⁵⁺ (69 pm) und Ti⁴⁺ (60,5 pm) [76] ist in der Literatur weitgehend akzeptiert, dass Niob die Titangitterplätze besetzt. Es handelt sich hierbei um eine aliovalente Substitution³, wodurch Nb⁵⁺ als Donator fungiert³ und eine zusätzliche positive Ladung in das System ATiO₃ (A=Ba,Sr) einbringt [116, 117] (in Kröger-Vink-Notation):



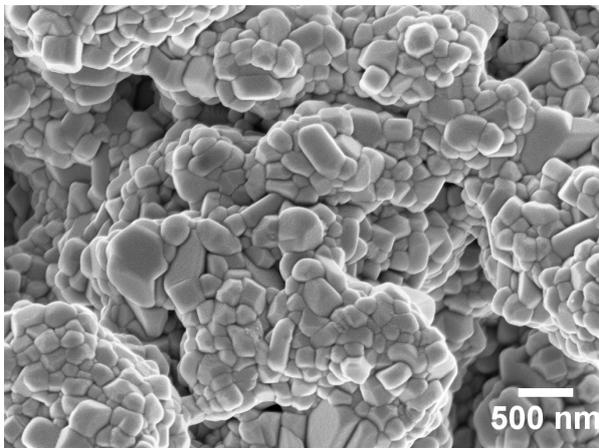
Dies bewirkt eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials. Der gleiche Effekt wird ebenso für das Element Tantal (Ta) [118, 119] beschrieben. Da NbCl₅ verglichen mit TaCl₅ eine bessere Verfügbarkeit und außerdem einen günstigeren Preis aufweist, werden die Materialien in dieser Arbeit mit Niob dotiert.

Nachfolgend wird der Einfluss von Niob auf Morphologie (Kornwachstum) und Nebenphasenbildung untersucht. Hierfür wurden substratfreie SrTiO₃-Proben hergestellt, die mit 1, 2, 5 und 10 mol% Nb dotiert wurden. Die Fällung wurde mit NaOH bei einer Reaktortemperatur von 75 °C durchgeführt. Kalziniert wurden die Proben jeweils bei 950, 1050 und 1150 °C.

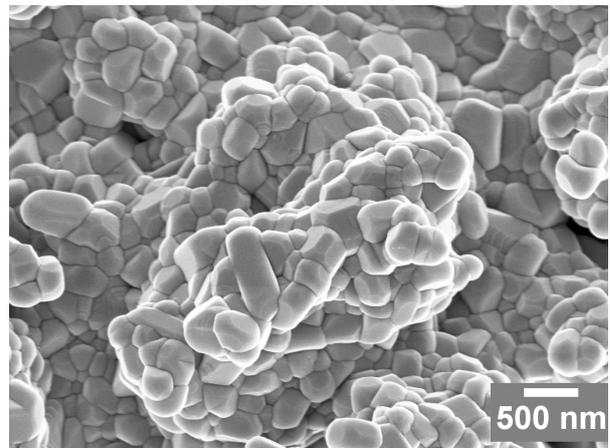
³ Eine Substitution wird als aliovalent bezeichnet, wenn sich die Oxidationszustände des Ursprungs-Ions zum Substituenten unterscheiden.



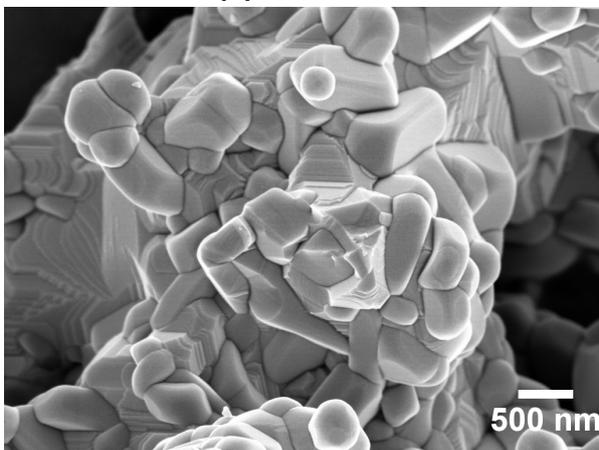
(a) undotiert



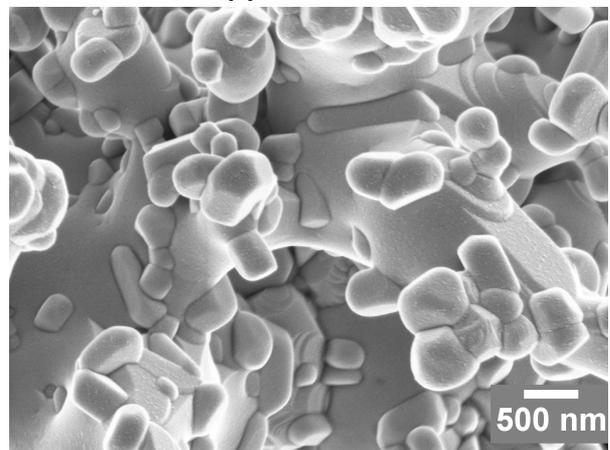
(b) 1 mol% Nb



(c) 2 mol% Nb



(d) 5 mol% Nb



(e) 10 mol% Nb

Abbildung 4.38.: REM-Aufnahmen substratfreier SrTiO_3 -Proben mit unterschiedlicher Nb-Konzentration, kalziniert bei 1150°C .

Die REM-Aufnahmen der bei 1150°C kalzinierten Proben sind mit den REM-Aufnahmen einer undotierten Vergleichsprobe in Abbildung 4.38 dargestellt. Mit steigender Nb-Konzentration wachsen die zu Beginn kubischen Kristallite immer größer und unregelmäßiger. Die REM-Aufnahmen der 5 und 10 mol% dotierten Proben zeigen eine sehr breite Korngrößenverteilung, wobei der kubische Charakter einzelner

Kristallite nach wie vor erkennbar ist.

Die Röntgendiffraktogramme der Proben mit unterschiedlicher Nb-Konzentration sind in Abbildung 4.39 dargestellt. Bei allen Diffraktogrammen konnten die Reflexe den Phasen SrTiO_3 sowie TiO_2 in der Rutil-Modifikation zugeordnet werden. Diese sind in der niedrigst-dotierten Probe stellvertretend für alle Diffraktogramme mit einem Dreieck- (∇) bzw. einem Kreissymbol (\circ) markiert. Ab einer Nb-Konzentration von 5 mol% kann Niob nicht mehr vollständig im Strontiumtitanat- bzw. Titandioxid-Kristallgitter eingebaut werden und es bildet sich eine $\text{Sr}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ -Phase (PDF Card 00-045-0295, PDF-4+ 2018). Bei einer Nb-Konzentration von 10 mol% Nb konnte die Phase $\text{Sr}_6\text{Ti}_7\text{Nb}_9\text{O}_{42}$ (PDF Card 00-048-0859, PDF-4+ 2018) gefunden werden. Mithilfe der Rietveld-Verfeinerung werden die Phasenanteile ermittelt, die in Tabelle 4.7 angegeben werden. Der höchste Anteil an SrTiO_3 unter den dotierten Proben wurde bei einer Nb-Konzentration von 2 mol% erreicht. Die ebenfalls in Tabelle 4.7 angegebenen Phasenanteile der undotierten Probe können nicht als direkter Vergleich herangezogen werden, da die Synthese mit NH_3 bei 10°C durchgeführt wurde und werden nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

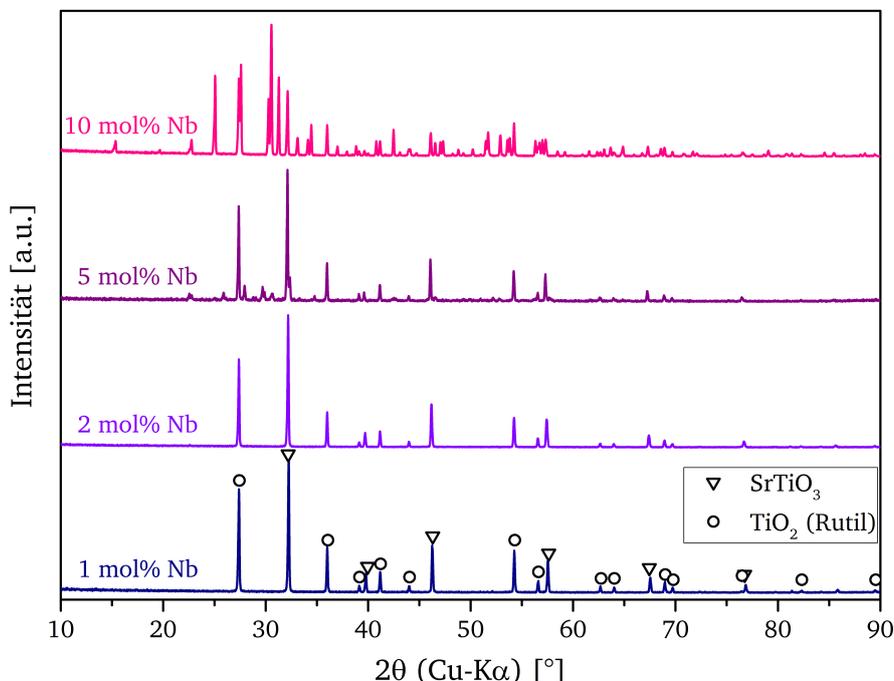


Abbildung 4.39.: Diffraktogramme der Proben mit unterschiedlicher Nb-Konzentration, kalziniert bei 1150°C .

Tabelle 4.7.: Phasenanteile der Nb-dotierten Proben im Vergleich zur undotierten Probe.⁴

Nb-Konzentration [mol%]	SrTiO_3 [%]	TiO_2 [%]	$\text{Sr}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [%]	$\text{Sr}_6\text{Ti}_7\text{Nb}_9\text{O}_{42}$ [%]
0	74,4	25,6	-	-
1	37,3	62,7	-	-
2	43,2	56,8	-	-
5	42,0	37,3	20,7	-
10	9,1	18,0	-	73,0

Die Gitterkonstanten für das kubische Strontiumtitanat und das tetragonale Titandioxid sind mit den Daten einer undotierten Vergleichsprobe in Abbildung 4.40 gegenüber der Nb-Konzentration im Material dargestellt. Während die Gitterkonstanten a und c des Titandioxids ihr Maximum bei 2 mol% haben und sich insgesamt nur wenig ändern, erhöht sich der Wert der Gitterkonstante des Strontiumtitanates mit steigendem Nb-Gehalt deutlich und flacht am Punkt der Nebenphasenbildung (>2 mol% Nb) langsam ab. Offensichtlich bevorzugt Niob den Einbau in das SrTiO_3 -Gitter gegenüber dem TiO_2 -Rutil-Gitter wenn beide Phasen vorliegen. Die Vergrößerung des kubischen Kristallgitters lässt sich mit dem etwas größeren Ionenradius von Niob erklären. Substituiert Niob die Titangitterplätze wie eingangs erwähnt, muss das Kristallgitter leicht verzerrt werden, um den Einbau zu ermöglichen.

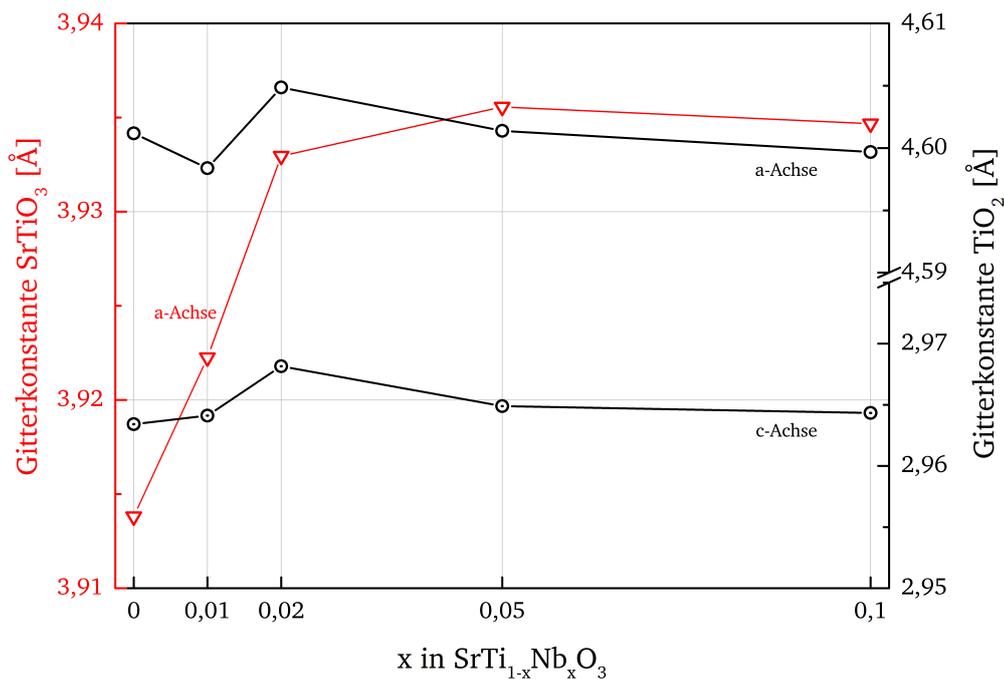


Abbildung 4.40.: Gitterkonstanten der Phasen SrTiO_3 und TiO_2 mit steigendem Niob-Gehalt.

Die Diffraktogramme in Abbildung 4.41 zeigen Proben, die mit 5 mol% Nb dotiert wurden, mit steigender Kalzinierungstemperatur (von unten nach oben beginnend mit der niedrigsten Temperatur). Die Intensitäten wurden jeweils auf den intensivsten Reflex normiert. Es zeigt sich, dass die Intensität der oben beschriebenen Nebenphase $\text{Sr}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ mit steigender Temperatur langsam abnimmt und bei 1150°C fast ganz verschwindet. Gleichzeitig wird bei dieser Temperatur die Bildung von SrTiO_3 begünstigt. Wird der erste Reflex der SrTiO_3 -Phase bei $2\theta = 32,2^\circ$ betrachtet, fällt auf, dass dieser bei den Temperaturen 950 und 1050°C noch gar nicht sichtbar ist.

Werden die Diffraktogramme der Proben dotiert mit 2 mol% Nb bei den drei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen verglichen (Abbildung 4.42), kann ein Restanteil an TiO_2 in der Anatas-Modifikation bei 950°C gefunden werden, der ab 1050°C vollständig in Rutil umgewandelt wird.

In Abbildung 4.42b ist der erste Reflex der SrTiO_3 -Phase stellvertretend für alle Reflexe vergrößert dargestellt. Mit steigender Temperatur wird der Reflex schmaler und gewinnt an Intensität. Besonders deutlich wird dies bei der Temperaturerhöhung von 950 auf 1050°C . Zwischen 1050 und 1150°C ändert sich an

⁴ Die Synthese der undotierten Probe unterscheidet sich von den Nb-dotierten Proben, weswegen der SrTiO_3 -Gehalt verhältnismäßig hoch ausfällt. Nähere Erklärung hierzu im Text.

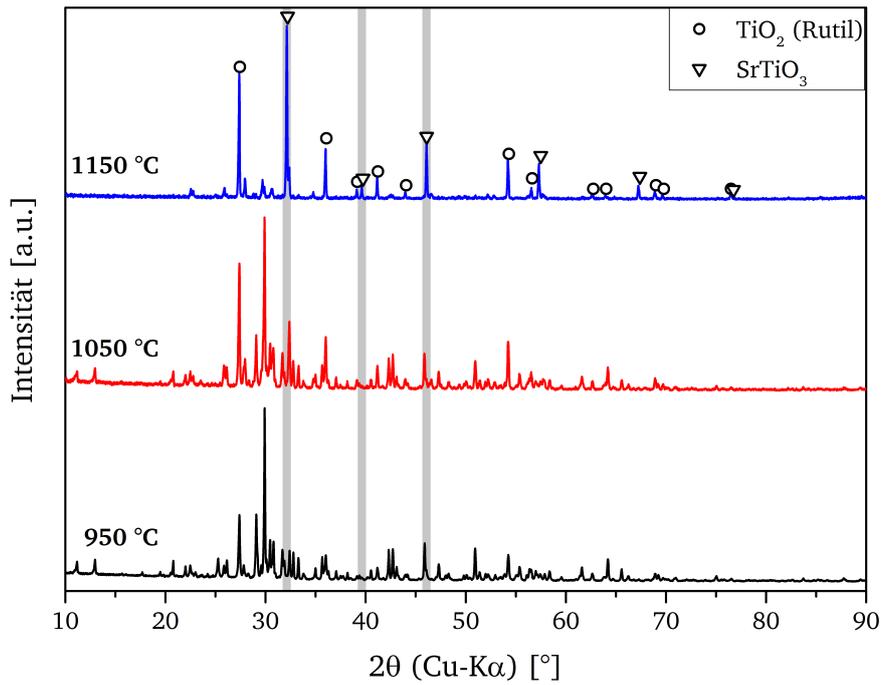


Abbildung 4.41.: Diffraktogramme der Proben mit 5 mol% Nb dotiert und bei drei verschiedenen Temperaturen kalziniert.

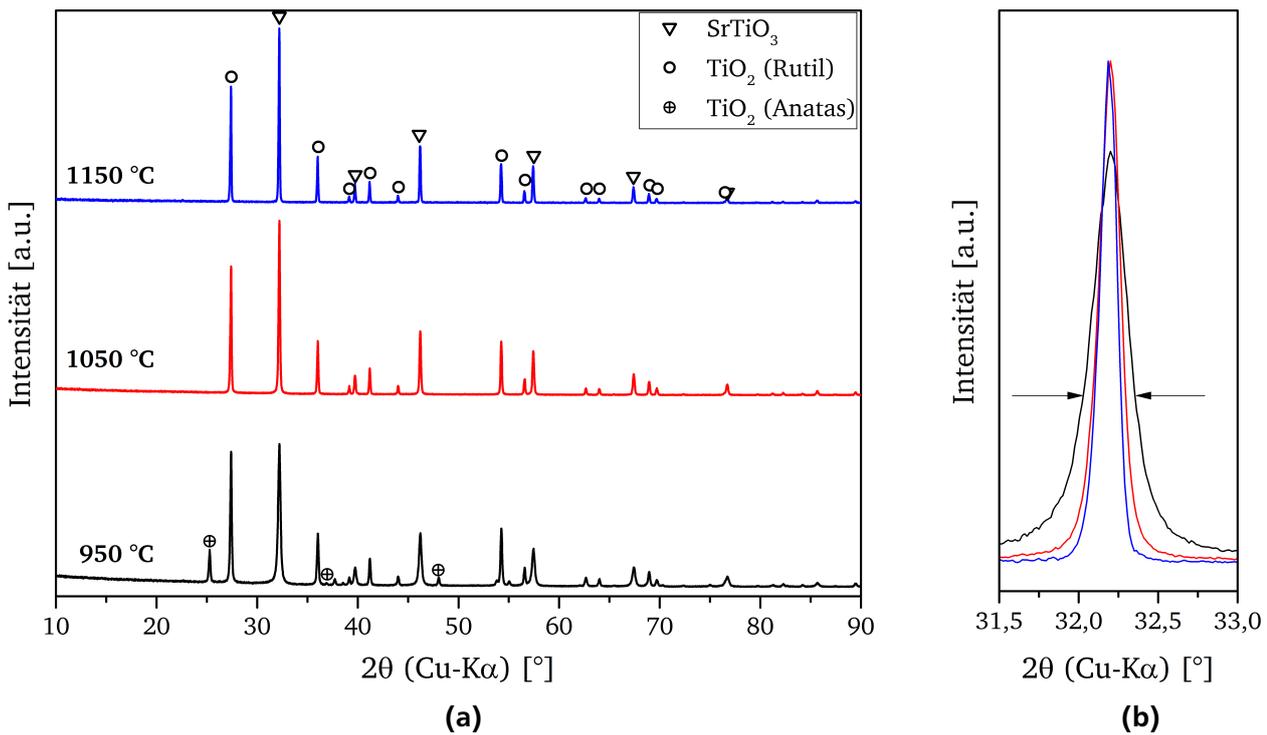


Abbildung 4.42.: Diffraktogramme der Proben mit 2 mol% Nb dotiert und bei drei verschiedenen Temperaturen kalziniert. Die Farben des Reflexes im Inset (b) entsprechen den in (a) gezeigten Temperaturen.

der Form und Intensität des Reflexes nur noch wenig. Der beschriebene Effekt ist auf eine erhöhte Kristallinität und größere Körner zurückzuführen.

Einen weiteren Hinweis, dass Niob ins SrTiO_3 -Kristallgitter eingebaut wird, kann die UV-Vis-Spektroskopie liefern. Die zusätzlichen Ladungsträger wirken sich auf die Bandlücke des Materials aus, was mithilfe des Tauc-Plots gezeigt werden kann. In Abbildung 4.43 sind die UV-Vis-Spektren der Nb-dotierten SrTiO_3 -Proben und einer undotierten Probe in der linken Spalte mit steigender Kalzinierungstemperatur gezeigt. Die rechte Spalte zeigt die zugehörigen Tauc-Plots. Die undotierte Probe wurde, wie bereits oben beschrieben, unter anderen Synthesebedingungen hergestellt. Da anhand der Gitterkonstanten-Betrachtung in Abbildung 4.40 festgestellt werden konnte, dass sich Nb vorzugsweise ins kubische SrTiO_3 -Gitter einbaut, ist ein Vergleich der Bandlücken legitim, da Niob im wesentlichen für eine Bandlückenänderung verantwortlich ist. Tabelle 4.8 gibt die aus dem linearen Fit der Tauc-Plots erhaltenen Bandlücken bei der jeweiligen Nb-Konzentration und Temperatur an und Abbildung 4.44 stellt die Werte graphisch dar.

Tabelle 4.8.: Bandlücken der Nb-dotierten SrTiO_3 -Proben, erhalten aus dem linearen Fit der Tauc-Plots in Abbildung 4.43.

Nb-Konzentration [mol%]	Temperatur [°C]	Bandlücke [eV]
0	950	3,27
0	1050	3,20
0	1150	3,15
1	950	3,09
1	1050	3,05
1	1150	3,05
2	950	3,11
2	1050	3,08
2	1150	3,06
5	950	3,18
5	1050	3,12
5	1150	3,07
10	950	3,35
10	1050	3,14
10	1150	3,10

Aus den ermittelten Energien der Bandlücken lassen sich Trends herauslesen. Werden die Werte der Bandlücke zunächst unabhängig von der Nb-Konzentration betrachtet, zeigt sich, dass diese mit steigender Kalzinierungstemperatur kleiner werden⁵. Aus thermodynamischen und kinetischen Gesichtspunkten begünstigt eine höhere Temperatur demnach den Einbau von Nb ins Kristallgitter. Wird die Bandlücke unabhängig von der Temperatur, aber mit steigender Nb-Konzentration betrachtet, fällt auf, dass der Wert zwischen undotiertem und 1 mol%-Nb dotiertem Zustand zunächst sinkt und anschließend steigt. Der Trend wird besonders deutlich bei 950 °C, während er bei 1150 °C nur schwach ausfällt. Dies kann durch eine Überlagerung zweier Effekte erklärt werden: Bis zu einer Nb-Konzentration von 2 mol% führt dessen Einbau in das SrTiO_3 -Gitter zu einer Bandlückenverkleinerung, da mehr Ladungsträger vorhanden sind. Ab einer Nb-Konzentration von 5 mol% bildet Niob eigene Phasen (wie $\text{Sr}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ und $\text{Sr}_6\text{Ti}_7\text{Nb}_9\text{O}_{42}$)

⁵ Ausnahme bei einer Nb-Konzentration von 1 mol%. Dort ist der Wert der Bandlücke bei 1050 °C gleich dem bei 1150 °C.

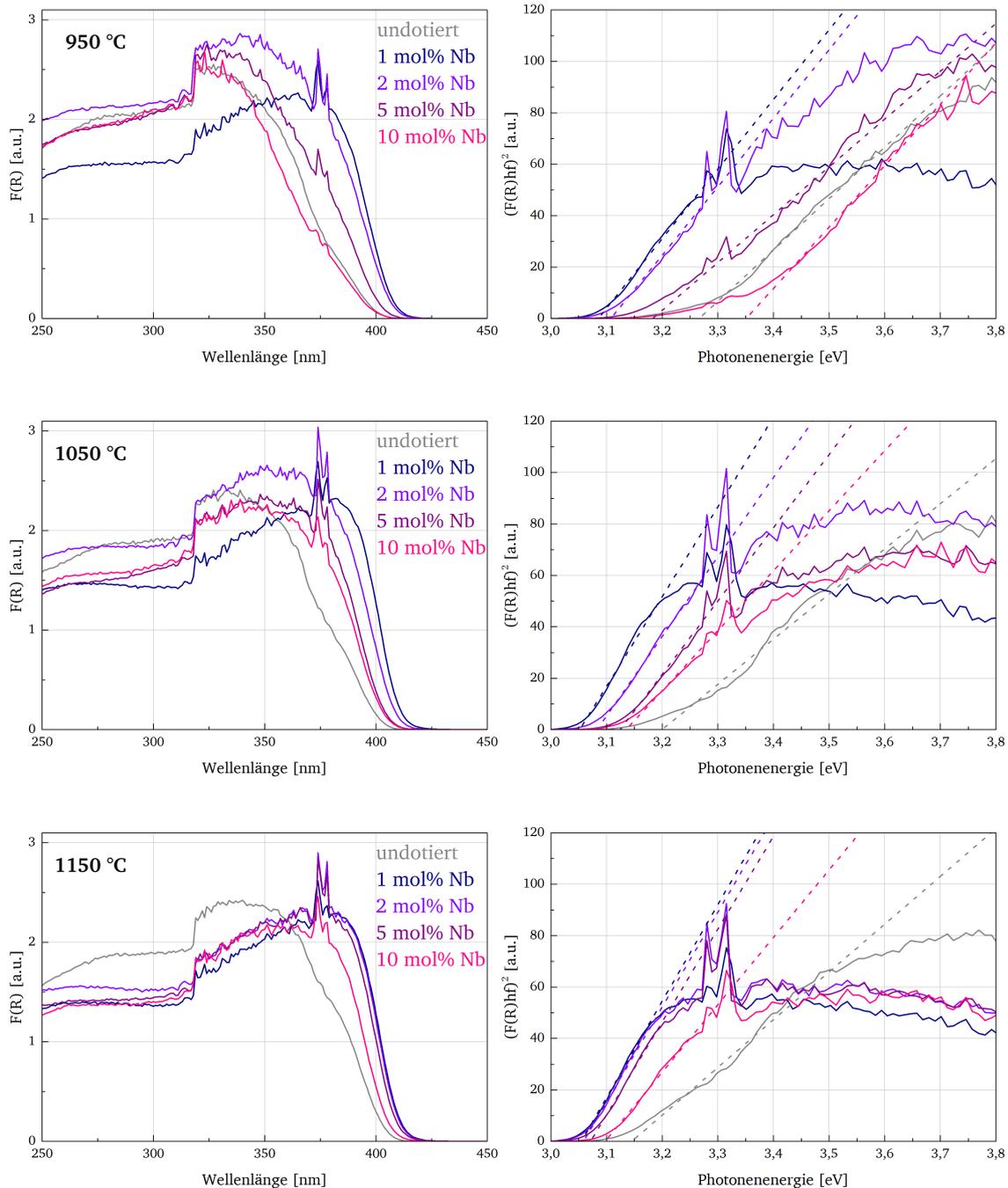


Abbildung 4.43.: Die linke Spalte zeigt die UV-Vis-Spektren der Nb-dotierten und der undotierten SrTiO₃-Proben bei verschiedenen Temperaturen kalziniert. In der rechten Spalte ist der jeweils dazugehörige Tauc-Plot abgebildet an dem über den Schnittpunkt mit der x-Achse des linearen Fits (gestrichelte Linie) die Bandlücke abgelesen werden kann.

und umgeht damit den Einbau ins Kristallgitter. Dies wird auch bei Betrachtung der Gitterkonstanten deutlich, die sich zwischen 2 und 5 mol% Niob nur noch geringfügig ändern (vgl. Abbildung 4.40). Dass sich der Effekt der Bandlückenvergrößerung mit steigender Temperatur abschwächt, lässt sich anhand der Diffraktogramme in Abbildung 4.41 erklären. Hier hat sich gezeigt, dass sich die SrTiO₃-Struktur mit steigenden Temperaturen bevorzugt bildet und Nb-Nebenphasen wieder reduziert werden.

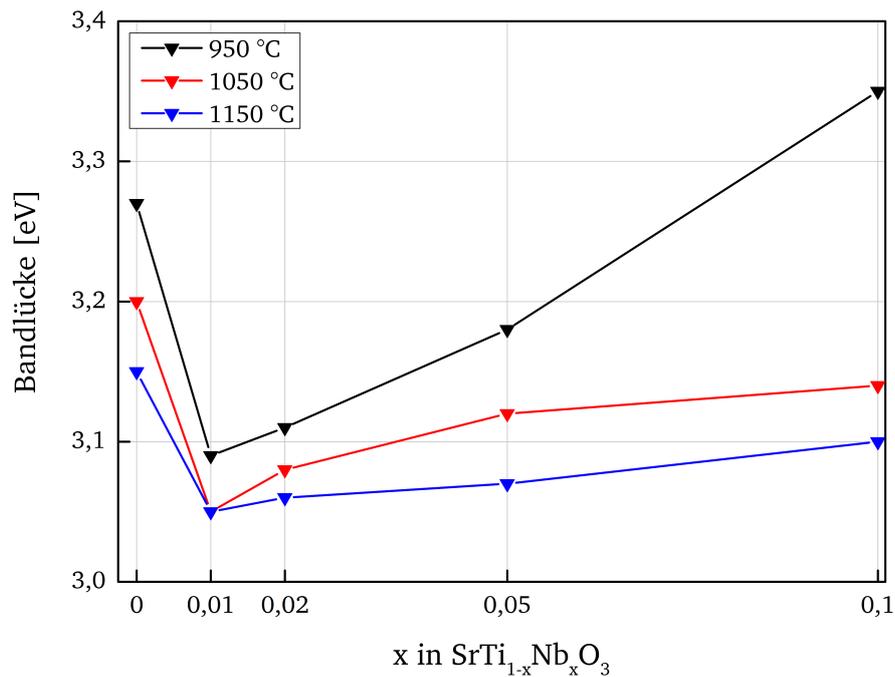


Abbildung 4.44.: Graphische Darstellung der Bandlückenenergien in Abhängigkeit der Nb-Konzentration und Temperatur.

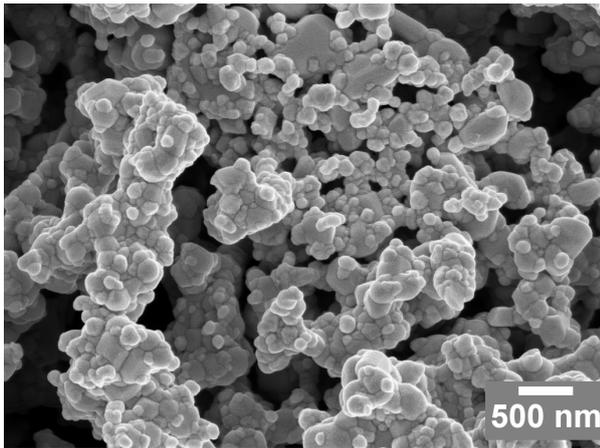
Aus diesem Abschnitt lassen sich folgende Erkenntnisse ableiten: Eine Nb-Konzentration von 5 mol% sollte bei der Synthese nicht überschritten werden, um Nebenphasenbildung zu vermeiden. Außerdem wird der gewünschte Effekt der Leitfähigkeitserhöhung (\equiv Bandlückenverkleinerung) durch den Einbau ins Kristallgitter damit aufgehoben bzw. umgekehrt. Die Kalzinierungstemperatur sollte 1050 °C oder höher betragen, um TiO₂ in der Anatas-Modifikation zu vermeiden.

4.2.3.2 Mangan

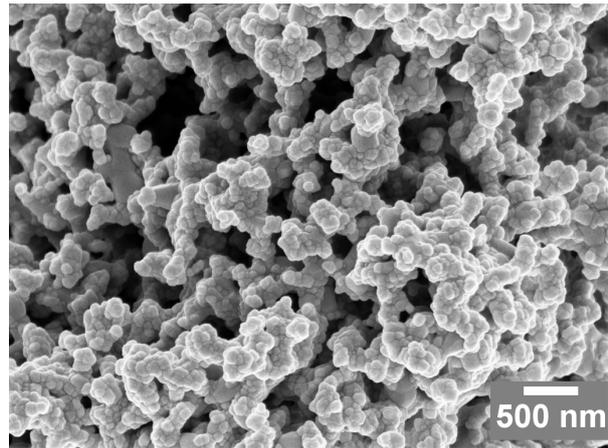
Eine der in Tabelle 3.2 beschriebenen Funktionen von Mangan (Mn) in ZnO-Varistoren ist die Erhöhung der Nicht-Linearität. Daher wird die Wirkung einer Mn-Dotierung von Strontium- und Bariumtitanat zunächst hinsichtlich Morphologie und Phasenanteilen und in Kapitel 5 auch auf den Einfluss der elektrischen Eigenschaften hin untersucht.

Da die Löslichkeit von Mn in BaTiO₃ laut Literatur 1 mol% beträgt [120], werden für die Dotierung der in dieser Arbeit hergestellten Materialien Konzentrationen zwischen 0,04 und 0,4 mol% gewählt. Die REM-Aufnahmen von vier substratfreien, mit unterschiedlichen Mangan-Gehalten dotierten BaTiO₃- und SrTiO₃-Proben sind mit undotierten Vergleichsproben in Abbildung 4.45 abgebildet. Hergestellt wurden alle Proben über Ammoniak-Fällung bei 10 °C und Kalzinierung bei 1050 °C an Luft.

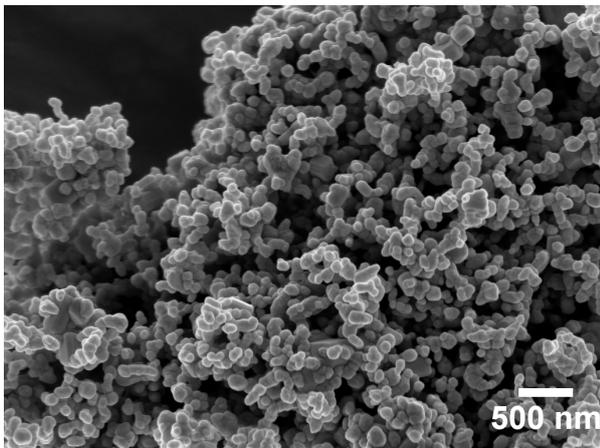
Während die undotierte BaTiO₃-Probe eine breite Korngrößenverteilung zeigt, scheint eine Zugabe von 0,04 mol% Mn das Kornwachstum zu vergleichmäßigen, indem es das Zusammenwachsen zu größeren Körnern verhindert. Wird die Mn-Konzentration weiter erhöht, ähnelt die Morphologie wieder dem unregelmäßigen undotierten Zustand. Es ist bekannt, dass eine Mangan-Dotierung im BaTiO₃ Kornwachstum unterdrückt [121]. Die undotierte SrTiO₃-Probe zeigt eine starke Zusammenlagerung vieler kleiner Körner. Ähnlich wie bei den BaTiO₃-Proben scheint eine Mangan-Dotierung von 0,04 mol% eine



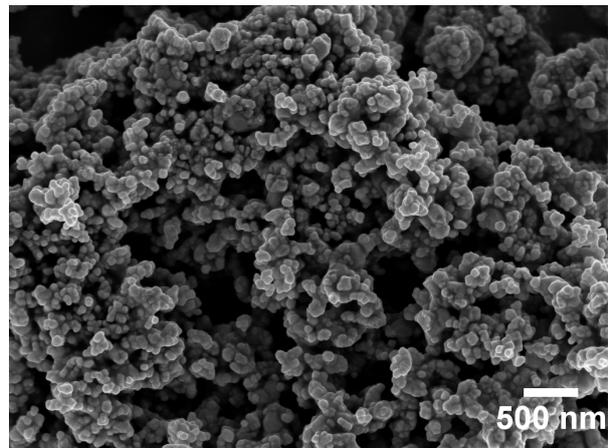
(a) BaTiO₃ undotiert



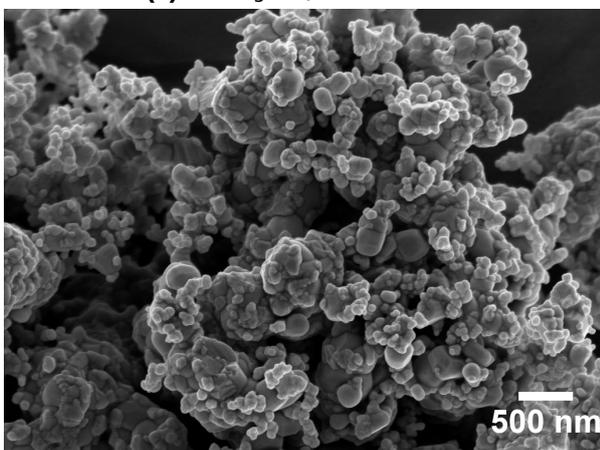
(b) SrTiO₃ undotiert



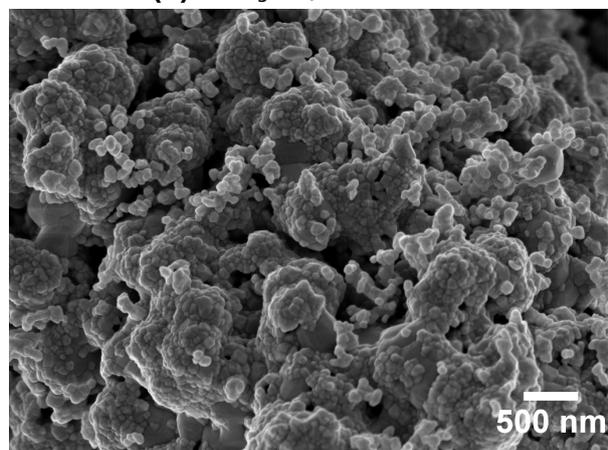
(c) BaTiO₃ + 0,04 mol% Mn



(d) SrTiO₃ + 0,04 mol% Mn



(e) BaTiO₃ + 0,4 mol% Mn



(f) SrTiO₃ + 0,4 mol% Mn

Abbildung 4.45.: REM-Aufnahmen substratfreier BaTiO₃- und SrTiO₃-Proben, kalziniert bei 1050 °C an Luft mit unterschiedlicher Mn-Konzentration.

Vergleichmäßigung der Körner zu bewirken, die sich bei 0,4 mol% Mn zu Agglomeraten zusammenlagern.

Die Auswertung der Diffraktogramme der Mn-dotierten BaTiO₃-Proben (Abbildung 4.46a) ergibt, dass

der Anteil der Nebenphase BaTi_2O_5 durch eine Erhöhung der Mn-Konzentration von 0,04 auf 0,4 mol% deutlich ansteigt, während der Anteil der Nebenphase TiO_2 bei den SrTiO_3 -Proben (Abbildung 4.46b) näherungsweise konstant bleibt. Die Phasenanteile sind in Tabelle 4.9 gelistet und in Abbildung 4.47 graphisch dargestellt.

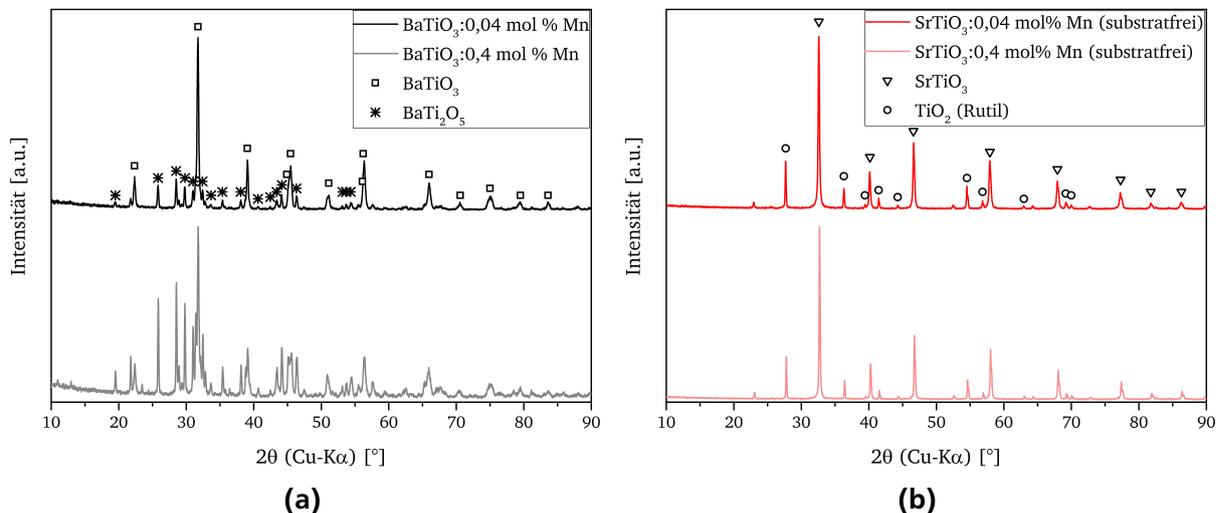


Abbildung 4.46.: Diffraktogramme der substratfreien, Mn-dotierten BaTiO_3 - (a) und SrTiO_3 -Proben (b). Da die BaTiO_3 -Proben die Röntgenstrahlung stark absorbierten, wurden diese in Reflexion gemessen.

Tabelle 4.9.: Phasenanteile der Mn-dotierten Proben.

Mn-Konzentration [mol%]	BaTiO_3 [%]	BaTi_2O_5 [%]	SrTiO_3 [%]	TiO_2 (Rutil) [%]	TiO_2 (Anatas) [%]
0	40,1	59,9	76,2	19,9	3,9
0,04	52,8	47,2	70,1	28,3	1,6
0,4	25,8	74,2	72,4	27,2	0,4

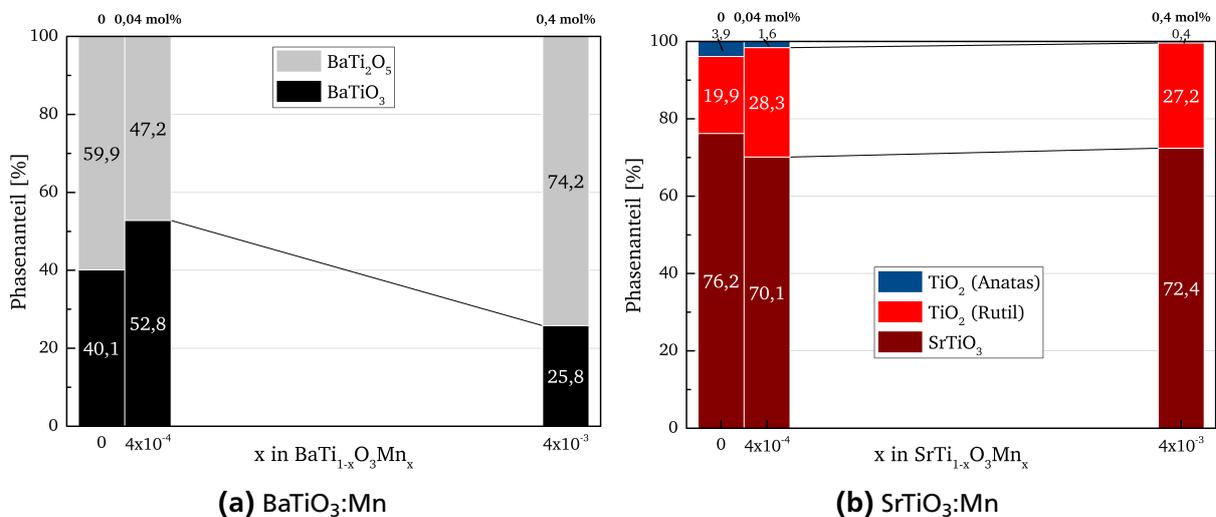


Abbildung 4.47.: Graphische Darstellung der Phasenanteile der substratfreien, Mn-dotierten Proben.

In Abbildung 4.48 sind die Mn 2p-XP-Spektren von Nb, Mn und Ce dotierten, auf Al₂O₃-Flakes gefällten BaTiO₃- und SrTiO₃-Proben dargestellt, die an Luft bei 1050 °C kalziniert wurden. Die Intensität ist sehr gering, was bei einer Mangan-Konzentration von 0,4 mol% zu erwarten ist. Das Spektrum der BaTiO₃-Probe (Abbildung 4.48a) konnte aus diesem Grund nicht ausgewertet werden. Die Peaks bei Bindungsenergien von 652,5 eV stehen für die 2p_{1/2}- und die Peaks bei 640,8 eV für die 2p_{3/2}-Komponente [122–124]. Über eine Peak-Dekonvolution mittels dreier Gauss-Kurven kann die Mn 2p_{3/2}-Komponente in die Oxidationszustände 2+, 3+ und 4+ aufgespalten werden. Für die SrTiO₃-Probe findet sich das Ergebnis der Dekonvolution in Tabelle 4.10. Wird mit dem Verhältnis der Flächen gerechnet, ergibt sich ein prozentualer Anteil von 51,2 % Mn²⁺, 22,2 % Mn³⁺ und 26,6 % Mn⁴⁺.

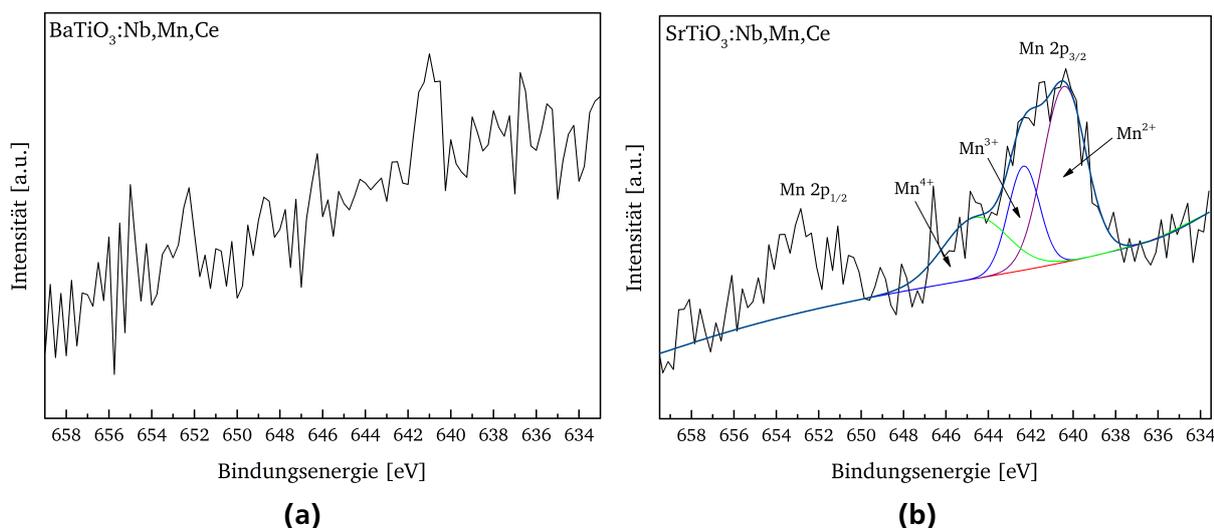


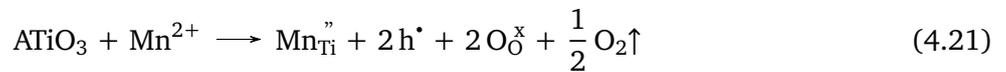
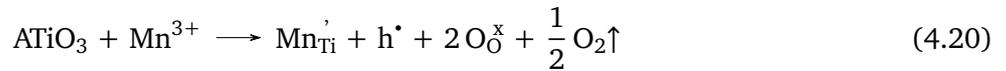
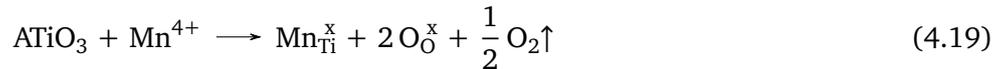
Abbildung 4.48.: Detail-XP-Spektrum (Mn 2p) einer Nb, Mn und Ce-dotierten BaTiO₃- (a) und SrTiO₃-Probe (b).

