

Permittivität TiO₂-reicher Bariumtitanatkeramik

B. Hoffmann und R. Lauer

Institut für Technologie der Elektrotechnik der Universität Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1489–1491 [1973] ; eingegangen am 26. Juni 1973)

Permittivity of TiO₂-enriched barium titanate ceramics

In nonstoichiometric barium titanate ceramics an excess of TiO₂ leads to the formation of a second phase completely covering the individual grains. For that reason even a small amount of the second phase causes a strong decrease of the permittivity of the ceramic material.

1. Einleitung

PTC-Widerstände aus dotierter halbleitender Bariumtitanatkeramik besitzen einen starken anomalen Widerstandsanstieg oberhalb ihrer ferroelektrischen Umwandlungstemperatur¹. Dieser sog. PTC-Effekt (PTC = positive temperature coefficient) ist bedingt durch das Vorhandensein hochohmiger Sperrschichten im Bereich der Korngrenzen des polykristallinen Materials².

Die an einzelnen Korngrenzen von PTC-Keramik durchgeführten Messungen liefern relativ kleine Werte für die Kapazität dieser Sperrschichten³. Es muß daher angenommen werden, daß der hochohmige Korngrenzenbereich nicht nur aus dem BaTiO₃ mit seiner großen Permittivität bestehen kann, sondern daß zwischen den Körnern noch eine Zwischenschicht aus einem anderen Material mit erheblich niedrigerer Permittivität existieren muß⁴.

Hinweise dafür liefern auch Untersuchungen der Mikrostruktur undotierter BaTiO₃-Keramik. So wurde an den Korngrenzen eine zweite Phase aus BaTi₃O₇ beobachtet, wenn das Sintern bei hohen Temperaturen von 1300–1400 °C erfolgte⁵ oder bei der Herstellung ein Überschuß von TiO₂ verwendet wurde⁶. Beide Kriterien treffen auch für die handelsüblichen PTC-Widerstände zu^{1, 7–9}.

Mit den vorliegenden Kapazitätsmessungen wird gezeigt, daß ein bei der Herstellung von Bariumtitanat BaTiO₃ verwendeter TiO₂-Überschuß praktisch quantitativ zur Bildung von Bariumtitanat BaTi₃O₇ verbraucht wird, das als zweite Phase die BaTiO₃-Körner vollständig umschließt.

2. Experimentelles

Als Ausgangssubstanzen für die Materialherstellung dienten Bariumcarbonat BaCO₃ und Anatas TiO₂ (Merck Nr. 1714 und 808), die in der üblichen Weise mit Al₂O₃-Kugeln naß gemahlen, anschließend

getrocknet und bei 900 bzw. 1150 °C zur Festkörperreaktion gebracht wurden⁷. Die Einwaage erfolgte mit unterschiedlichem TiO₂-Überschuß entsprechend den Zusammensetzungen (BaO) · (TiO₂)_{1+x} mit $x = 0,005 \dots 0,03$. Das letzte Sintern der kalt vorgepreßten Blöcke geschah bei 1340 °C (60 h) in reinem Sauerstoff.

Zur Messung gelangten abgesägte Scheiben von etwa $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Querschnitt und Dicken von 0,3 bis 0,6 mm. Die beiden großen Flächen wurden durch stromloses Vernickeln kontaktiert¹⁰. Zur Einstellung der Temperatur dieser Scheibenkondensatoren diente ein Badthermostat. Die Kapazitätswerte wurden mit einer Scheinwiderstands-Meßbrücke (Siemens Rel 3 R 277) bestimmt.

3. Ergebnisse

Abbildung 1 zeigt typische Werte für die Permittivitätszahl ϵ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die durch die oberste Kurve verbundenen Meßpunkte gelten für stöchiometrisch eingewogenes ($x = 0$) Bariumtitanat. Mit zunehmendem TiO₂-Überschuß (in Abb. 1 gekennzeichnet durch verschiedene Zeichen) nehmen die Permittivitätszahlen stetig ab. Besonders stark ist die Abnahme im Bereich des Maximums, das bei hohen TiO₂-Gehalten nur noch schwach ausgeprägt ist. Die Umwandlungstemperatur des stöchiometrisch eingewogenen Materials lag bei 123 °C. Oberhalb davon gehorchte ϵ stets einem Curie-Weißschen Gesetz $\epsilon = C/T - T_0$.

Die Korngrenzen der mit TiO₂-Überschuß hergestellten Proben lassen sich dekorieren¹¹. Dazu muß eine Fläche des keramischen Materials geschliffen, poliert und anschließend an zwei gegenüberliegenden Seiten kontaktiert werden. Diese Fläche wird dann mit einer Suspension von weißem Rutilpulver in Silikonöl gleichmäßig beschichtet und die Probe über die Curie-Temperatur hinaus erwärmt. Nach dem Anlegen eines 50 Hz-Wechselfeldes von etwa 10^3 V/cm sammelt sich das Pulver hoher Permittivität



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

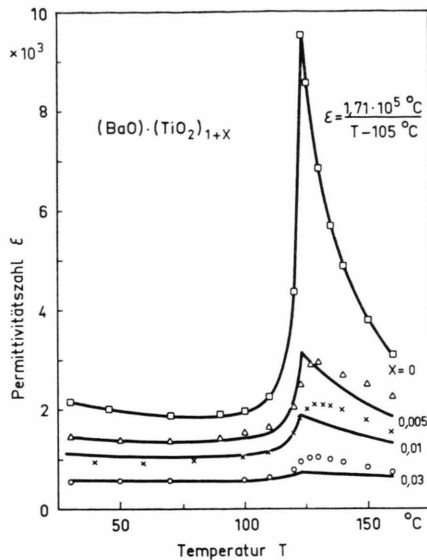


Abb. 1. Temperaturgang der Permittivitätszahl für Bariumtitanate $(\text{BaO}) \cdot (\text{TiO}_2)_{1+x}$ mit $x=0 \dots 0,03$. Die Kurven für die Verbindungen mit TiO_2 -Überschuß ($x > 0$) wurden aus den Meßergebnissen für stöchiometrisches BaTiO_3 ($x=0$) berechnet.

($\epsilon \approx 100$) an den Korngrenzen, die senkrecht zur Richtung des angelegten Feldes verlaufen. Abbildung 2 zeigt ein solches Dekorationsmuster für eine Probe $(\text{BaO}) \cdot (\text