Tabelle 4.10.: Ergebnis der Dekonvolution der Mn 2p_{3/2}-Komponente aus dem XP-Spektrum der SrTiO₃-Probe in Abbildung 4.48b.

Bindungsenergie [eV]	Oxidationszustand	Fläche [a.u.]	FWHM [eV]	Höhe [a.u.]
640,4	Mn ²⁺	884,4	2,4	349,3
642,3	Mn ³⁺	382,9	1,7	206,6
644,6	Mn ⁴⁺	461,3	3,6	121,8

Durch die Dotierung von BaTiO₃ mit Mn (oder anderen 3d Übergangselementen) lässt sich eine hexagonale Kristallstruktur bei Raumtemperatur stabilisieren. Da Mn aufgrund seines Ionenradius (53 pm für Mn⁴⁺, 58 pm für Mn³⁺ und 67 pm für Mn²⁺) dem Ionenradius von Ti⁴⁺ ähnelt, substituiert Mn die Titan-Gitterplätze, wobei es sich im Fall von Mn⁴⁺ um eine isovalente Substitution⁶ und bei Mn²⁺ und Mn³⁺ um eine aliovalente Substitution handelt (in Kröger-Vink-Notation):

⁶ Eine Substitution wird als isovalent bezeichnet, wenn sich die Oxidationszustände des Ursprungs-Ions zum Substituenten nicht unterscheiden.



Es entsteht eine Bindung zwischen den zwei d-Orbitalen von Titan und Mangan, was eine Stabilisierung der flächenverknüpften $\text{TiO}_6/\text{MnO}_6$ -Oktaeder hervorruft und damit hexagonales Wachstum begünstigt [121]. Die Triebkraft findet sich im Jahn-Teller-Effekt, mit der sich die Verzerrung oktaedrischer Komplexverbindungen (wozu die Kristallstruktur von BaTiO_3 gehört) in der Geometrie des Ligandenfeldes entlang einer Raumachse erklären lässt [125]. Die Elektronenkonfiguration des MnO_6 -Komplexes liegt unter dem Aspekt des Kristallfeldes im high-spin Grundzustand vor, da die Sauerstoff-Liganden eine schwache Kristallfeldaufspaltung verglichen mit der Spin-Kopplungsenergie hervorrufen. Daher rufen nur die Elektronenkonfigurationen den Jahn-Teller-Effekt hervor, bei denen die Unterniveaus teilweise (und nicht ganz oder gar nicht) gefüllt sind. Hierzu zählen d^1 , d^2 , d^4 , d^6 , d^7 und d^9 . In der d^4 - und d^9 -Konfiguration ist der Jahn-Teller-Effekt besonders stark, da die teilweise gefüllten Niveaus in einem höheren Unterniveau liegen. Mn^{3+} mit der Elektronenkonfiguration d^4 hat daher einen besonders großen Effekt auf die Stabilisierung der hexagonalen Kristallstruktur von BaTiO_3 bei Raumtemperatur, während Mn^{2+} (d^5) und Mn^{4+} (d^3) keinen Effekt haben sollten [121].

Die Stabilisierung verschiedener Kristallstrukturen lässt sich über einen weiteren Parameter verständlich machen und sogar (näherungsweise) berechnen. Liegt der in Abschnitt 3.4 beschriebene Goldschmidt Toleranzfaktor t zwischen 0,8 und 1,0, bildet sich die Perowskit-Struktur, ist er größer als 1,0, sind hexagonale Varianten des Perowskits stabil [77]. Für die ideale BaTiO_3 -Struktur wurde für t ein Wert von 0,97 berechnet, weswegen es in der tetragonalen Perowskit-Struktur kristallisiert. Erhöht sich die Oxidationsstufe von Mn, erniedrigt sich deren effektiver Ionenradius r ($r_{\text{Mn}^{2+}} > r_{\text{Mn}^{3+}} > r_{\text{Mn}^{4+}}$) [126]. Wird BaTiO_3 mit einer kleinen Menge Mn^{4+} dotiert, dessen Ionenradius mit 53 pm kleiner als Ti^{4+} mit 60,5 pm ist, erhöht sich t nach Gleichung 4.22, da dieser Wert im Nenner steht.

$$t_{\text{BaMnO}_3} = \frac{r_{\text{Ba}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2} \cdot (r_{\text{Mn}^{4+}} + r_{\text{O}})} = \frac{135 \text{ pm} + 140 \text{ pm}}{\sqrt{2} \cdot (53 \text{ pm} + 140 \text{ pm})} = 1,01 \quad (4.22)$$

Eine Dotierung mit Mangan stabilisiert demnach mit steigender Oxidationszahl die hexagonale Kristallstruktur von BaTiO_3 . Wie bereits oben erwähnt, setzt sich diese Phase aus TiO_6 -Oktaedern und BaO_{12} -Dodekaedern zusammen, die über Flächen verknüpft sind (vgl. Abbildung 4.49a). Die als Nebenphase gefundene BaTi_2O_5 -Struktur setzt sich dagegen aus untereinander kantenverknüpften TiO_6 -Oktaedern zusammen [106] (vgl. Abbildung 4.49b).

Nach den Regeln von Pauling und Baur vermindern gemeinsame Flächen von Polyedern die Stabilität eines Ionenkristalls⁷ stärker als gemeinsame Kanten, da es zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen

⁷ Bei den hier behandelten Bariumtitanaten handelt es sich nicht um ionische Strukturen. Dennoch können die Gesetzmäßigkeiten als Abschätzung herangezogen werden.

den Kationen kommt. Bei einer Flächenverknüpfung kommen sich die Polyedermitten näher als bei einer Kanten- oder Eckenverknüpfung [127].

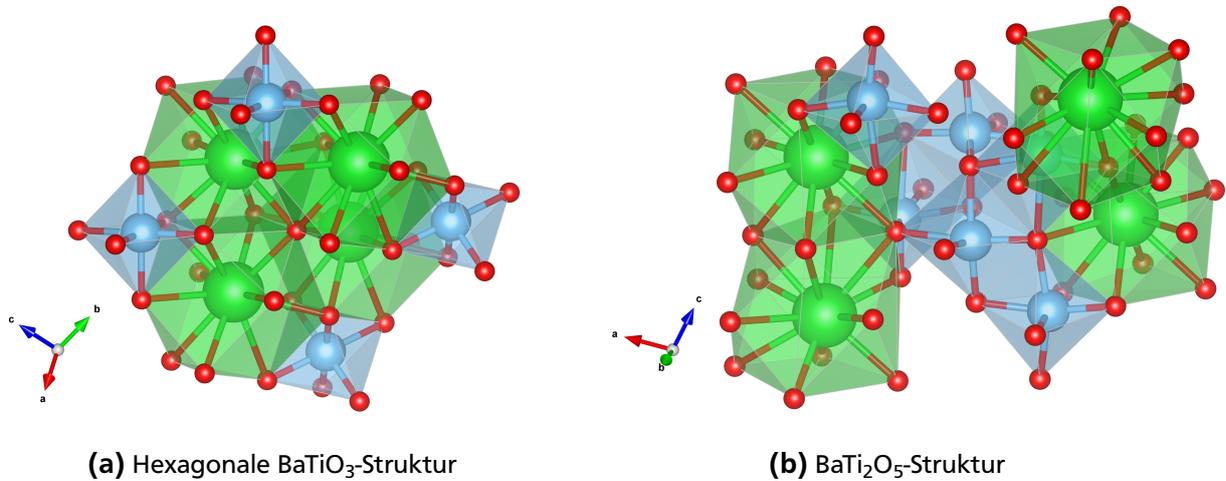


Abbildung 4.49.: Bei der hexagonalen BaTiO₃-Struktur (a) sind die TiO₆-Oktaeder mit den BaO₁₂-Dodekaedern flächenverknüpft; bei der BaTi₂O₅-Struktur (b) sind sie untereinander kantenverknüpft.

Da zusätzlich, wie bereits in Unterabschnitt 4.2.2 beschrieben, bei der Synthese aufgrund hoher Löslichkeit der Erdalkalihydroxide ein Ba:Ti-Verhältnis kleiner 1 vorliegt, wird vermutlich sofort die mit steigendem Mangan-Gehalt begünstigte BaTi₂O₅-Struktur gebildet (siehe Abbildung 4.47a).

Das UV-Vis-Spektrum der Mn-dotierten Proben ist in Abbildung 4.50 dargestellt. Die SrTiO₃-Proben absorbieren im Verhältnis zu den BaTiO₃-Proben bei höheren Wellenlängen und erscheinen damit etwas dunkler. Mit steigender Mangan-Konzentration verfärben sich die Proben zunehmend dunkel-braun.

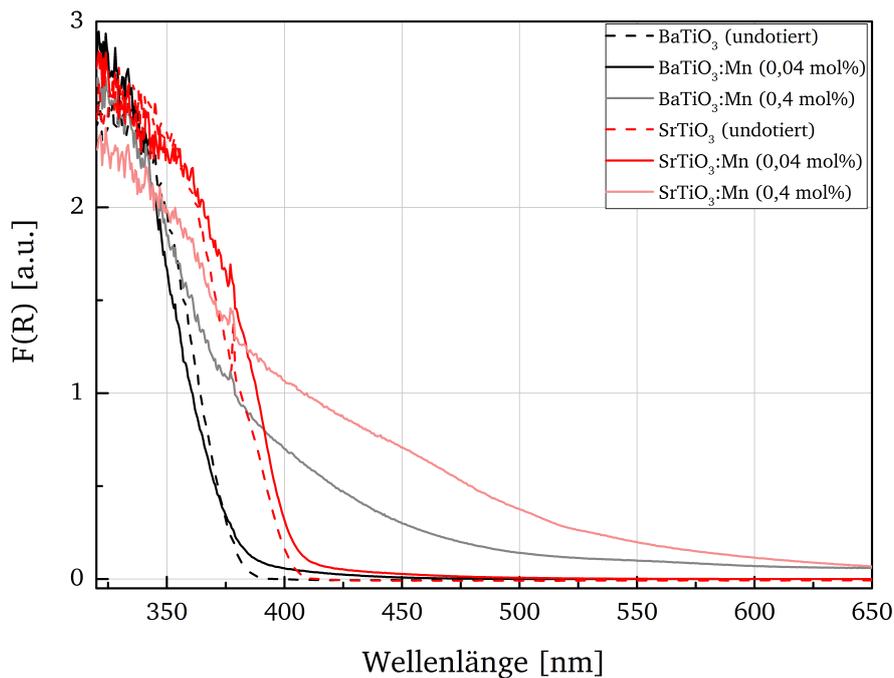


Abbildung 4.50.: UV-Vis-Spektrum der Mn-dotierten Proben.

Die in Abbildung 4.51 gezeigten EDX-Mappings der mit 0,4 mol% Mn-dotierten BaTiO₃-Proben zeigen eine gleichmäßige Verteilung von Mangan in der Probe⁸.

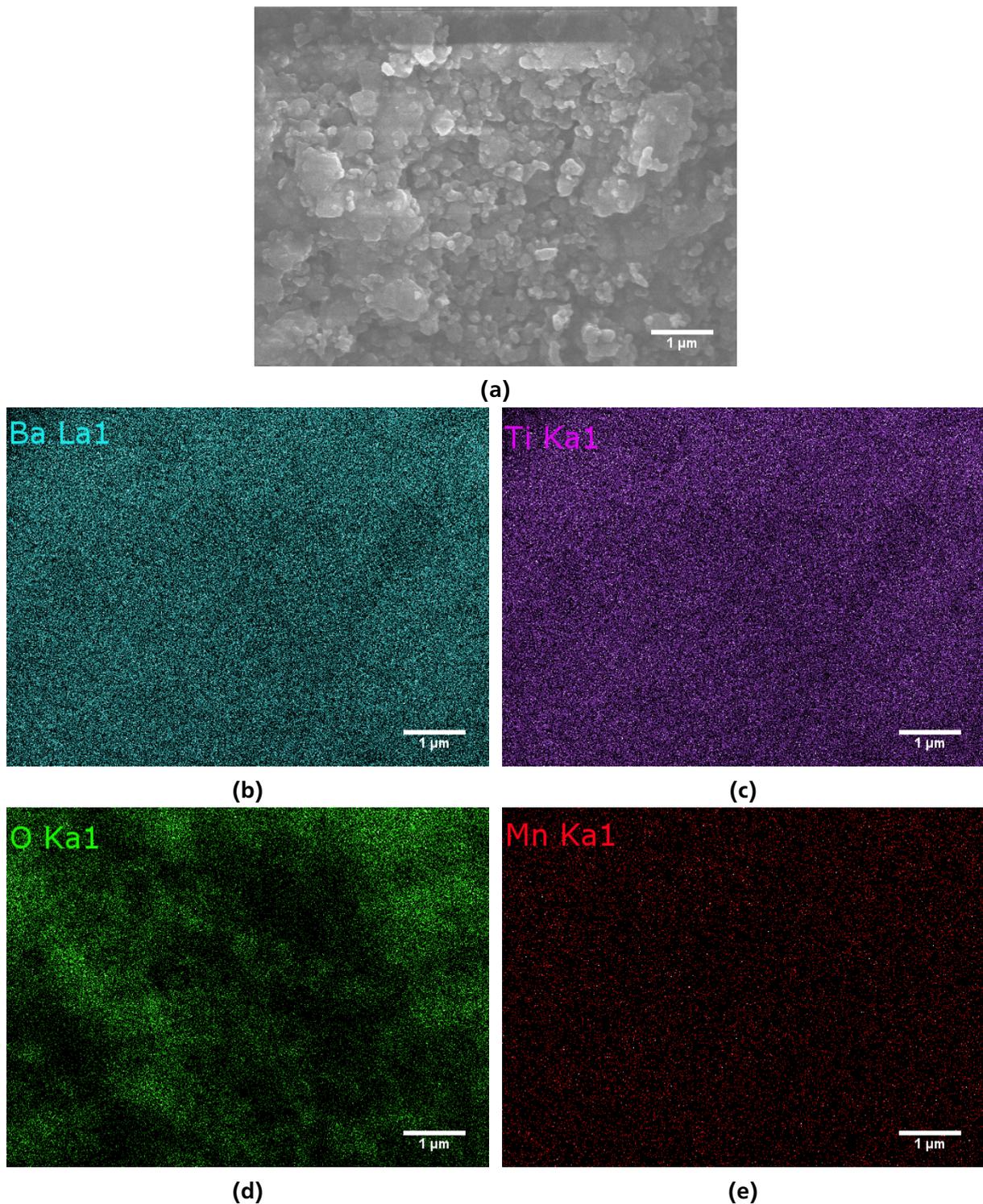


Abbildung 4.51.: EDX-Mappings der substratfreien, mit 0,4 mol% Mn-dotierten BaTiO₃-Proben.

Anders als bei den BaTiO₃-Proben zeigt das EDX-Mapping der mit 0,4 mol% Mn-dotierten SrTiO₃-Proben in Abbildung 4.52 eine Anhäufung von Mangan innerhalb der Probe, was bei der Messung an mehre-

⁸ Anhand einiger weiterer Stellen wurde dieses Ergebnis bestätigt.

ren weiteren Stellen reproduziert werden konnte. Die XP-Spektren in Abbildung 4.48 sind mit diesem Ergebnis konsistent. Die oberflächensensitive XPS-Methode konnte nur bei den SrTiO₃-Proben ein auswertbares Mn-Signal liefern, sodass davon ausgegangen wird, dass Mangan an der Oberfläche vorliegt. In der Literatur wird dieser Effekt ebenfalls beschrieben [128].

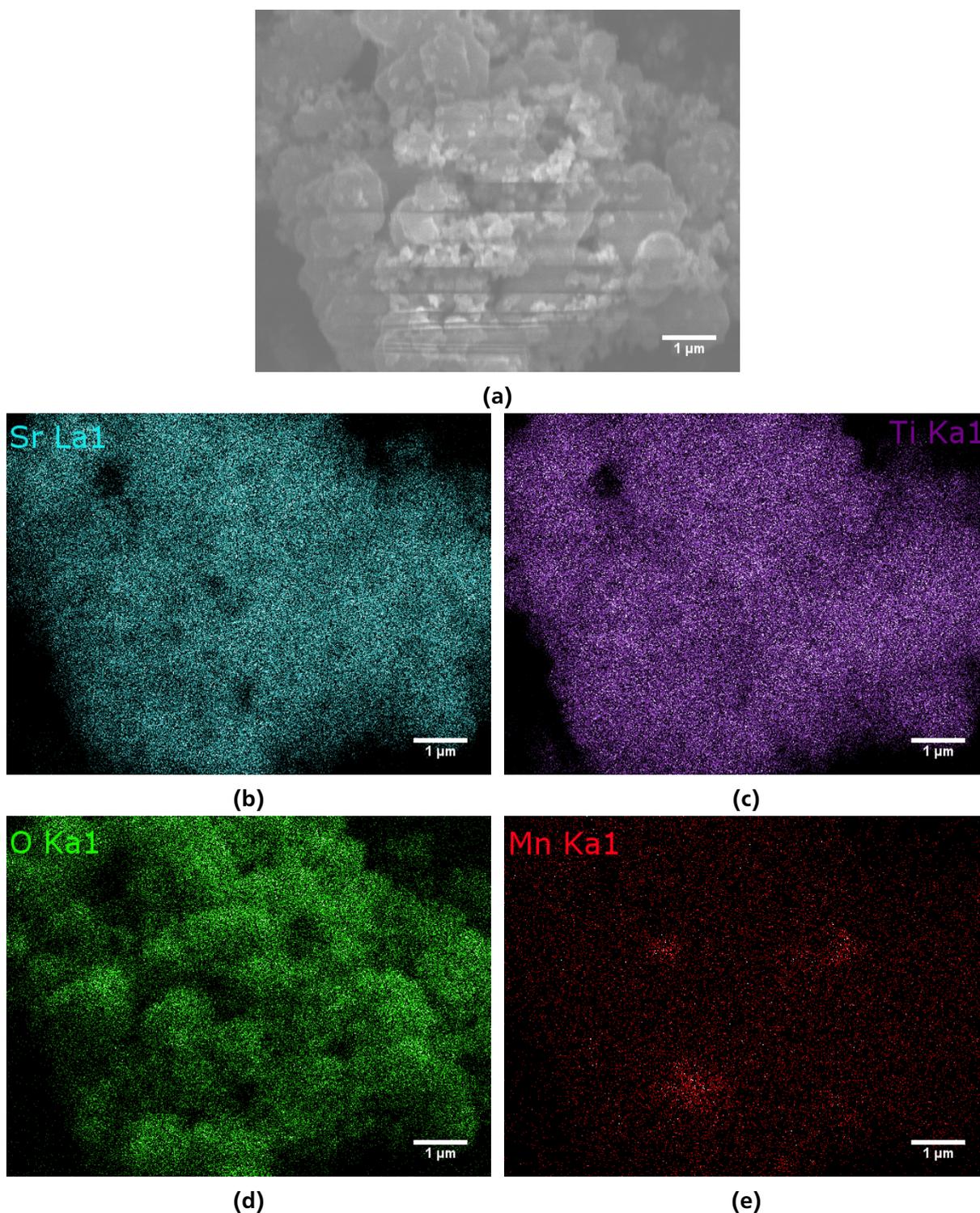


Abbildung 4.52.: EDX-Mappings der substratfreien, mit 0,4 mol% Mn-dotierten SrTiO₃-Proben.

Die in den EDX-Mappings der Mn-dotierten BaTiO₃-Proben sichtbare gleichmäßige Verteilung von Mn deutet auf einen gleichmäßigen Einbau in das vorliegende Kristallgitter hin. Die Diffraktogramme haben bei 0,4 mol% Mn als Hauptphase BaTi₂O₅ gezeigt, die mit ihrer verzerrten Struktur vermutlich einen Einbau von Mn erleichtert. Dagegen ist die Hauptphase der SrTiO₃-Proben das kubische, dichtest gepackte SrTiO₃, was einen substitutionellen Einbau (wie für Mangan erwartet) nur begrenzt zulässt.

4.2.3.3 Cer

Um die Photostabilität des weitverbreiteten Weißpigmentes TiO₂ zu verbessern, werden diese mit einer dünnen Lage Ce(OH)₃ bzw. CeO₂ nachbeschichtet. Verantwortlich für die Photoaktivität von TiO₂ ist ein Elektron-Loch-Mechanismus, bei dem ein Elektron (e⁻) aus dem Valenzband durch UV-Lichteinstrahlung in das Leitungsband angeregt wird und ein Loch (h⁺) zurücklässt:



Das angeregte Elektron im Leitungsband und das Loch im Valenzband diffundieren an die Oberfläche des Titandioxids und reagieren dort mit H₂O, O₂ und OH⁻. Es entstehen freie Radikale mit der Fähigkeit stark oxidierend zu wirken. Die Reaktionen, die ablaufen können, sind komplex und für die vorliegende Arbeit nicht relevant, weswegen an dieser Stelle auf Literatur verwiesen wird [129, 130].

Bei Merck werden Nachbeschichtungen für einige Pigmente durchgeführt, um die beschriebene Photoaktivität und die damit einhergehende Vergilbung in der Lackschicht zu vermeiden, aber auch um die Einarbeitung in Lacken zu verbessern oder Beeinflussung der Eigenschaften durch Feuchtigkeit zu minimieren.

In Abbildung 4.53 sind REM-Aufnahmen eines mit unterschiedlichen Gehalten an Cer nachbeschichteten Eisenoxid (Fe₂O₃)-Pigmentes auf Glimmer gezeigt. Die Prozentangaben des Ce-Anteils beziehen sich hierbei auf die Menge der Fe₂O₃-Beschichtung.

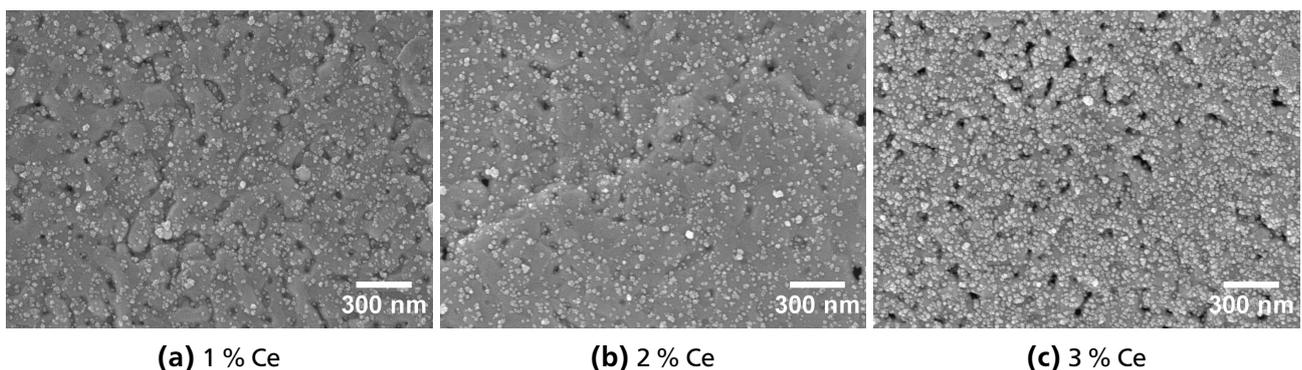


Abbildung 4.53.: REM-Aufnahmen eines mit unterschiedlichen Gehalten an Cer nachbeschichteten Fe₂O₃-Pigmentes auf Glimmer.

Die Aufnahmen entstammen aus einer bei Merck durchgeführten Versuchsreihe aus dem Jahr 2001. Interessant ist die sich an der Oberfläche bildende körnige Struktur, deren Einzelkörner einen gemittelten Durchmesser von etwa 22 nm haben und mit steigendem Ce-Gehalt vermehrt auftreten. Die Vermutung

liegt nahe, dass es sich hierbei um die Cer-Nachbeschichtung handelt. Gewünscht ist eigentlich eine dünne, geschlossene Schicht, um die darunterliegende funktionelle Schicht (z.B. Farbe) zu schützen. Mit 1 bis 3 % sind die Cer-Gehalte verglichen mit den heute eingesetzten 0,5 % zu hoch gewählt, was vermutlich die Ursache für die Inselbildung darstellt.

In Abbildung 4.54 sind die Ce 3d-XP-Spektren von auf Al₂O₃-Flakes gefällten BaTiO₃- und SrTiO₃-Proben dargestellt, die mit Nb, Mn und Ce dotiert und an Luft bei 1050 °C kalziniert wurden. Die Peaks bei einer Bindungsenergie von 902 eV stehen für die 3d_{3/2}- und die Peaks bei 884 eV für die 3d_{5/2}-Komponente [131, 132]. Außerdem kann der Peak bei 882 eV der CeO₂-Phase zugeordnet werden. Über eine Peak-Dekonvolution der 3d_{3/2}-Komponente können die Anteile an Ce³⁺ und Ce⁴⁺ ermittelt werden, indem der Peak durch zwei Gauss-Kurven gefittet wird. Das Fit-Ergebnis der BaTiO₃-Probe ist in Tabelle 4.11 und das der SrTiO₃-Probe in Tabelle 4.12 dargestellt. Wird mit dem Verhältnis der Flächen gerechnet, ergibt sich für BaTiO₃ ein prozentualer Anteil von 38 % Ce³⁺ und 62 % Ce⁴⁺. Bei SrTiO₃ sind es 61 % Ce³⁺ und 39 % Ce⁴⁺.

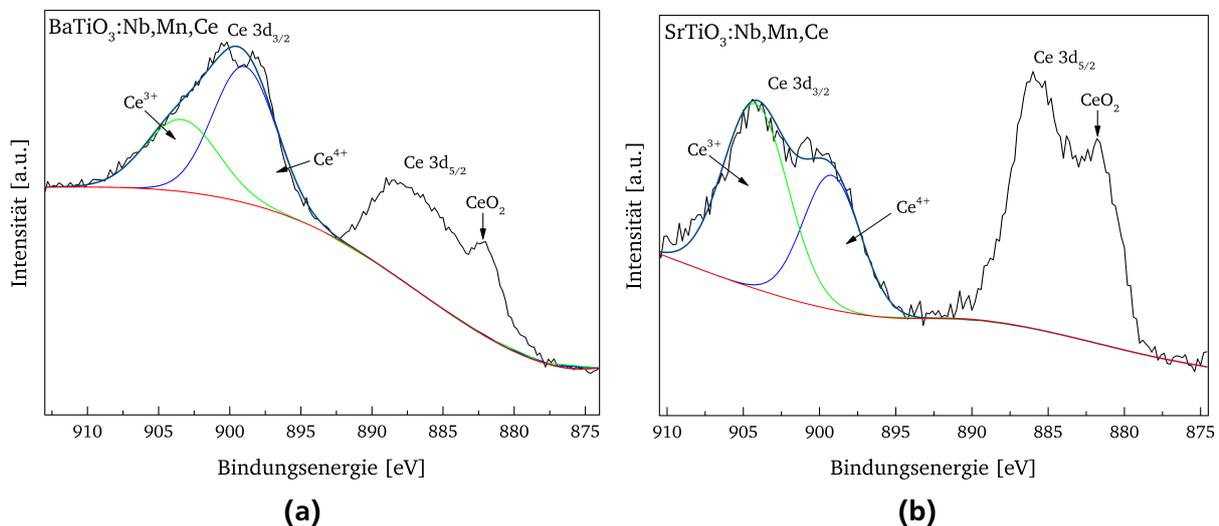


Abbildung 4.54.: Detail-XP-Spektrum (Ce 3d) einer Nb, Mn und Ce-dotierten BaTiO₃- (a) und SrTiO₃-Probe (b).

Tabelle 4.11.: Ergebnis der Dekonvolution der Ce 3d_{3/2}-Komponente aus dem XP-Spektrum der BaTiO₃-Probe in Abbildung 4.54a.

Bindungsenergie [eV]	Oxidationszustand	Fläche [a.u.]	FWHM [eV]	Höhe [a.u.]
898,9	Ce ⁴⁺	15134,2	5,3	2693,0
903,4	Ce ³⁺	9094,2	6,0	1424,1

Mit einem Ionenradius von 115 pm bewegt sich Ce³⁺ in der Größenordnung der Erdalkali-Ionen [133] (vgl. Tabelle 3.3). In der Literatur ist daher weitgehend akzeptiert, dass eine Ce³⁺-Dotierung in BaTiO₃ und SrTiO₃ zur Substitution der Erdalkali-Ionen führt [76, 134]. Handelt es sich um Ce⁴⁺ mit einem Ionenradius von 101 pm, kommt es bei BaTiO₃ zu einer Substitution der Titan-Gitterplätze [135]. Die Wertigkeit der Cer-Ionen und damit die Position im Gitter lässt sich dabei über das Erdalkali zu Cer- bzw.

Tabelle 4.12.: Ergebnis der Dekonvolution der Ce 3d_{3/2}-Komponente aus dem XP-Spektrum der SrTiO₃-Probe in Abbildung 4.54b.

Bindungsenergie [eV]	Oxidationszustand	Fläche [a.u.]	FWHM [eV]	Höhe [a.u.]
899,2	Ce ⁴⁺	3932,3	4,4	837,5
904,2	Ce ³⁺	6134,6	5,0	1154,1

Titan zu Cer-Verhältnis und die Temperatur und Atmosphäre bei der Kalzinierung beeinflussen. Liegt ein Unterschuss an Erdalkali vor, wird Cer mit einer Wertigkeit von +III den Platz der Erdalkali-Ionen einnehmen; liegt ein Unterschuss an Titan vor, wird Cer mit einer Wertigkeit von +IV den Titan-Platz einnehmen [76, 136]. Das XPS-Ergebnis hat gezeigt, dass in den hergestellten Materialien beide Oxidationszustände vorliegen; mit einem leichten Überschuss an Ce³⁺.

Um den Einfluss der Cer-Dotierung auf BaTiO₃ und SrTiO₃ zu untersuchen, werden Al₂O₃-Flake-geträgerte Proben mit Ce-Konzentrationen von 1, 2 und 3 mol% dotiert. Die Morphologie zeigt sich anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 4.55 und 4.56.

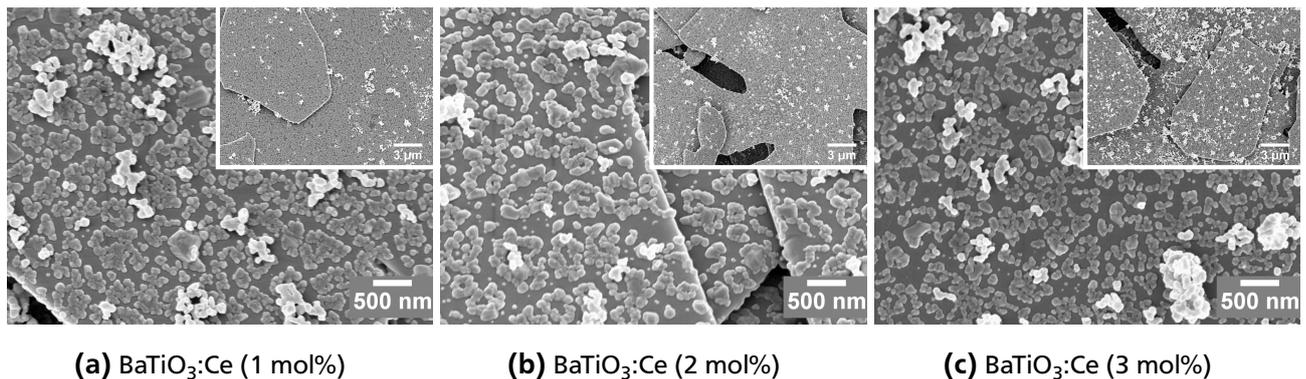


Abbildung 4.55.: REM-Aufnahmen Ce-dotierter BaTiO₃-Proben auf Al₂O₃-Flakes gefällt und an Luft bei 1050 °C kalziniert.

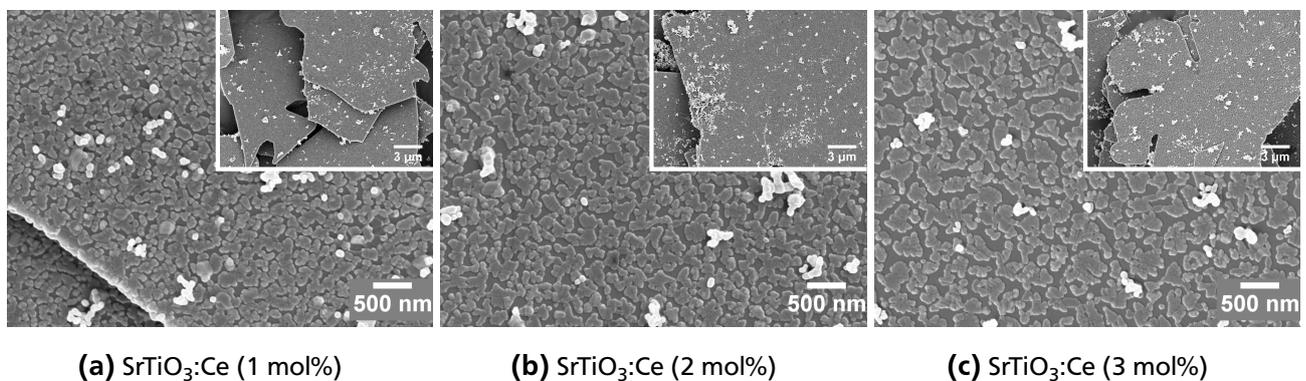


Abbildung 4.56.: REM-Aufnahmen Ce-dotierter SrTiO₃-Proben auf Al₂O₃-Flakes gefällt und an Luft bei 1050 °C kalziniert.

Bei den BaTiO₃-Proben lassen sich zwischen den Körnern immer wieder kleinere Inseln im 20 nm-Bereich erkennen, die den Inseln ähneln, die bereits bei den REM-Aufnahmen der Ce-Nachbeschichtung entdeckt werden konnten (vgl. Abbildung 4.53). Hier muss angemerkt werden, dass es sich bei der Nachbeschichtung im Unterschied zur gemeinsamen Fällung um eine zusätzliche Beschichtung handelt, die im Anschluss an bereits kalzinierte Proben ausgeführt und das Material nur noch getrocknet wird. Ce(OH)₃ hat demnach keine Möglichkeit sich ins Gitter einzubauen und muss separiert an der Oberfläche vorliegen.

Die Morphologie der SrTiO₃-Proben ändert sich mit steigendem Ce-Gehalt, was anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 4.56 sichtbar wird. Verglichen mit der undotierten SrTiO₃-Probe (Abbildung 4.32b) geht die würfelförmige Struktur verloren und die einzelnen Körner lagern sich zu größeren, unregelmäßig geformten Agglomeraten auf den Al₂O₃-Flakes zusammen. Dies resultiert in einer verminderten Bedeckung der Flakes, da durch die Zusammenlagerung mehr Zwischenräume entstehen.

Die Phasenanalyse der Röntgendiffraktogramme zeigt, dass durch die Ce-Dotierung der Anteil an BaTiO₃ und SrTiO₃ erhöht wird und sich der Nebenphasenanteil (BaTi₂O₅ und TiO₂) verringert (vgl. Tabelle 4.13 und Tabelle 4.14). Dies könnte damit zusammenhängen, dass Cer auf Erdalkalipositionen im Kristallgitter eingebaut wird, wodurch der Unterschuss an Erdalkalitionen kompensiert und die Perowskit-Struktur stabilisiert wird. Bei den BaTiO₃-Proben lässt sich bereits bei einer Ce-Dotierung von 1 mol% eine CeO₂-Phase nachweisen, während diese bei der SrTiO₃-Probe noch nicht nachweisbar ist. Insgesamt liegt bei den BaTiO₃-Proben ein höherer Anteil an CeO₂ als bei den SrTiO₃-Proben vor, was dafür spricht, dass mehr Cer im SrTiO₃ eingebaut wird. Mit einem Ionenradius von 115 pm für Ce³⁺ ist es dem Ionenradius von Sr²⁺ mit 112 pm ähnlicher als dem von Ba²⁺ mit 135 pm (vgl. Tabelle 3.3) und bevorzugt damit den Einbau auf dem Sr-Gitterplatz.

Tabelle 4.13.: Phasenanteile der Ce-dotierten BaTiO₃-Proben.

Ce-Konzentration [mol%]	BaTiO ₃ [%]	BaTi ₂ O ₅ [%]	CeO ₂ [%]
0	89,1	10,9	-
1	91,9	7,2	0,9
2	94,1	2,9	3,0
3	93,2	3,3	3,5

Tabelle 4.14.: Phasenanteile der Ce-dotierten SrTiO₃-Proben.

Ce-Konzentration [mol%]	SrTiO ₃ [%]	TiO ₂ [%]	CeO ₂ [%]
0	80,3	19,7	-
1	94,0	6,0	-
2	91,1	7,3	1,6
3	92,5	5,1	2,3

Durch den direkten Vergleich einer mit Nb, Mn und Ce dotierten BaTiO₃-, mit einer Nb und Mn dotierten BaTiO₃-Probe wird der Einfluss von Cer auf Morphologie besonders deutlich. Die REM-Aufnahmen sind in Abbildung 4.57 gegenübergestellt.

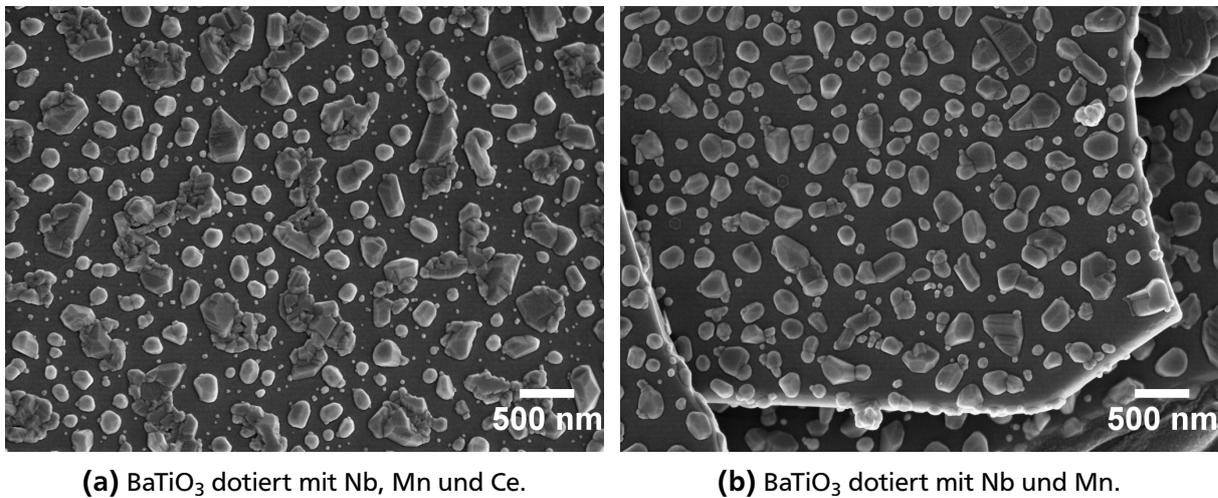


Abbildung 4.57.: REM-Aufnahmen einer dotierten BaTiO₃-Probe auf Al₂O₃-Flakes an Luft bei 1050 °C kalziniert (a) im direkten Vergleich mit einer BaTiO₃-Probe ohne Ce (b).

Die Kristallite der Proben ohne Cer-Dotierung sind deutlich gleichmäßiger gewachsen und zeigen weniger Facetten. Außerdem sind die vielen kleinen Kristallite, die bereits der CeO₂-Phase zugeschrieben wurden, nicht existent.

Derselbe Vergleich wird mit einer SrTiO₃-Probe durchgeführt. Die REM-Aufnahmen sind in Abbildung 4.58 gegenübergestellt.

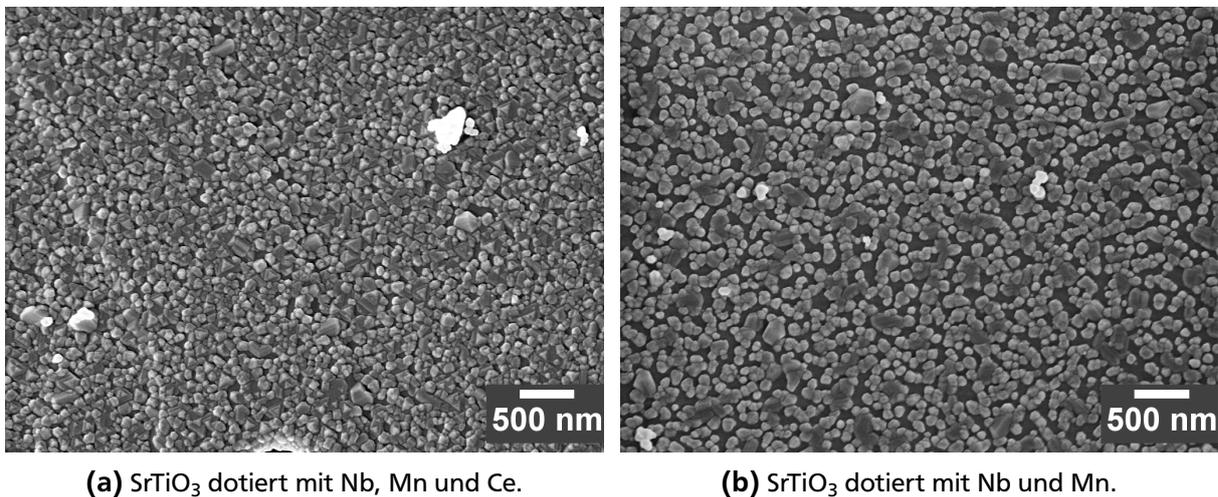
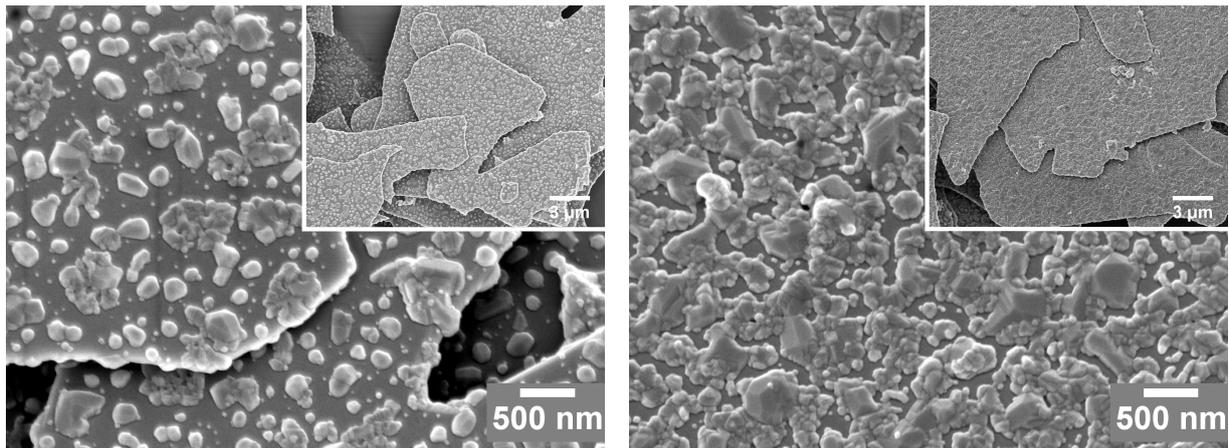


Abbildung 4.58.: REM-Aufnahmen einer dotierten SrTiO₃-Probe auf Al₂O₃-Flakes an Luft bei 1050 °C kalziniert (a) im direkten Vergleich mit einer SrTiO₃-Probe ohne Ce (b).

Ohne Cer scheinen die Kristallite auf dem Al₂O₃-Substrat weniger dicht zu sein. Die bei den BaTiO₃-Proben sichtbare Zweitphase lässt sich hier nicht erkennen.

4.2.4 Doppelbelegung

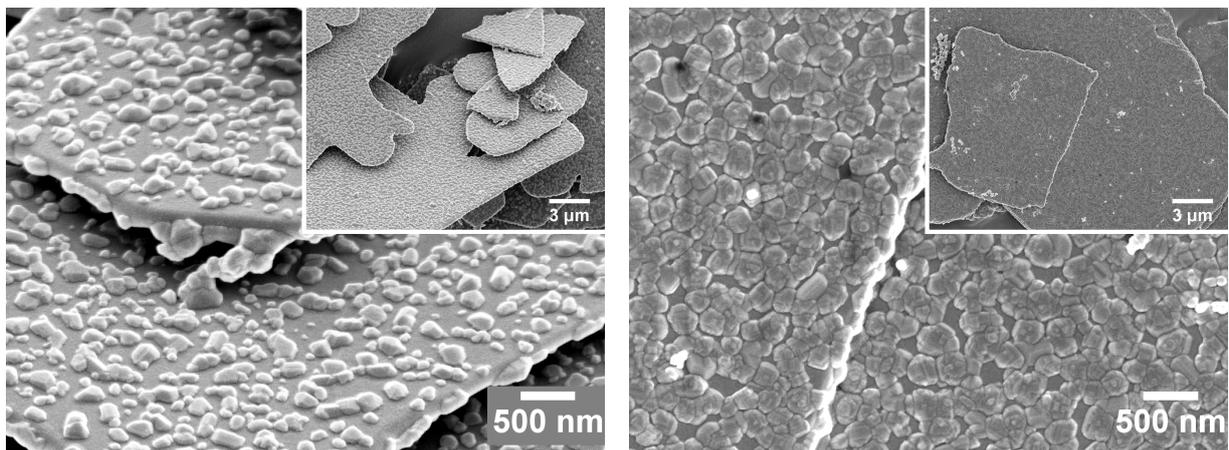
Da eine gute Belegung des Substrates wichtig für die Erreichung definierter elektrischer Eigenschaften ist (siehe Kapitel 5) und eine Fällung mit mehr Edukten zuvor nur zu mehr Nebenfällung geführt hat (vgl. Unterabschnitt 4.2.1), wird eine Doppelbelegung durchgeführt: Jeweils ein mit Nb, Mn und Ce dotiertes BaTiO_3 bzw. SrTiO_3 wird auf Al_2O_3 -Flakes gefällt, bei 1050°C zwei Stunden an Luft kalziniert, anschließend eine zweite Fällung durchgeführt und erneut unter den gleichen Bedingungen kalziniert. REM-Aufnahmen dieser Proben sind in Abbildung 4.59 und 4.60 dargestellt.



(a) Einfache Belegung.

(b) Doppelte Belegung.

Abbildung 4.59.: REM-Aufnahmen eines mit Nb, Mn und Ce dotierten BaTiO_3 auf Al_2O_3 -Flakes an Luft bei 1050°C kalziniert, einfach und doppelt belegt.



(a) Einfache Belegung.

(b) Doppelte Belegung.

Abbildung 4.60.: REM-Aufnahmen eines mit Nb, Mn und Ce dotierten SrTiO_3 auf Al_2O_3 -Flakes an Luft bei 1050°C kalziniert, einfach und doppelt belegt.

Die Al_2O_3 -Flakes sind sowohl bei den BaTiO_3 - als auch bei den SrTiO_3 -Proben nach der zweiten Belegung dichter abgedeckt. Die Auswertung der XRD-Messung zeigt, dass durch die Doppelbelegung auch der Anteil an Hauptphase erhöht werden kann. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 4.61 dargestellt und

die über Rietveld-Verfeinerung ermittelten Phasenanteile sind normiert auf den Anteil Al_2O_3 -Substrat in Tabelle 4.15 und 4.16 gelistet.

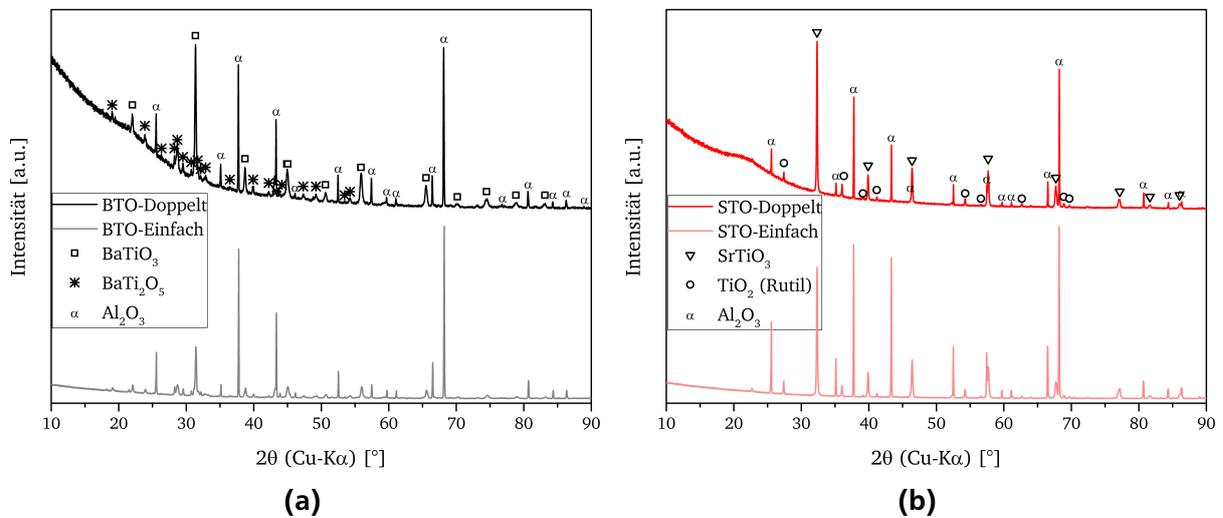


Abbildung 4.61.: Diffraktogramme der einfach- und doppelt belegten BaTiO_3 - (a) und SrTiO_3 -Probe (b).

Tabelle 4.15.: Phasenanteile der einfach und doppelt belegten BaTiO_3 -Proben.

Belegung	BaTiO_3 [%]	BaTi_2O_5 [%]
Einfach	60,0	40,0
Doppelt	61,9	38,1

Tabelle 4.16.: Phasenanteile der einfach und doppelt belegten SrTiO_3 -Proben.

Belegung	SrTiO_3 [%]	TiO_2 (Rutil) [%]
Einfach	80,6	19,4
Doppelt	89,3	10,7

Bei der Herstellung der Silikon-Komposite für die elektrischen Messungen zeigt die BaTiO_3 -Probe ungewöhnlich starke Blasenentwicklung, die die elektrische Charakterisierung dieses Materials unmöglich macht. Dagegen lässt sich die SrTiO_3 -Probe problemlos einarbeiten. In Abbildung 4.62 sind drei REM-Aufnahmen des Silikon-Komposits mit der doppelt belegten BaTiO_3 -Probe als Füllstoff im Querschnitt dargestellt. Die Aufnahmen zeigen deutliche Krater an der Oberfläche und Hohlräume innerhalb des Silikons, die zu Kratern führen.

Da die Ursache in der Beschichtung des Füllstoffes zu suchen ist, werden Raman-Messungen der einfach- und doppelt belegten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.63 und 4.64 mit Messungen von Vergleichsproben (wie vorhandene Zweitphasen, Substrat und undotierte Proben) dargestellt.

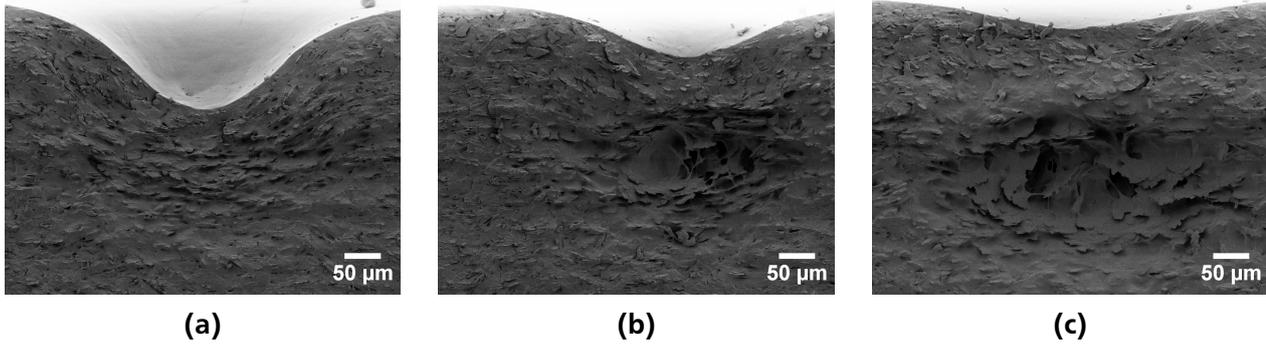


Abbildung 4.62.: REM-Aufnahmen eines Füllstoff-Silikon-Komposits, das mit der doppelt belegten BaTiO₃-Probe gefüllt wurde.

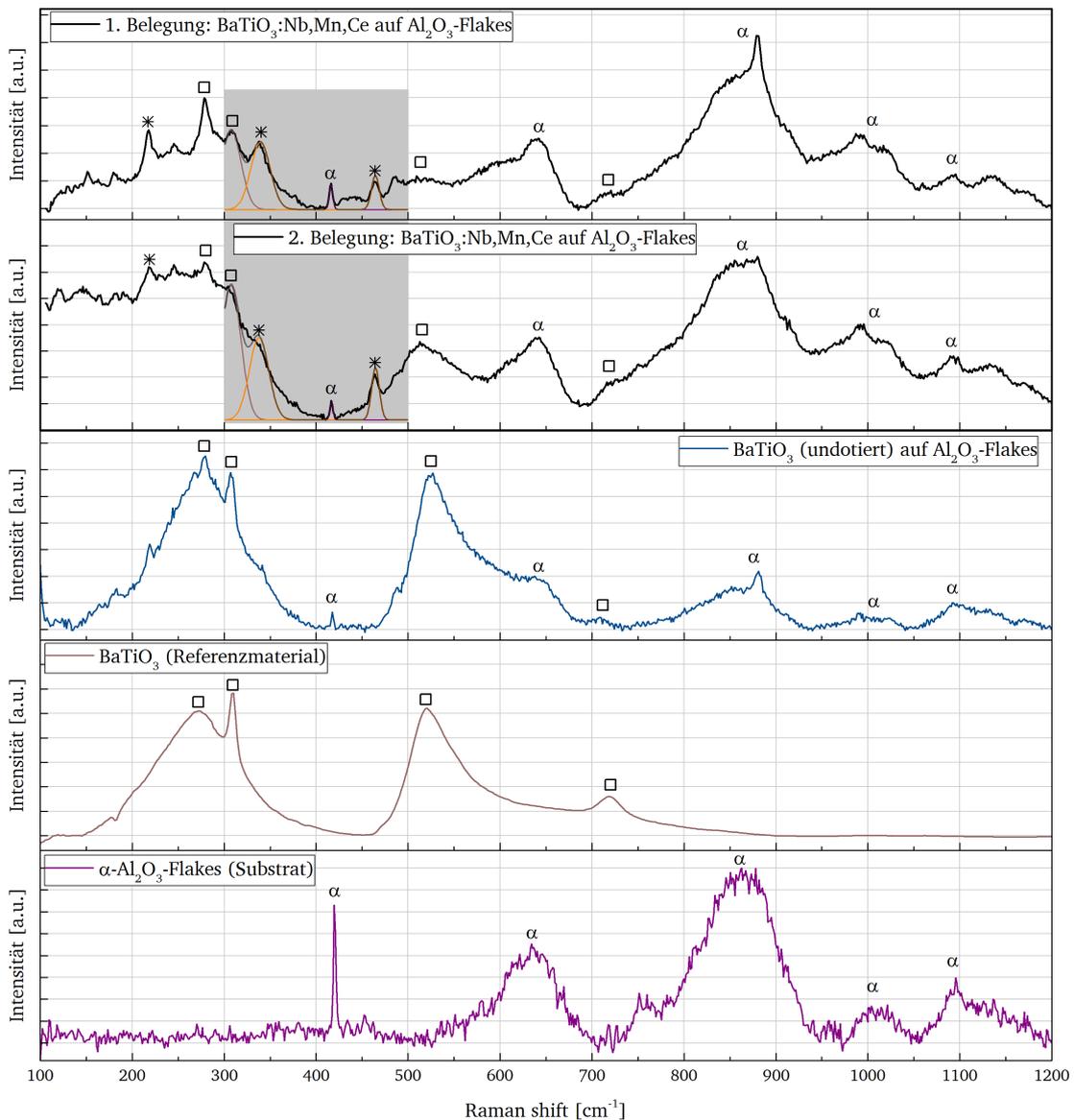


Abbildung 4.63.: Raman-Messungen der einfach und doppelt belegten BaTiO₃-Proben.

Zugehörige Peaks von BaTiO₃ sind mit einem Quadrat (□) und Peaks vom Al₂O₃-Substrat mit α gekennzeichnet. Angaben über die Vergleichsproben können in Anhang A in Tabelle A.1 nachgelesen werden.

Da für die Phase BaTi_2O_5 kein Referenzmaterial vorliegt, wurde auf Raman-Messungen in der Literatur zurückgegriffen [137] und zugehörige Wellenzahlen mit einem Stern-Symbol (*) gekennzeichnet. Aufgrund von Fluoreszenzen bei hohen Wellenlängen wurden alle Spektren Basislinien-korrigiert. Zur Auswertung der Spektren wird ein Bereich gewählt, in dem Signale jeder Komponenten zu finden sind. Die Auswertung des Wellenzahl-Bereiches zwischen 300 und 500 cm^{-1} (grau hinterlegt) mittels Dekonvolution und dem Fit von vier Gauss-Kurven zeigt, dass der scharfe Al_2O_3 -Peak im Verhältnis zu dem BaTiO_3 -Peak und den BaTi_2O_5 -Peaks kleiner wird. Die dichtere Belegung führt dazu, dass durch die zweite Belegung weniger Schwingungen aus dem Substrat angeregt werden.

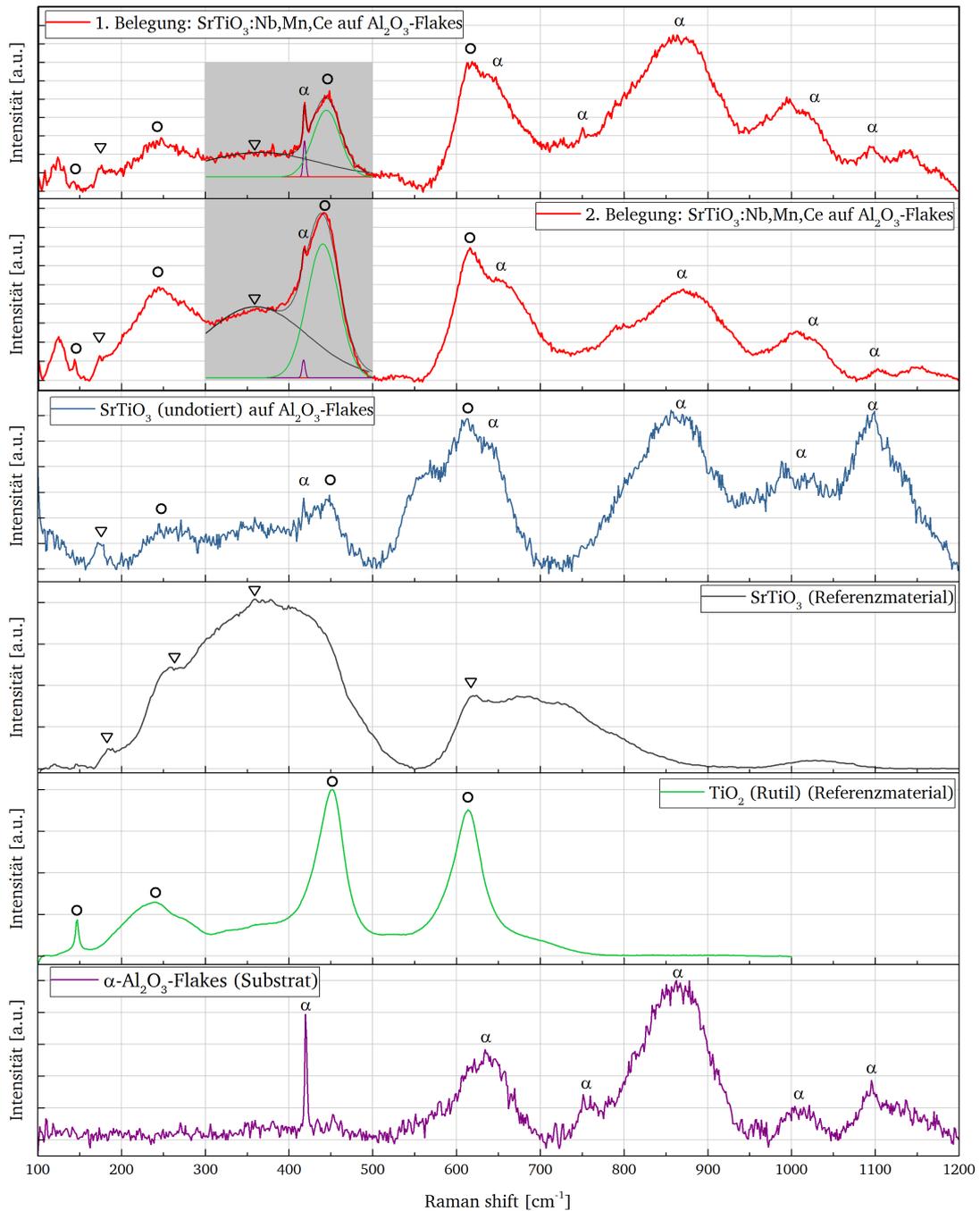


Abbildung 4.64.: Raman-Messungen der einfach und doppelt belegten SrTiO_3 -Proben.

Der Bereich zwischen 300 und 500 cm^{-1} (grau hinterlegt) wird mithilfe der Dekonvolution dreier Gauss-Kurven in die Phasenanteile SrTiO_3 (∇), TiO_2 (\circ) und Al_2O_3 (α) zerlegt. Genau wie bei der BaTiO_3 -Probe zuvor, wird das Signal des Substrates durch die Doppelbelegung abgeschwächt.

Mithilfe der Raman-Messung konnte festgestellt werden, dass die doppelte Beschichtung zu einem schwächeren Al_2O_3 -Signal führt; sie gibt jedoch keinen Hinweis auf den Grund für die schlechte Einarbeitbarkeit der BaTiO_3 -Probe in die Silikon-Matrix. Weitere Hinweise kann die Messung des Isoelektrischen Punktes liefern. An den Kurven in Abbildung 4.65 ist auffällig, dass sich die BaTiO_3 -Proben fast gar nicht umladen, also nicht die Nulllinie schneiden. Daher lässt sich für die einfach belegte Probe kein Isoelektrischer Punkt bestimmen. Die doppelt belegten Proben besitzen einen Isoelektrischen Punkt zwischen 6 und 7 und derjenige der einfach belegten SrTiO_3 -Probe liegt zwischen 4 und 5.

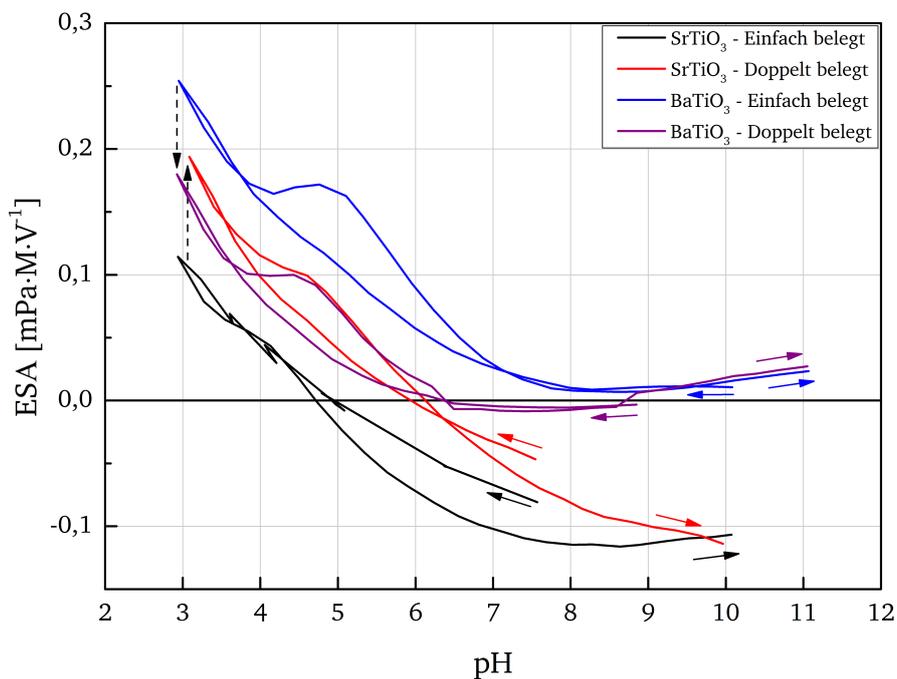


Abbildung 4.65.: Bestimmung des Isoelektrischen-Punktes einfach und doppelt belegter BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Proben.

Die erreichten Maximalwerte der Kurven dienen als Hinweis vorhandener Ladungen (OH-Gruppen) an der Oberfläche. Sind mehr Ladungen vorhanden, sind die Proben mit einer eher polaren Matrix wie Silikon kompatibel. Es zeigt sich, dass die Doppelbelegung der SrTiO_3 -Proben einer Zunahme der Ladungen an der Oberfläche hervorruft, während sie bei den BaTiO_3 -Proben zu einer Abnahme der Ladungen führt. Daher kommt es bei der doppelt belegten BaTiO_3 -Probe zu Entmischungen, da zu wenig Anbindungsmöglichkeiten für die Silikon-Matrix vorliegen. Grund hierfür könnte der zweifache Kalzinierungsprozess sein, bei dem restliche unverbrückte Oxid-Ionen der ersten Belegung noch dehydroxiliert werden.

Die in Tabelle 4.17 gelisteten Ölzahlen bestätigen das Ergebnis der Messung des Isoelektrischen Punktes und zeigen, dass sich durch die Doppelbelegung der BaTiO_3 -Proben die Dispergierbarkeit verschlechtert, während sie sich bei den SrTiO_3 -Proben leicht verbessert.

Tabelle 4.17.: Ölzahlen der BaTiO₃- und SrTiO₃-Proben einfach und doppelt belegt.

Material	Belegung	Ölzahl [g/100 g]
BaTiO ₃	einfach	114
	doppelt	119
SrTiO ₃	einfach	116
	doppelt	110

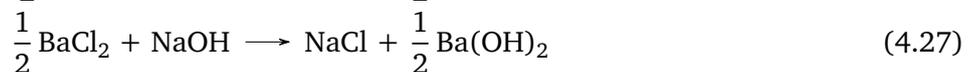
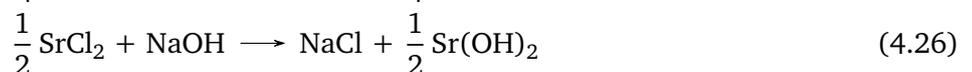
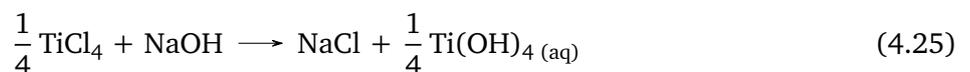
Eine Doppelbelegung erhöht zwar (leicht) den Hauptphasenanteil, führt jedoch bei den BaTiO₃-Proben zu einer Inkompatibilität mit der Silikon-Matrix, da weniger Ladungen an der Oberfläche vorliegen. Aus diesem Grund wird dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

4.2.5 Fällung durch Änderung des pH-Wertes

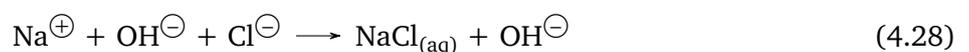
Um die Fällung der Erdalkalispezies einzuleiten, wird eine Base benötigt, die den pH-Wert in den alkalischen Bereich erhöht. Üblicherweise wird hierfür Natronlauge (NaOH) eingesetzt, da es eine einfache Handhabung im Labor und in der Produktion ermöglicht. Die basische Wirkung entsteht durch die Dissoziation der Natronlauge im Wässrigen:



Bei komplexen Fällungsreaktionen verschiedener Metallsalze, wie sie hier zugrunde liegen, laufen vereinfacht unterschiedliche Hydrolyse- und Neutralisationsreaktionen ab, die in folgenden chemischen Reaktionsgleichungen zusammengefasst werden können.



Für die Metallchlorid-Verbindungen der Dotierstoffe können ähnliche Reaktionsgleichungen aufgestellt werden. Durch die als Edukte eingesetzten Metallchlorid-Salze liegen diese in Lösung in Form hydratisierter Ionen (vgl. Gleichung 4.25 bis 4.27) vor. Beginnt die Fällung der Metallhydroxide, bildet sich gleichzeitig Natriumchlorid aus dem Überschuss an Natrium- und Chlor-Ionen:

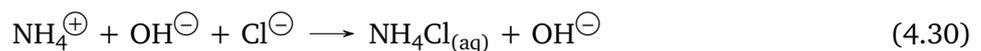


Das NaCl lässt sich oft schlecht auswaschen, da die Primärstruktur der frisch gefällten Oxo-Hydroxide extrem feine, poröse Strukturen im Nanometer-Bereich bildet (vgl. Abbildung 4.23). Bei hohen Kalzinierungstemperaturen bilden sich dann aufgrund des immer noch vorhandenen NaCl niedrigschmelzende Phasen, die unerwünschte Verbindungen über Reaktionen mit dem Substrat bilden können, das Pulver verdichten und eine feste Keramik entstehen lassen. Diese ließe sich nur noch mithilfe einer Kugelmühle zerkleinern, was jedoch auch das Substrat und damit die gewünschte Funktion des Materials zerstören würde. Weiterhin ist auch die Verunreinigung mit Kationen wie Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} und Al^{3+} denkbar. Diese können aus den Edukten oder den Substraten selbst stammen [76].

Vermeiden lässt sich das Problem der NaCl-Bildung durch den Einsatz von Ammoniak-Lösung, deren alkalische Wirkung über nachfolgende Reaktionsgleichung beschrieben werden kann:



Beginnt die Fällung, entsteht das Salz Ammoniumchlorid (NH_4Cl), das in etwa die gleiche Löslichkeit wie NaCl besitzt (bei 20 °C 36,0 g/100 g H_2O für NaCl und 37,0 g/100 g H_2O für NH_4Cl [23]):



Da das Ammoniumion mit 143 pm jedoch deutlich größer als das Natrium-Ion mit 98 pm ist [138], ist die Stärke der Wechselwirkung mit anderen Ionen herabgesetzt, und es lässt sich leichter bei der Filtration herauswaschen. An dieser Stelle sei auf Literatur zu den Themen Kationen-Wechselwirkung und das HSAB-Konzept („hard-soft acid-base“) verwiesen [139–142]. Überschüssiges NH_3 , sowie das zur Sublimation neigende NH_4Cl entweichen zudem spätestens beim Kalzinieren. Der stechend riechende und giftige Ammoniakdampf setzt jedoch bei der Synthese einen Abzug voraus und erschwert die breite Verwendung in der Produktion.

Da die Anhebung des pH in den alkalischen Bereich essentiell für die Fällung der Erdalkalispezies und damit der Bildung von SrTiO_3 und BaTiO_3 ist, stellt sich die Frage nach dem optimalen pH-Wert für maximale Ausbeute. Hierfür werden während einer Synthese von undotiertem, substratfreiem SrTiO_3 Zwischenproben bei pH 6,5, 7,5, 8,5 und 9,5 entnommen, filtriert, gewaschen und bei 1050 °C an Luft kalzinieren. Eine Erhöhung des pH-Wertes über 9,5 hinaus ist aufgrund der schwach basischen Eigenschaften bzw. des kleinen pK_B -Wertes von Ammoniak ($\text{pK}_\text{B}=4,75$ [133]) nicht möglich. Die Rietveld-Verfeinerung der Diffraktogramme liefert die Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit des pH (Abbildung 4.66 und Tabelle 4.18). Tabelle 4.18 zeigt, dass der Gehalt an SrTiO_3 mit steigendem pH zunimmt.

Tabelle 4.18.: Phasenanteile der Zwischenproben bei unterschiedlichem pH-Wert.

pH	SrTiO_3 [%]	TiO_2 (Rutil) [%]	TiO_2 (Anatas) [%]
6,5	62,20	29,50	8,40
7,5	64,80	24,30	10,90
8,5	69,90	28,60	1,50
9,5	72,60	26,70	0,70

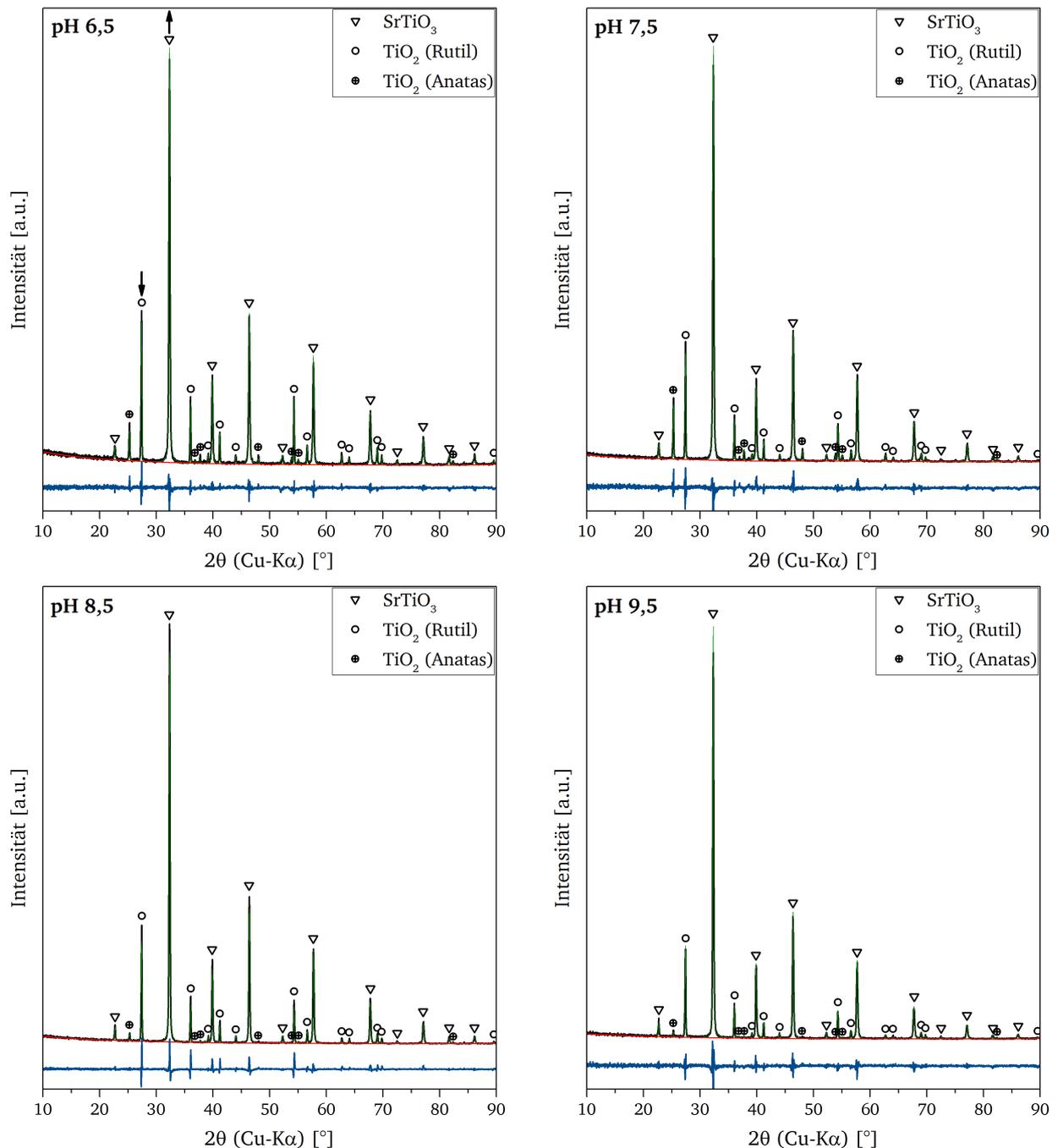


Abbildung 4.66.: Diffraktogramme der Zwischenproben bei unterschiedlichem pH-Wert. Rietveld-Verfeinerung ergibt die Phasenanteile von SrTiO_3 und TiO_2 (Rutil- und Anatas-Modifikation).

Um den Fällungsprozess während der pH-Wert-Erhöhung zu untersuchen, wurden bei der Synthese eines mit Al_2O_3 geträgerten $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$, dotiert mit 1,5 mol% Nb, 2 mol% Ce und 0,22 mol% Mn, zwei Zwischenproben bei pH 9,5 und kurz vor dem pH-Anstieg bei pH 1,8 entnommen. Eine Röntgenfluoreszenzanalyse des getrockneten Materials ergibt die in Tabelle 4.19 gezeigte Elementzusammensetzung. Der Anteil von Aluminium nimmt bei der pH-Wert-Erhöhung leicht ab. Möglicherweise wird das Substrat

durch Ammoniak angegriffen und ein kleiner Anteil Aluminium löst sich beim Waschvorgang heraus⁹. (Dieser Umstand wird in Unterabschnitt 4.2.6 näher behandelt.) Die Konzentration von Titan, Niob und Cer ändert sich nicht mehr, woraus sich schließen lässt, dass die Fällung dieser Elemente bei pH 1,8 bereits vollständig abgelaufen ist. Der Dotierstoff Mangan liegt zu Beginn ohnehin nur in kleinen Mengen vor, weswegen das Element bei pH 1,8 nicht nachgewiesen werden kann. Der Anstieg auf pH 9,5 scheint auch dessen Fällung zu begünstigen. Die Konzentration der Erdalkalimetalle Barium und Strontium erhöht sich um mehr als den Faktor 4 bzw. 5 durch die pH-Wert-Erhöhung, was die Notwendigkeit dieses Schrittes verdeutlicht. Dennoch sollten die Anteile der beiden Erdalkalimetalle gleich sein, da sie zu Beginn stöchiometrisch im selben Verhältnis eingewogen wurden. Grund hierfür ist die gute Löslichkeit der Ba(OH)₂- und Sr(OH)₂-Verbindungen in Wasser, die eine vollständige Fällung dieser Spezies erschwert. Die Löslichkeit von Sr(OH)₂ ist verglichen mit Ba(OH)₂ höher [143], was dazu führt, dass bei pH 9,5 mehr Strontium in Lösung bleibt und die große Differenz zwischen den Anteilen dieser beiden Elemente erklärt.

Tabelle 4.19.: Elementzusammensetzung zweier Zwischenproben bei pH 1,8 und 9,5. Mn ist bei pH 1,8 nicht nachweisbar (NWG=Nachweisgrenze).

Element	pH 1,8 Anteil [%]	pH 9,5 Anteil [%]
Al	91,18	87,35
Ti	6,82	6,99
Ba	0,97	4,25
Sr	0,07	0,38
Nb	0,44	0,45
Ce	0,52	0,52
Mn	<NWG	0,06

4.2.6 Fällung durch Änderung der Temperatur

Die Löslichkeit der gut löslichen Erdalkalihydroxide kann durch Temperaturniedrigung herabgesetzt werden, wodurch die Fällung unterstützt wird [144]. Der Barium- bzw. Strontiumtitanat-Anteil sollte sich erhöhen und der Nebenphasenanteil erniedrigen. Zur Validierung dieser Hypothese werden jeweils ein mit Nb (1 mol%), Mn (0,4 mol%) und Ce (1 mol%) dotiertes BaTiO₃ und SrTiO₃ auf Al₂O₃-Flakes bei den Reaktortemperaturen 10, 20, 30, 40, 50 und 60 °C gefällt. Nach unten hin ist die Temperatur durch die Leistung des Kryostats und der entstehenden Reaktionswärme (Neutralisationsreaktion) auf eine Temperatur von etwa 7 °C begrenzt. Die Obergrenze von 60 °C wurde gewählt, da der Dampfdruck von Ammoniak mit zunehmender Temperatur steigt und die Löslichkeit im Wasser sinkt. Dies konnte über die Bestimmung des Ammoniak-Verbrauchs bei den Synthesen bestätigt werden. Der Verbrauch steigt wenn die Reaktortemperatur erhöht wird, da die Verdampfung von NH₃ schneller als die Fällungsreaktion ist und damit weniger NH₃ für die Dissoziation in NH₄⁺ und OH⁻-Ionen in Lösung zur Verfügung steht (vgl.

⁹ Hierbei muss beachtet werden, dass es sich um Prozent-Werte handelt. Wenn die Summe konstant 100 % beträgt und der Ba- und Sr-Anteil steigt, muss der Al-Anteil sinken.

Gleichung 4.29).

Die REM-Aufnahmen der Proben sind in Abbildung 4.67 und 4.68 dargestellt.

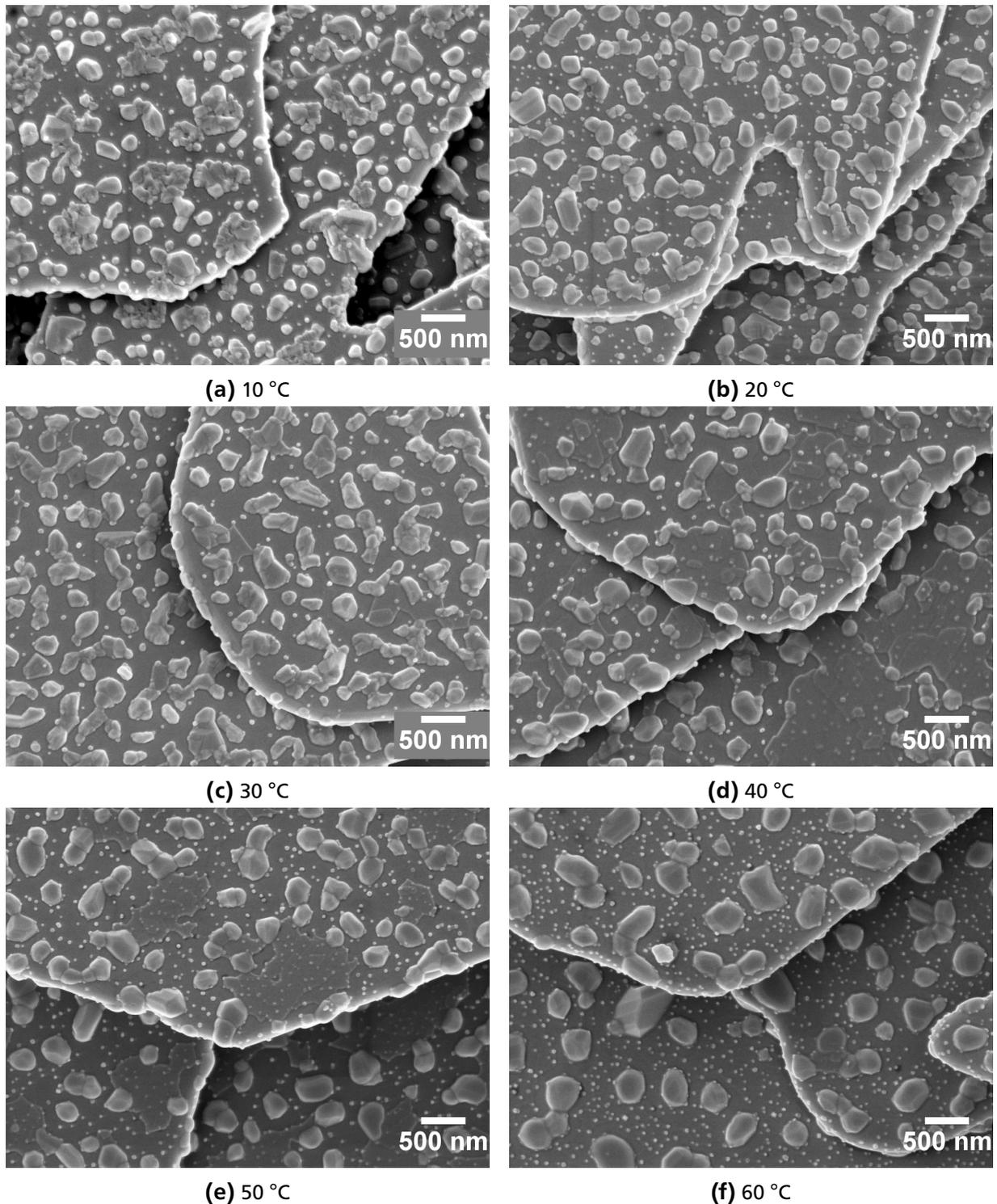


Abbildung 4.67.: REM-Aufnahmen von Nb, Mn und Ce dotiertem BaTiO₃ bei unterschiedlicher Temperatur auf Al₂O₃-Flakes gefällt und bei 1050 °C an Luft kalziniert.

Eine Änderung der Reaktortemperatur wirkt sich sowohl bei den BaTiO₃- als auch bei den SrTiO₃-Proben auf die Korngröße und deren Morphologie aus. Bei der Fällung von TiO₂, das bei der in dieser Arbeit

genutzten Syntheseroute im Säuren immer zuerst ausfällt (vgl. Abbildung 4.14), wird die beschleunigte Fällung bei steigender thermischer Energie für das Wachstum von Kristallen verantwortlich gemacht. Dies resultiert in verstärkter Agglomeration der Partikel, die bei der Kalzinierung zu größeren Körnern heranwachsen [145]. Eine erhöhte Keimbildungsrate bei niedrigerer Temperatur führt zu vielen kleinen Kristalliten.

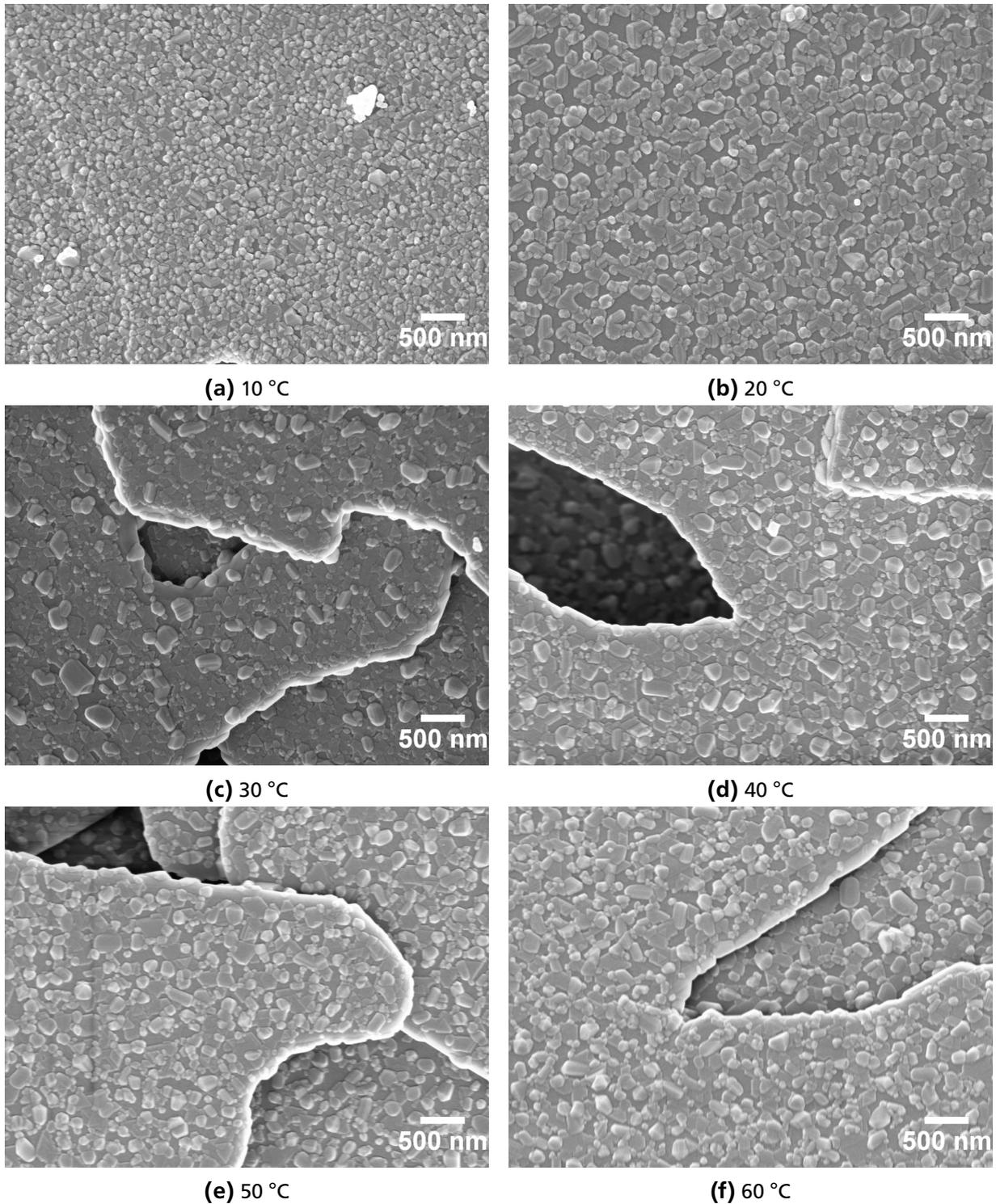


Abbildung 4.68.: REM-Aufnahmen von Nb, Mn und Ce dotiertem SrTiO₃ bei unterschiedlicher Temperatur auf Al₂O₃-Flakes gefällt und bei 1050 °C an Luft kalziniert.

Bei den BaTiO₃-Proben setzt sich die Belegung bei 10 °C aus Kristalliten mit drei unterschiedlichen Morphologien zusammen. Es haben sich Inseln mit unregelmäßig geformten Kristalliten gebildet, es gibt einige runde Kristallite mit wenigen Nanometern Durchmesser und mehrere abgerundete größere mit 50 bis 100 nm Durchmesser. Steigt die Reaktortemperatur, verschwinden die Inseln, die Anzahl der sehr kleinen Kristallite nimmt zu und die größeren abgerundeten wachsen. Zusätzlich bilden sich großflächige, sehr flache Strukturen.

Auch die Kristallite der SrTiO₃-Proben wachsen mit steigender Temperatur deutlich. Bei 10 °C besteht die Belegung aus vielen kleinen Kristalliten, die teilweise die Form eines Dreiecks angenommen haben und auch bei hohen Reaktortemperaturen erhalten bleiben. Dieses Kornwachstum wurde in Unterabschnitt 4.2.1 bereits auf das Wachstum in (111)-Ebene zurückgeführt.

Die Diffraktogramme der BaTiO₃-Proben sind in Abbildung 4.69 dargestellt und die über Rietveld-Verfeinerung ermittelten Phasenanteile in Tabelle 4.20 zusammengefasst.

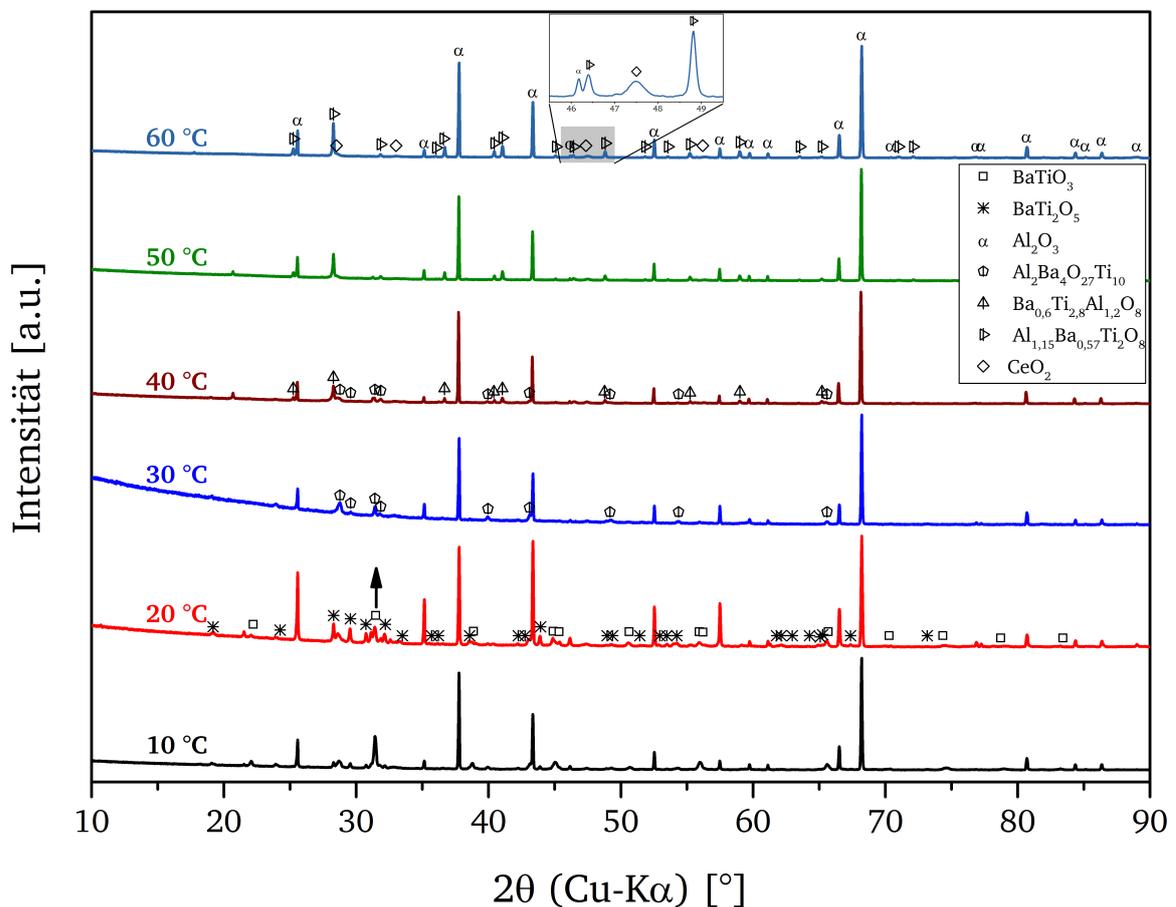


Abbildung 4.69.: Diffraktogramme der BaTiO₃-Proben bei unterschiedlicher Reaktortemperatur gefällt und bei 1050 °C kalziniert.

Tabelle 4.20.: Phasenanteile der dotierten BaTiO₃-Proben gefällt bei unterschiedlicher Reaktortemperatur.

Temperatur [°C]	BaTiO ₃ [%]	BaTi ₂ O ₅ [%]	Al ₂ Ba ₄ Ti ₁₀ O ₂₇ [%]	Ba _{0,6} Ti _{2,8} Al _{1,2} O ₈ [%]	Al _{1,15} Ba _{0,57} Ti ₂ O ₈ [%]	CeO ₂ [%]
10	59,1	39,3	-	-	-	1,6
20	16,2	81,2	-	-	-	2,6
30	-	-	96,4	-	-	3,6
40	-	-	34,5	63,9	-	1,6
50	-	-	-	-	97,4	2,6
60	-	-	-	-	96,5	3,5

Der Phasenanteil der gewünschten BaTiO₃-Phase ist bei einer Reaktortemperatur von 10 °C am größten. Bei dieser Temperatur tritt als Nebenphase nur BaTi₂O₅ und CeO₂ auf. Die Nebenphase BaTi₂O₅ wird durch den bereits diskutierten (Unterabschnitt 4.2.2), löslichkeitsbedingten Unterschuss an Ba²⁺-Ionen bedingt, der die Bildung sogenannter Orthotitanate begünstigt [144]. Steigt die Reaktortemperatur, entstehen verschiedene Phasen in Verbindung mit Aluminium, das wahrscheinlich aus dem Al₂O₃-Substrat herausgelöst wird. Anders als bei den bei 1150 °C kalzinierten, undotierten Proben in Unterabschnitt 4.2.2, bei der die Aluminium-Phasen durch lokales Aufschmelzen der metastabilen BaTi₂O₅-Phase entstehen, wird hier durch die erhöhte Reaktortemperatur während der Fällung eine Aluminium-Phase in Verbindung mit Titan und Barium hervorgerufen. Bei 30 °C entsteht zunächst Al₂Ba₄Ti₁₀O₂₇ (PDF Card 04-013-7798, PDF-4+ 2019), das bei 40 °C gemeinsam mit Ba_{0,6}Ti_{2,8}Al_{1,2}O₈ (PDF Card 04-014-4584, PDF-4+ 2019) vorliegt und bei 50 und 60 °C vollständig zu Al_{1,15}Ba_{0,57}Ti₂O₈ (PDF Card 04-020-4176, PDF-4+ 2019) umgewandelt wird. Die oben beschriebenen Kristallite mit wenigen Nanometern Durchmesser sind bei den Proben bei 50 und 60 °C besonders deutlich zu erkennen. Um zu überprüfen, ob es sich hierbei um die einzige weitere gefundene CeO₂-Phase handelt, kann das Diffraktogramm dieser Proben herangezogen werden. Nach der Scherrer-Formel (Gleichung 4.31), mit der Wellenlänge der auf die Probe einfallenden Röntgenstrahlung λ und dem Winkel zur Netzebene θ , ist die Reflexverbreiterung L antiproportional zur Größe eines Kristalls D .

$$D = \frac{K\lambda}{L \cdot \cos(\theta)} \quad (4.31)$$

Die Reflexverbreiterung wird anhand der Halbwertsbreite eines Standardmaterials berechnet und bezieht die variable Scherrer-Konstante K mit ein. Da das Diffraktogramm nicht mit einem Standard gemessen wurde, kann kein exakter Wert berechnet werden. Jedoch zeigt das Inset in Abbildung 4.69 für den CeO₂-Reflex verglichen mit dem rechts daneben liegenden Reflex der Al_{1,15}Ba_{0,57}Ti₂O₈-Phase eine deutliche Reflexverbreiterung, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass die nanokristalline Phase CeO₂ ist. Weiterhin wird eine EDX-Messung direkt auf einem Kristallit und daneben durchgeführt (vgl. Kreise in Abbildung 4.70).

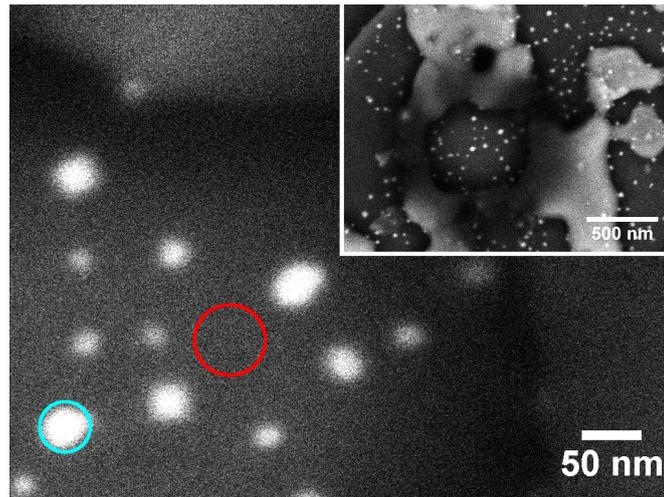


Abbildung 4.70.: REM-Aufnahmen der bei einer Reaktortemperatur von 60 °C hergestellten BaTiO₃-Probe. Die beiden Kreise zeigen die Positionen, an denen die EDX-Messung durchgeführt wurde.

Das EDX-Spektrum in Abbildung 4.71 zeigt die Überlagerung des Signals auf dem Kristallit (in blau) und daneben (in rot). Der Cer-Peak bei ~0,9 keV verschwindet bei der Messung neben dem Partikel und liefert damit einen weiteren Hinweis dafür, dass es sich bei der nanokristallinen Phase um CeO₂ handelt.

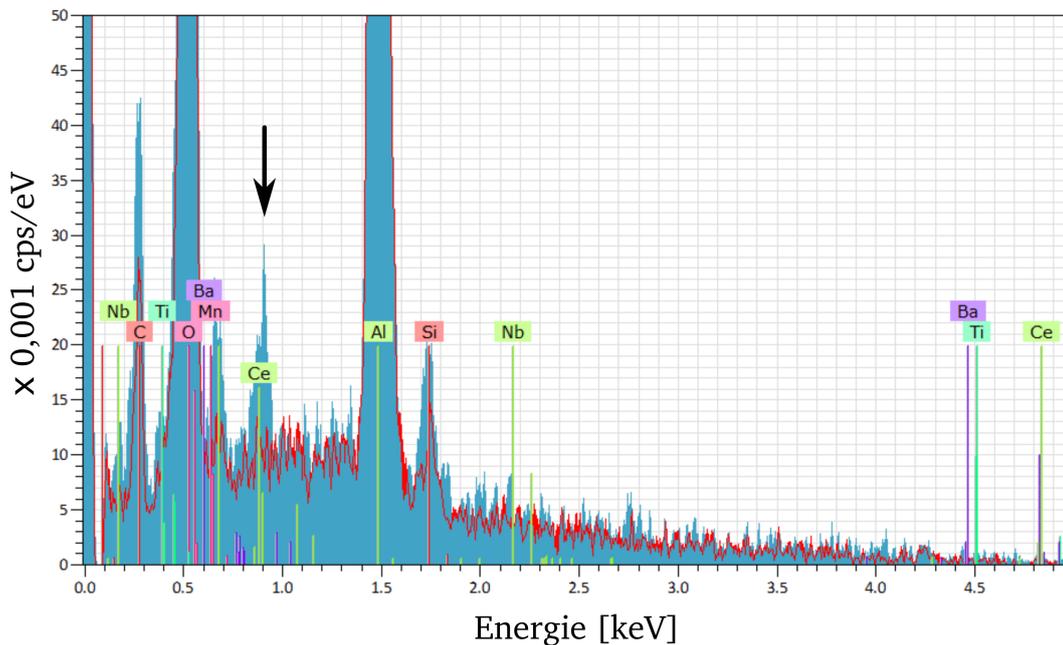


Abbildung 4.71.: EDX-Spektrum der bei einer Reaktortemperatur von 60 °C hergestellten BaTiO₃-Probe.

Im Gegensatz zu den BaTiO₃-Proben zeigen die Diffraktogramme der SrTiO₃-Proben in Abbildung 4.72 auch bei steigender Reaktortemperatur nur die Phasen SrTiO₃, TiO₂ (Rutil-Modifikation), Al₂O₃ und CeO₂. Die Rietveld-Verfeinerung der Diffraktogramme der SrTiO₃-Proben ergibt bei Normierung auf Al₂O₃ als Standard die in Tabelle 4.21 gezeigte Phasenverteilung. Mit sinkender Reaktortemperatur nimmt der Anteil an SrTiO₃ zu und gleichzeitig sinkt der Anteil an TiO₂ in der Rutil-Modifikation.

Ab einer Reaktortemperatur von 40 °C kann eine CeO₂-Phase nachgewiesen werden, deren Anteil zunimmt, wenn die Temperatur weiter erhöht wird.

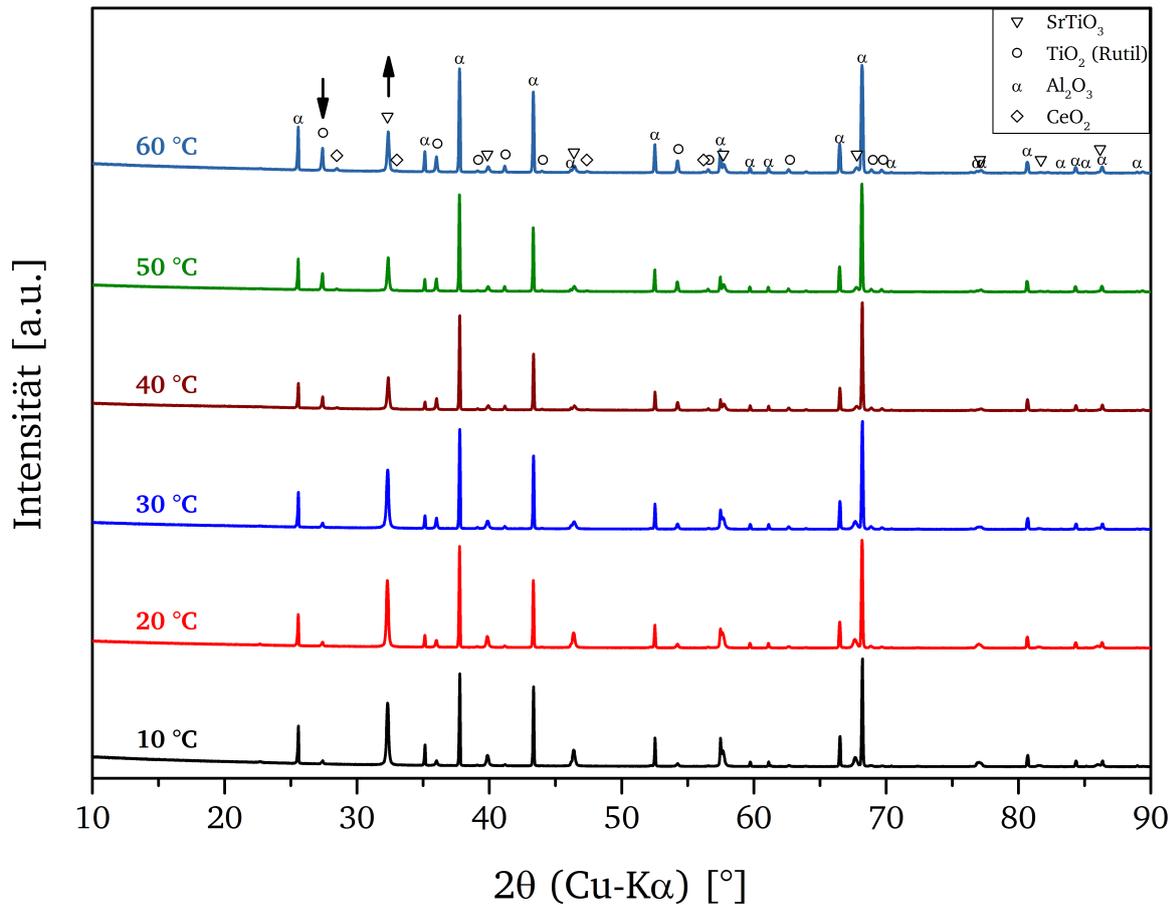


Abbildung 4.72.: Diffraktogramme der SrTiO₃-Proben bei unterschiedlicher Reaktortemperatur gefällt und bei 1050 °C kalziniert.

Tabelle 4.21.: Phasenanteile der dotierten SrTiO₃-Proben gefällt bei unterschiedlicher Reaktortemperatur.

Temperatur [°C]	SrTiO ₃ [%]	TiO ₂ (Rutil) [%]	CeO ₂ [%]
10	87,0	13,0	-
20	85,1	14,9	-
30	84,0	16,0	-
40	52,3	47,1	0,57
50	46,9	52,3	0,74
60	44,7	54,5	0,86

Zum Vergleich der Synthesen wird ein weiterer wichtiger Indikator herangezogen, der ein Maß für die Fällung von Oxiden darstellt. Die Ausbeute, also die Menge an Produkt nach der Kalzinierung im Verhältnis zur eingesetzten Menge wird in Abbildung 4.73 graphisch dargestellt¹⁰. Der Wert sinkt bei beiden Proben mit steigender Reaktortemperatur, was bereits über die erhöhte Löslichkeit der Barium- und

¹⁰ Werte >100 % können durch Fehler beim Wiegen zustande kommen.

Strontiumhydroxide erklärt werden konnte. Auffällig ist der steile Abfall der Ausbeute der BaTiO₃-Proben zwischen 30 und 40 °C. Möglicherweise kommt es aufgrund der erhöhten Temperatur zu einer vermehrten Salzbildung, das beim Waschvorgang herausgelöst wird. Ein weiterer Grund könnte das Herauslösen von Aluminium aus dem Substrat sein, das nicht mehr vollständig in die Kristallstruktur der Nebenphasen eingebaut werden kann.

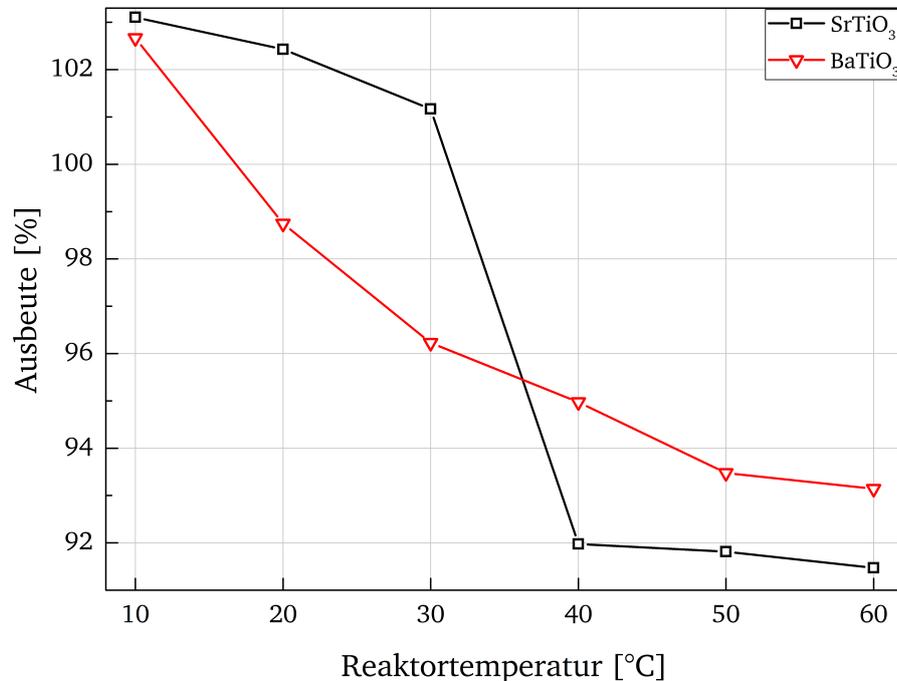


Abbildung 4.73.: Ausbeute der BaTiO₃- und SrTiO₃-Proben gegenüber der Reaktortemperatur aufgetragen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Reduzierung der Reaktortemperatur eine effektive Methode ist, um den Anteil an gewünschtem Erdalkalititanat zu erhöhen. Gleichzeitig kommt es zu einer erhöhten Keimbildungsrate, was in einer verringerten Primärkorngröße resultiert. Der Anteil an CeO₂ ist bei den BaTiO₃-Proben höher als bei den SrTiO₃-Proben, woraus geschlossen werden kann, dass in die Kristallstruktur von SrTiO₃ mehr Cer eingebaut wird.

4.3 Kalzinierung

Die sich an die Trocknung anschließende Kalzinierung des Materials ist essentiell für dessen spätere Funktion als Varistor und erfolgt in dieser Arbeit mit einem „Nabertherm“-Ofen (Modell HTC 08/15) und mit dem in Abbildung 4.74 gezeigten Temperaturprofil.

Nach der Aufheizphase mit einer Heizrate von 343 °C/h schließt sich eine Haltedauer von zwei Stunden an¹¹. Die Abkühlphase orientiert sich an einer natürlichen Abkühlung und wird aus Gründen der Reproduzierbarkeit mit 129 °C/h durchgeführt¹². Die Gesamtdauer einer Kalzinierung variiert je nach Glüh­temperatur, da Heiz- und Abkühlraten jeweils konstant gehalten werden. Das Temperaturprofil mit

¹¹ Eine Heizrate von 343 °C/h entspricht einer Aufheizung von Raumtemperatur auf 1050 °C in drei Stunden und wurde für andere Temperaturen entsprechend beibehalten.

¹² Eine Abkühlrate von 129 °C/h entspricht einer Abkühlung von 1050 °C auf Raumtemperatur in 8 Stunden und wurde für andere Temperaturen entsprechend beibehalten.

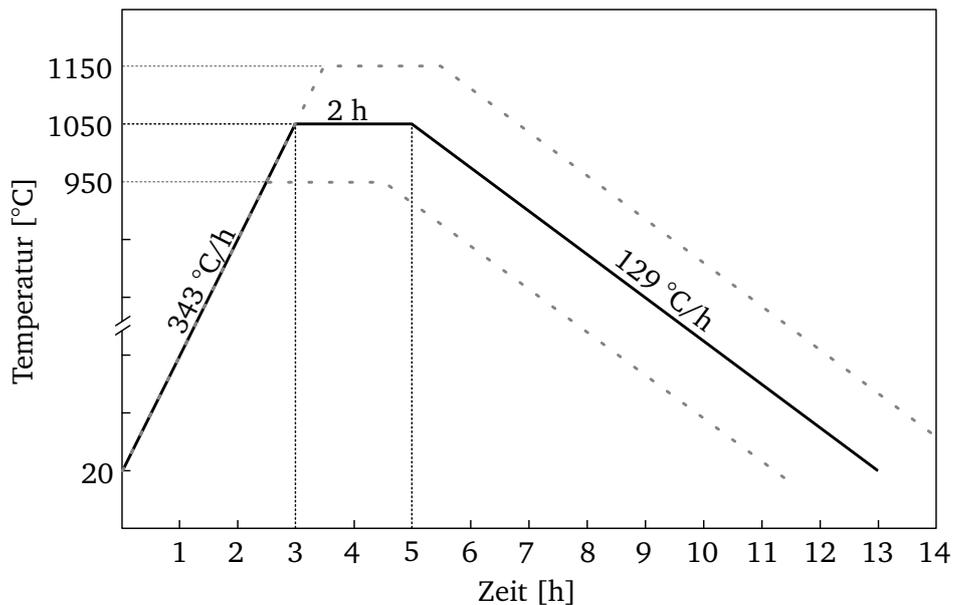


Abbildung 4.74.: Für Kalzinierungen an Luft und unter Formiergas genutztes Temperaturprofil.

Aufheiz- und Abkühlrate sowie einer Haltedauer von zwei Stunden ist aus der Herstellung der Varistor-Keramiken entlehnt [48, 146, 147].

Bei einer Kalzinierung können Temperatur, Heizrate, Haltedauer, Abkühlrate und Atmosphäre variiert werden und haben teils großen Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften des Materials. In den vorangegangenen Abschnitten wurde bereits der Einfluss der Temperatur auf die Morphologie und das Wachstum der Kristallite, sowie die auftretenden Phasen diskutiert. Im Unterschied zum Sinterprozess geschieht die Kalzinierung drucklos. Dennoch haben einige beobachtete Phänomene Ähnlichkeiten zu den Prozessen, die beim Sintern ablaufen. Mit steigender Temperatur erhöht sich zunächst die Kristallinität der gefällten Primärkörner. Gleichzeitig sinkt die Bedeckung des Substrates aufgrund enormer Verdichtung und Reduktion der Oberflächenspannung. Aufgrund Beschleunigung kinetischer Prozesse wie Diffusion durch erhöhte Temperatur, wachsen die Körner größer; es kommt zur Kornvergrößerung. Die Prozesse Verdichtung und Kornvergrößerung überlagern sich.

Um die ablaufenden Prozesse während der Kalzinierung zu untersuchen, wird eine Thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Dargestellt in Abbildung 4.75 für undotierte und in Abbildung 4.76 für dotierte Proben, zeigt sie den Massenverlust während einer Kalzinierung an Luft. Bei den Proben handelt es sich jeweils um auf Al_2O_3 -Flakes gefälltes Strontium- bzw. Bariumtitanat.

Der Gesamtmassenverlust ist mit ca. 4 % für alle Proben ähnlich. Die einzelnen Stufen sind bei den undotierten Proben etwas deutlicher abgegrenzt, lassen sich jedoch für alle Proben in gleicher Weise beschreiben. Bis zu einer Temperatur von ca. 250 °C wird zunächst anhaftendes Restwasser verdampft. Anschließend erfolgt die Umwandlung der locker gefällten Hydroxide zu verdichteten Oxiden. Dieser Prozess wird auch als Dehydroxilierung bezeichnet. Zwischen 600 und 1050 °C schließt sich eine weitere Massenabnahme an, die sich ab ca. 900 °C bei der SrTiO_3 -Probe bzw. ab ca. 1000 °C bei der BaTiO_3 -Probe umkehrt. Da diese Stufe verglichen mit den ersten beiden nicht deutlich abgegrenzt ist, stellt sich die Interpretation nicht einfach dar. Die Massenzunahme zum Ende hin könnte messgerätebedingt

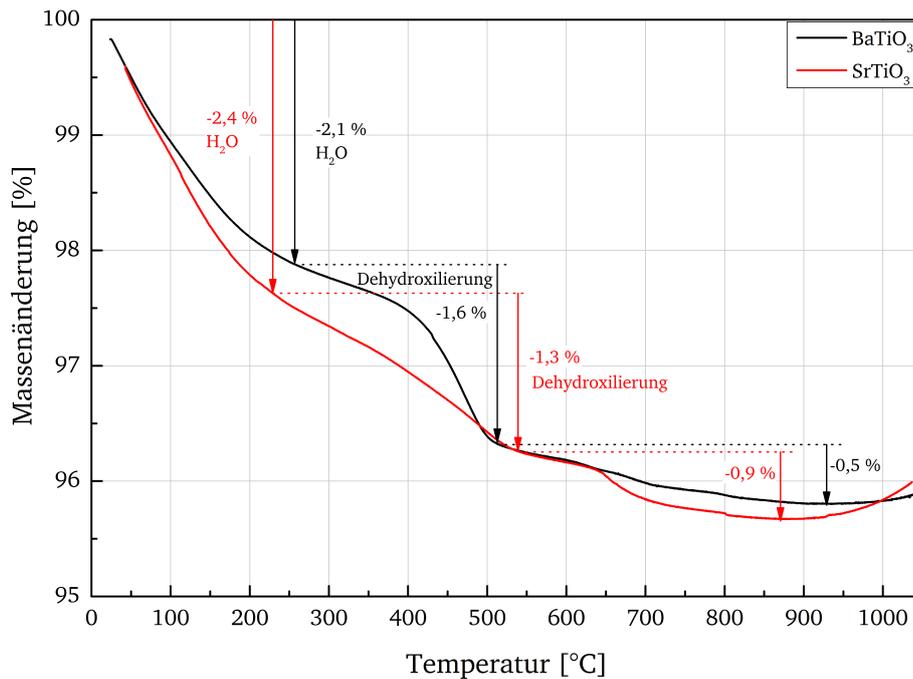


Abbildung 4.75.: Thermogravimetrische Analyse eines undotierten, auf Al_2O_3 -Flakes gefällten Strontium- bzw. Bariumtitanates.

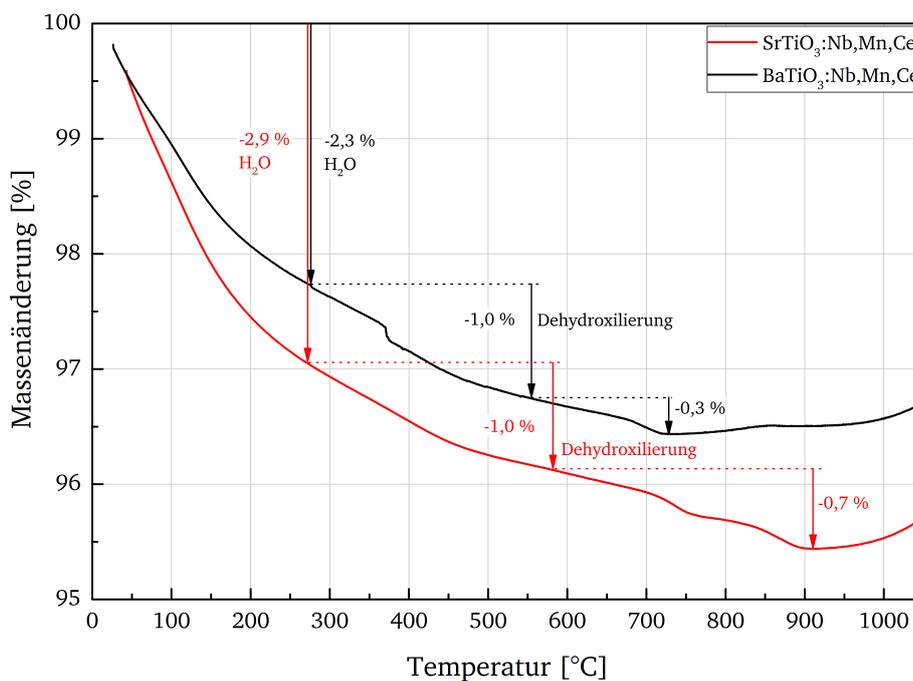


Abbildung 4.76.: Thermogravimetrische Analyse eines mit Niob (2,5 mol%), Mangan (0,4 mol%) und Cer (3 mol%) dotierten, auf Al_2O_3 -Flakes gefällten Strontium- bzw. Bariumtitanates.

auf eine Ausdehnung der Probenkammer hindeuten. Möglicherweise könnte dies auch auf den Prozess der Sauerstoff-Adsorption an den Korngrenzen hindeuten [51, 148].

Anhand von Oberflächenbestimmungen mittels BET-Methode eines mit Nb-, Mn- und Ce-dotierten BaTiO_3 auf plättchenförmigem Al_2O_3 direkt nach der Trocknung und bei verschiedenen Kalzinierung-

stemperaturen, lässt sich die Verdichtung der Beschichtung und das Kornwachstum in Zahlenwerten ausdrücken. In Abbildung 4.77 nimmt die Oberfläche mit steigender Temperatur unabhängig davon, ob an Luft oder unter Formiergas kalziniert wurde, stetig ab.

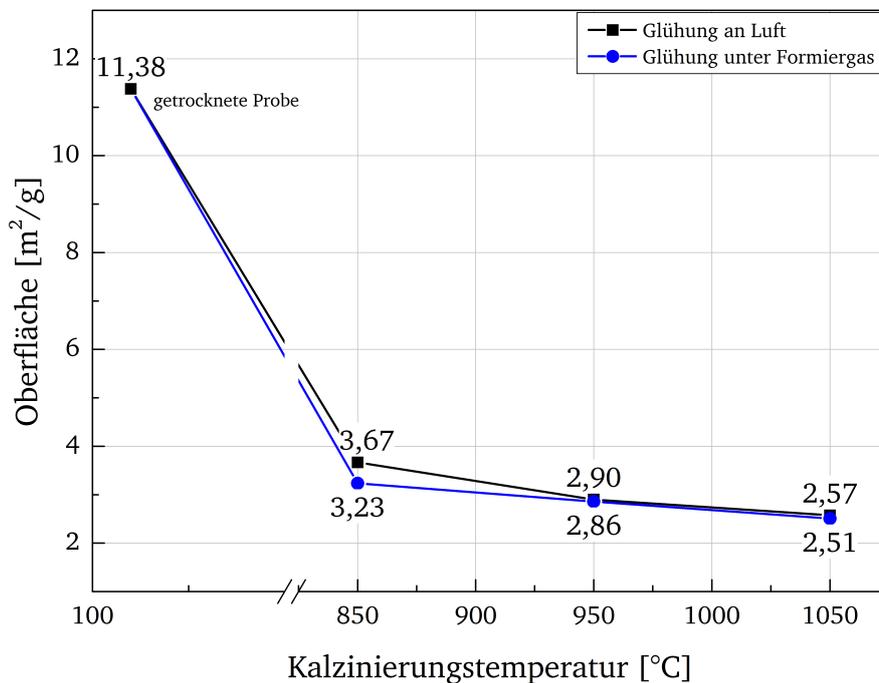


Abbildung 4.77.: BET-Oberflächen von Nb-, Mn- und Ce-dotierten BaTiO₃-Proben, die auf Al₂O₃-Substrat gefällt, getrocknet und bei verschiedenen Temperaturen kalziniert wurden.

Direkt nach der Trocknung liegt um das Substrat eine Schicht aus sehr feinteiligem Material vor, weswegen die Oberfläche sehr groß ist. Durch die Kalziniierung verdichtet sich die Oberfläche und die Körner wachsen zu größeren heran, wodurch sich die Oberfläche weiter verringert. Die BET-Oberflächen unterscheiden sich zwischen den beiden Atmosphären Luft und Formiergas kaum.

Werden keramische Materialien bei hohen Temperaturen kalziniert, hat dies einen Einfluss auf deren Wechselwirkung mit Wasser. Da Wasseradsorption in Zusammenhang mit Hochspannung einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit haben kann (siehe auch Kapitel 5), wird eine Wasserdampfsorptionsmessung einer Probe durchgeführt, die bei den Temperaturen 850, 950 und 1050 °C an Luft kalziniert wurde.

Das Ergebnis in Abbildung 4.78 zeigt eine Abnahme der Massenänderung mit steigender Temperatur, was einer verminderten Wasserdampf-Adsorption entspricht. Grund hierfür ist zum einen die Verkleinerung der Oberfläche mit steigender Temperatur (vgl. Abbildung 4.77) und damit der Abnahme an Kontaktstellen für Wassermoleküle und zum anderen werden durch hohe Temperaturen Bindungsmöglichkeiten wie OH an der Oberfläche vernichtet.

Die Hochtemperatur-XRD-Messungen einer BaTiO₃- (Abbildung 4.79) und einer SrTiO₃-Probe (Abbildung 4.80) zeigen die Phasenentwicklung der Materialien während der Aufheizphase. Die Messung endet jeweils bei 836 °C, da zu diesem Zeitpunkt bereits ein elektrischer Strom von 200 A durch das Molybdän-Band fließt und die Stromstärke nicht weiter erhöht werden konnte. Dennoch lassen sich ei-

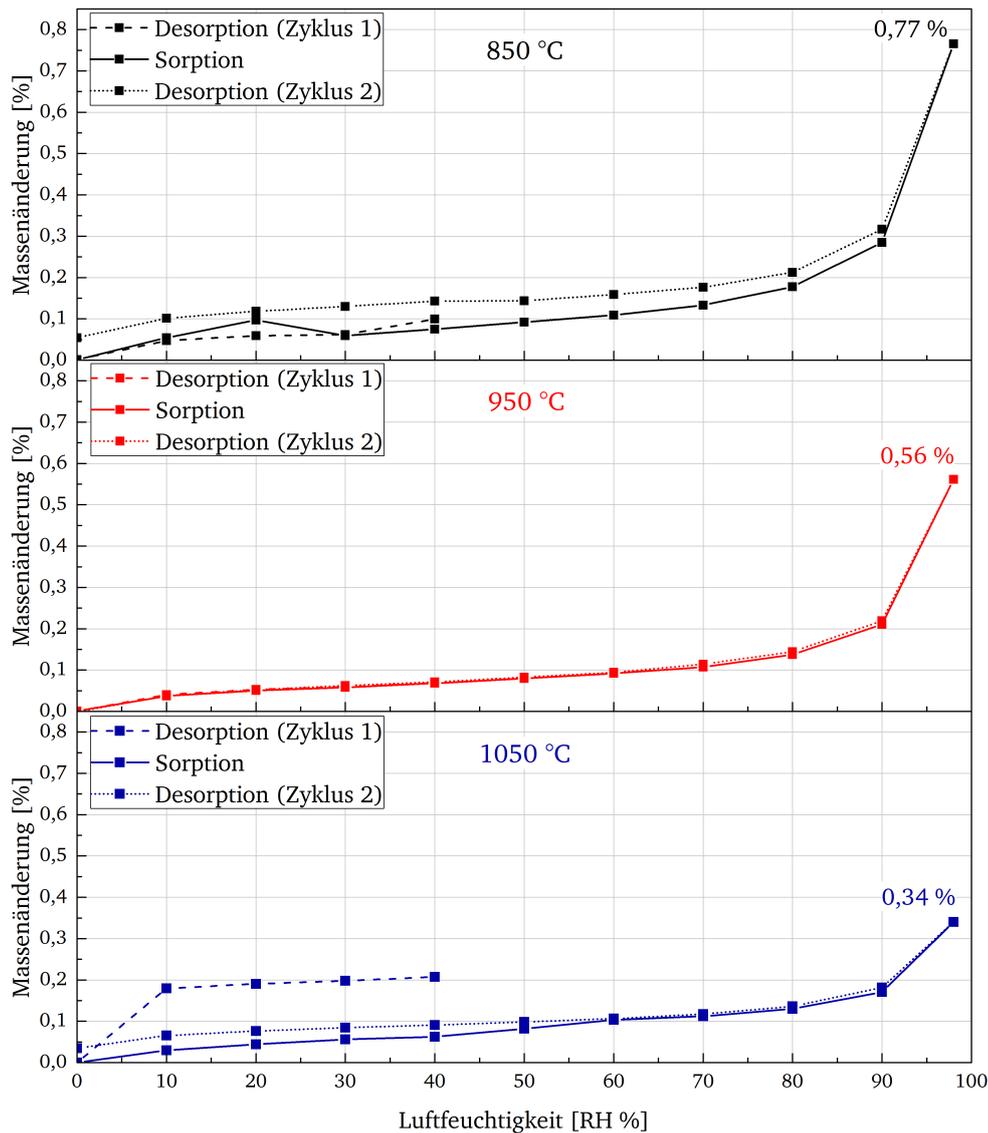


Abbildung 4.78.: Wasserdampfsorptionsmessung einer mit Nb, Mn und Ce dotierten Bariumtitanat-Probe gefällig auf Al_2O_3 -Flakes und kalziniert bei 850, 950 und 1050 °C an Luft.

nige wichtige Aussagen aus den Daten ableiten: Bei einer Temperatur von 300 °C werden Intensitäten des kristallinen Substrates (Al_2O_3) und Titandioxid in der Anatas-Modifikation erhalten. Mit steigender Temperatur wandelt sich Anatas zunehmend in Rutil um.

Erste Reflexe der Zweitphase BaTi_2O_5 , die bei den BaTiO_3 -Proben bisher immer nachgewiesen werden konnte, lassen sich bereits ab einer Temperatur von 500 °C erkennen und werden bei steigender Temperatur intensiver. Die Bildung der BaTiO_3 -Phase (erforderliche Reflexe sind in Abbildung 4.79 mit einem □ gekennzeichnet) erfordert eine höhere Temperatur als die Endtemperatur von 836 °C und lässt sich daher in dieser Messung nicht nachweisen. Genauso verhält es sich mit der SrTiO_3 -Phase (erforderliche Reflexe sind in Abbildung 4.80 mit ∇ einem gekennzeichnet), die ebenfalls bei der Endtemperatur von 836 °C nicht nachgewiesen werden kann.

Wird ein Material bei immer höheren Temperaturen kalziniert, gleichen sich die relativen Oberflächenenergien für Wachstum von Kristalliten in verschiedenen Raumrichtungen an, was zu einer verringerten

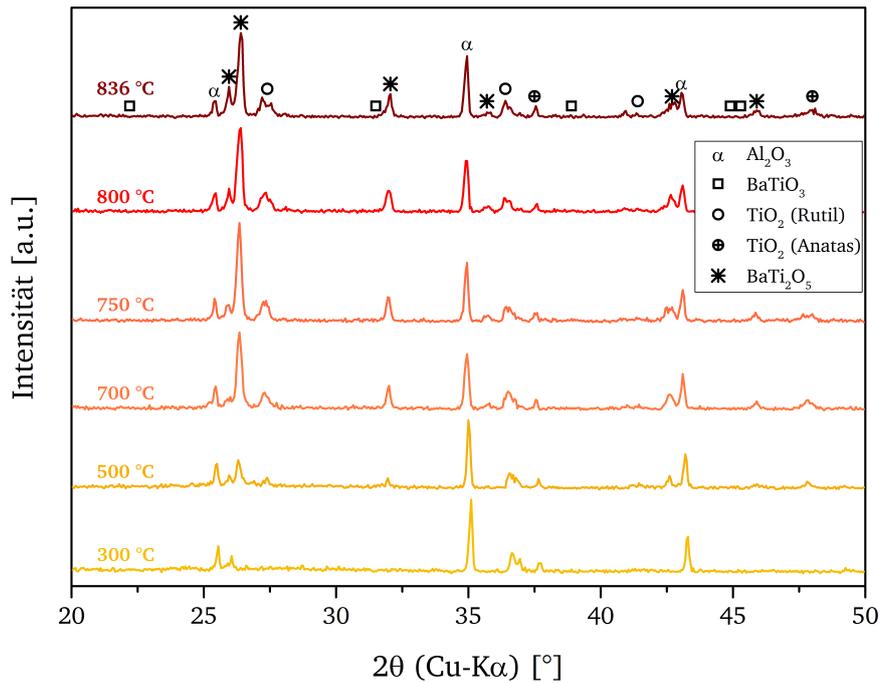


Abbildung 4.79.: Diffraktogramme einer BaTiO₃-Probe bei unterschiedlichen Temperaturen.

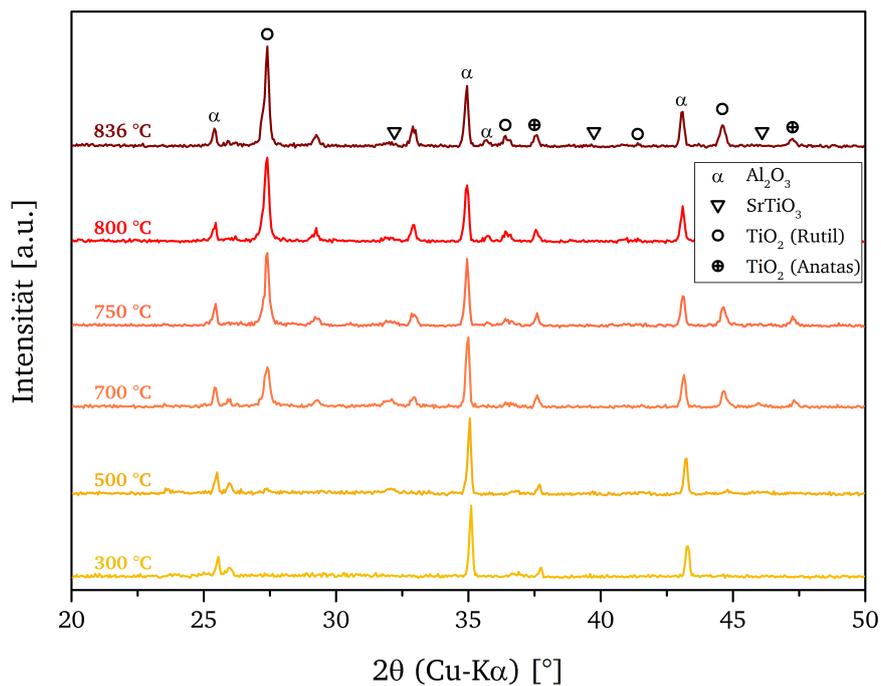


Abbildung 4.80.: Diffraktogramme einer SrTiO₃-Probe bei unterschiedlichen Temperaturen.

Anisotropie sowohl für BaTiO₃ [149] als auch für SrTiO₃ führt [150]. Dies bedeutet, dass die Morphologie von Kristalliten mit steigender Temperatur immer stärker die Form einer Kugel annimmt.

Bei der Kalzinierung von Proben unter einer reduzierenden Atmosphäre (in dieser Arbeit mit Formiergas: 95 % N₂-5 % H₂) wird die Anisotropie ebenfalls herabgesetzt, jedoch ist sie insgesamt geringer als unter oxidierender Atmosphäre (Luft) [149, 150].

Einen weiteren Einfluss auf Kornwachstum haben die Dotierungen. Die Diffusion von Kationen-

Leerstellen ist verglichen mit Sauerstoff-Leerstellen in Titanaten sehr viel langsamer [151, 152]. Desweiteren konnte mithilfe verschiedener Computersimulationen gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie für die Diffusion einer Titan-Leerstelle in BaTiO_3 und SrTiO_3 deutlich höher ist als die für Strontium-, Barium- oder Sauerstoff-Leerstellen [151, 153, 154]. Daher sind die Kationen auf Titan-Positionen im Kristallgitter die unbeweglichste Spezies in Titanaten. Segregieren Dotierungen, die die Titangitterplätze substituieren (wie es in dieser Arbeit für Niob und Mangan der Fall ist) durch die Kalzinierung an den Korngrenzen, wird die Wanderung von Korngrenzen unterdrückt, wodurch auch das Kornwachstum gehemmt ist [151, 155].

Zuletzt konnte bereits in Unterabschnitt 4.2.1 gezeigt werden, dass Wachstum und Morphologie der Kristallite auch von dem Substrat abhängig sind.

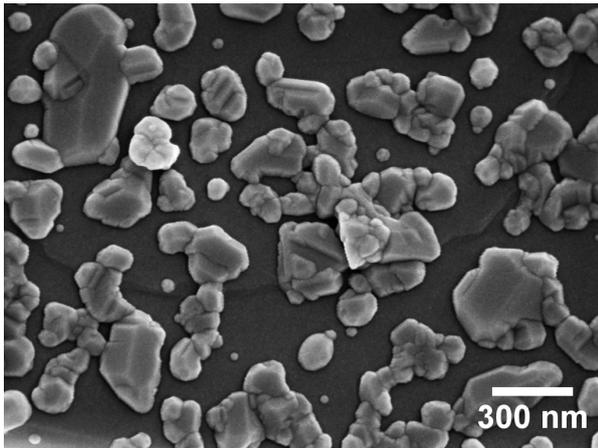
In Abbildung 4.81 sind REM-Aufnahmen dotierter BaTiO_3 -Proben und in Abbildung 4.82 dotierter SrTiO_3 -Proben auf Al_2O_3 -Flakes im direkten Vergleich zwischen einer Kalzinierung an Luft (linke Spalte) und unter Formiergas (rechte Spalte) bei gleicher Temperatur (1050°C) mit gleichem Temperaturprofil (Abbildung 4.74) dargestellt. In den Bildunterschriften sind jeweils die Probenbezeichnungen angegeben, die der Proben-Benennung des statistischen Versuchsplans entstammt (vgl. Tabelle B.1 in Anhang B).

Die Körner der oxidierend kalzinierten Materialien sind im Vergleich zur reduzierten Probe größer gewachsen. Dies hängt mit der bereits beschriebenen niedrigen Mobilität der Kationen-Leerstellen im Titanat-Kristallgitter zusammen, deren Konzentration zudem mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck abnimmt [151, 156]. Die Dotierungen, die die Titangitterplätze besetzen, werden daher vermehrt an den Korngrenzen segregieren, wodurch deren Wanderung unterdrückt und das Kornwachstum gehemmt wird. Dadurch entstehen gleichzeitig weniger Zwischenräume und die Bedeckung des Substrates ist dichter.

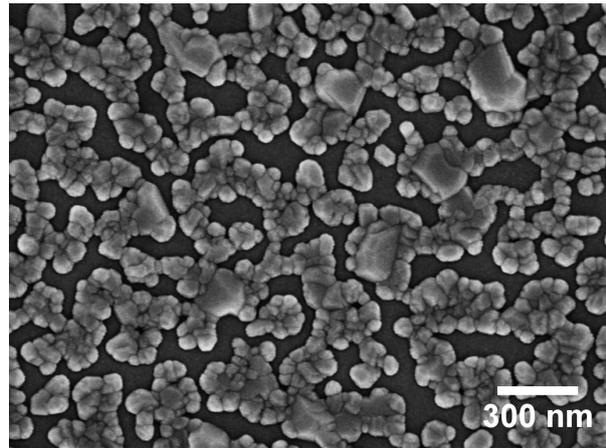
Bei den oxidierend kalzinierten BaTiO_3 -Proben lässt sich in Abbildung 4.81 (c) und (e) (Proben N5 und N14, siehe Tabelle B.1) eine nanogranuläre Nebenphase erkennen, die in Unterabschnitt 4.2.6 bereits der CeO_2 -Phase zugeordnet werden konnte. Röntgendiffraktometrie bestätigt, dass bei Probe N14 CeO_2 vorliegt (siehe Tabelle 4.22). Bei Probe N5 ist die Nachweisgrenze für diese geringen Anteile bereits unterschritten. Unter reduzierender Atmosphäre kann weder auf den REM-Aufnahmen noch über Röntgendiffraktometrie eine CeO_2 -Phase gefunden werden.

Als Nebenphase wird bei den BaTiO_3 -Proben unter reduzierender Atmosphäre die $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$ -Phase gebildet. Diese Phase konnte in reiner Form bereits über eine Festkörperreaktion unter reduzierender Atmosphäre hergestellt werden, indem ein Überschuss an Titan eingesetzt wurde [157].

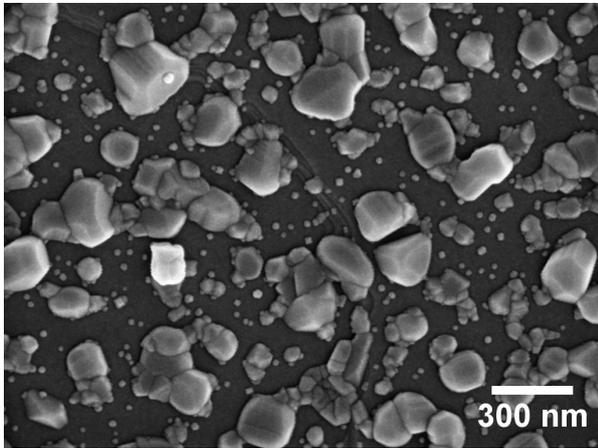
Die SrTiO_3 -Proben zeigen sowohl unter oxidierender als auch unter reduzierender Atmosphäre vereinzelt würfelförmiges und dreieckiges Wachstum, das bereits ausführlich in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben und erklärt wurde.



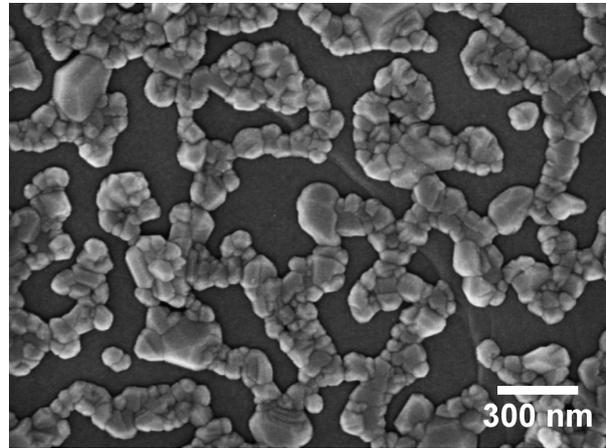
(a) N1, BaTiO₃:Nb (0,5 mol%), Mn (0,04 mol%), Ce (1 mol%), oxidierend



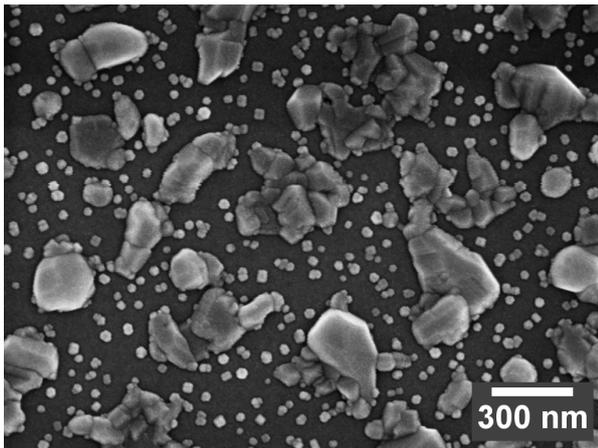
(b) N1, BaTiO₃:Nb (0,5 mol%), Mn (0,04 mol%), Ce (1 mol%), reduzierend



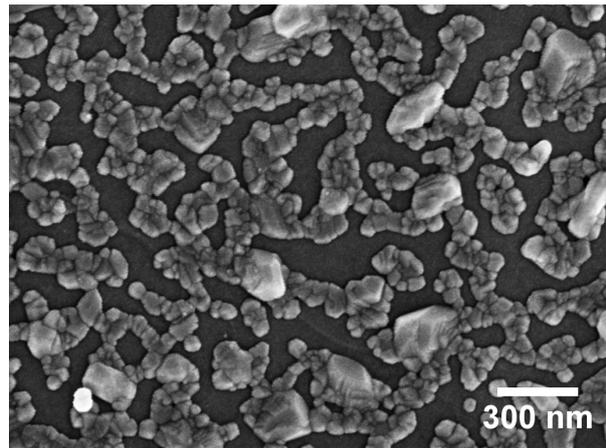
(c) N5, BaTiO₃:Nb (2,5 mol%), Mn (0,04 mol%), Ce (1 mol%), oxidierend



(d) N5, BaTiO₃:Nb (2,5 mol%), Mn (0,04 mol%), Ce (1 mol%), reduzierend

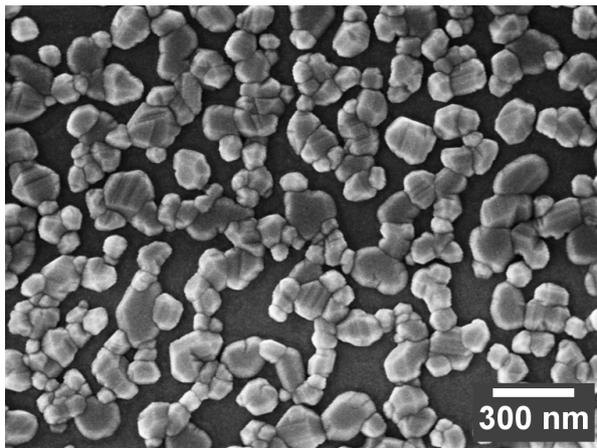


(e) N14, BaTiO₃:Nb (2,5 mol%), Mn (0,4 mol%), Ce (3 mol%), oxidierend

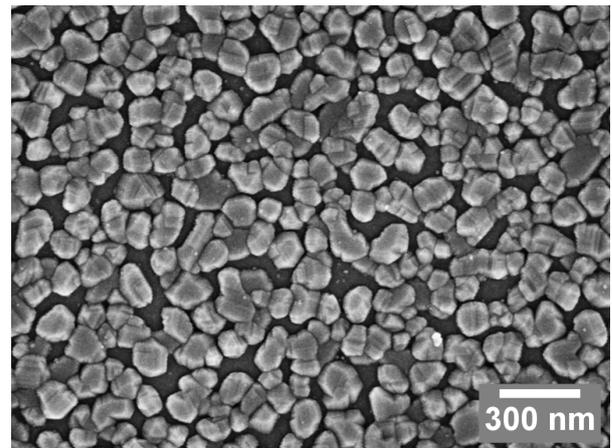


(f) N14, BaTiO₃:Nb (2,5 mol%), Mn (0,4 mol%), Ce (3 mol%), reduzierend

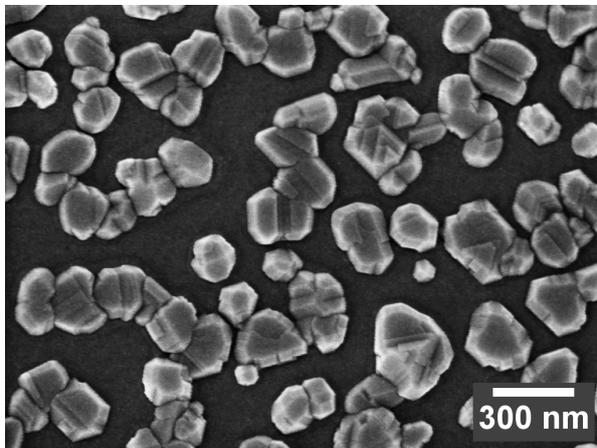
Abbildung 4.81.: REM-Aufnahmen von Nb, Mn und Ce dotiertem BaTiO₃ auf Al₂O₃-Flakes gefällt und bei 1050 °C an Luft (linke Spalte) und unter Formiergas (rechte Spalte) kalziniert.



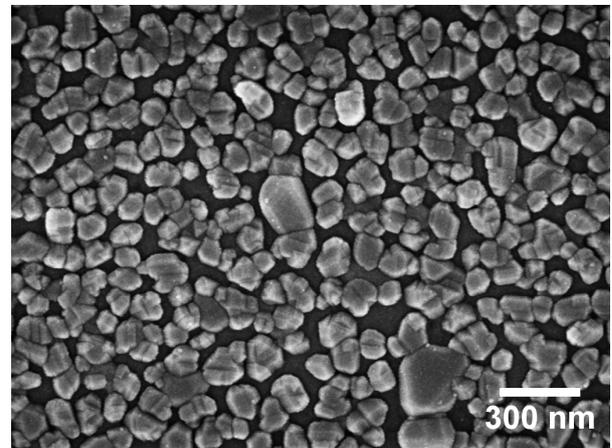
(a) N3, SrTiO₃:Nb (0,5 mol%), Mn (0,04 mol%), Ce (1 mol%), oxidierend



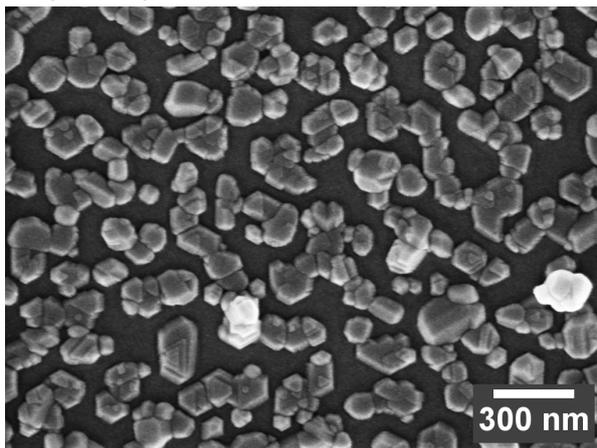
(b) N3, SrTiO₃:Nb (0,5 mol%), Mn (0,04 mol%), Ce (1 mol%), reduzierend



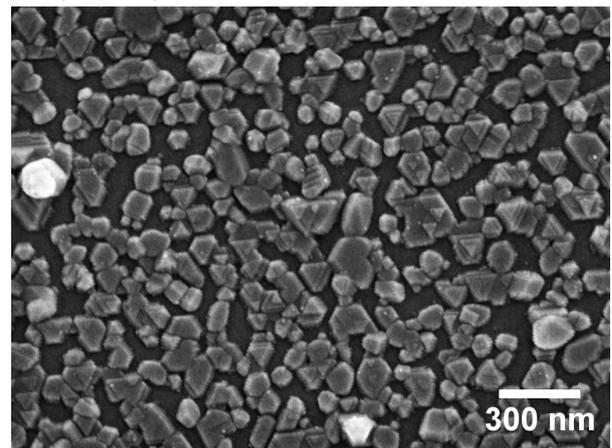
(c) N4, SrTiO₃:Nb (0,5 mol%), Mn (0,4 mol%), Ce (1 mol%), oxidierend



(d) N4, SrTiO₃:Nb (0,5 mol%), Mn (0,4 mol%), Ce (1 mol%), reduzierend



(e) N16, SrTiO₃:Nb (2,5 mol%), Mn (0,4 mol%), Ce (3 mol%), oxidierend



(f) N16, SrTiO₃:Nb (2,5 mol%), Mn (0,4 mol%), Ce (3 mol%), reduzierend

Abbildung 4.82.: REM-Aufnahmen von Nb, Mn und Ce dotiertem SrTiO₃ auf Al₂O₃-Flakes gefällt und bei 1050 °C an Luft (linke Spalte) und unter Formiergas (rechte Spalte) kalziniert.

Tabelle 4.22.: Phasenanteile der dotierten BaTiO₃-Proben, kalziniert unter verschiedenen Atmosphären.

Probenname	Oxidierend			Reduzierend	
	BaTiO ₃ [%]	BaTi ₂ O ₅ [%]	CeO ₂ [%]	BaTiO ₃ [%]	Ba ₄ Ti ₁₂ O ₂₇ [%]
N1	77,2	22,8	-	83,5	16,5
N5	68,9	31,1	-	76,7	23,3
N14	43,4	55,4	1,2	70,8	29,2

Tabelle 4.23.: Phasenanteile der dotierten SrTiO₃-Proben, kalziniert unter verschiedenen Atmosphären.

Probenname	Oxidierend			Reduzierend	
	SrTiO ₃ [%]	TiO ₂ (Rutil) [%]	CeO ₂ [%]	SrTiO ₃ [%]	TiO ₂ (Rutil) [%]
N3	89,1	10,9	-	95,4	4,6
N4	80,6	19,4	-	92,3	7,7
N16	79,5	14,9	5,6	95,1	4,9

Mithilfe der XPS-Methode werden die Oxidationszustände der Dotierungen bei Kalzinierung unter oxidierender und reduzierender Atmosphäre bestimmt. Die Form der Peaks in Abbildung 4.83 zeigt eine Gauss-Verteilung mit jeweils einem Maximum bei Bindungsenergien, die für einen Oxidationszustand von +5 für Niob sprechen (vgl. Unterunterabschnitt 4.2.3.1). Tabelle 4.24 zeigt, dass die Bindungsenergien bei Änderung der Atmosphäre konstant bleiben. Da die Werte der Bindungsenergien abhängig von der Umgebung sind, in der sich das Atom befindet, kann es zu leichten Abweichungen kommen. Bei einem Oxidationszustand von +4 für Niob wären die Peaks der Komponenten 3d_{3/2} und 3d_{5/2} um etwa 1 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben [115, 158].

Tabelle 4.24.: Ergebnisse der Dekonvolution der Nb 3d-Komponente der XP-Spektren in Abbildung 4.83.

Material	Atmosphäre	Bindungsenergie [eV]	Oxidationszustand	Fläche [a.u.]	FWHM [eV]	Höhe [a.u.]
BaTiO ₃	Oxidierend	209,7	Nb ⁵⁺	3600,1	1,6	2076,9
	Reduzierend	209,8		4865,9	1,9	2411,9
SrTiO ₃	Oxidierend	209,8		5871,8	1,9	2918,5
	Reduzierend	209,7		6535,7	2,6	2360,4

Die Auswertung der Mn 2p-XP-Spektren der BaTiO₃-Proben ist aufgrund des schwachen Signals nicht möglich. Mangan liegt bei den SrTiO₃-Proben in den Oxidationszuständen +2, +3 und +4 vor. Aus Tabelle 4.25 lässt sich entnehmen, dass unter oxidierender Atmosphäre rund 51 % Mn²⁺, 22 % Mn³⁺ und 27 % Mn⁴⁺ vorliegen. Bei den Proben, die reduzierend kalziniert wurden, liegt der Anteil von Mn²⁺ bei 42 %, von Mn³⁺ bei 45 % und Mn⁴⁺ bei 13 %. Mn⁴⁺ wird demnach zu Mn³⁺ reduziert.

In Abbildung 4.85 sind die Ce 3d-XP-Spektren der BaTiO₃- und SrTiO₃-Proben jeweils unter oxidierender und reduzierender Atmosphäre kalziniert gegenübergestellt. Tabelle 4.26 fasst die Ergebnisse der Peak-Dekonvolution zusammen. Bei den BaTiO₃-Proben liegt im oxidierten Zustand ein höherer Anteil

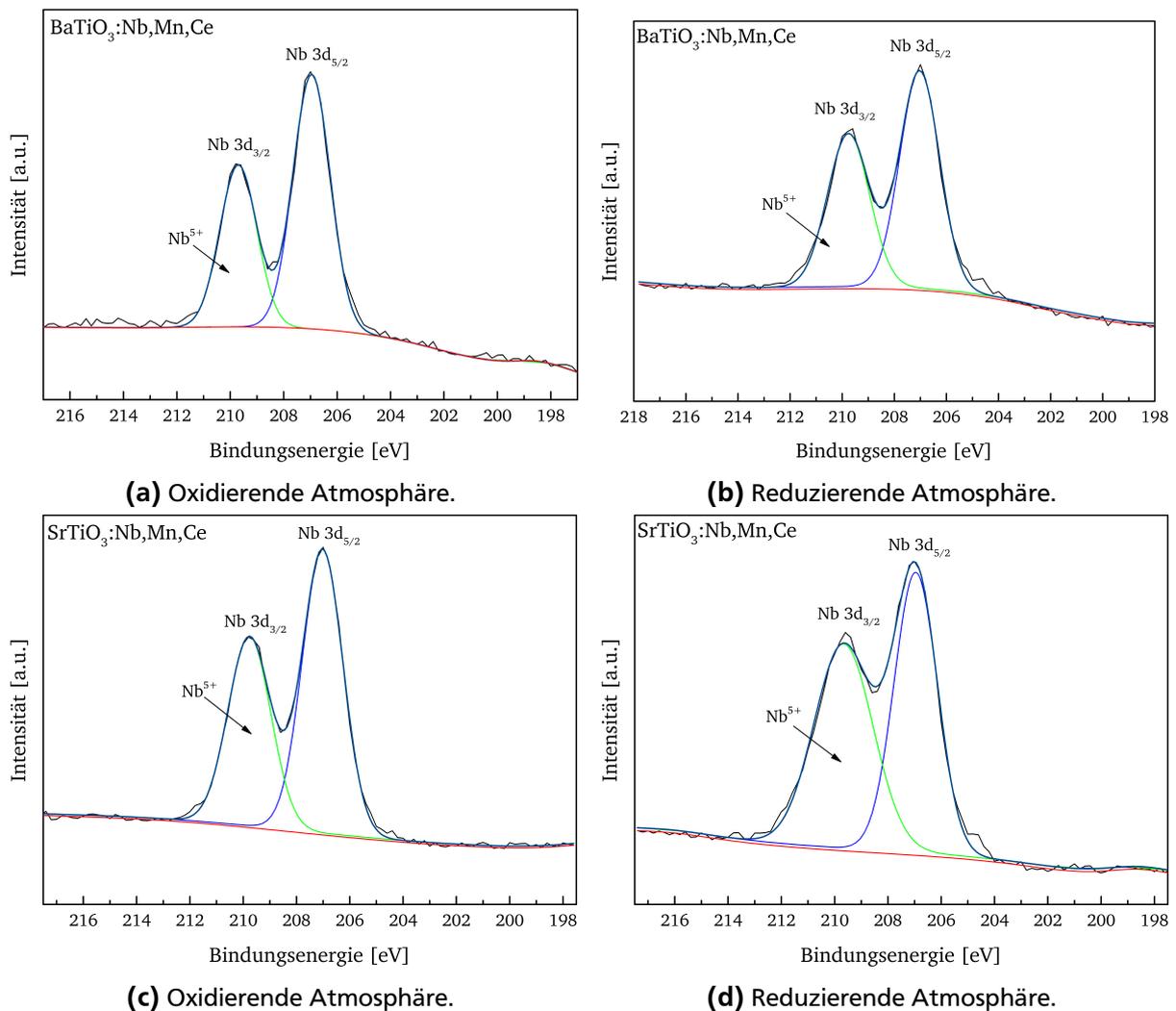
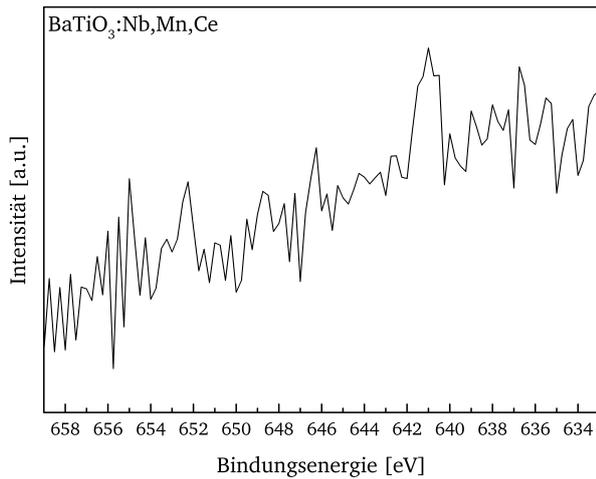


Abbildung 4.83.: Detail-XP-Spektren der Nb 3d-Komponente der Nb, Mn und Ce-dotierten BaTiO₃- und SrTiO₃-Proben unter oxidierender Atmosphäre (linke Spalte) und unter reduzierender Atmosphäre kalzinierte Materialien (rechte Spalte).

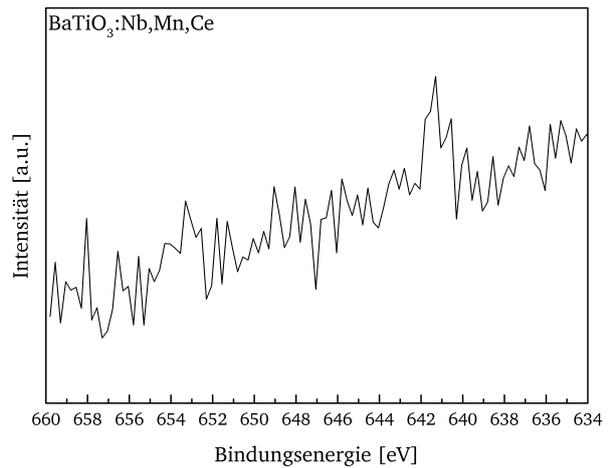
Tabelle 4.25.: Ergebnisse der Dekonvolution der Mn 2p-Komponente der SrTiO₃-XP-Spektren in Abbildung 4.84.

Atmosphäre	Bindungsenergie [eV]	Oxidationszustand	Fläche [a.u.]	FWHM [eV]	Höhe [a.u.]
Oxidierend	640,4	Mn ²⁺	884,4	2,4	349,3
Reduzierend	641,0		465,1	3,4	129,1
Oxidierend	642,3	Mn ³⁺	382,9	1,7	206,6
Reduzierend	642,0		500,0	4,0	117,4
Oxidierend	644,6	Mn ⁴⁺	461,3	3,6	121,8
Reduzierend	645,0		136,2	3,0	42,6

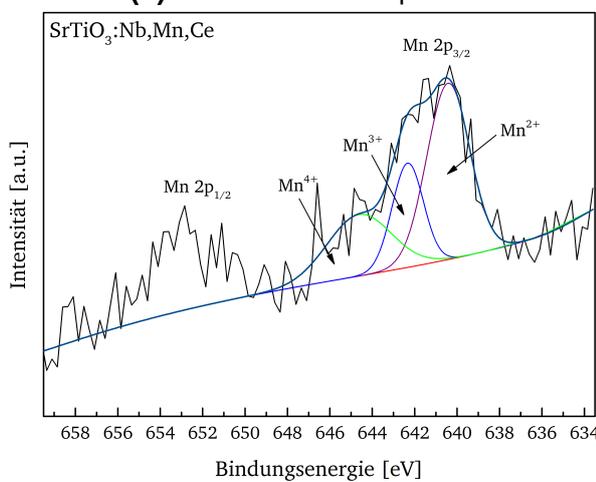
an Ce⁴⁺ (62 %) als an Ce³⁺ (38 %) vor. Die SrTiO₃-Proben zeigen den umgekehrten Fall (39 % Ce⁴⁺ und 61 % Ce³⁺). In Unterunterabschnitt 4.2.3.3 wurde bereits beschrieben, dass die größeren Ce³⁺-Ionen die Erdalkalitionen im Titanat substituieren. Da dadurch eine zusätzliche Ladung in das System eingebracht



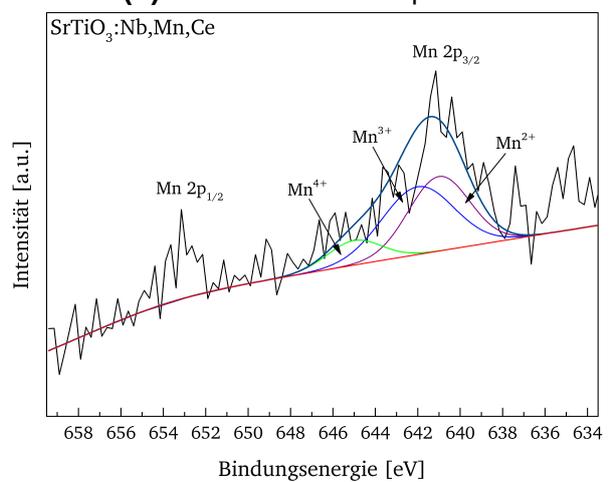
(a) Oxidierende Atmosphäre.



(b) Reduzierende Atmosphäre.



(c) Oxidierende Atmosphäre.



(d) Reduzierende Atmosphäre.

Abbildung 4.84.: Detail-XPS-Spektren der Mn 2p-Komponente der Nb, Mn und Ce-dotierten BaTiO₃- und SrTiO₃-Proben unter oxidierender Atmosphäre (linke Spalte) und unter reduzierender Atmosphäre kalzinierte Materialien (rechte Spalte).

wird, kann dies nicht in beliebigem Maße passieren. Daher bildet sich die thermodynamisch sehr stabile CeO₂-Phase, die mithilfe der XPS ebenfalls gefunden werden konnte (vgl. Abbildung 4.85a und 4.85c). Aufgrund der tetragonal verzerrten Struktur von BaTiO₃ und der monoklinen BaTi₂O₅-Nebenphase kann, verglichen mit den SrTiO₃-Proben, mehr Ce⁴⁺ in die BaTiO₃-Proben eingebaut werden, bevor sich die extra CeO₂-Phase bildet. Aus diesem Grund ist das Verhältnis von Ce⁴⁺ zu Ce³⁺ bei BaTiO₃ größer als bei SrTiO₃.

Unter reduzierender Atmosphäre verschiebt sich das Verhältnis der beiden Oxidationsstufen für Cer sowohl bei den BaTiO₃- als auch bei den SrTiO₃-Proben erwartungsgemäß auf die Seite von Ce³⁺. Daher konnte bei den in Abbildung 4.81 und 4.82 gezeigten REM-Aufnahmen und auch durch Röntgendiffraktometrie (Tabelle 4.22 und 4.23) bei den unter reduzierender Atmosphäre kalzinierten Proben keine CeO₂-Phase gefunden werden. Durch den größeren Ionenradius von Ce³⁺ wird es die Erdalkalipositionen im Gitter besetzen und aufgrund des Mangels an Sauerstoff keine eigene Phase bilden.

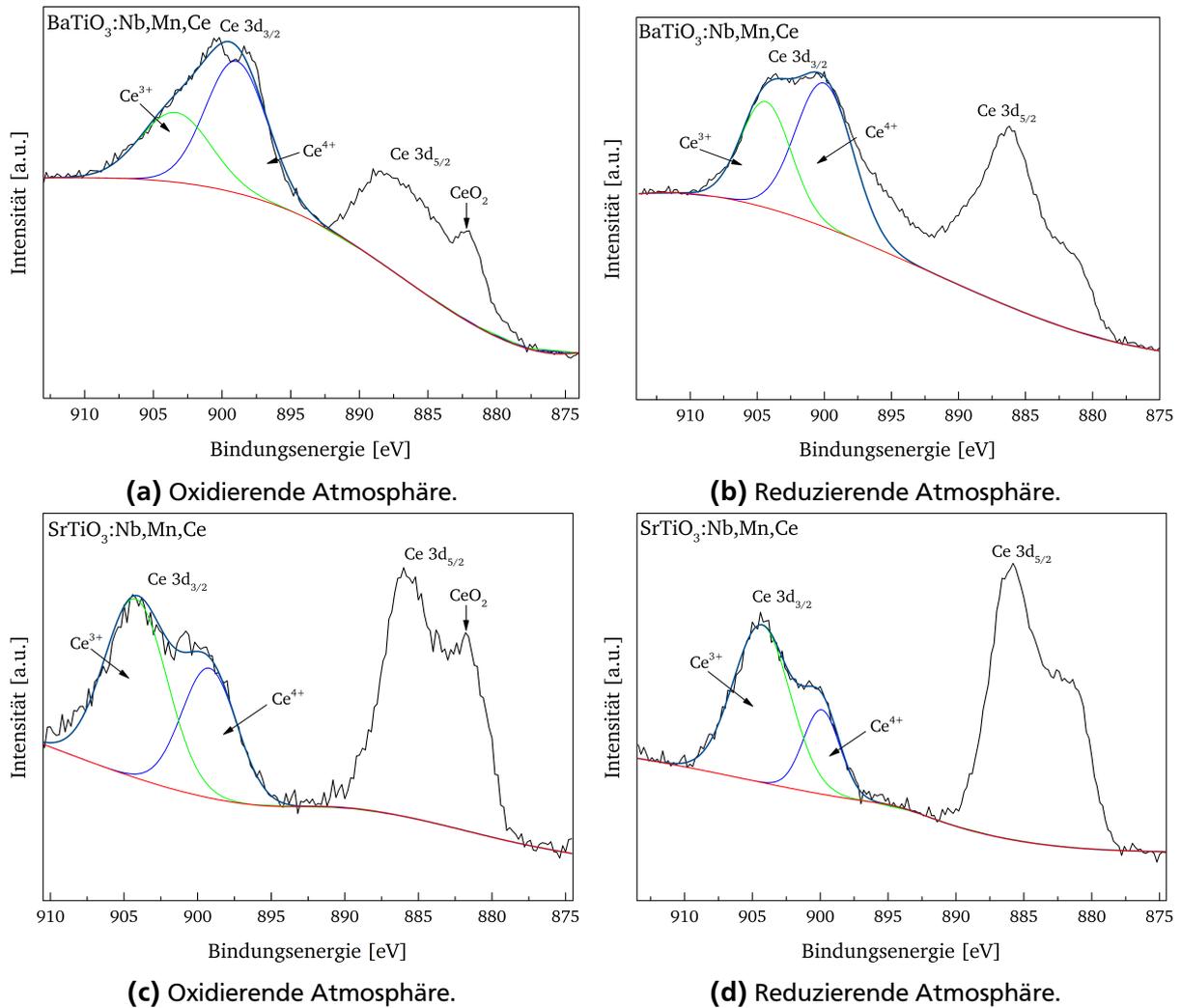


Abbildung 4.85.: Detail-XP-Spektren der Ce 3d-Komponente der Nb, Mn und Ce-dotierten BaTiO₃- und SrTiO₃-Proben unter oxidierender Atmosphäre (linke Spalte) und unter reduzierender Atmosphäre kalzinierte Materialien (rechte Spalte).

Tabelle 4.26.: Ergebnisse der Dekonvolution der Ce 3d-Komponente der XP-Spektren in Abbildung 4.85.

Material	Atmosphäre	Bindungsenergie [eV]	Oxidationszustand	Fläche [a.u.]	FWHM [eV]	Höhe [a.u.]
BaTiO ₃	Oxidierend	898,9	Ce ⁴⁺	15134,2	5,3	2693,0
	Reduzierend	900,0		20000,0	5,0	3757,8
	Oxidierend	903,4	Ce ³⁺	9094,7	6,0	1424,1
	Reduzierend	904,4		12951,8	4,4	2771,0
SrTiO ₃	Oxidierend	899,2	Ce ⁴⁺	3932,3	4,4	837,5
	Reduzierend	899,9		3306,8	3,2	980,4
	Oxidierend	904,2	Ce ³⁺	6134,6	5,0	1154,1
	Reduzierend	904,3		9592,8	4,9	1829,0

4.4 Betrachtung der aus dem statistischen Versuchsplan resultierenden Materialien

Nachdem die Dotierstoffe im Titanat-System in Unterabschnitt 4.2.3 einzeln betrachtet wurden, werden diese nun auf Abhängigkeiten untereinander untersucht. Hierfür wird die in Abschnitt 3.5 beschriebene statistische Versuchsplanung eingesetzt, wobei der Nichtlinearitätskoeffizient α optimiert wird. In diesem Abschnitt 4.4 werden die aus dem Synthesepfad resultierenden Materialien betrachtet und Ergebnisse der elektrischen Messung in Abschnitt 5.5 vorgestellt und diskutiert.

Die vier in Tabelle 4.27 gelisteten Parameter werden variiert.

Tabelle 4.27.: Mithilfe der statistischen Versuchsplanung variierte Parameter und deren Grenzwerte.

Parameter	Grenzwerte
Sr/Ba-Anteil []	0 - 1
Nb-Konzentration [mol%]	0,5 - 2,5
Mn-Konzentration [mol%]	0,04 - 0,4
Ce-Konzentration [mol%]	1 - 3

Nach der chemischen Formel $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ entspricht ein Sr/Ba-Anteil von 0 einer BaTiO_3 -Probe, ein Anteil von 1 entspricht einer SrTiO_3 -Probe und ein Anteil von 0,5 entspricht einer $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Probe. Nach Gleichung 3.5 ergibt sich für vier Parameter eine Versuchsanzahl n von

$$n = S^k = 2^4 = 16 \text{ Versuchen.} \quad (4.32)$$

Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, werden in der Mitte des Versuchsraums fünf Wiederholungsversuche durchgeführt, womit sich die Gesamtanzahl an Versuchen auf 21 erhöht. In Tabelle B.1 in Anhang B sind alle Versuche mit den jeweiligen Parametern tabellarisch gelistet. Die Synthese erfolgt bei 10°C mithilfe von NH_3 als Fällungsreagenz und es werden Al_2O_3 -Flakes als Substrat verwendet.

Abbildung 4.86 zeigt stellvertretend für alle Proben des Versuchsplans jeweils ein Diffraktogramm einer BaTiO_3 (BTO)-, SrTiO_3 (STO)- und $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BST)-Probe. Die Diffraktogramme werden anhand der maximalen Intensität des ersten Al_2O_3 -Reflexes ausgerichtet, um sie miteinander vergleichen zu können. Die vergrößerte Darstellung des intensivsten Titanat-Reflexes der Proben in Abbildung 4.86(b) zeigt eine Verschiebung des BaTiO_3 -Reflexes im Vergleich zum SrTiO_3 -Reflex zu kleineren 2θ -Werten. Dies ist zu erwarten, da das Barium- größer als das Strontium-Atom ist und sich die kubische Einheitszelle des STO daher zu einer tetragonalen Einheitszelle des BTO verzerrt. Die Reflexe der BST-Probe mit einem theoretischen Ba/Sr-Verhältnis von 0,5 (markiert mit einem \times) konnten nicht gefunden werden. In der vergrößerten Darstellung zeigt sich, dass der BST-Reflex deutlich auf der Höhe des BTO-Reflexes liegt und damit vermutlich auch eine tetragonale Struktur vorliegt. Nach Abbildung 3.14 sollte die gewählte Zusammensetzung jedoch eine kubische Struktur zeigen. Die Rietveld-Verfeinerung der undotierten $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Proben hat jedoch gezeigt, dass offensichtlich weniger Strontium als Barium im Kristallgitter eingebaut wird (vgl. Tabelle 4.3). Es ist daher davon auszugehen, dass die BST-Proben in der tetragonalen Perowskit-Struktur kristallisieren.

Bei der Betrachtung der an Luft kalzinierten Materialien im Glühtiegel (siehe Tabelle B.1 in Anhang B)

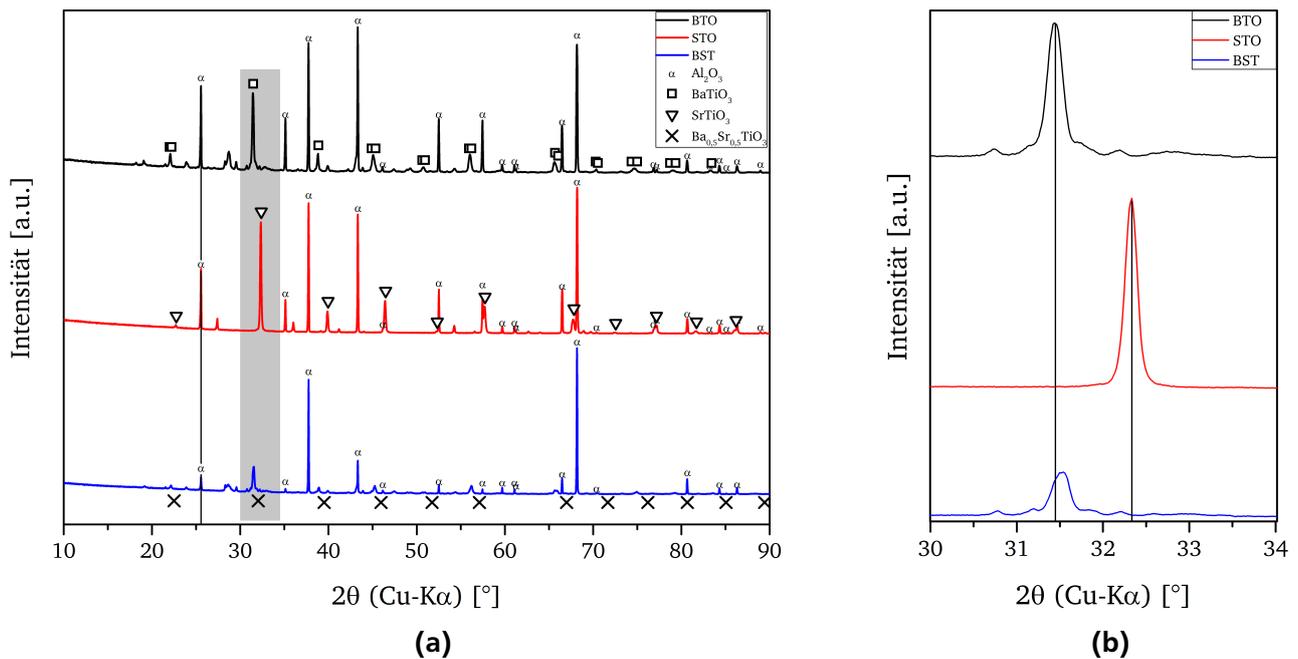


Abbildung 4.86.: Diffraktogramme einer BTO-, STO- und BST-Probe aus dem Versuchsplan. In (b) ist jeweils der intensivste Titanat-Reflex der Proben vergrößert dargestellt.

fällt auf, dass diese unterschiedliche Farbtöne von beige bis braun zeigen. Die Materialien, die am intensivsten braun gefärbt sind (besonders N16, N12, N8), weisen allesamt den höchsten Mangan-Gehalt von 0,4 mol% auf. Werden andere Materialien mit dem gleichen Mangan-Gehalt betrachtet (beispielsweise N2, N6, N10), zeigen diese jedoch eine weniger intensive Braunfärbung. Ein weiterer Parameter scheint einen starken Einfluss auf die Farbe des Materials zu haben und muss berücksichtigt werden: die Unterscheidung zwischen einer BaTiO_3 - und einer SrTiO_3 -Probe. Die Farbmessung der kalzinierten Proben anhand gefüllter Silikone, die später auch für die elektrischen Messungen verwendet werden, zeigt deutlich einen Zusammenhang zwischen der Mangan-Konzentration und der Kristallstruktur. In Abbildung 4.87 ist der Farbabstand ΔE^* (vgl. Abschnitt 2.9) gegenüber dem Mangan-Gehalt der Proben für die Materialgruppen BTO, STO und BST aufgetragen. Da es sich bei den BST-Proben um die bereits oben erwähnten Wiederholungsversuche handelt, besitzen diese alle einen Mangan-Gehalt von 0,22 mol%. Mit steigendem Mangan-Gehalt nimmt der Wert des Farbabstandes unabhängig von der Kristallstruktur ab; die Proben haben also einen dunkleren Farbeindruck. Zwischen den BTO- und STO-Proben lassen sich jedoch zwei deutliche Cluster erkennen, die parallel zur Farbabstands-Achse verschoben sind. Die BST-Proben liegen dazwischen, aber näher bei den BTO-Proben, da bereits gezeigt wurde, dass diese eher dem BTO-Strukturtyp zuzuordnen sind. Zur genaueren Untersuchung des beobachteten Phänomens werden UV-Vis-Messungen der Materialien durchgeführt. In Abbildung 4.88 sind die schwarzen Kurven BaTiO_3 -, die roten SrTiO_3 und die blauen $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Proben. Im Inset zeigt sich, dass die Proben mit der höchsten Mangan-Konzentration von 0,4 mol% (durchgezogenen schwarzen und roten Linien) oberhalb der Proben liegen, die bei der niedrigsten Mangan-Konzentration von 0,04 mol% (gestrichelte Linien) liegen. Die SrTiO_3 -Proben zeigen zwischen 450 und 550 nm eine Absorption. Dieser Bereich entspricht einem Rotton im Sichtbaren. Werden die $F(R)$ -Werte bei 375 nm (an der Kante zum UV-Bereich) und bei 460 nm (im sichtbaren; für das menschliche Auge rot erscheinenden Bereich) gegenüber der

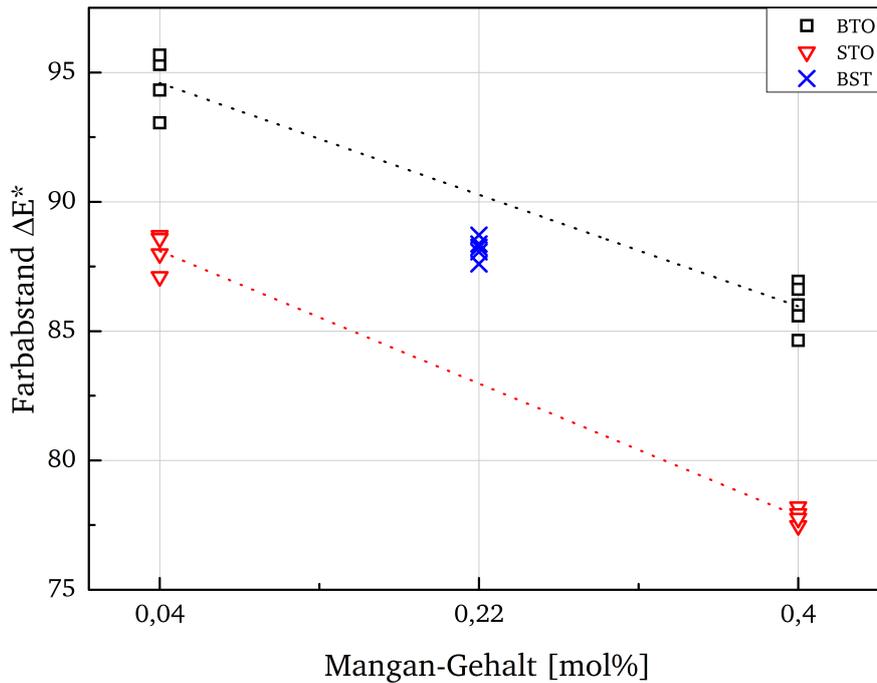


Abbildung 4.87.: Farbabstand ΔE^* aufgetragen gegenüber dem Mangan-Gehalt der Proben, differenziert in die Materialgruppen BTO, STO und BST.

Mangan-Konzentration aufgetragen, zeigen sich die bereits bei der Farbmessung beobachteten Cluster (Abbildung 4.89).

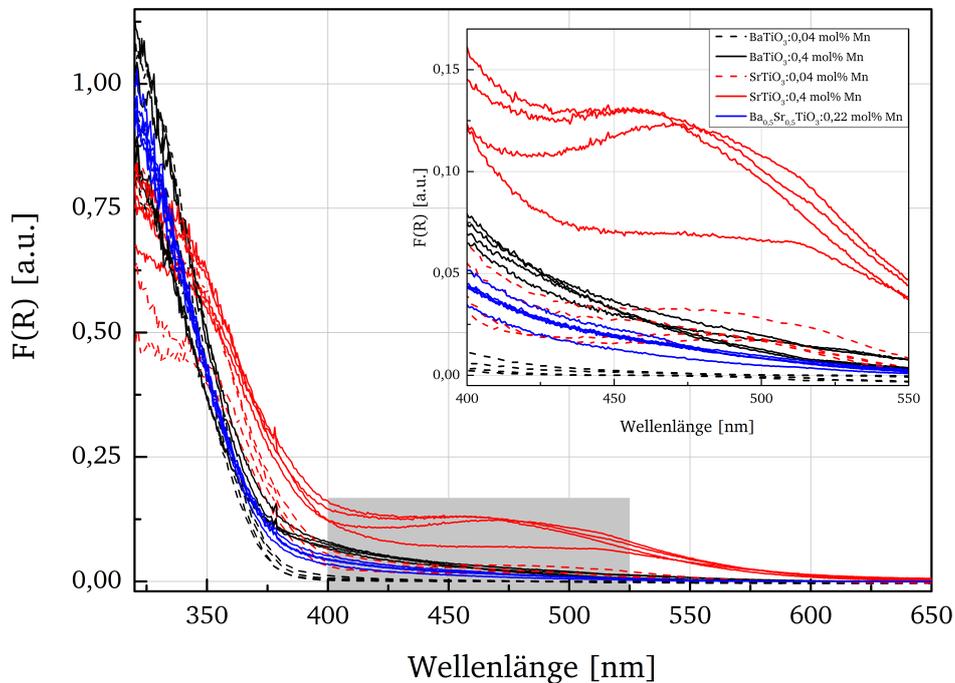


Abbildung 4.88.: UV-Vis-Spektren der Proben aus dem Versuchsplan.

Da der beschriebene Farb-Effekt bei der Herstellung von Vergleichsproben über Festkörpersynthesen (bei der ein BaTiO₃- bzw. SrTiO₃-Gehalt von nahezu 100 % erreicht wird) nicht nachgestellt werden kann, muss der Grund in der Nebenphasenbildung zu finden sein. In Abbildung 4.47 in Unterunterab-

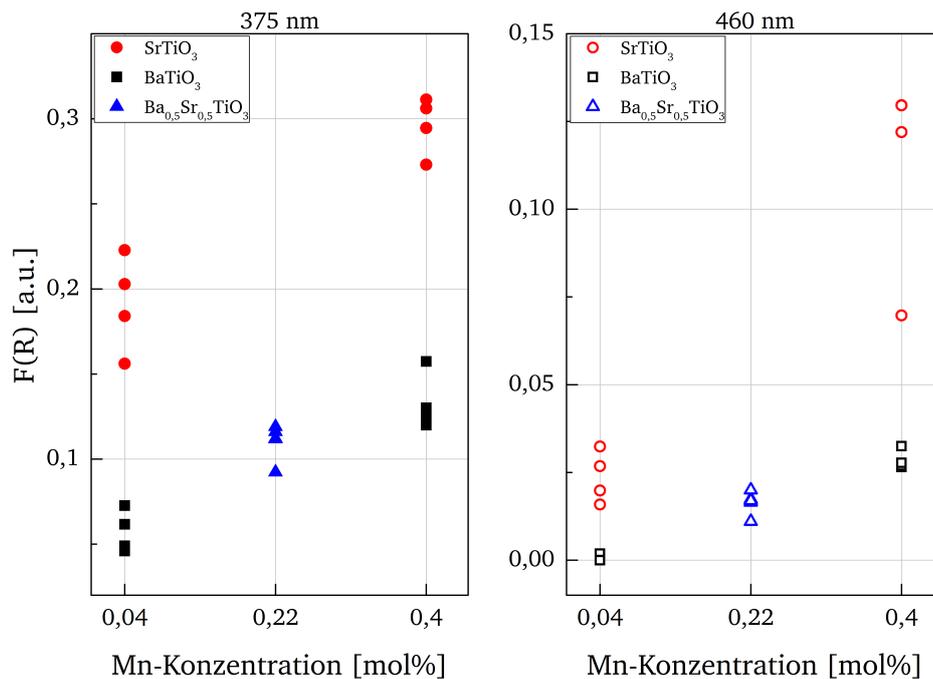


Abbildung 4.89.: F(R)-Werte aus den UV-Vis-Spektren bei zwei verschiedenen Wellenlängen.

schnitt 4.2.3.2 wurde bereits beschrieben, dass die Nebenphasenbildung der BaTiO₃-, nicht aber die der SrTiO₃-Proben durch die Zugabe von Mangan begünstigt wird. Bildet sich die BaTi₂O₅-Phase, wird der Einbau von Mangan in das Kristallgitter vereinfacht. Im Gegensatz dazu ist die Substitution der Titan-Gitterplätze im SrTiO₃ mit einer höheren Energie verbunden, wodurch das Mangan in Clustern vorliegt (siehe EDX-Mapping in Abbildung 4.51) bzw. eine eigene (bräunliche) Manganoxid-Phase bildet, deren Anteil jedoch unter der Nachweisgrenze für Röntgendiffraktometrie liegt.

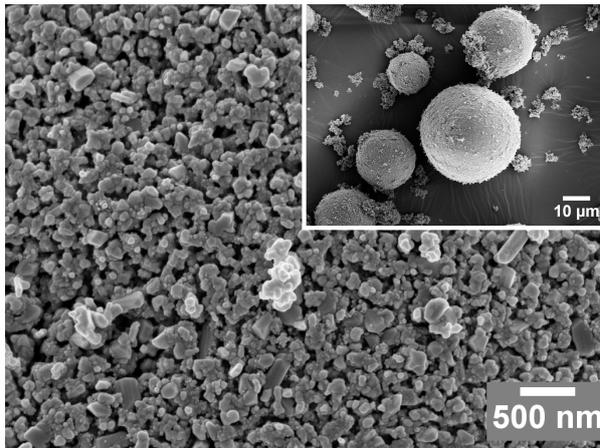
4.5 Fällung auf kugelförmigem Substrat

Als Substrat wurde bei den bisher untersuchten Materialien ausschließlich Al₂O₃-Flakes verwendet. Es hat sich besonders gut dafür geeignet, das Wachstum der Kristallite mithilfe eines REM's zu evaluieren oder Rietveld-Verfeinerungen durchzuführen (vgl. Unterabschnitt 4.1.1). Sie besitzen jedoch einen rheologischen Nachteil, da durch die Bildung von „Kartenhausstrukturen“ (Verkantungen) im Polymer die dynamische Viskosität herabgesetzt wird. Außerdem können sich unerwünschte, isotrope elektrische Eigenschaften im Komposit einstellen. Es eignet sich daher besser für den Einsatz in dünnen Schichten. Außerdem ist die Dichte des Materials mit ca. 4 g/cm³ noch sehr hoch. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse werden nun auf kugelförmige Substrate übertragen. Es werden mit Nb (0,5 mol%), Mn (0,4 mol%) und Ce (1 mol%) dotierte Barium- und Strontiumtitanate hergestellt. Die Kalzinierungstemperatur wurde auf maximal 1050 °C festgelegt, da bei höheren Temperaturen eine Verschmelzung der BaTi₂O₅-Phase mit dem Substrat abläuft (vgl. Unterabschnitt 4.2.2) und bei den SphereFill-Microspheres eine Diffusion von Eisen und Alkalimetallen in die Beschichtung nicht ausgeschlossen werden kann (vgl. Unterabschnitt 4.1.3).

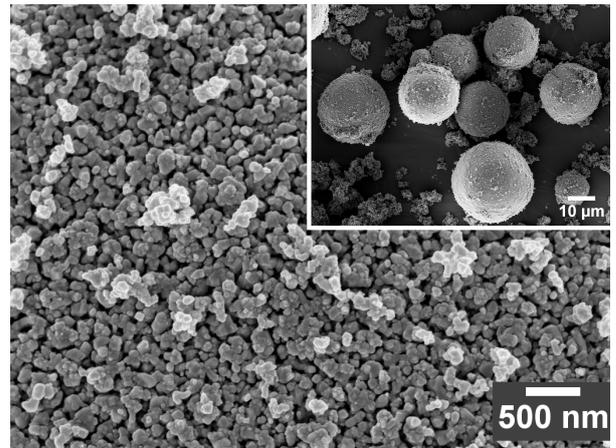
REM-Aufnahmen von BaTiO₃- und SrTiO₃-Proben, kalziniert bei unterschiedlichen Temperaturen auf Al₂O₃-Kugeln als Substrat sind in Abbildung 4.90 dargestellt. Die Al₂O₃-Kugeln sind dicht belegt und auf

den REM-Aufnahmen (Insets) ist fein verteilte Nebenfällung zu erkennen. Da es sich bei dem Substrat nicht um Hohlkugeln handelt, liegt die pyknometrisch bestimmte Dichte der kalzinierten Materialien zwischen 3,8 und 4,1 g/cm³. Bei einer Temperatur von 850 °C liegen die Kristallite der BaTiO₃-Probe sehr fein verteilt vor, die mit steigender Temperatur zu größeren Kristalliten zusammenwachsen. Bei der Probe, die bei 1050 °C kalziniert wurde, haben sich durch das Zusammenwachsen deutlich sichtbar Korngrenzen gebildet. Die Kristallite der SrTiO₃-Proben wachsen ebenfalls mit steigender Temperatur. Das typische, „kubische“ Wachstum der Kristallite bei einer Temperatur von 1050 °C, das in Unterabschnitt 4.2.1 bereits ausführlich beschrieben wurde, ist deutlich zu erkennen. Im Gegensatz zu der bei gleicher Temperatur kalzinierten BaTiO₃-Probe zeigen die Kristallite jedoch weniger Korn-Korn-Kontakt. In Abbildung 4.91 sind REM-Aufnahmen der Materialien gleicher Zusammensetzung auf Alumosilikat-Hohlkugeln als Substrat dargestellt. Die Partikelgrößenverteilung der SphereFill-Microspheres (Abbildung 4.10) zeigt einen größeren Feinanteil als bei den Al₂O₃-Kugeln (Abbildung 4.7), wodurch der Anteil an Nebenfällung geringer ausfällt (vgl. Insets in Abbildung 4.90 mit Abbildung 4.91), da diese durch die feineren Partikel und Bruchstücke abgefangen wird.

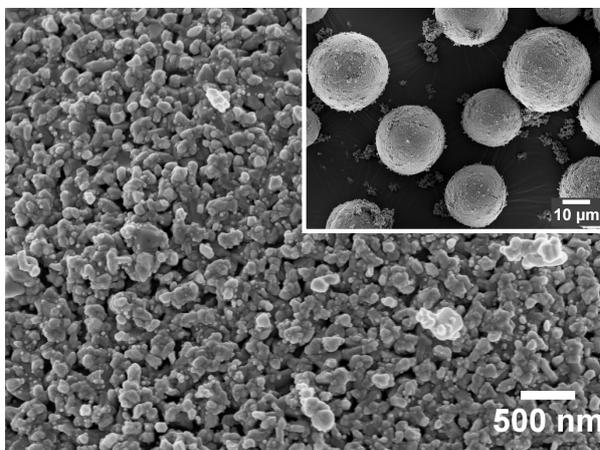
Die Dichte der SphereFill-Microsphere-Materialien wurde pyknometrisch zu Werten zwischen 1,2 und 1,5 g/cm³ bestimmt und eignet sich unter diesem Gesichtspunkt sehr gut als Füllstoff. Das Problem der Verschmelzung der Beschichtung mit dem darunterliegenden Substrat zeigt sich jedoch bei fast allen Proben. Eine Ausnahme stellt die bei 850 °C kalzinierte SrTiO₃-Probe dar. Verglichen mit den zuvor untersuchten Proben auf Al₂O₃-Basis sind die Kristallite deutlich kleiner. Da die (Al₂O₃)_n·(SiO₂)_m-Hohlkugeln einen amorphen Anteil Silika enthalten (siehe Abbildung 4.11 und Gleichung 4.3), haben die sich an der Oberfläche des Substrates bildenden Keime in der Suspension keine vorgegebene kristalline Wachstumsrichtung. Die Diffusion von Alkalimetallen, deren Ionenradius klein ist und sie sich daher in andere Kristallstrukturen einfach einbauen können, führt zu einer Absenkung des Schmelzpunktes der funktionellen Schicht [76] und irregulärem Kornwachstum. Zudem sind Alumosilikate aufgrund der Hydrolyse von Al³⁺ und Kofällung in BaTiO₃ bzw. SrTiO₃ leichter angreifbar als Aluminiumoxid.



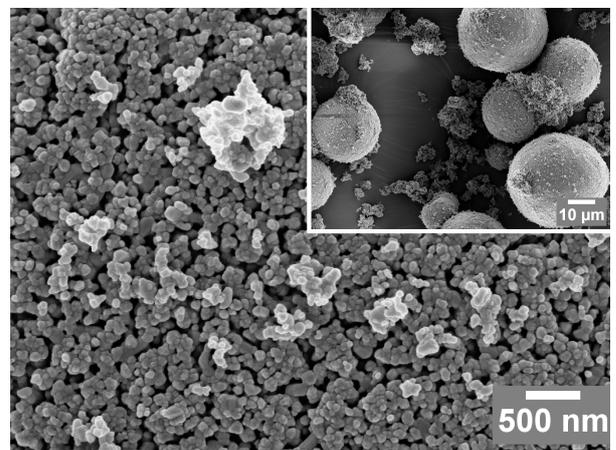
(a) BaTiO₃, 850 °C, Luft



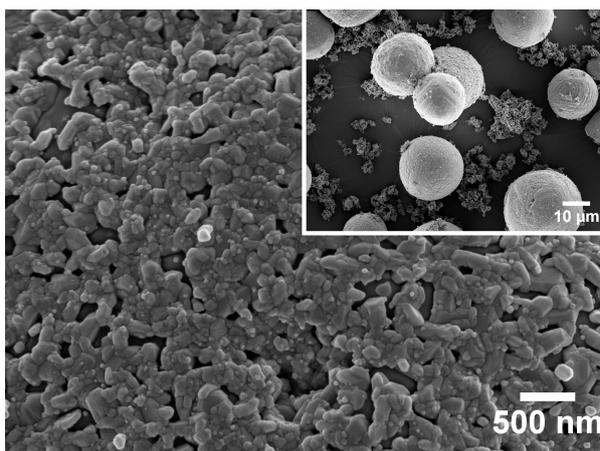
(b) SrTiO₃, 850 °C, Luft



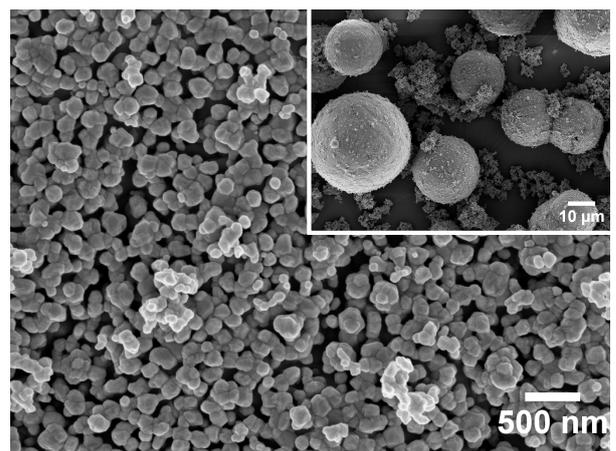
(c) BaTiO₃, 950 °C, Luft



(d) SrTiO₃, 950 °C, Luft

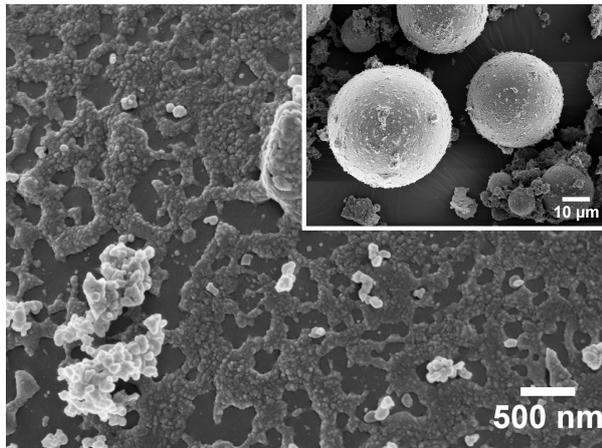


(e) BaTiO₃, 1050 °C, Luft

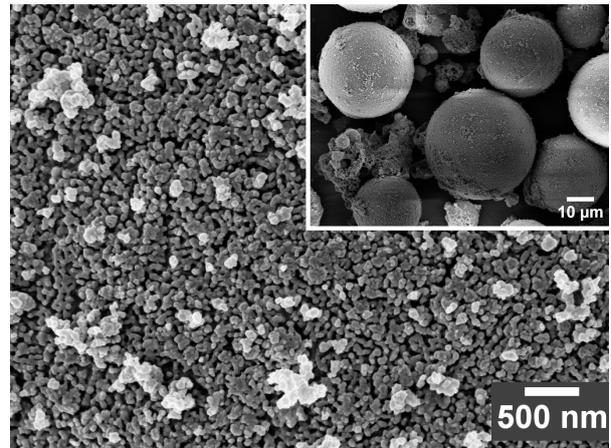


(f) SrTiO₃, 1050 °C, Luft

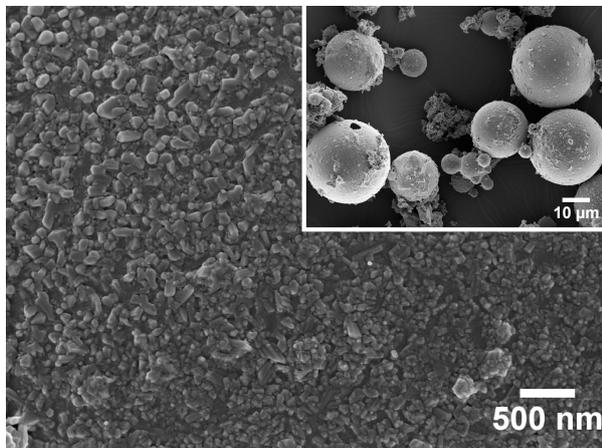
Abbildung 4.90.: REM-Aufnahmen einer BaTiO₃-Probe (linke Spalte) und einer SrTiO₃-Probe (rechte Spalte) auf Al₂O₃-Kugeln als Substrat, die jeweils mit Nb, Mn und Ce dotiert und an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurden.



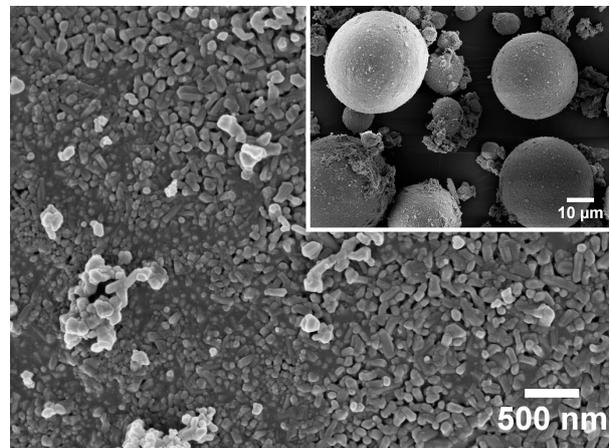
(a) BaTiO₃, 850 °C, Luft



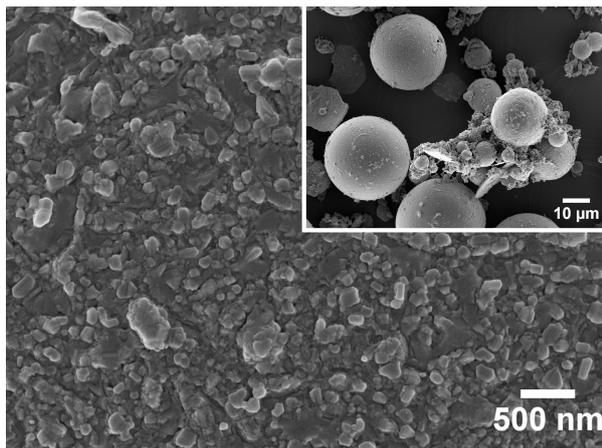
(b) SrTiO₃, 850 °C, Luft



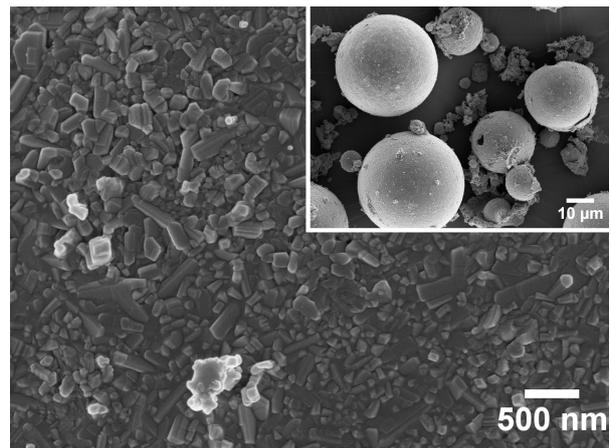
(c) BaTiO₃, 950 °C, Luft



(d) SrTiO₃, 950 °C, Luft



(e) BaTiO₃, 1050 °C, Luft



(f) SrTiO₃, 1050 °C, Luft

Abbildung 4.91.: REM-Aufnahmen einer BaTiO₃-Probe (linke Spalte) und einer SrTiO₃-Probe (rechte Spalte) auf (Al₂O₃)_n·(SiO₂)_m-Hohlkugeln als Substrat, die jeweils mit Nb, Mn und Ce dotiert und an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurden.

5 Elektrische Charakterisierung der Materialien

Nachdem im vorangegangenen Kapitel ausführlich die Synthese der Materialien erläutert und eine detaillierte Materialcharakterisierung durchgeführt wurde, werden in dem nun folgenden Kapitel die elektrischen Eigenschaften untersucht. Hierfür werden Füllstoff-Silikon-Komposite hergestellt, deren Probenpräparation in Abschnitt 5.1 beschrieben wird. Die Methode der elektrischen Messung wird in Abschnitt 5.2 vorgestellt, Perkolations-effekte werden in Abschnitt 5.3 untersucht, Ergebnisse der Messungen werden in Abschnitt 5.4 und des statistischen Versuchsplans in Abschnitt 5.5 diskutiert.

5.1 Probenherstellung

Um die nicht-linearen Eigenschaften des hergestellten Materials zu ermitteln, werden applikationsnah Füllstoff-Silikon-Komposite hergestellt. Hierfür wird der Füllstoff mit einem Zweikomponenten Silikon (Elastosil® 601 A/B, Wacker, Zweikomponenten Raumtemperatur-vulkanisierbares Elastomer) gemischt. Die Massenkonzentration des Füllstoffes wird für die Materialien auf Al₂O₃-Substraten (Flakes und Kugeln) auf einen Wert von 25 % festgelegt. Um die Vergleichbarkeit mit den Materialien auf Alumosilikat-Hohlkugeln zu gewährleisten, die eine deutlich geringere Dichte besitzen als die Al₂O₃-basierten Substrate, wird die Massenkonzentration (MK) in eine Volumenkonzentration (VK) umgerechnet. Eine Massenkonzentration von 25 % entspricht nach Gleichung 5.1 für die Materialien auf Al₂O₃-Substraten (Flakes und Kugeln) mit einer Dichte von ~4,0 g/cm³ einer Volumenkonzentration von 7,8 %.

$$VK_{Al_2O_3} = \frac{\frac{MK}{\rho_{Al_2O_3}}}{\frac{(100 - MK)}{\rho_{Silikon}} + \frac{MK}{\rho_{Al_2O_3}}} = \frac{\frac{25 \%}{4,0 \frac{g}{cm^3}}}{\frac{(100 - 25 \%)}{1,02 \frac{g}{cm^3}} + \frac{25 \%}{4,0 \frac{g}{cm^3}}} = 7,8 \% \quad (5.1)$$

Die Materialien, basierend auf den Alumosilikat-Hohlkugeln mit einer Dichte von 1,3 g/cm³, haben bei gleicher Volumenkonzentration eine Massenkonzentration von 9,7 %.

Die Mischung erfolgt in einem Labormischgerät (Hauschild vacuum-series SpeedMixer DAC 400.2 VAC-P) bei dem gleichzeitig eine angeschlossene Vakuumpumpe dafür sorgt, Einschlüsse von Luftblasen zu vermeiden. Das so homogenisierte Gemisch wird anschließend als dünner Silikonfilm auf eine zuvor gereinigte Glasplatte mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mm s⁻¹ gerakelt. Die Glasplatte mit dem Silikonfilm wird für 30 Minuten auf einer 70 °C heißen Heizplatte belassen, damit dieser vollständig vernetzen kann¹. Nun werden je Film zwei kreisrunde Proben mit einem Durchmesser von 6 cm ausgestanzt und die Dicke mit einem Wirbelstrommessgerät (Helmut Fischer GmbH, Dualscope® FMP40) ermittelt. Aufgrund von Adhäsionseffekten schwankt die Schichtdicke um einen Wert von etwa 510 μm

¹ Der Hersteller gibt für Probendicken von 1 cm für das verwendete Elastosil® 601 A/B im Produktdatenblatt eine Aushärtedauer von mindestens 20 min bei 70 °C bei direktem Heizkontakt an [159].

$\pm 20 \mu\text{m}$. Die Proben werden nach einem standardisierten Prozess über Nacht in einer Trockenkammer bei einer Luftfeuchtigkeit $< 15 \%$ gelagert, damit die Proben nachvernetzen können und die Anlagerung von Wassermolekülen aus der Luft minimiert wird.

5.2 Elektrische Messung

Die Schemazeichnung in Abbildung 5.1 verdeutlicht die Messmethode zur Ermittlung der elektrischen Eigenschaften der Füllstoff-Silikon-Komposite. Es handelt sich um eine Ringelektrodenanordnung aus Messing mit einer oberen (Elektrode Nr. 3 in Abbildung 5.1) und unteren Elektrode (Elektrode Nr. 1 in Abbildung 5.1), sowie einem Guard-Ring (Elektrode Nr. 2 in Abbildung 5.1). An der oberen Elektrode, die ein Rogowski-Profil² besitzt, liegt die Spannung U an (Hochspannungsquelle: Heinzinger Electronic GmbH (PNChp 10000-20 ump)); an der gefedert gelagerten³ unteren Elektrode wird der elektrische Strom I über ein Picoamperemeter gemessen (Keithley 6514 System Electrometer). Die Luftfeuchtigkeit wird während der Messung in einem abgeschlossenen Raum, in dem die Elektrodenanordnung steht, mithilfe von Silikagel unter 20% gehalten, da die Anfälligkeit für Schwankungen in der Messung mit steigender Luftfeuchtigkeit zunimmt. Der Füllstoff in der Polymermatrix stellt Senken für die Adsorption von Wasser dar, wodurch die Permittivität und die DC-Leitfähigkeit steigt [161–164].

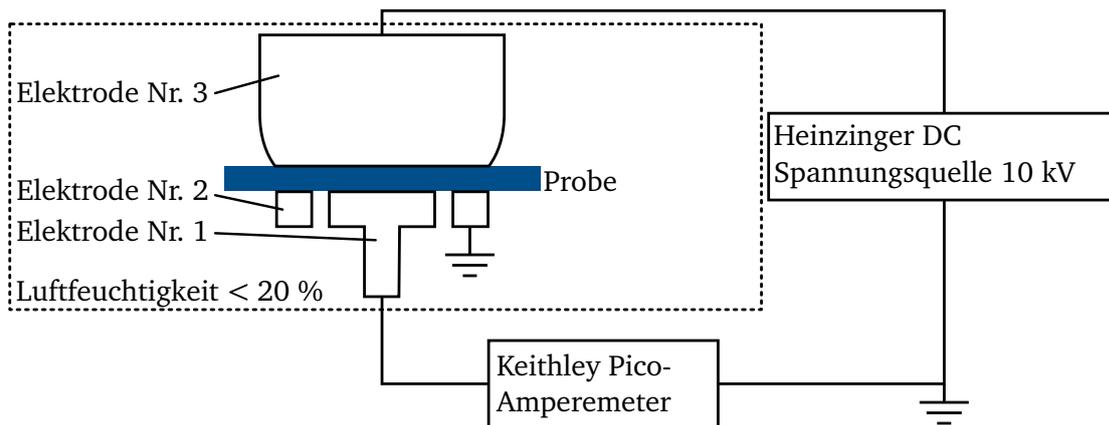


Abbildung 5.1.: Messsystem zur Bestimmung elektrischer Eigenschaften von Silikonproben.

Da am Guard-Ring das gleiche Potential wie an der Zentralelektrode anliegt, aber nicht zur Strommessung herangezogen wird, sorgt er für eine Feldverdrängung an den Rändern und damit Homogenisierung der Feldlinien an der eigentlichen Messelektrode Nr. 1 (in der vergrößerten Abbildung 5.2 durch Pfeile veranschaulicht).

Der spezifische Durchgangswiderstand ρ wird nach DIN IEC 60093 [165] berechnet:

$$\rho = R_x \cdot \frac{A_{\text{Elektrode}}}{h_0} \quad (5.2)$$

² Zwischen zwei Elektroden eines Plattenkondensators existiert eine Äquipotentiallinie, auf der die elektrische Feldstärke immer kleiner als im homogenen Bereich des Feldes ist. Mithilfe dieses abgerundeten Rogowski-Profiles können elektrische Elektroden so geformt werden, dass an den Kanten keine Feldüberhöhungen entstehen und elektrische Durchschläge vermieden werden [160].

³ Die Federung ermöglicht einen besseren Probenkontakt.

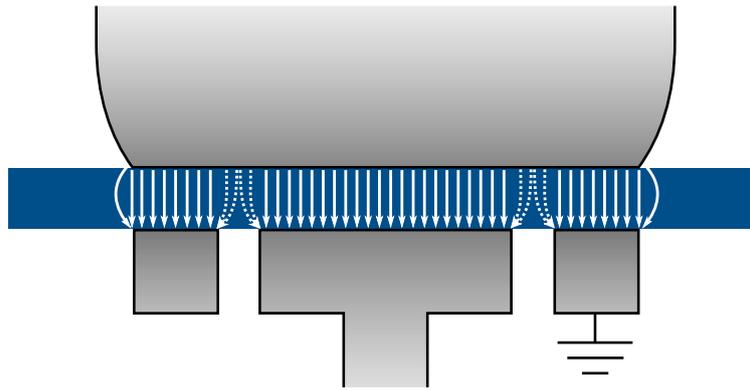


Abbildung 5.2.: Schematische Veranschaulichung der Funktionsweise eines Guardrings zur Homogenisierung der Feldlinien. Die gestrichelt dargestellten Feldlinien löschen sich gegenseitig aus.

Hierbei ist R_x der gemessene Durchgangswiderstand in Ω , der sich aus dem Quotienten der angelegten Spannung U in Volt und dem gemessenen elektrischen Strom I in Ampere ergibt und h_0 die Probendicke. Die Elektrodenfläche $A_{\text{Elektrode}}$ wird für kreisförmige Elektroden über die Kreisfläche $A_{\text{Kreisfläche}}$ hergeleitet (vgl. Abbildung 5.3):

$$A_{\text{Kreisfläche}} = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \quad (5.3)$$

Die Spaltbreite g zwischen äußerer und innerer Elektrode beträgt bei der verwendeten Elektrode 2,5 mm und geht mit $g/2$ in die Kreisflächenberechnung ein, da sich die Homogenisierung des Feldes durch den Guardring auch auf diesen Bereich beschränkt. Durch Einsetzen von $g/2$ und dem Durchmesser der inneren Elektrode d_1 (20 mm) in Gleichung 5.3 kann die Elektrodenfläche $A_{\text{Elektrode}}$ errechnet werden:

$$A_{\text{Elektrode}} = \pi \cdot \left[\left(\frac{d_1}{2}\right) + \left(\frac{g}{2}\right) \right]^2 = \frac{\pi \cdot (d_1 + g)^2}{4} \quad (5.4)$$

Um Proben unterschiedlicher Geometrie miteinander vergleichen zu können, wird häufig mit der elektrischen Feldstärke und Stromdichte gerechnet. Die elektrische Feldstärke E wird aus der Division der elektrischen Spannung U mit der Dicke der Probe h_0 erhalten:

$$E = \frac{U}{h_0} \quad (5.5)$$

Wird der elektrische Strom I durch die effektive Elektrodenfläche $A_{\text{Elektrode}}$ geteilt, wird die Stromdichte J erhalten:

$$J = \frac{I}{A_{\text{Elektrode}}} \quad (5.6)$$

Um die elektrische Kennlinie eines Silikon-Komposits zu bestimmen, wird die Spannung alle zwei Minuten um 500 V beginnend bei 500 V stufenweise bis auf 10 kV erhöht und der elektrische Strom gemessen. In Abbildung 5.4 ist der zeitliche Verlauf einer Stufe bei einer konstanten Spannung von 8 kV gezeigt.

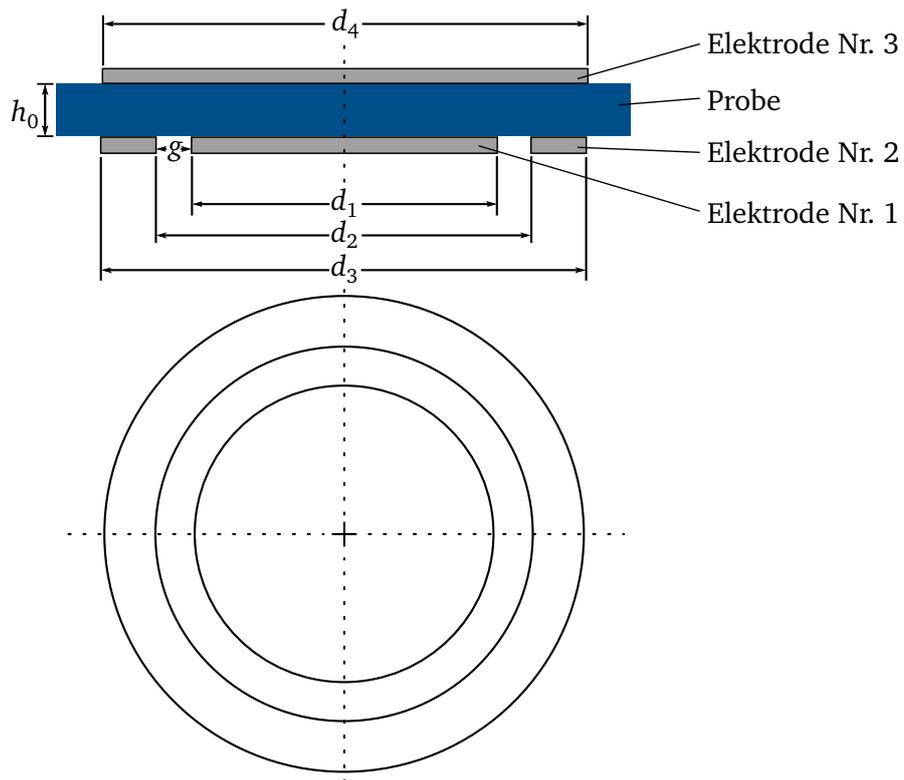


Abbildung 5.3.: Elektrodenanordnung zur Messung des Durchgangswiderstandes einer ebenen Probe nach DIN 60093 [165].

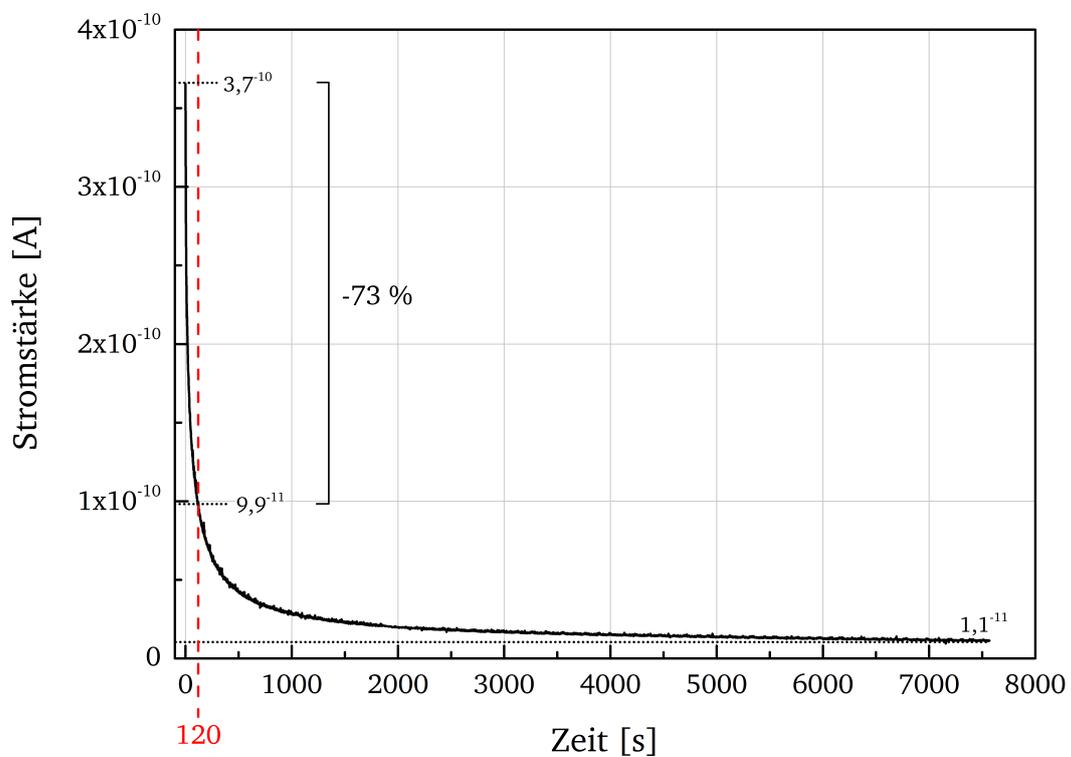


Abbildung 5.4.: Exponentieller Abfall der Stromstärke gegenüber der Zeit bei einer Spannung von 8 kV. Nach zwei Minuten ist die Stromstärke um ca. 73 % gesunken.

Der exponentielle Abfall der elektrischen Stromstärke, der auch als Depolarisation bezeichnet wird, lässt sich mithilfe des Ersatzschaltbildes in Abbildung 5.5 erklären [160].

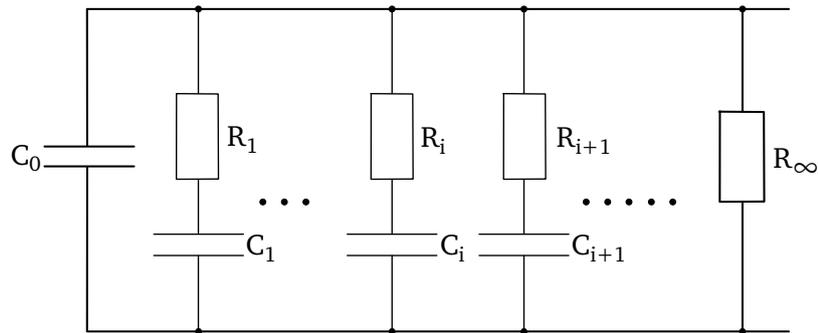


Abbildung 5.5.: Polarisationsersatzschaltbild eines Dielektrikums. Gezeichnet nach [160].

Aufgrund von kapazitiven Effekten (Vakuumkapazität C_0) kommt es jeweils direkt nach dem Anlegen einer Spannung zu einer Aufladung des Materials. Anschließend laufen verschiedene Polarisationsvorgänge ab, die in Abbildung 5.6 dargestellt sind und durch Parallelschaltung von RC-Gliedern berücksichtigt werden. Das fortschreitende Laden der Kapazitäten führt zunächst zu einem hohen Stromfluss, der mit dem Erreichen der maximalen Kapazität immer kleiner wird. Die vorgeschalteten Widerstände bewirken einen verringerten Stromfluss zwischen den einzelnen Kapazitäten und gehen damit in die Ladezeit ein. Zuletzt stellt sich der stationäre Gleichstromwiderstand R_∞ ein. Dieses Gleichgewicht stellt sich abhängig von den Materialeigenschaften unterschiedlich schnell ein; dies kann mehrere Tage dauern.

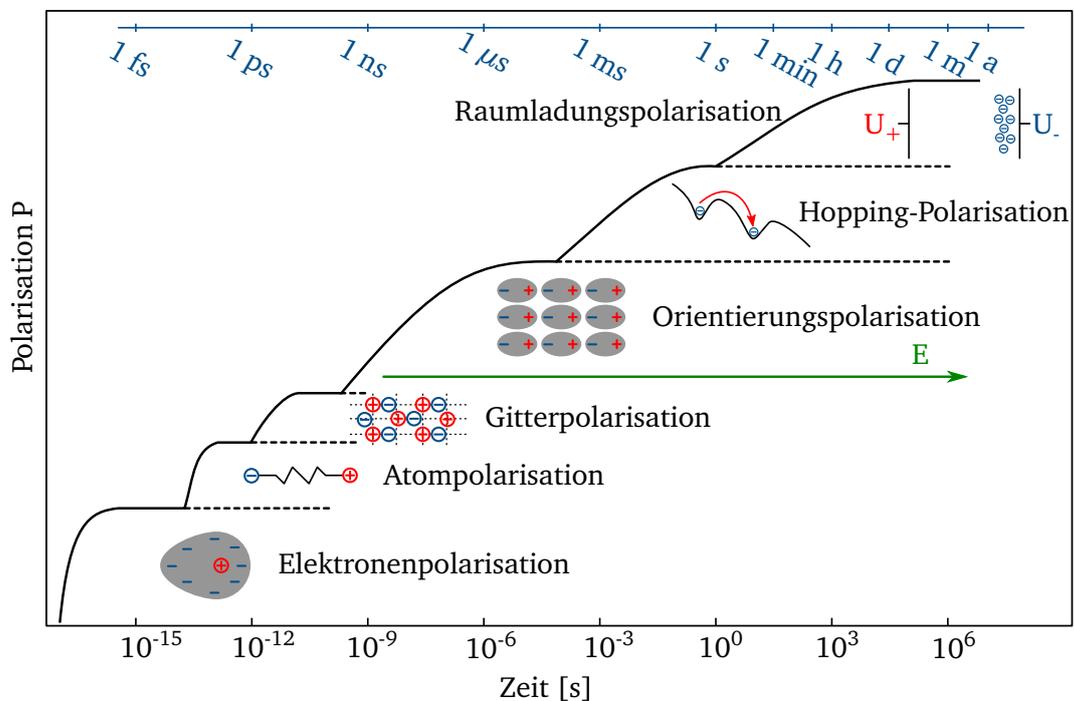


Abbildung 5.6.: Polarisationsmechanismen in zeitlicher Abfolge bei angelegtem elektrischem Feld. Gezeichnet nach [166, 167].

Da nach zwei Minuten die Stromstärke bereits um ca. 73 % gegenüber dem Endwert nach zwei Stunden gesunken ist, wird jede Spannungsstufe für zwei Minuten gehalten und anschließend der Mittelwert der Stromstärke über diesen Zeitraum gebildet. Außerdem ist aus Abbildung 5.6 ersichtlich, dass nach zwei Minuten bereits die meisten Polarisationsmechanismen abgelaufen sind und nur noch die Raumladungspolarisation abläuft. Für eine präzise Messung müsste jede Stufe für mehrere Stunden gehalten werden, bis sich ein stationärer Endwert einstellt. Um Depolarisationseffekte gänzlich zu vermeiden, müssten die einzelnen Spannungsstufen sogar direkt angefahren werden und anschließend die Messung der Stromstärke bis zum stationären Endwert erfolgen. Da die Messung lediglich eine Abschätzung des Nichtlinearitätskoeffizienten sowie der Schaltfeldstärke liefern soll, wird aus Zeitgründen die geringere Stufendauer gewählt.

In Abbildung 5.7a sind schematisch die Kennlinien eines linear elektrisch (schwarz) und eines nicht-linear elektrisch leitfähigen Materials (blau) gegenübergestellt.

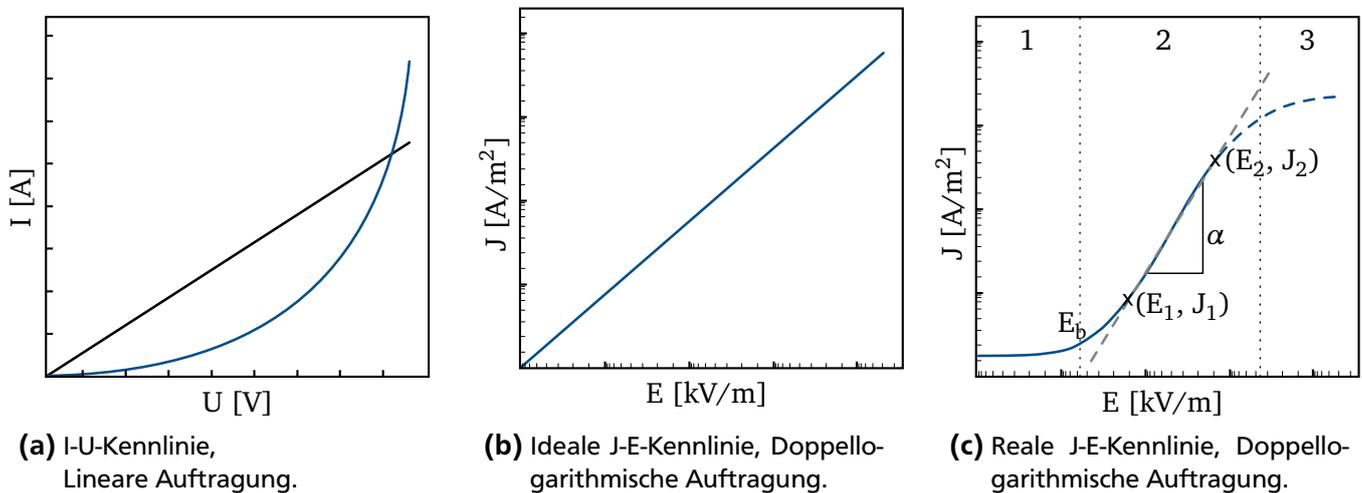


Abbildung 5.7.: Unterschiedliche Darstellung von linear (schwarz) und nicht-linear elektrischem Verhalten (blau).

Die lineare Auftragung zeigt, dass das linear elektrisch leitfähige Material dem bekannten Ohm'schen Gesetz folgt und die Stromstärke mit größer werdender Spannung bei konstantem elektrischen Widerstand R (entspricht der Steigung der Geraden) steigt. Dagegen steigt die Stromstärke des nicht-linear elektrisch leitfähigen Materials mit größer werdender Spannung schneller an; der elektrische Widerstand ist variabel. Werden elektrische Stromstärke in elektrische Stromdichte und Spannung in elektrische Feldstärke umgerechnet und die nicht-lineare Kurve doppellogarithmisch aufgetragen, wird Abbildung 5.7b erhalten. Dies stellt die Kennlinie eines idealen Materials dar. Für reale feldsteuernde Materialien (Abbildung 5.7c) ist es sinnvoll die Kurve in drei Bereiche aufzuteilen. In Bereich 1 überlagern sich lineare mit nicht-linearen Effekten, wodurch die Nichtlinearität sehr schwach ausgeprägt ist. Bereich 2 beginnt bei der Schaltfeldstärke E_b , die den Übergang zum stark nicht-linearen Bereich definiert. Die Steigung in diesem Bereich entspricht dem Nichtlinearitätskoeffizienten α . Dieser Koeffizient berechnet sich nach folgender Formel:

$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{J_2}{J_1}\right)}{\log\left(\frac{E_2}{E_1}\right)} \quad (5.7)$$

Die Sättigungsfeldstärke, bei der die Kurve wieder abflacht, markiert den Beginn von Bereich 3. Der erneute Anstieg des elektrischen Widerstandes ist bedingt durch ein Zusammenbrechen der Potentialbarrieren bei hohen elektrischen Feldstärken, wodurch der Gesamtwiderstand des Materials überwiegt [4].

5.3 Perkolationseffekte

Mit ihrem hohen Aspektverhältnis (geringe Dicke bei großer Fläche) ist die Verwendung von Al_2O_3 -Flakes vor allem bei dünnen Schichten, Filmen und Lacken vorteilhaft, da sich im Komposit ein sogenannter Leitpfad bei vergleichsweise geringer Massenkonzentration ausbilden kann. Abbildung 5.8 zeigt REM-Aufnahmen von Silikon-Komposit-Querschnitten, gefüllt mit Al_2O_3 -Flake geträgerten Proben bei unterschiedlicher Massenkonzentration.

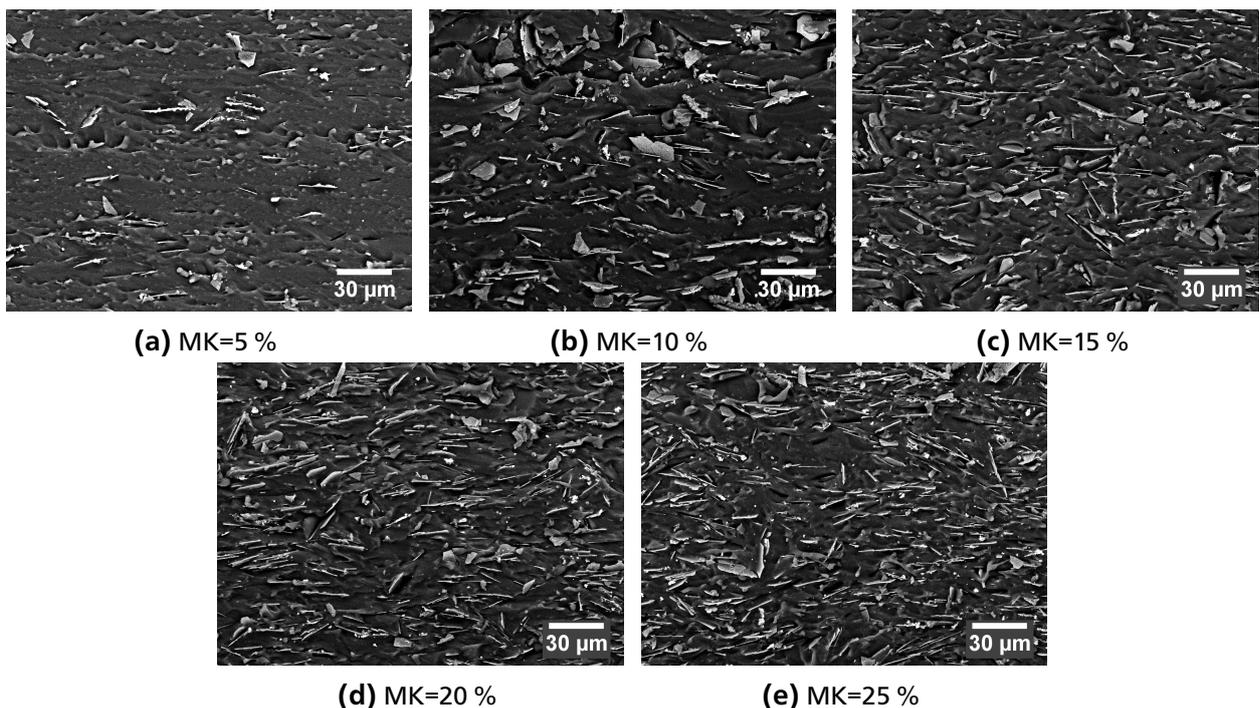


Abbildung 5.8.: REM-Aufnahmen (aufgenommen mit einem Rückstreudetektor) von Silikon-Komposit-Querschnitten, gefüllt mit Al_2O_3 -Flake geträgerten Proben bei unterschiedlicher Massenkonzentration.

Durch die Verwendung des Rückstreudetektors, mit dem Elementkontraste sichtbar gemacht werden können, kann die Lage der Flakes in der Matrix evaluiert werden. Da die Silikone gerakelt werden, orientieren sich die Flakes entlang der Vorschubrichtung des Rakels. Zur Ermittlung der J-E-Kennlinien wird ein Potential an die Proben angelegt, das bei den REM-Aufnahmen entsprechend zwischen Bildober- und

Bildunterseite angelegt wird. Für die Bildung von Leitpfaden ist die Ausrichtung der Flakes daher hinderlich. In der späteren Anwendung (beispielsweise bei einer Hochspannungsmuffe) wird das Material natürlich nicht mehr gerakelt, sondern vergossen. Doch auch hier können die Flakes sogenannte Kartenhausstrukturen bilden und Einspritzdüsen verstopfen. Der Einsatz von kugelförmigem Material ist daher zu empfehlen. REM-Aufnahmen der Silikon-Querschnitte von hergestellten Füllstoffen auf Al_2O_3 - und $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n \cdot (\text{SiO}_2)_m$ -Kugeln als Substrat sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

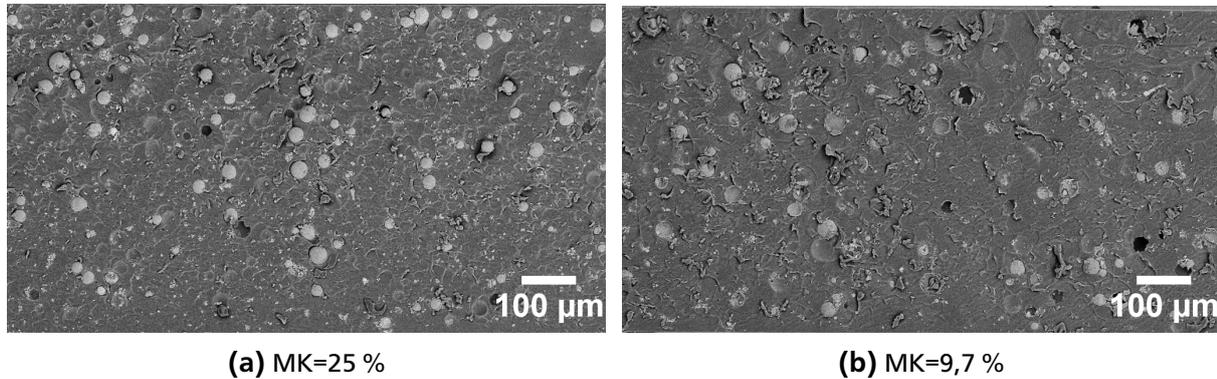


Abbildung 5.9.: REM-Aufnahmen (aufgenommen mit einem Rückstreudetektor) von Silikon-Komposit-Querschnitten, gefüllt mit Al_2O_3 -Kugeln (a) und $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n \cdot (\text{SiO}_2)_m$ -Hohlkugeln (b) geträgerten Proben mit gleicher Volumenkonzentration.

Wie erwartet, zeigen die Querschnitte keine Vorzugsorientierung und eine gleichmäßige Verteilung des Füllstoffes. Hohlräume oder scheinbar locker aufliegende Kugeln sind der Probenpräparation (schneiden mit einem Skalpell) geschuldet.

Die Auswirkung der Füllstoff-Konzentration auf den elektrischen Widerstand eines Komposits ist in Abbildung 5.10 dargestellt. In Bereich (1) liegen die Füllstoff-Partikel isoliert voneinander vor und der elektrische Widerstand ist bestimmt durch die Matrix. Beim Erreichen der sogenannten Perkolationschwelle, die den Beginn des Bereiches (2) kennzeichnet, kommt es im Dielektrikum zur Bildung von ersten Leitpfaden über die beschichteten Plättchen hinweg [168]. Der Bereich ist gekennzeichnet durch eine zunächst sprunghafte Abnahme und einer anschließend langsamen Änderung des elektrischen Widerstandes. Der elektrische Widerstand des Komposits ist im überperkolativen Bereich (3) bestimmt durch den Füllstoff.

Die in Abbildung 5.10 schematisch dargestellte Perkolationskurve wird anhand eines hergestellten Füllstoffes ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ mit Nb (1,5 mol%), Mn (0,22 mol%) und Ce (2,0 mol%) dotiert und auf Al_2O_3 -Flakes gefällt) nachgestellt. Die Stromdichte-Elektrische Feldstärke (J-E)-Kurven sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

Steigt die Massenkonzentration im Silikon, wird das Komposit elektrisch leitfähiger, da der elektrische Widerstand zunehmend durch den Füllstoff definiert wird. Dies verdeutlicht der gepunktete Pfeil in Abbildung 5.11. Eine Füllstoffkonzentration $>20\%$ führt vermehrt zu einer verminderten Fließfähigkeit bei der Silikonherstellung (vgl. auch Unterabschnitt 4.2.4), sodass es zu Lufteinschlüssen und Inhomogenitäten beim Aushärten kommen kann. Dies könnte der Grund für die sinkende elektrische Leitfähigkeit und der sinkenden Nichtlinearität im Bereich dieser Massenkonzentrationen sein. Der Effekt ist in Abbildung 5.11 mit einem durchgezogenen Pfeil dargestellt.

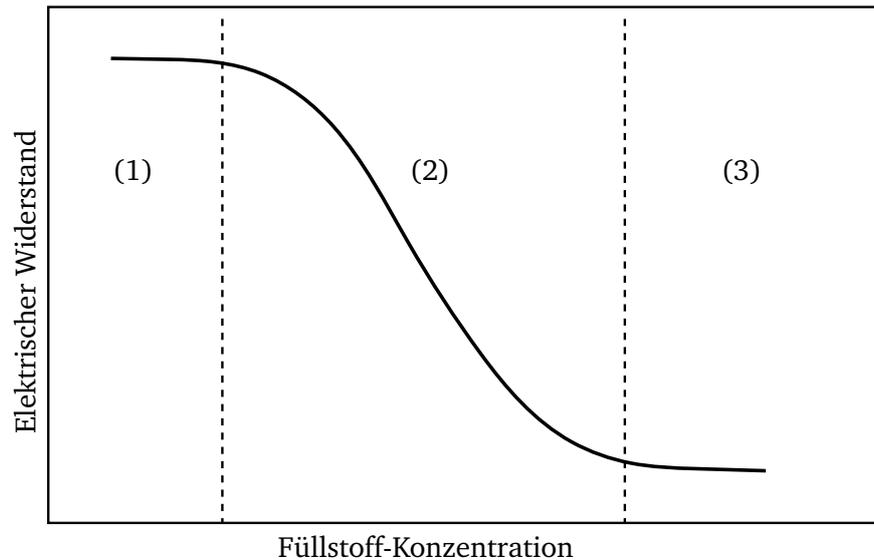


Abbildung 5.10.: Die Perkolationskurve zeigt den Verlauf des elektrischen Widerstandes mit steigender Füllstoff-Konzentration in einem Komposit-Material.

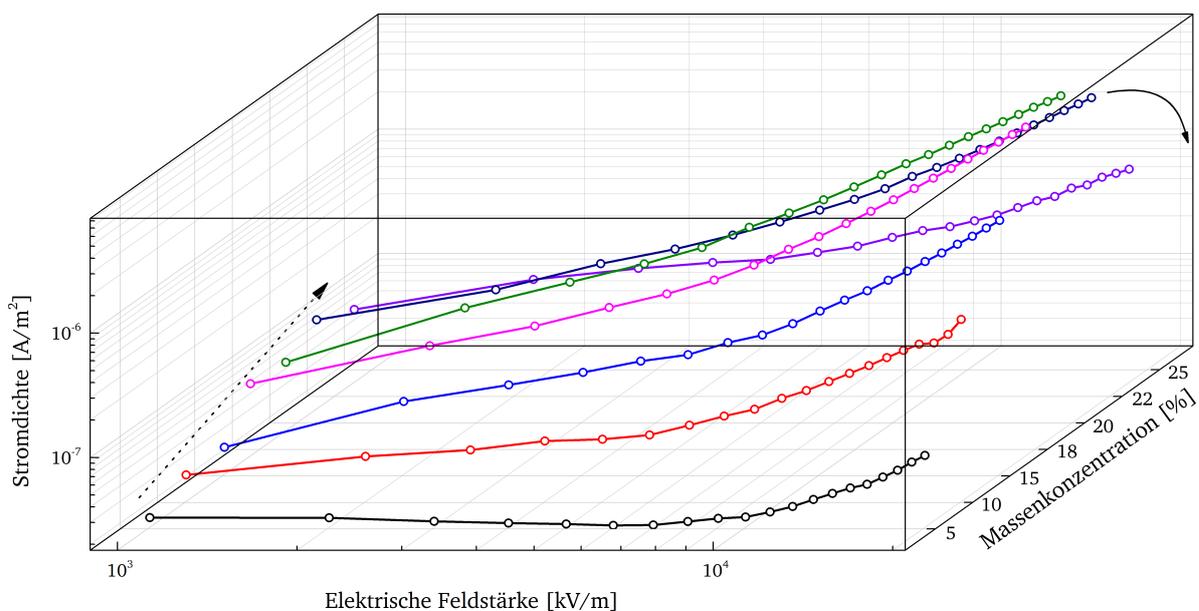


Abbildung 5.11.: J-E-Kurven gemessen bei unterschiedlichen Massenkonzentrationen mit Al_2O_3 -Flakes als Substrat.

5.4 Ergebnisse der elektrischen Messungen

5.4.1 Substrate

Die verwendeten Substrate Al_2O_3 -Flakes, Al_2O_3 -Kugeln und $(Al_2O_3)_n \cdot (SiO_2)_m$ -Hohlkugeln (vgl. Abschnitt 4.1) werden mit einer funktionellen Titanat-Schicht belegt, sodass diese selbst keinen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Komposits haben sollten. Dennoch wurde bereits bei den $(Al_2O_3)_n \cdot (SiO_2)_m$ -Hohlkugeln ein Eisenanteil festgestellt, der durch Diffusion in die Beschichtung hin-

ein einen Einfluss auf den elektrischen Widerstand haben könnte. Daher werden die J-E-Kurven der unbelegten Substrate gemessen und in Abbildung 5.12 miteinander verglichen.

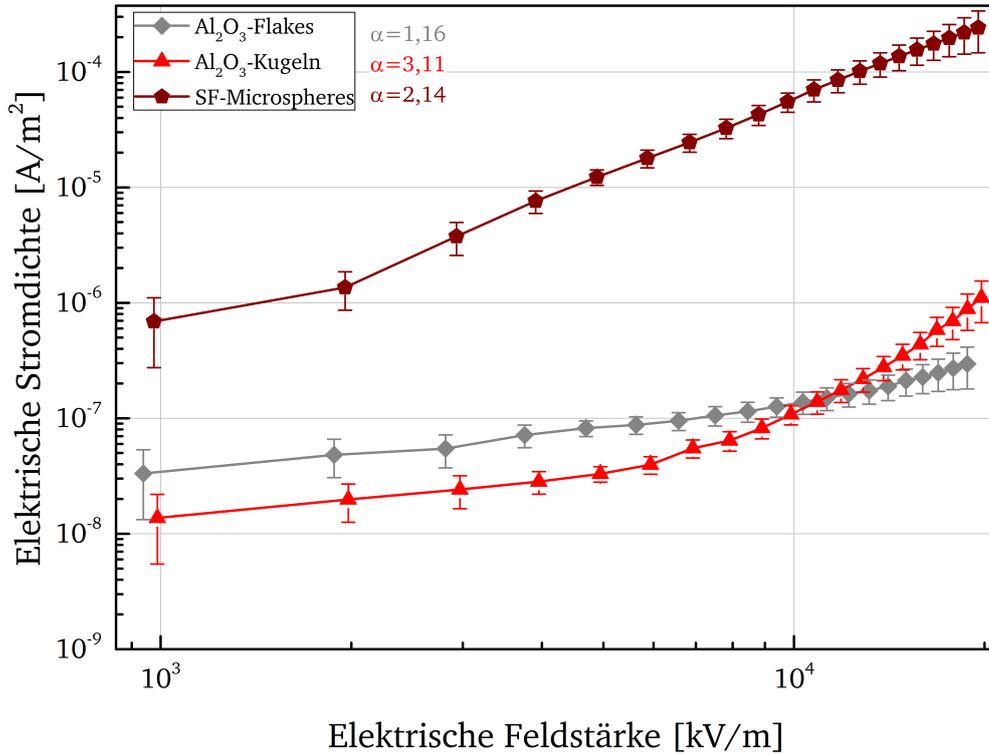


Abbildung 5.12.: J-E-Kurven der verwendeten Substrate.

Die sehr reinen, einkristallinen Al₂O₃-Flakes zeigen erwartungsgemäß einen hohen elektrischen Widerstand im Bereich 10¹³ Ω und mit einem Nichtlinearitätskoeffizienten α von 1,16 keine nichtlineare Abhängigkeit. Die Al₂O₃-Kugeln starten mit einem elektrischen Widerstand in der gleichen Größenordnung wie die Flakes; bei einer elektrischen Feldstärke von 9·10³ kV/m verhalten sie sich mit einem α von 3,11 jedoch stark nichtlinear. Dies ist auf die granuläre Struktur an der Oberfläche der Kugeln zurückzuführen (siehe Abbildung 4.6). Die SphereFill Microspheres zeigen einen elektrischen Widerstand, der mit 10¹² Ω etwa eine Größenordnung oberhalb der Al₂O₃-Substrate liegt. Mithilfe der RFA konnten in diesen Hohlkugeln bereits Eisen, Alkalimetalle wie Natrium und Kalium und Erdalkalimetalle wie Kalzium festgestellt werden (vgl. Tabelle 4.1), die der Grund für die erhöhte elektrische Leitfähigkeit sind. Mit einem α von 2,14 liegt der Nichtlinearitätskoeffizient zwischen den Al₂O₃-Flakes und den Al₂O₃-Kugeln.

5.4.2 Undotierte Proben

Abbildung 5.13 zeigt die J-E-Kurven der undotierten, auf Al₂O₃-Flakes gefällten und bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten Proben.

Während die Lage der Kurven der BaTiO₃-Proben über zwei Größenordnungen der elektrischen Stromstärke variiert, liegen die Kurven der SrTiO₃-Proben nahezu übereinander. Bei den BaTiO₃-Proben führt eine Erhöhung der Temperatur von 950 auf 1050 °C zu einem starken Abflachen der Kurve, da sich die Kristallite auf dem Substrat verdichten, die Körner jedoch kaum wachsen, sodass mehr freie Zwischenräume entstehen (vgl. Abbildung 4.30). Dies führt dazu, dass der elektrische Strom weniger Leitpfade

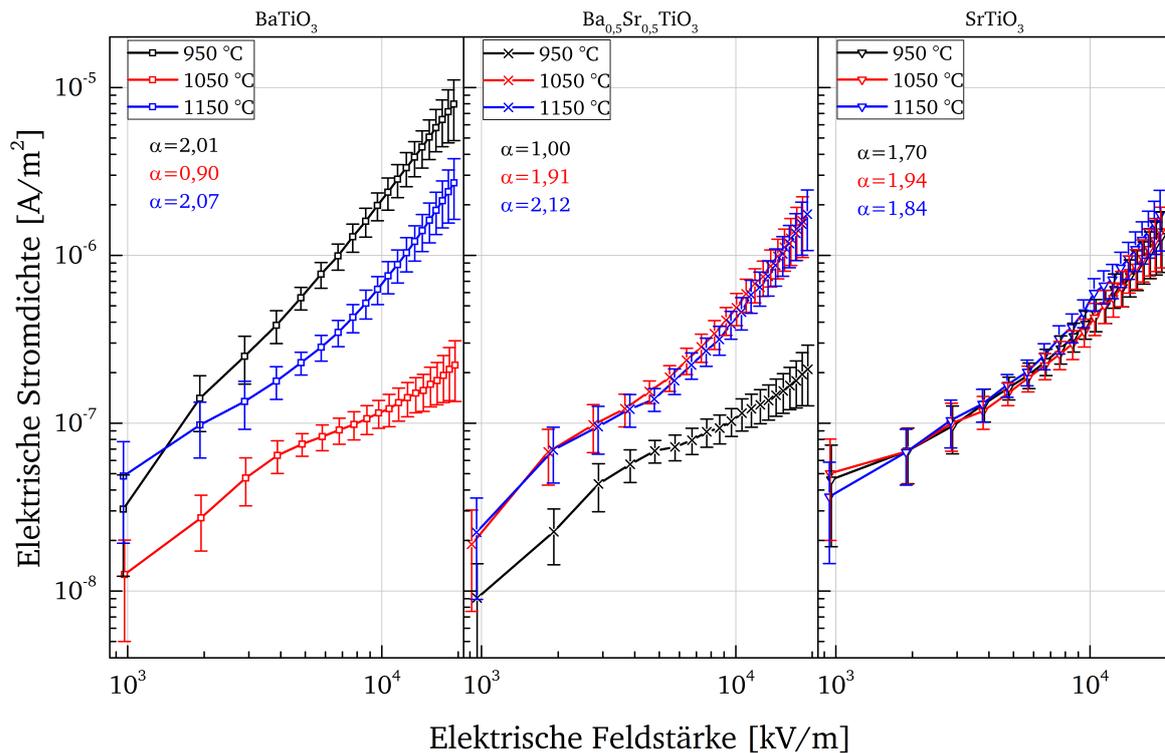


Abbildung 5.13.: J-E-Kurven der undotierten, auf Al_2O_3 -Substrat gefällten Proben, die bei 950, 1050 und 1150 °C an Luft kalziniert wurden.

findet. Wird die Kalzinierung bei 1150 °C durchgeführt, entstehen durch Verschmelzung mit dem Substrat Aluminium-Titanat-Phasen und es kommt zu einem starken Kornwachstum, wodurch die elektrische Leitfähigkeit und der Nichtlinearitätskoeffizient wieder steigt.

Die $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Proben zeigen wie die BaTiO_3 -Proben bei 1150 °C eine Verschmelzung mit dem Substrat, wodurch sich die beiden J-E-Kurven sehr ähneln. Scheinbar führt der Austausch eines Teils von Barium mit Strontium dazu, dass die elektrische Stromdichte bei 950 °C geringer ist und mit steigender Temperatur ansteigt, während es bei den reinen BaTiO_3 -Proben umgekehrt ist.

5.4.3 Auswirkung der Reaktortemperatur auf elektrische Eigenschaften

In Abbildung 5.14 sind die J-E-Kurven der in Unterabschnitt 4.2.6 untersuchten, mit Nb, Mn und Ce dotierten BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Proben dargestellt, die bei unterschiedlicher Reaktortemperatur hergestellt wurden.

Die Nichtlinearitätskoeffizienten liegen alle im Bereich zwischen 0,9 und 2,0. Die REM-Aufnahmen der BaTiO_3 -Proben in Abbildung 4.67 zeigen, dass die Belegung der Al_2O_3 -Flakes nicht deckend ist, wodurch die Ausbildung von Leitpfaden und Korn-Korngrenz-Übergängen innerhalb der funktionellen Schicht erschwert ist. Dadurch liegen die Nichtlinearitätskoeffizienten im Mittel unterhalb der SrTiO_3 -Proben, die das Substrat abdecken und Korn-Korngrenz-Übergänge ausgebildet haben. Wird die Reaktortemperatur erhöht, sinkt die Keimbildungsrate und die Kristallite wachsen zu größeren Körnern heran. Daher sinkt der elektrische Widerstand tendenziell mit steigender Reaktortemperatur. Außerdem wurde festgestellt,

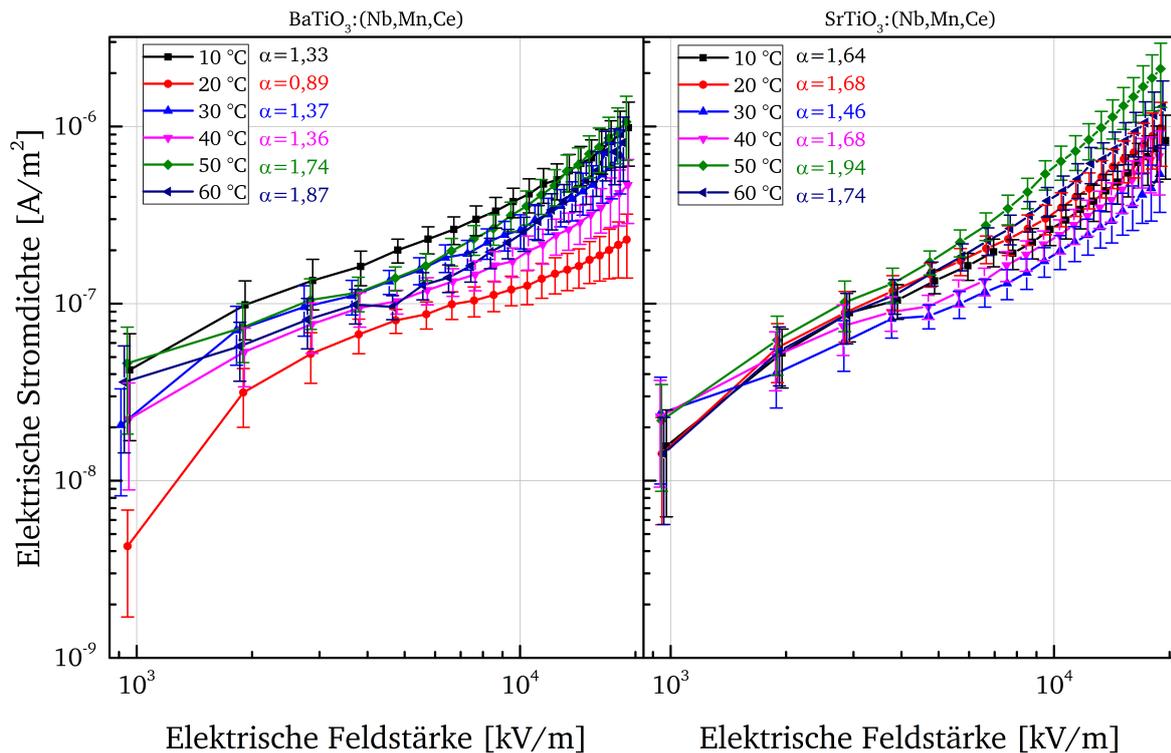


Abbildung 5.14.: J-E-Kurven der mit Nb, Mn, und Ce dotierten, auf Al₂O₃-Substrat bei verschiedenen Reaktortemperaturen gefällten Proben, die bei 1050 °C an Luft kalziniert wurden.

dass bei den BaTiO₃-Proben eine Reaktion mit dem Substrat stattfindet und Aluminium-Titanat-Phasen gebildet werden. Diese können auch Ursache für eine höhere elektrische Leitfähigkeit sein.

5.4.4 Auswirkung der Atmosphäre bei der Kalzinierung auf elektrische Eigenschaften

In Abschnitt 4.3 wurde bereits deutlich, dass die Atmosphäre bei der Kalzinierung große Auswirkungen auf das Kornwachstum zeigt. Durch die Kalzinierung unter Formiergas wachsen die Kristallite auf dem Al₂O₃-Substrat regelmäßiger und bleiben insgesamt kleiner, sodass das Substrat eine gleichmäßigere Bedeckung erhält (vgl. Abbildung 4.81 und 4.82). Hierdurch wird die Bildung von Leitpfaden begünstigt, was sich wiederum auf die elektrischen Eigenschaften des Materials auswirken sollte.

Die J-E-Kurven der gerade beschriebenen Proben sind in Abbildung 5.15 vergleichend gegenübergestellt. Die linke Spalte zeigt BaTiO₃- und die rechte Spalte SrTiO₃-Proben, jeweils oxidierend (offenes Symbol) und reduzierend (gefülltes Symbol) kalziniert. Die Proben, die unter reduzierender Atmosphäre kalziniert wurden, zeigen eine höhere elektrische Leitfähigkeit und höhere Nichtlinearitätskoeffizienten. Bei einer SrTiO₃-Probe konnte ein α von 7 mit einem E_b von $6 \cdot 10^3$ kV/m erreicht werden. Unter reduzierender Atmosphäre dominieren Elektronen als Ladungsträger und die Konzentration von Löchern wird vernachlässigbar klein [76]. Wird beispielsweise Ce⁴⁺ zu Ce³⁺ reduziert, wie es mithilfe von XPS gezeigt werden konnte, führt dies zur Bildung von Sauerstoffleerstellen, deren Konzentration nahezu identisch mit der Elektronenkonzentration ist. Da die Mobilität der Sauerstoffleerstellen verglichen mit der der Elektronen klein ist, dominiert die Elektronenleitfähigkeit.

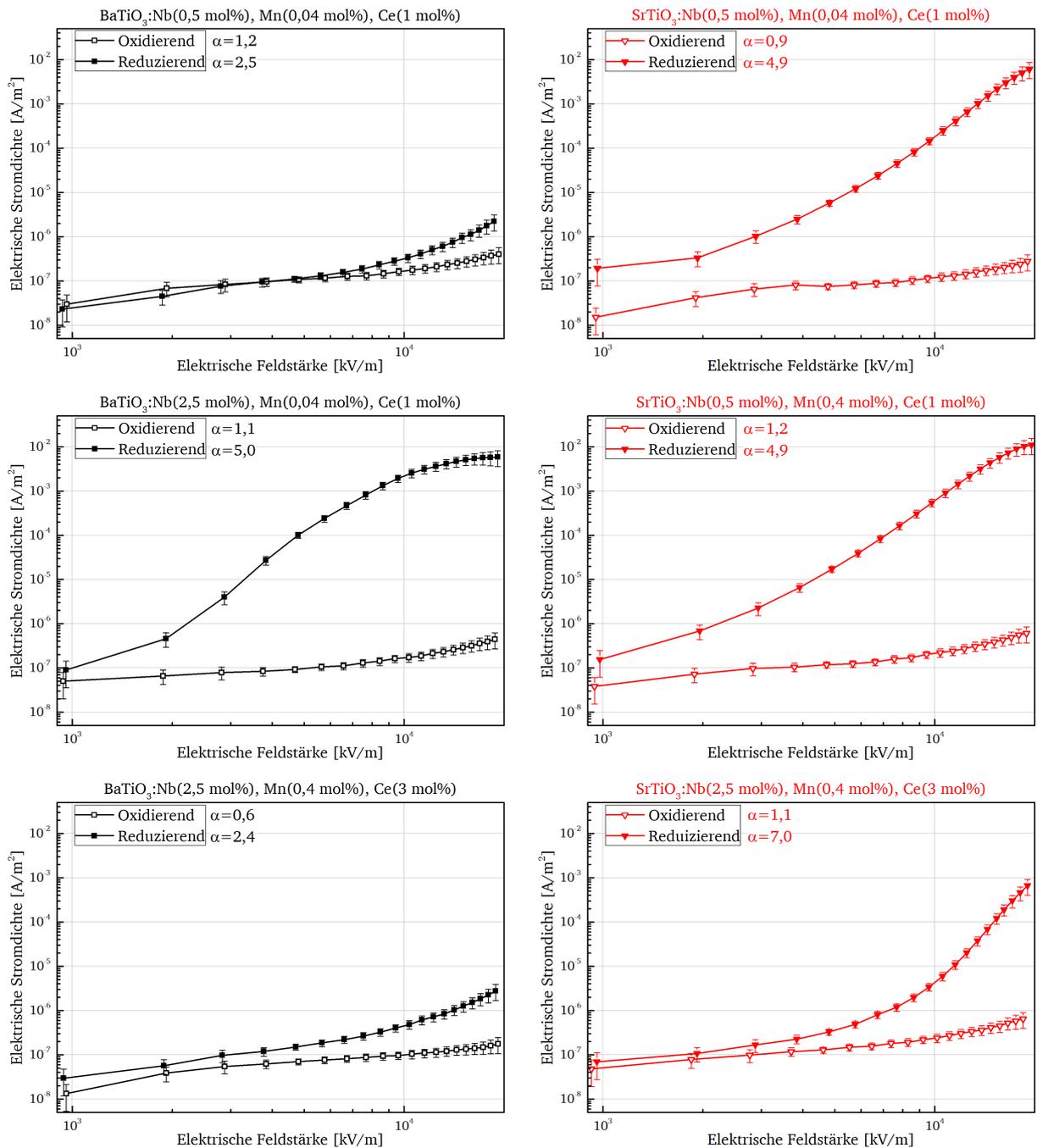


Abbildung 5.15.: J-E-Kurven der mit Nb, Mn, und Ce dotierten, auf Al₂O₃-Substrat gefällten Proben, die bei 1050 °C an Luft (offene Symbole) und unter Formiergas (gefüllte Symbole) kalziniert wurden. Die linke Spalte zeigt BaTiO₃- und die rechte Spalte SrTiO₃-Proben.

Die Stabilität dieser reduzierend kalzinierten Materialien kann an Luft nicht gewährleistet werden, weswegen diese Methode zur Erreichung hoher Nichtlinearitäten nur von akademischem Interesse ist.

5.4.5 Füllstoff auf kugelförmigem Substrat

Zuletzt werden die Füllstoffe untersucht, deren Substrat kugelförmig ist. Die J-E-Kurven sind unterschieden nach BaTiO₃ (linke Spalte) und SrTiO₃ (rechte Spalte) sowie Al₂O₃-Kugeln (erste Zeile) und (Al₂O₃)_n·(SiO₂)_m-Hohlkugeln (zweite Zeile) in Abbildung 5.16 dargestellt.

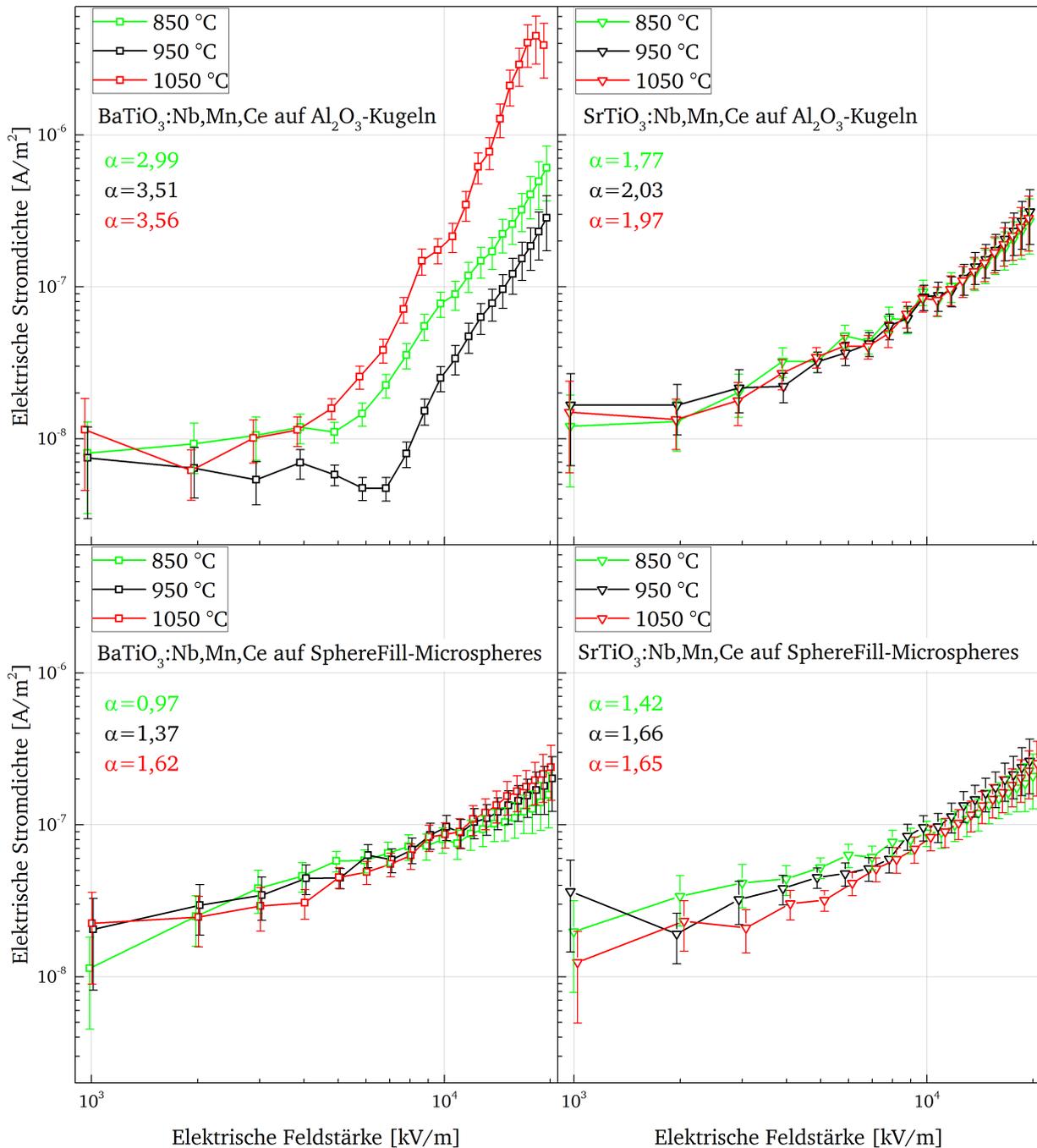


Abbildung 5.16.: J-E-Kurven der mit Nb, Mn, und Ce dotierten, auf kugelförmigem Substrat gefällten Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft kalziniert wurden. Die linke Spalte zeigt BaTiO₃- und die rechte Spalte SrTiO₃-Proben.

Bei der Auswertung der Messergebnisse muss das bereits vorhandene nichtlineare Verhalten der Substrate berücksichtigt werden (vgl. Abbildung 5.12). Da die Werte der Nichtlinearitätskoeffizienten mit Aus-

nahme der BaTiO₃-Probe auf Al₂O₃-Kugeln niedriger als die Substrate selbst sind, ist davon auszugehen, dass die Beschichtung maßgeblich für das nichtlineare Verhalten verantwortlich ist. Die Erhöhung der Temperatur bei der Kalzinierung erhöht tendenziell auch die Nichtlinearitätskoeffizienten. Die Kennlinien der BaTiO₃-Proben auf Al₂O₃-Kugeln als Substrat unterscheiden sich mit unterschiedlicher Temperatur am deutlichsten. Die REM-Aufnahmen (Abbildung 4.90) haben deutlich die Ausbildung von Korngrenzen beim Wachstum der Kristallite mit steigender Temperatur gezeigt, wodurch die funktionelle Schicht dichter wird und dieser Effekt verursacht werden könnte. Bei SrTiO₃-Proben hat die Temperatur keinen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften, obwohl hier ebenfalls Kornwachstum beobachtet werden konnte. Dieses Verhalten hat sich bereits bei den undotierten Proben gezeigt (vgl. Abbildung 5.13). Die Kristallite der SrTiO₃-Proben zeigen auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.90 weniger Korn-Korn-Kontakt, was auch einen Einfluss auf die verminderte Nichtlinearität haben kann. Die Verschmelzung der Beschichtung mit dem Substrat führt bei den Materialien mit (Al₂O₃)_n·(SiO₂)_m-Hohlkugeln als Substrat zu einem sehr ähnlichen elektrischen Verhalten.

5.5 Auswertung des statistischen Versuchsplans

Das Computerprogramm „Modde“ gibt als Ergebnis des statistischen Versuchsplans eine Funktionsgleichung aus, die berechnete Koeffizienten (n) und die vorgegebenen Variablen (siehe Tabelle 4.27, in nachfolgender Formel mit A , B , etc. bezeichnet) beinhaltet. Es handelt sich hierbei um eine Schätzfunktion (\hat{y}), bei der ein Schätzwert auf Basis der Messwerte des Versuchsplans für unbekannte Parameter ermittelt werden kann. Gleichung 5.8 zeigt die vereinfachte Funktion, die lineare Abhängigkeiten ($n_1 \cdot A$), Wechselwirkungen ($n_{12} \cdot AB$) und quadratische Abhängigkeiten ($n_{11} \cdot AA$) zwischen Parametern beinhaltet.

$$\hat{y} = n_0 + n_1 \cdot A + n_2 \cdot B + n_{12} \cdot AB + n_{11} \cdot AA... \quad (5.8)$$

Auf Basis der Funktionsgleichung 5.8 können Konturplots erstellt werden, mit denen die Wechselwirkungen zwischen der Cer- und Mangan-Konzentration (Abbildung 5.17) sowie zwischen der Niob- und Mangan-Konzentration graphisch dargestellt werden können.

Nach Abbildung 5.17 steigt der Nichtlinearitätskoeffizient mit sinkender Cer- und steigender Mangan-Konzentration.

Die parabelförmigen Konturen in Abbildung 5.18 zeigen, dass die Niob- und Mangan-Konzentration in einer quadratischen Abhängigkeit zueinander stehen. Der höchste Nichtlinearitätskoeffizient wird für Niob-Konzentrationen zwischen 0,7 und 1,3 mol% und für Mangan-Konzentrationen zwischen 0,3 und 0,4 mol% erreicht.

In Tabelle 5.1 sind die Werte zusammengefasst, die nach Auswertung des statistischen Versuchsplans und unter Berücksichtigung aller Wechselwirkungen zu einem maximalen Nichtlinearitätskoeffizienten α führen.

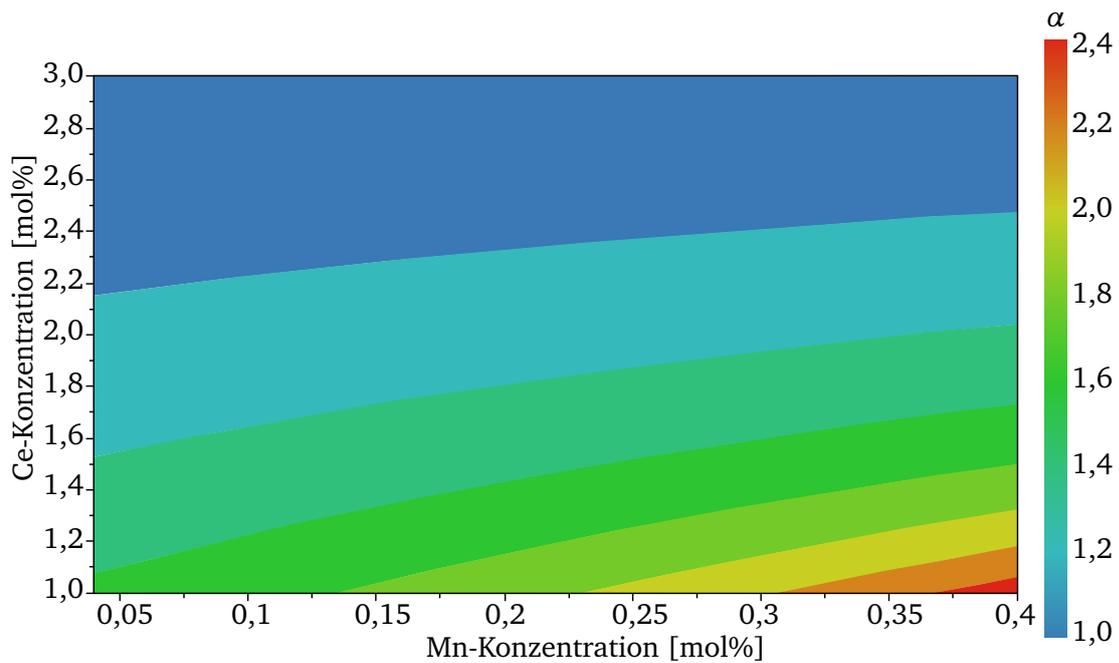


Abbildung 5.17.: Konturplot der Wechselwirkung zwischen Ce- und Mn-Konzentration.

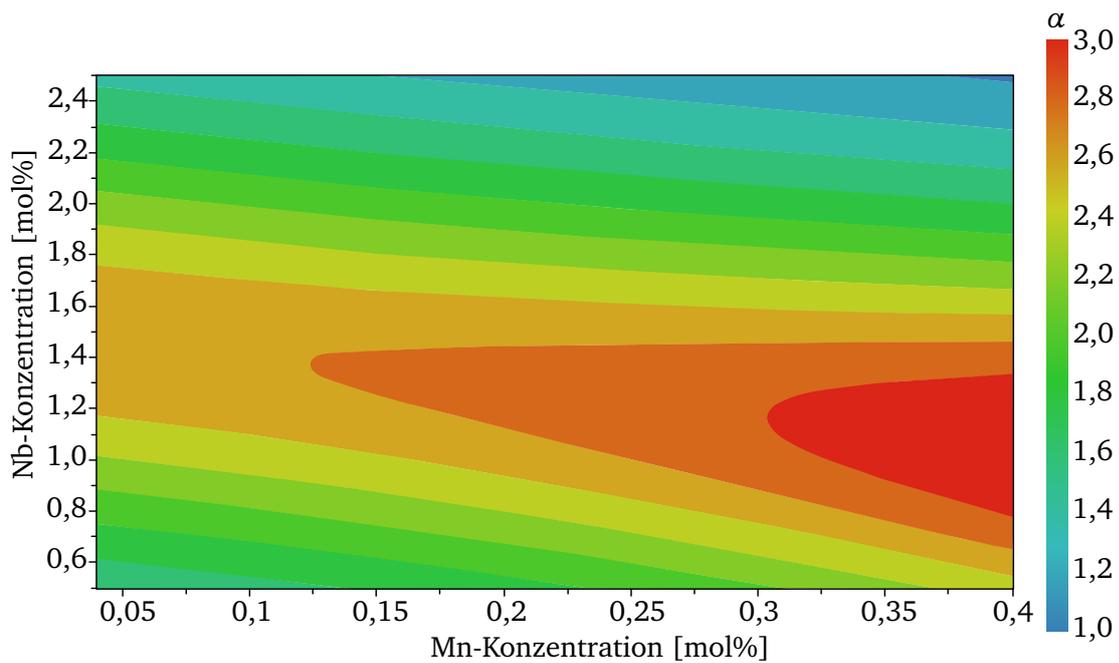


Abbildung 5.18.: Konturplot der Wechselwirkung zwischen Nb- und Mn-Konzentration.

Tabelle 5.1.: Errechnete Werte für die vorgegebenen Parameter des Versuchsplans zur Maximierung des Nichtlinearitätskoeffizienten.

Parameter	Wert
Sr/Ba-Verhältnis []	0
Nb-Konzentration [mol%]	0,5
Mn-Konzentration [mol%]	0,4
Ce-Konzentration [mol%]	1,0

Im Folgenden werden die jeweiligen Parameter einzeln variiert, wodurch der Einfluss auf die J-E-Kennlinie direkt sichtbar wird. Durch die Erhöhung der Niob-Konzentration (Abbildung 5.19) sinkt der elektrische Widerstand im Material in Bereich 1 (vgl. Abbildung 5.7c) der J-E-Kennlinie; der Nichtlinearitätskoeffizient bleibt nahezu konstant.

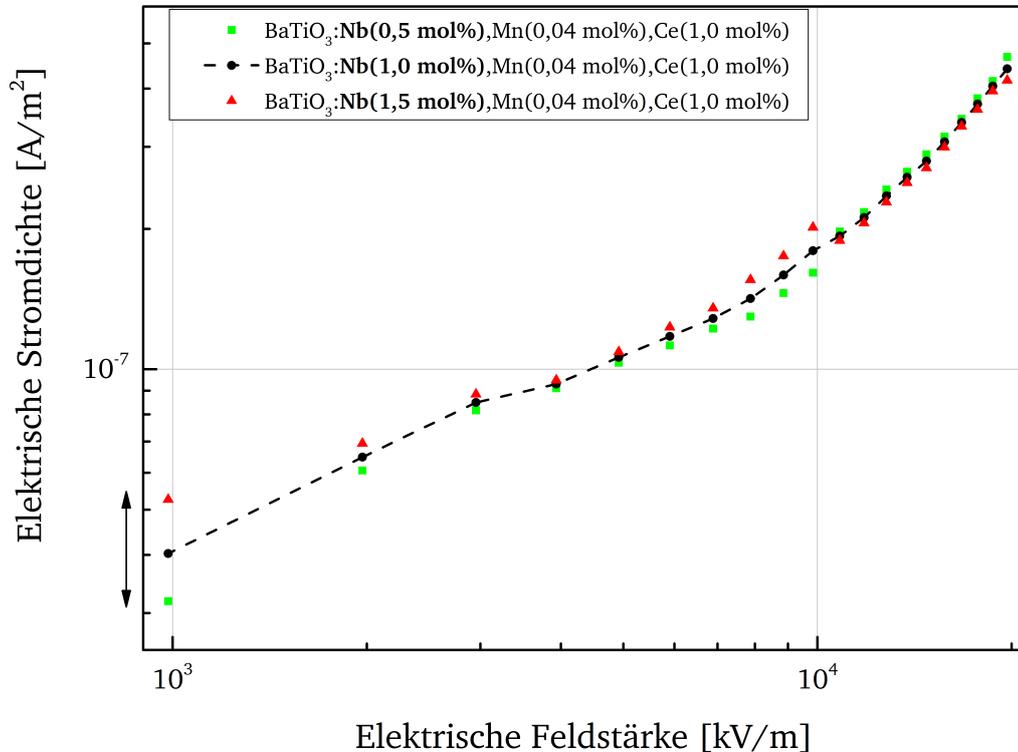


Abbildung 5.19.: Modellierte J-E-Kurven, basierend auf dem statistischen Versuchsplan, bei dem jeweils die Variable Niob-Konzentration variiert wird.

Wird die Mangan-Konzentration erhöht (Abbildung 5.20), wird die J-E-Kurve in Bereich 2 (vgl. Abbildung 5.7c) deutlich steiler, was einer Erhöhung des Nichtlinearitätskoeffizienten α entspricht. Steigt die Cer-Konzentration im Material (Abbildung 5.21), wird der Schaltpunkt E_b zu höheren Feldstärken verschoben, sodass die J-E-Kurve flacher erscheint. Da nur Feldstärken bis $2 \cdot 10^4$ kV/m erreicht werden konnten, lässt sich nicht überprüfen, ob ein Anstieg der elektrischen Stromdichte bei höheren Feldstärken erfolgt.

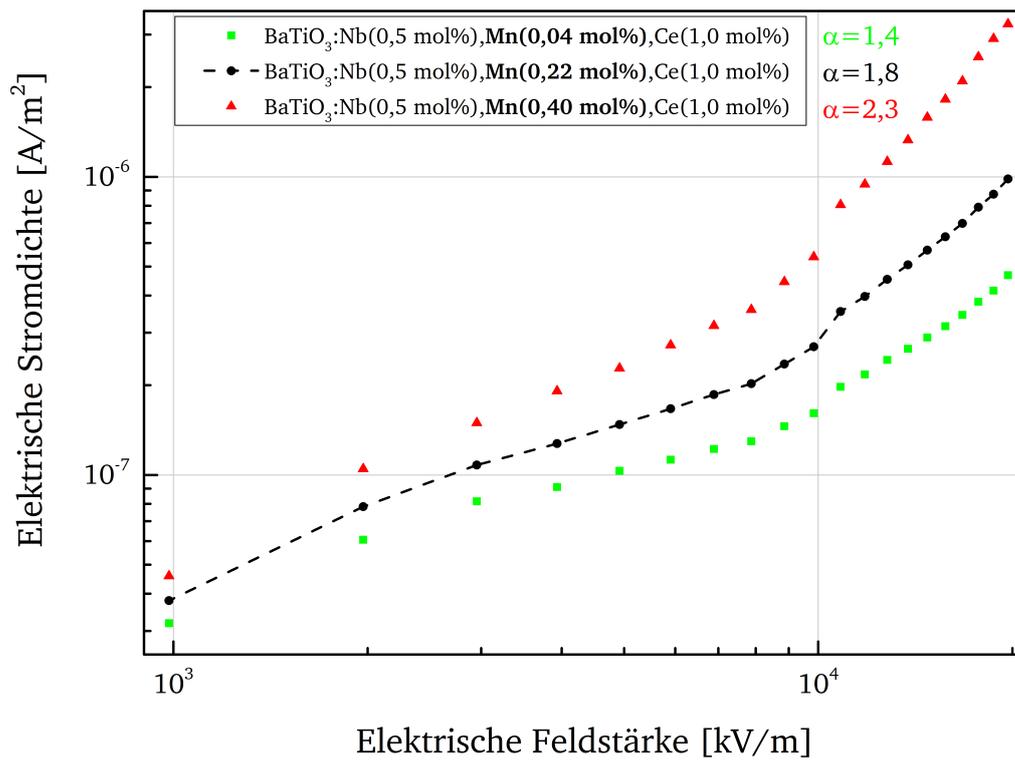


Abbildung 5.20.: Modellierte J-E-Kurven, basierend auf dem statistischen Versuchsplan, bei dem jeweils die Variable Mangan-Konzentration variiert wird.

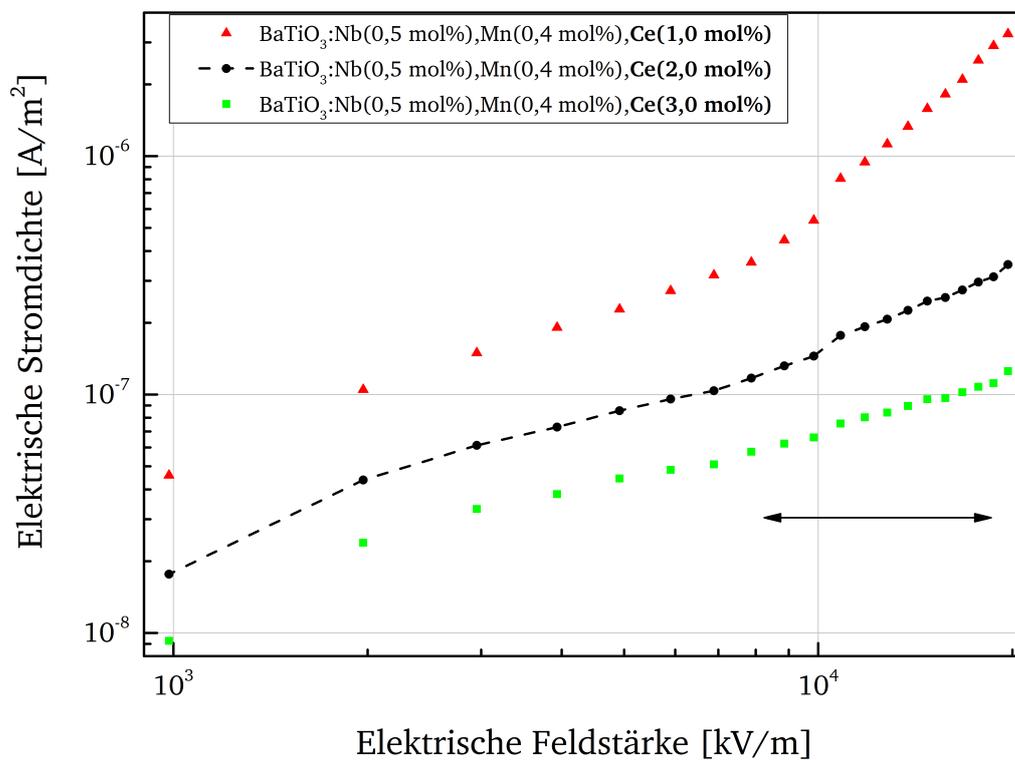


Abbildung 5.21.: Modellierte J-E-Kurven, basierend auf dem statistischen Versuchsplan, bei dem jeweils die Variable Cer-Konzentration variiert wird.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Kern-Schale Mikro-Partikel über einen nasschemischen Fällungsprozess hergestellt. Der Prozess wurde dahingehend optimiert, einen hohen Hauptphasenanteil zu erhalten. Die funktionelle Schicht - die Schale der Partikel - sollte aus dotierten Titanaten wie BaTiO_3 und SrTiO_3 bestehen, die in Perowskit-Struktur kristallisieren. Eine Kalzinierung des gefällten und getrockneten Produktes bei hohen Temperaturen an Luft und unter Formiergas führt zu einer granulären Struktur der Partikel. Das Wechselspiel aus Korn und Korngrenze ist entscheidend für die Einstellung nichtlinear elektrischer Eigenschaften. Aus elektrotechnischer Sicht besitzt die Materialklasse daher eine große Bedeutung, da deren Dielektrizitätskonstante hoch ist und die elektrischen Eigenschaften steuerbar sind. Aus diesem Grund wurden die synthetisierten Materialien auch auf eine mögliche Einsetzbarkeit als feldsteuernder Füllstoff für hochspannungstechnische Anwendungen hin untersucht und optimiert.

Es konnte festgestellt werden, dass beim Endprodukt immer Nebenphasen vorliegen, da zum einen die Löslichkeit von Ba(OH)_2 bzw. Sr(OH)_2 in Wasser noch hoch ist und zum anderen die Spezies Barium und Strontium gegenüber Titan einen hohen Dampfdruck besitzen. Dadurch bildet sich bei den BaTiO_3 -Proben ein kleiner Anteil BaTi_2O_5 und bei den SrTiO_3 -Proben TiO_2 wenn die Kalzinierung an Luft erfolgt. Unter reduzierender Atmosphäre bildet sich bei den SrTiO_3 -Proben wiederum TiO_2 und bei BaTiO_3 eine $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$ -Phase. Das Gleichgewicht lässt sich auf die Seite von BaTiO_3 und SrTiO_3 verschieben, indem entweder der pH erhöht wird (mehr Hydroxid-Ionen vorliegen) oder die Temperatur herabgesetzt wird. Durch die Erniedrigung der Reaktortemperatur konnte der Anteil an Hauptphase erhöht werden, da es zu einer Löslichkeitserniedrigung der Erdalkalihydroxide kommt. Dennoch wird bei der Fällung nicht genug Energie frei, wodurch zu einem geringen Anteil Erdalkalihydroxide in Lösung bleiben. Eine weitere Option, die zukünftig untersucht werden kann, ist die Nutzung eines Liganden mit einer bestimmten Bindungseigenschaft wie beispielsweise Oxalsäure, um die Fällung der Erdalkalispezies zu fördern. Hierdurch würde jedoch Kohlenstoff im Material vorliegen, der bei unvollständiger Umwandlung zu CO_2 die elektrischen Eigenschaften ungewollt verändern würde.

Die niedrige Reaktortemperatur bringt eine hohe Keimbildungsrate mit sich, wodurch viele kleine Kristallite an der Oberfläche des Substrates entstehen, die bei der sich anschließenden Kalzinierung nur wenig größer wachsen. Eine erhöhte Reaktortemperatur führt zum umgekehrten Fall. Je kleiner die Kristallite, desto mehr Korngrenzen liegen vor, wodurch der elektrische Widerstand des Materials steigt. Daher muss ein Kompromiss zwischen hohem Hauptphasenanteil (BaTiO_3 und SrTiO_3) und elektrischen Eigenschaften gefunden werden. Durch die Kalzinierung kann das Kornwachstum nur in begrenztem Rahmen gefördert werden. Da die niedrigschmelzenden Nebenphasen der BaTiO_3 -Proben bei Temperaturen über 1100°C Aluminium-Titanat-Phasen durch lokales Aufschmelzen und Reaktion mit dem Substrat bilden, wurde die maximale Temperatur auf 1050°C festgelegt. Eine zu geringe Temperatur ($\leq 950^\circ\text{C}$) führt bei den SrTiO_3 -Proben zur unerwünschten Bildung von TiO_2 in der Anatas-Modifikation.

Da eine homogene, geschlossene Beschichtung um das Substrat herum wichtig für die elektrischen Eigenschaften ist, wurden Proben zweifach nasschemisch belegt und kalziniert. Dies führte zu dichteren Schichten auf dem Substrat. Da jedoch die doppelte Kalzinierung, bei der restliche unverbrückte Oxid-Ionen der ersten Belegung noch dehydroxiliert werden, dazu führte, dass weniger Ladungen (und damit

Anbindungspunkte für die Silikon-Matrix) an der Oberfläche der BaTiO₃-Proben vorlagen, kam es zu Entmischungen und Blasenbildung bei der Komposit-Probenpräparation. Hier könnte eine Silanisierung des Materials helfen, wodurch - vergleichbar mit einem Tensid - die Oberfläche des Füllstoffes funktionalisiert wird, sodass mehr Bindungsmöglichkeiten für das Silikon entstehen.

Weiterhin wurde die unterschiedliche Wirkung ausgewählter Dotierelemente (Niob, Mangan und Cer) auf Kornwachstum, Morphologie und Einbau in das Kristallgitter von BaTiO₃ und SrTiO₃ herausgearbeitet. Mithilfe der XPS konnte bestätigt werden, dass Niob in Form von Nb⁵⁺ vorliegt. Es substituiert die Titan-Gitterplätze und vergrößert damit die Gitterkonstante. Wird die Nb-Konzentration auf mehr als 2 mol% Nb erhöht, bilden sich Nebenphasen wie Sr₆Nb₁₀O₃₀ und Sr₆Ti₇Nb₉O₄₂.

Mn kann verschiedene Oxidationsstufen wie 2+, 3+ und 4+ annehmen und führt als Dotierung aufgrund der Wechselwirkung mit der sich bildenden Nebenphase zu deutlich sichtbaren Farbunterschieden zwischen BaTiO₃ und SrTiO₃. Indem Mangan die Titangitterplätze substituiert, fördert es die Bildung der BaTi₂O₅-Nebenphase und ermöglicht sich selbst damit einen leichteren Einbau in das Kristallgitter. Bei den SrTiO₃-Proben findet dieser Effekt nicht statt, wodurch Mangan (an der Oberfläche) segregiert und diese Proben dunkler braun erscheinen.

Ce liegt in den Oxidationsstufen 3+ und 4+ vor. Da diese relativ großen Ionen beim Einbau auf die Erdalkalipositionen im Titanat-Gitter viel Ladung mitbringen, führen hohe Konzentrationen (3 mol%) zur Bildung der thermodynamisch stabilen CeO₂-Nebenphase. Diese kann unter dem Elektronenmikroskop als nanokristalline Zweitphase erkannt werden.

Um den Einfluss der Dotierungen auf die elektrischen Eigenschaften systematisch zu untersuchen, wird ein statistischer Versuchsplan erstellt. Da Niob zusätzliche Ladungsträger in das Material einbringt, erhöht es die elektrische Leitfähigkeit. Mit Mangan lässt sich der Nichtlinearitätskoeffizient von den untersuchten Füllstoff-Silikon-Kompositen erhöhen. Cer führt zu einer Verschiebung des Schwellenwertes, sodass der nichtlineare Anstieg erst bei höheren Feldstärken erfolgt. Damit beeinflusst es auch den Nichtlinearitätskoeffizienten α .

Die höchsten Nichtlinearitätskoeffizienten konnten mit reduzierend kalzinierten Materialien erzielt werden. Jedoch muss hierbei die Stabilität des Füllstoffes an Luft berücksichtigt werden.

Um die in dieser Arbeit untersuchten Materialien als Füllstoff in Hochspannungsmuffen oder Kabelisolationen einsetzen zu können, muss der Nichtlinearitätskoeffizient der oxidierend kalzinierten Materialien erhöht werden. Dies kann durch die Optimierung der Beschichtung passieren, indem andere Dotierungen untersucht werden, die das Kornwachstum positiv beeinflussen und mit denen gleichzeitig die Korngrenzen so stabilisiert werden können, dass sich das Material elektrisch nichtlinear verhält. Außerdem ist die Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Materialien notwendig, da gerade bei Gleichspannungsanwendungen entstehende Wärme effektiv abtransportiert werden muss.

Diese Arbeit liefert mit der optimierten Synthesemethode und dem Kern-Schale-Ansatz die Basis zur Entwicklung eines nichtlinear elektrisch leitfähigen Füllstoffes für Hochspannungsanwendungen, der sich gut verarbeiten lässt und eine geringe Dichte besitzt.

Literaturverzeichnis

- [1] Julian Moxter. *Aufbau und Inbetriebnahme eines Messsystems nach der Pulsed Electroacoustic Methode*. Master-Thesis. Technische Universität Darmstadt, 2018.
- [2] Melanie Bartholomäus. *Elektrische und magnetische Felder der Stromversorgung*. Report. Bundesamt für Strahlenschutz, 2017.
- [3] Prof. Dr.-Ing. habil. B. R. Oswald. *380-kV-Salzburgleitung - Auswirkungen der möglichen (Teil)Verkabelung des Abschnittes Tauern-Salzach neu*. Report. Institut für Energieversorgung und Hochspannungstechnik Universität Hannover, 2007.
- [4] Maximilian Secklehner. *Auslegung und Charakterisierung nichtlinearer Feldsteuermaterialien für kompakte Gleichspannungsisoliersysteme*. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, Mai 2019.
- [5] Kun-Ming Hung, Wein-Duo Yang und Chia-Chia Huang. *Preparation of nanometer-sized barium titanate powders by a sol-precipitation process with surfactants*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 23.11 (2003), S. 1901–1910. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/s0955-2219(02)00431-4.
- [6] Andrei Kirianov u. a. *Studies on the Solid Solution of Mn in BaTiO₃*. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 40.Part 1, No. 9B (2001), S. 5619–5623. ISSN: 0021-4922. DOI: 10.1143/jjap.40.5619.
- [7] R. D. Roseman und Niloy Mukherjee. *PTCR Effect in BaTiO₃: Structural Aspects and Grain Boundary Potentials*. In: *Journal of Electroceramics* 10.2 (2003), S. 117–135. ISSN: 1385-3449. DOI: 10.1023/a:1025647806757.
- [8] Jeffrey W. Fergus. *Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 123.2 (2007), S. 1169–1179. ISSN: 0925-4005. DOI: 10.1016/j.snb.2006.10.051.
- [9] R. Moos u. a. *Resistive oxygen gas sensors for harsh environments*. In: *Sensors (Basel)* 11.4 (2011), S. 3439–65. ISSN: 1424-8220. DOI: 10.3390/s110403439.
- [10] C. Richard Brundle, Charles A. Evans und Shaun Wilson. *Encyclopedia of materials characterization*. Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1992. ISBN: 0-7506-9168-9.
- [11] Peter Fritz Schmidt. *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Renningen-Malmsheim: expert verlag, 1994. ISBN: 3-8169-1038-6.
- [12] Caroline A Schneider, Wayne S Rasband und Kevin W Eliceiri. *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis*. In: *Nature methods* 9.7 (2012), S. 671. ISSN: 1548-7105.
- [13] Brian H. Toby und Robert B. Von Dreele. *GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package*. In: *Journal of Applied Crystallography* 46.2 (2013), S. 544–549. ISSN: 0021-8898. DOI: 10.1107/S0021889813003531.
- [14] Andreas Klein u. a. *Photoelectron spectroscopy in materials science and physical chemistry*. In: *Bunsen-Magazin* 10.4 (2008), S. 124–139.
- [15] Ian S. Gilmore John C. Vickerman. *Surface Analysis - The Principal Techniques*. UK: Wiley, 2009. ISBN: 978-0-470-01763-0.
- [16] J. Tauc, R. Grigorovici und A. Vanclu. *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. In: *physica status solidi (b)* 15.2 (1966), S. 627–637. ISSN: 1521-3951. DOI: 10.1002/pssb.19660150224.
- [17] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Farbmessung; Grundbegriffe der Farbmessung*. Standard. 1979.

-
- [18] Gisbert Otterstätter. *Die Färbung von Lebensmitteln, Arzneimitteln, Kosmetika*. Bd. 2. Hamburg: Behr's... Verlag, 1995.
- [19] Udo Kaatz. *Complex permittivity of water as a function of frequency and temperature*. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 34.4 (1989), S. 371–374. ISSN: 0021-9568. DOI: 10.1021/je00058a001.
- [20] Malvern Instruments Limited. *Mastersizer 2000*. Catalog. Worcestershire UK, 2003.
- [21] Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. In: *Journal of the American chemical society* 60.2 (1938), S. 309–319. ISSN: 0002-7863.
- [22] ASTM International. *Standard Test Method for Surface Area of Catalysts and Catalyst Carriers*. Standard. 2015. DOI: 10.1520/D3663-03R15.
- [23] Friedrich W. Küster. *Rechentafeln für die Chemische Analytik: Basiswissen für die Analytische Chemie*. Bd. 107. De Gruyter, 2011, S. 412. ISBN: 978-3110229622.
- [24] International Organization for Standardization. *General methods of test for pigments and extenders - Part 5: Determination of oil absorption value*. Standard. 1980.
- [25] John B. Gregory. *Pigment handbook*, Temple C. Patton (ed.) John Wiley & Sons, London/ Sydney, 1974.
- [26] International Organization for Standardization. *Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of tensile stress-strain properties*. Standard. Nov. 2017.
- [27] Dipl.-Ing. (FH) Ulrich Blobner und Dipl.-Ing. Bernhard Richter. *Fachwissen Prüfverfahren für Elastomere*. Manuscript. 2014.
- [28] Jürgen Ackermann und Volker Damrath. *Chemie und Technologie der Silicone II. Herstellung und Verwendung von Siliconpolymeren*. In: *Chemie in unserer Zeit* 23.3 (1989), S. 86–99. ISSN: 1521-3781. DOI: 10.1002/ciuz.19890230304.
- [29] *RTV Silikonkautschuke - Kleben, Abdichten, Vergießen und Beschichten*. Catalog.
- [30] Helmut Lindner. *Grundriss der Festkörperphysik*. Leipzig: VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1979. ISBN: 3-528-04086-6.
- [31] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 15. Aufl. München: Oldenburg Wissenschaftsverlag GmbH, 2013, S. 754. ISBN: 978-3-486-59755-4.
- [32] Alexander Kurz. *Neue transparente, elektrisch leitfähige Schichten, hergestellt durch nass-chemische Verfahren*. Dissertation. Universität des Saarlandes, 2006.
- [33] Clarke David R. *Varistor Ceramics*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82.3 (1999), S. 485–502. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01793.x.
- [34] HF Diemel. *Silicon carbide varistors: properties and construction*. In: *Bell Lab. Rec* 34 (1956), S. 407.
- [35] CJ Frosch. *Improved silicon carbide varistors*. In: *Bell Lab. Rec* 32.10 (1954), S. 336–340.
- [36] Matsuoka Michio. *Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics*. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 10.6 (1971), S. 736. ISSN: 1347-4065.
- [37] Herbert R. Philipp Lionel M. Levinson. *Ceramic Materials for Electronics - Processing, Properties, and Applications*. New York und Basel: Marcel Dekker, Inc., 1986. ISBN: 0-8247-7501-5.
- [38] F. Martzloff und G. Hahn. *Surge voltages in residential and industrial power circuits*. In: *1969 IEEE International Solid-State Circuits Conference. Digest of Technical Papers*. Bd. XII, S. 116–117. DOI: 10.1109/ISSCC.1969.1154711.
- [39] Lionel M. Levinson und H. R. Philipp. *The physics of metal oxide varistors*. In: *Journal of Applied Physics* 46.3 (1975), S. 1332–1341. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.321701.

- [40] Raschid Baraki. *Elektromechanisches Verhalten von ZnO Varistoren*. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2016.
- [41] Daniel Müllegger. *Untersuchung und Simulation der elektrischen Eigenschaften von Mikrovaristor-materialien*. Dissertation. Technische Universität München, 2012.
- [42] Maximilian Nikolaus Tuczek. *Experimentelle Untersuchungen zur Mehrfachimpulsbelastbarkeit von Metalloxidvaristoren für Anwendungen in der elektrischen Energietechnik*. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2015.
- [43] G. E. Pike. *Electronic Properties of ZnO Varistors: A New Model*. In: *MRS Proceedings* 5 (1981), S. 369. ISSN: 0272-9172. DOI: 10.1557/PROC-5-369.
- [44] Shuai Wan, Wenzhong Lu und Xiaochuan Wang. *Low-Temperature Sintering and Electrical Properties of ZnO-Bi₂O₃-TiO₂-Co₂O₃-MnCO₃-Based Varistor with Bi₂O₃-B₂O₃ Frit for Multilayer Chip Varistor Applications*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 93.10 (2010), S. 3319–3323. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03866.x.
- [45] S. A. Pianaro u. a. *Effect of Bi₂O₃ addition on the microstructure and electrical properties of the SnO₂-CoO-Nb₂O₅ varistor system*. In: *Journal of Materials Science Letters* 16.8 (1997), S. 634–638. ISSN: 0261-8028. DOI: 10.1023/a:1018515232646.
- [46] Slavko Bernik, Petra Zupančič und Drago Kolar. *Influence of Bi₂O₃/TiO₂, Sb₂O₃ and Cr₂O₃ doping on low-voltage varistor ceramics*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 19.6 (1999), S. 709–713. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00301-X.
- [47] C. W. Nahm. *Effect of MnO₂ addition on microstructure and electrical properties of ZnO-V₂O₅-based varistor ceramics*. In: *Ceramics International* 35.2 (2009), S. 541–546. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.01.010.
- [48] H. H. Hng und P. L. Chan. *Microstructure and current-voltage characteristics of ZnO-V₂O₅-MnO₂ varistor system*. In: *Ceramics International* 30.7 (2004), S. 1647–1653. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2003.12.162.
- [49] Choon- W. Nahm. *Nb₂O₅ doping effect on electrical properties of ZnO-V₂O₅-Mn₃O₄ varistor ceramics*. In: *Ceramics International* 38.6 (2012), S. 5281–5285. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.02.052.
- [50] F. Greuter und G. Blatter. *Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors*. In: *Semiconductor Science and Technology* 5.2 (1990), S. 111. ISSN: 0268-1242.
- [51] P. R. Bueno u. a. *Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism*. In: *Applied Physics Letters* 79.1 (2001), S. 48–50. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1378051.
- [52] S. Bernik und N. Daneu. *Characteristics of ZnO-based varistor ceramics doped with Al₂O₃*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 27.10 (2007), S. 3161–3170. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.176.
- [53] Ming Lei u. a. *The influence of CeO₂ on the microstructure and electrical behaviour of ZnO-Bi₂O₃ based varistors*. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 37.5 (2004), S. 804–812. ISSN: 0022-3727. DOI: 10.1088/0022-3727/37/5/024.
- [54] Yong Hyuk Kim, H. Kawamura und M. Nawata. *The effect of Cr₂O₃ additive on the electrical properties of ZnO varistor*. In: *Journal of Materials Science* 32.6 (1997), S. 1665–1670. ISSN: 1573-4803. DOI: 10.1023/a:1018559529709.
- [55] T. R. N. Kutty und S. Ezhilvalavan. *The role of silica in enhancing the nonlinearity coefficients by modifying the trap states of zinc oxide ceramic varistors*. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 29.3 (1996), S. 809–819. ISSN: 0022-3727. DOI: 10.1088/0022-3727/29/3/045.

- [56] Chiung-Chih Lin u. a. *A varistor-polymer composite with nonlinear electrical-thermal switching properties*. In: *Ceramics International* 34.1 (2008), S. 131–136. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.09.018.
- [57] Jan-Oliver Debus. *Untersuchung der Anwendungsmöglichkeiten mikrovaristorgefüllter Feldsteuer-elemente in der elektrischen Energietechnik*. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2015.
- [58] F. Greuter u. a. *Microvaristors: Functional Fillers for Novel Electroceramic Composites*. In: *Journal of Electroceramics* 13.1 (2004), S. 739–744. ISSN: 1573-8663. DOI: 10.1007/s10832-004-5185-9.
- [59] F. A. Modine und H. M. Hyatt. *New varistor material*. In: *Journal of Applied Physics* 64.8 (1988), S. 4229–4232. DOI: 10.1063/1.341289.
- [60] Markus Hoidis und Lise Donzel. *Microvaristor-based overvoltage protection*. Patent. 2012.
- [61] L. Donzel u. a. *Silicone composites for HV applications based on microvaristors*. In: *Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, 2004. ICSD 2004*. Bd. 1, 403–406 Vol.1. DOI: 10.1109/ICSD.2004.1350376.
- [62] Stanley J. Lukasiewicz. *Spray-Drying Ceramic Powders*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 72.4 (1989), S. 617–624. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06184.x.
- [63] F De Sio und W Werner. *High voltage electrical connector*. Patent. 1974.
- [64] Wolfgang Giebel, Herbert Krause und Hans-Juergen Meltsch. *Cable sleeve*. Patent. 1978.
- [65] T. Christen, L. Donzel und F. Greuter. *Nonlinear resistive electric field grading part 1: Theory and simulation*. In: *IEEE Electrical Insulation Magazine* 26.6 (2010), S. 47–59. DOI: 10.1109/MEI.2010.5599979.
- [66] Xiaoyan Tang. *Experimentelle Untersuchung der elektrischen Festigkeit im Randbereich der Steuerbeläge in trockenen papierfreien Hochspannungsdurchführungen*. Dissertation. Universität Kassel, 2018.
- [67] Rainer Waser. *Electronic properties of grain boundaries in SrTiO₃ and BaTiO₃ ceramics*. In: *Solid State Ionics* 75 (1995), S. 89–99. ISSN: 0167-2738. DOI: 10.1016/0167-2738(94)00152-i.
- [68] V. Ravi und S. K. Date. *Non-linear I–V characteristics of doped Sn_{1-x}Ti_xO₂ (0.0 < x < 0.25) system*. In: *Bulletin of Materials Science* 24.5 (2001), S. 483–485. ISSN: 0973-7669. DOI: 10.1007/bf02706719.
- [69] V. C. Sousa u. a. *Effect of atmosphere on the electrical properties of TiO₂–SnO₂ varistor systems*. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 15.10 (2004), S. 665–669. ISSN: 0957-4522. DOI: 10.1023/B:JMSE.0000038921.07744.9d.
- [70] M. F. Yan und W. W. Rhodes. *Preparation and properties of TiO₂ varistors*. In: *Applied Physics Letters* 40.6 (1982), S. 536–537. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.93134.
- [71] Seng-Lu Yang und Jenn-Ming Wu. *Varied Atmosphere Compensation-Exploring the Roles of Barium and Bismuth in (Ba,Bi,Nb)-Doped TiO₂ Varistors*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 78.8 (1995), S. 2203–2208. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08637.x.
- [72] P. R. Bueno u. a. *Effect of Cr₂O₃ in the varistor behaviour of TiO₂*. In: *Journal of Materials Science Letters* 15.23 (1996), S. 2048–2050. ISSN: 1573-4811. DOI: 10.1007/bf00278618.
- [73] T. R. N. Kutty und Sam Philip. *Low voltage varistors based on SrTiO₃ ceramics*. In: *Materials Science and Engineering: B* 33.2-3 (1995), S. 58–66. ISSN: 0921-5107. DOI: 10.1016/0921-5107(94)01205-9.
- [74] C. Barry Carter und M. Grant Norton. *Ceramic materials: science and engineering*. 2. ed. New York u.a., 2013. ISBN: 1461435226.
- [75] *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*. 2. Aufl. Essen, 2009. ISBN: 9783802729539.

- [76] Tuo Shi, Yapeng Chen und Xin Guo. *Defect chemistry of alkaline earth metal (Sr/Ba) titanates*. In: *Progress in Materials Science* 80 (2016), S. 77–132. ISSN: 0079-6425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.10.002.
- [77] Peter Lemmens Mats Johnsson. *Crystallography and Chemistry of Perovskites*. In: *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. 2007. DOI: 10.1002/9780470022184.hmm411.
- [78] M. A. Peña und J. L. G. Fierro. *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*. In: *Chemical Reviews* 101.7 (2001), S. 1981–2018. ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/cr980129f.
- [79] V. M. Goldschmidt. *Die Gesetze der Krystallochemie*. In: *Naturwissenschaften* 14.21 (1926), S. 477–485. ISSN: 1432-1904. DOI: 10.1007/bf01507527.
- [80] Malcolm McQuarrie. *Structural Behavior in the System (Ba, Ca, Sr) TiO₃ and Its Relation to Certain Dielectric Characteristics*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 38.12 (1955), S. 444–449. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1955.tb14571.x.
- [81] Wilhelm Kleppmann. *Versuchsplanung - Produkte und Prozesse optimieren*. 8. Aufl. München Wien: Carl Hanser Verlag, 2013. ISBN: 978-3-446-43752-4.
- [82] Prof. Dr. Mario Adam. *Statistische Versuchsplanung und Auswertung (DoE Design of Experiments)*. Manuscript. 2013.
- [83] F. J. Maile, G. Pfaff und P. Reynders. *Effect pigments - past, present and future*. In: *Progress in Organic Coatings* 54.3 (2005), S. 150–163. ISSN: 0300-9440. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.07.003.
- [84] Gerhard Pfaff und Peter Reynders. *Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments*. In: *Chemical Reviews* 99.7 (1999), S. 1963–1982. ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/cr970075u.
- [85] Gerhard Pfaff u. a. *Spezielle Effektpigmente*. 2. Aufl. Hannover: Vincentz Network, 2007. ISBN: 978-3-86630-895-4.
- [86] Katuhisa Nitta; Tan Ming Shau; Jun Sugahara. *Flaky Aluminium Oxide and Pearlescent Pigment, and production thereof*. Patent. 1996.
- [87] *Sicherheitsdatenblatt gemäß 1907/2006/EG, Artikel 31 für Thermal G. Generic*. Aug. 2017.
- [88] Akihiro Kitao Michihiro Murata. *A process for preparing titanates*. Patent. 1974.
- [89] Gerhard Pfaff. *Naßchemische Synthese von SrTiO₃-und CaTiO₃-Sinterpulvern durch Fällung von SrTiO₂(O₂)· 3 H₂O*. In: *Zeitschrift für Chemie* 29.1 (1989), S. 30–31. DOI: 10.1002/zfch.19890290120.
- [90] G. Pfaff und A. Feltz. *On the preparation and sintering behaviour of barium titanate*. In: *Crystal Research and Technology* 25.9 (1990), S. 1039–1047. DOI: 10.1002/crat.2170250913.
- [91] G. Pfaff. *Preparation, Characterization and Sintering Behaviour of Complex Titanate Powders*. In: *Crystal Research and Technology* 26.3 (1991), S. 305–311. DOI: 10.1002/crat.2170260312.
- [92] G. Pfaff. *Peroxide route to synthesize strontium titanate powders of different composition*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 9.2 (1992), S. 121–125. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/0955-2219(92)90053-G.
- [93] Réne Rausch. *Das Periodensystem der Elemente online*. 2019. URL: <http://www.periodensystem-online.de/index.php?show=list&sel=abc&selector=all&kat=1&ntr=1&an=1&prop=pKs-Werte> (besucht am 13.07.2019).
- [94] May Nyman und David T. Hobbs. *A Family of Peroxo-titanate Materials Tailored for Optimal Strontium and Actinide Sorption*. In: *Chemistry of Materials* 18.26 (2006), S. 6425–6435. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/cm061797h.

- [95] Gerold Schwarzenbach, J Muehlebach und Klaus Mueller. *Peroxo complexes of titanium*. In: *Inorganic Chemistry* 9.11 (1970), S. 2381–2390. ISSN: 0020-1669.
- [96] Guido Busca u. a. *Solid-state and surface spectroscopic characterization of BaTiO₃ fine powders*. In: *Chemistry of materials* 6.7 (1994), S. 955–961. ISSN: 0897-4756.
- [97] Chang-Tai Xia u. a. *Preparation of BaTiO₃ by the hydrothermal method*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 15.12 (1995), S. 1171–1176. ISSN: 0955-2219. DOI: [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00101-8](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)00101-8).
- [98] T. Bezrodna u. a. *IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface*. In: *Journal of Molecular Structure* 700.1 (2004), S. 175–181. ISSN: 0022-2860. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.12.057>.
- [99] P. Jayabal u. a. *A facile hydrothermal synthesis of SrTiO₃ for dye sensitized solar cell application*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 586 (2014), S. 456–461. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.012>.
- [100] Federico A. Rabuffetti, Peter C. Stair und Kenneth R. Poeppelmeier. *Synthesis-Dependent Surface Acidity and Structure of SrTiO₃ Nanoparticles*. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114.25 (2010), S. 11056–11067. ISSN: 1932-7447. DOI: [10.1021/jp101727c](https://doi.org/10.1021/jp101727c).
- [101] Song Wei Lu, Burtrand I. Leea und Larry A. Mann. *Characterization of carbonate on BaTiO₃ ceramic powders*. In: *Materials Research Bulletin* 35.8 (2000), S. 1303–1312. ISSN: 0025-5408. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00331-7](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00331-7).
- [102] Keshra Sangwal. *Additives and Chrystallization Processes - From Fundamentals to Applications*. England: John Wiley & Sons Ltd, 2007. ISBN: 978-0-470-06153-4.
- [103] Walter Borchardt-Ott. *Kristallographie*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2009. ISBN: 978-3-540-78270-4.
- [104] Wolfgang Rheinheimer u. a. *The equilibrium crystal shape of strontium titanate and its relationship to the grain boundary plane distribution*. In: *Acta Materialia* 82 (2015), S. 32–40. ISSN: 1359-6454. DOI: [10.1016/j.actamat.2014.08.065](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.065).
- [105] Wolfgang Rheinheimer, Fabian J. Altermann und Michael J. Hoffmann. *The equilibrium crystal shape of strontium titanate: Impact of donor doping*. In: *Scripta Materialia* 127 (2017), S. 118–121. ISSN: 1359-6462. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2016.09.017](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.09.017).
- [106] Yukikuni Akishige, Katsuhiko Fukano und Hirotake Shigematsu. *New Ferroelectric BaTi₂O₅*. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 42.Part 2, No. 8A (2003), S. L946–L948. ISSN: 0021-4922. DOI: [10.1143/jjap.42.1946](https://doi.org/10.1143/jjap.42.1946).
- [107] D. E. Rase und Rustum Roy. *Phase Equilibria in the System BaO–TiO₂*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 38.3 (1955), S. 102–113. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1955.tb14585.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1955.tb14585.x).
- [108] Karsten Rachut u. a. *Off-Stoichiometry of Magnetron Sputtered Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Thin Films*. In: *physica status solidi (b)* 256.10 (2019), S. 1900148. ISSN: 0370-1972. DOI: [10.1002/pssb.201900148](https://doi.org/10.1002/pssb.201900148).
- [109] Robert Schafranek u. a. *Influence of sputter deposition parameters on the properties of tunable barium strontium titanate thin films for microwave applications*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 29.8 (2009), S. 1433–1442. ISSN: 0955-2219. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.034](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.034).
- [110] Ernest M. Levin u. a. *Phase diagrams for ceramists*. Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1964. ISBN: 9780916094041.
- [111] J. Maier, G. Schwitzgebel und H. J. Hagemann. *Electrochemical investigations of conductivity and chemical diffusion in pure and doped cubic SrTiO₃ and BaTiO₃*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 58.1 (1985), S. 1–13. ISSN: 0022-4596. DOI: [10.1016/0022-4596\(85\)90264-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90264-6).

- [112] M. T. Buscaglia u. a. *Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO₃*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 20.12 (2000), S. 1997–2007. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00076-5.
- [113] Matthew S. J. Marshall u. a. *Atomic and electronic surface structures of dopants in oxides: STM and XPS of Nb- and La-doped SrTiO₃(001)*. In: *Physical Review B* 83.3 (2011), S. 035410. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.035410.
- [114] M. Z. Atashbar u. a. *XPS study of Nb-doped oxygen sensing TiO₂ thin films prepared by sol-gel method*. In: *Thin Solid Films* 326.1 (1998), S. 238–244. ISSN: 0040-6090. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)00534-3.
- [115] Maëlenn Aufray u. a. *New Synthesis of Nanosized Niobium Oxides and Lithium Niobate Particles and Their Characterization by XPS Analysis*. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9.8 (2009), S. 4780–4785. DOI: 10.1166/jnn.2009.1087.
- [116] Changpeng Li u. a. *Nonlinear electrical properties of TiO₂-Y₂O₃-Nb₂O₅ capacitor-varistor ceramics*. In: *Materials Science and Engineering: B* 85.1 (2001), S. 6–10. ISSN: 0921-5107. DOI: 10.1016/S0921-5107(01)00563-3.
- [117] Jianying Li u. a. *Role of second phase in (Nb,Ce,Si,Ca)-doped TiO₂ varistor ceramics*. In: *Materials Letters* 57.24-25 (2003), S. 3748–3754. ISSN: 0167-577X. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00173-3.
- [118] S. C. Navale, A. Vadivel Murugan und V. Ravi. *Varistors based on Ta-doped TiO₂*. In: *Ceramics International* 33.2 (2007), S. 301–303. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.07.026.
- [119] Changpeng Li u. a. *Nonlinear electrical properties of Ta-doped titania capacitor-varistor ceramics*. In: *Materials Chemistry and Physics* 74.2 (2002), S. 187–191. ISSN: 0254-0584. DOI: 10.1016/S0254-0584(01)00457-6.
- [120] Shin-ichi Osawa, Akira Furuzawa und Nobuyoshi Fujikawa. *Effect of the Manganese Valence State on the Electrical Conductivity of Barium Titanate*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76.5 (1993), S. 1191–1194. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03739.x.
- [121] Hans Theo Langhammer u. a. *Crystal Structure and Related Properties of Manganese-Doped Barium Titanate Ceramics*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83.3 (2000), S. 605–611. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01239.x.
- [122] Hao Liu u. a. *Influence of Fe doping on the crystal structure, electronic structure and supercapacitance performance of birnessite [(Na, K)_x(Mn⁴⁺, Mn³⁺)₂O₄·1.5H₂O] with high areal mass loading*. In: *Electrochimica Acta* 291 (2018), S. 31–40. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.08.145.
- [123] Chen Chai u. a. *Photoinduced g-C₃N₄-promoted Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺ redox cycles for activation of peroxymonosulfate*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 277 (2019), S. 466–474. ISSN: 0022-4596. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.07.005.
- [124] Yang Fu u. a. *Changes in Mn³⁺/Mn⁴⁺ ratio, resistance values in electrochemical impedance spectra, and rate capability with increased lithium content in spinel Li_xMn₂O₄*. In: *Solid State Ionics* 320 (2018), S. 16–23. ISSN: 0167-2738. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.02.032.
- [125] T. R. N. Kutty, L. Gomathi Devi und P. Murugaraj. *The change in oxidation state of Mn ions in semiconducting BaTiO₃ and SrTiO₃ around the phase transition temperatures*. In: *Materials Research Bulletin* 21.9 (1986), S. 1093–1102. ISSN: 0025-5408. DOI: 10.1016/0025-5408(86)90225-4.
- [126] R. Shannon. *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. In: *Acta Crystallographica Section A* 32.5 (1976), S. 751–767. ISSN: 0567-7394. DOI: 10.1107/S0567739476001551.

- [127] Ulrich Müller. *Anorganische Strukturchemie*. Stuttgart: B. G. Teubner, 1992. ISBN: 3-519-13512-4.
- [128] Jianying Li. *The origin of varistor property of SrTiO₃-based ceramics*. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 14.8 (2003), S. 483–486. ISSN: 0957-4522. DOI: 10.1023/a:1023916716329.
- [129] Han Gao u. a. *Cerium Oxide Coating of Titanium Dioxide Pigment to Decrease Its Photocatalytic Activity*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53.1 (2014), S. 189–197. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie402539n.
- [130] Bing-Xin Wei u. a. *Photo-stability of TiO₂ particles coated with several transition metal oxides and its measurement by rhodamine-B degradation*. In: *Advanced Powder Technology* 24.3 (2013), S. 708–713. ISSN: 0921-8831. DOI: 10.1016/j.apt.2012.12.009.
- [131] Zhaolin Liu u. a. *Preparation and characterization of cerium oxide doped TiO₂ nanoparticles*. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66.1 (2005), S. 161–167. ISSN: 0022-3697. DOI: 10.1016/j.jpics.2004.09.002.
- [132] Ernesto Paparazzo. *On the curve-fitting of XPS Ce(3d) spectra of cerium oxides*. In: *Materials Research Bulletin* 46.2 (2011), S. 323–326. ISSN: 0025-5408. DOI: 10.1016/j.materresbull.2010.11.009.
- [133] James E. Huheey. *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. New York: Walter de Gruyter & Co, 1988. ISBN: 3-11-008163-6.
- [134] Ram Pyar Singh, Subhrajee Paul und Shobit Omar. *Phase evolution in CeO₂-doped SrTiO₃*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 623 (2015), S. 197–202. ISSN: 0925-8388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.10.110.
- [135] Darko Makovec und Drago Kolar. *Internal Oxidation of Ce³⁺-BaTiO₃ Solid Solutions*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80.1 (1997), S. 45–52. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02789.x.
- [136] Adelina-Carmen Ianculescu u. a. *Characteristics of Ce³⁺-doped barium titanate nanoshell tubes prepared by template-mediated colloidal chemistry*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 36.7 (2016), S. 1633–1642. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.045.
- [137] Anwar Hushur u. a. *Raman scattering study on new ferroelectric BaTi₂O₅ single crystals*. In: *J. Korean Phys. Soc* 46 (2005), S. 86–89.
- [138] Arnold F. Holleman und Nils Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 91.-100. Berlin: de Gruyter, 1985. ISBN: 3-11-007511-3.
- [139] I. Shainberg und W. D. Kemper. *Hydration Status of Adsorbed Cations*. In: *Soil Science Society of America Journal* 30.6 (1966), S. 707–713. DOI: 10.2136/sssaj1966.03615995003000060017x.
- [140] Rüdiger Scheu u. a. *Stern Layer Formation Induced by Hydrophobic Interactions: A Molecular Level Study*. In: *Journal of the American Chemical Society* 135.51 (2013), S. 19330–19335. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja4102858.
- [141] Russell S Drago und Robert A Kabler. *Quantitative evaluation of the HSAB [hard-soft acid-base] concept*. In: *Inorganic Chemistry* 11.12 (1972), S. 3144–3145. ISSN: 0020-1669.
- [142] Ralph G. Pearson. *The HSAB Principle - more quantitative aspects*. In: *Inorganica Chimica Acta* 240.1 (1995), S. 93–98. ISSN: 0020-1693. DOI: 10.1016/0020-1693(95)04648-8.
- [143] Irma Lambert und H Lawrence Clever. *Alkaline earth hydroxides in water and aqueous solutions*. Bd. 52. Elsevier, 2013. ISBN: 1483285588.
- [144] M. Leoni u. a. *Low-temperature aqueous synthesis (LTAS) of ceramic powders with perovskite structure*. In: *Journal of Materials Science Letters* 15.15 (1996), S. 1302–1304. ISSN: 1573-4811. DOI: 10.1007/bf00240787.

- [145] Sun-Jae Kim u. a. *Homogeneous Precipitation of TiO₂ Ultrafine Powders from Aqueous TiOCl₂ Solution*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82.4 (1999), S. 927–932. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01855.x.
- [146] Fanming Meng. *Influence of sintering temperature on semi-conductivity and nonlinear electrical properties of TiO₂-based varistor ceramics*. In: *Materials Science and Engineering: B* 117.1 (2005), S. 77–80. ISSN: 0921-5107. DOI: 10.1016/j.mseb.2004.10.021.
- [147] Ming Zou u. a. *Influences of Donor Additives on Properties of TiO₂-Based Varistor*. In: *Advanced Materials Research* 105-106 (2010), S. 320–323. ISSN: 1662-8985.
- [148] R. A. De Souza. *The formation of equilibrium space-charge zones at grain boundaries in the perovskite oxide SrTiO₃*. In: *Phys Chem Chem Phys* 11.43 (2009), S. 9939–69. ISSN: 1463-9084. DOI: 10.1039/b904100a.
- [149] Yoon Ho Heo u. a. *Effect of step free energy on delayed abnormal grain growth in a liquid phase-sintered BaTiO₃ model system*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 31.5 (2011), S. 755–762. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.010.
- [150] Wolfgang Rheinheimer und Michael J. Hoffmann. *Grain growth in perovskites: What is the impact of boundary transitions?* In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 20.5 (2016), S. 286–298. ISSN: 1359-0286. DOI: 10.1016/j.cossms.2016.04.004.
- [151] Sung-Yoon Chung, Suk-Joong L. Kang und Vinayak P. Dravid. *Effect of Sintering Atmosphere on Grain Boundary Segregation and Grain Growth in Niobium-Doped SrTiO₃*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 85.11 (2004), S. 2805–2810. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00532.x.
- [152] R. Wernicke. *The influence of kinetic processes on the electrical conductivity of donor-doped BaTiO₃ ceramics*. In: *physica status solidi (a)* 47.1 (1978), S. 139–144. ISSN: 0031-8965. DOI: 10.1002/pssa.2210470115.
- [153] G. V. Lewis und C. R. A. Catlow. *Computer modelling of barium titanate*. In: *Radiation Effects* 73.1-4 (1983), S. 307–314. ISSN: 0033-7579. DOI: 10.1080/00337578308220689.
- [154] M. Javed Akhtar u. a. *Computer Simulation Studies of Strontium Titanate*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 78.2 (1995), S. 421–428. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08818.x.
- [155] Yet-Ming Chiang und Touichi Takagi. *Grain-Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: I, High-Temperature Equilibrium Space Charge*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73.11 (1990), S. 3278–3285. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb06450.x.
- [156] Ralf Moos und Karl Heinz Hardtl. *Defect Chemistry of Donor-Doped and Undoped Strontium Titanate Ceramics between 1000 and 1400 °C*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80.10 (2005), S. 2549–2562. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03157.x.
- [157] Kunimitsu Kataoka u. a. *Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of Ba₄Ti₁₂O₂₇*. In: *Key Engineering Materials* 566 (2013), S. 211–214. ISSN: 1662-9795. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.566.211.
- [158] N. V. Alov. *Determination of the States of Oxidation of Metals in Thin Oxide Films by X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. In: *Journal of Analytical Chemistry* 60.5 (2005), S. 431–435. ISSN: 1608-3199. DOI: 10.1007/s10809-005-0114-x.
- [159] *Technical data sheet for ELASTOSIL® RT 601 A/B*. Technisches Datenblatt. Wacker Chemie AG, 2014.
- [160] Andreas Küchler. *Hochspannungstechnik*. 4. Aufl. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, S. 608. ISBN: 978-3-662-54699-4. DOI: 10.1007/978-3-662-54700-7.

-
- [161] C. Zou, J. C. Fothergill und S. W. Rowe. *The effect of water absorption on the dielectric properties of epoxy nanocomposites*. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 15.1 (2008), S. 106–117. DOI: 10.1109/T-DEI.2008.4446741.
- [162] T. Andritsch u. a. *The Investigation of the Permittivity of Syntactic Foam under varying Humidity*. In: *2008 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, S. 490–493. DOI: 10.1109/CEIDP.2008.4772769.
- [163] M. Niittymäki u. a. *Influence of humidity and temperature on the dielectric properties of thermally sprayed ceramic MgAl₂O₄ coatings*. In: *2014 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, S. 94–97. DOI: 10.1109/CEIDP.2014.6995894.
- [164] C. Zixuan und L. Chunmao. *Impact of humidity on polarization and depolarization current of rotating machines insulation*. In: *2016 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)*, S. 1–4. DOI: 10.1109/ICHVE.2016.7800839.
- [165] Deutsche Elektrotechnische Kommission. *Prüfverfahren für Elektroisierstoffe*. Standard. 1993.
- [166] K. C. Kao. *Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*. Elsevier Academic Press, 2004.
- [167] Florian Küchler. *Elektrische Charakterisierung nanoskalig gefüllter Silikonelastomere unter Anwendung der Methode thermisch stimulierter Depolarisationsströme*. Master-Thesis. Technische Universität Darmstadt, 2018.
- [168] Johann Bauer und Marco Greb. *Werkstoffe zur Anwendung in der elektrischen Energietechnik unter den besonderen Anforderungen der Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung (HGÜ)*. In: *RCC-Fachtagung*. RCC Polymertechnik GmbH.

A Chemikalienliste

Tabelle A.1.: Liste der verwendeten Chemikalien in alphabetischer Reihenfolge.

Bezeichnung	Summenformel	Hersteller	Artikel-Nummer	CAS-Nummer	Gehalt
Ammoniak	NH ₃	Merck KGaA	1.05432.1000	1336-21-6	28-30 %
Bariumchlorid-Dihydrat	BaCl ₂ · 2H ₂ O	Merck KGaA	1.01717.1000	10326-27-9	99,00 %
Bariumsulfat	BaSO ₄	Alfa Aesar	A11768 500g	7727-43-7	99,00 %
Bariumtitanat	BaTiO ₃	Alfa Aesar	12348 500g	12047-27-7	99,00 %
Cer(III)chlorid-Heptahydrat	CeCl ₃ · 7H ₂ O	Aldrich	228931-500G	18618-55-8	99,90 %
Kieselgel mit Indikator (Orange-Gel)	SiO ₂	Merck KGaA	1.01969.1000	7631-86-9	-
Mangan(II)chlorid-Tetrahydrat	MnCl ₂ · 4H ₂ O	Merck KGaA	1.05927.0100	13446-34-9	for analysis
Niob(V)chlorid	NbCl ₅	Aldrich	215791-50G	10026-12-7	99,00 %
Salzsäure rauchend	HCl	Merck KGaA	1.00317.2500	7647-01-0	37,00 %
Siliziumkarbid	SiC (α-phase)	Alfa Aesar	40155 500g	409-21-2	99,80 %
Strontiumchlorid-Hexahydrat	SrCl ₂ · 6H ₂ O	Merck KGaA	1.07865.1000	10025-70-4	for analysis
Strontiumtitanat	SrTiO ₃	Aldrich	396141-500G	12060-59-2	99,00 %
Titan(IV)chlorid	TiCl ₄	Merck KGaA	2.78281.0000	7550-45-0	25,00 %
Titandioxid (Rutil)	TiO ₂	Aldrich	224227-500G	1317-80-2	99,90 %
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	Merck KGaA	1.08597.1000	7722-84-1	30,00 %



B Durchgeführte Versuche

Tabelle B.1.: Durchgeführte Versuche ermittelt mithilfe der statistischen Versuchsplanung, sortiert nach der Reihenfolge der Durchführung.

Name	Sr/Ba-Verhältnis	Mn [mol%]	Nb [mol%]	Ce [mol%]	Tiegelbild
N4	1	0,4	0,5	1	
N16	1	0,4	2,5	3	
N2	0	0,4	0,5	1	
N7	1	0,04	2,5	1	
N5	0	0,04	2,5	1	
N19	0,5	0,22	1,5	2	
N6	0	0,4	2,5	1	
N15	1	0,04	2,5	3	
N3	1	0,04	0,5	1	
N20	0,5	0,22	1,5	2	
N11	1	0,04	0,5	3	
N18	0,5	0,22	1,5	2	
N9	0	0,04	0,5	3	
N10	0	0,4	0,5	3	
N12	1	0,4	0,5	3	
N13	0	0,04	2,5	3	
N17	0,5	0,22	1,5	2	
N14	0	0,4	2,5	3	
N8	1	0,4	2,5	1	
N1	0	0,04	0,5	1	
N21	0,5	0,22	1,5	2	



Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Sebastian Lehmann
Geburtsdatum: 07.10.1992
Geburtsort: Bensheim, Deutschland

Schulbildung

07.2002 - 06.2011 Weiterführende Schule: Geschwister-Scholl-Schule Bensheim, Abschluss mit dem Abitur

Studium und Berufserfahrung

07.2011 - 08.2011 Arbeit als Hilfwissenschaftler im Fachbereich Materialwissenschaften an der Technischen Universität Darmstadt
10.2011 - 09.2014 Studium der Materialwissenschaften (B.Sc.) an der Technischen Universität Darmstadt
07.2013 - 10.2013 Praktikum bei Merck KGaA in Darmstadt
01.2014 - 12.2014 Arbeit als Hilfwissenschaftler an der Technischen Universität Darmstadt
04.2014 - 09.2014 Erstellung der Bachelor-Thesis am Fachgebiet Materialanalytik
10.2014 - 08.2016 Studium der Materialwissenschaften (M.Sc.) an der Technischen Universität Darmstadt
09.2015 - 11.2015 Advanced Research Lab an der Materialprüfanstalt in Darmstadt
12.2015 - 08.2016 Erstellung der Master-Thesis bei Merck KGaA in Darmstadt
10.2016 - 12.2019 Promotion bei Merck KGaA in Darmstadt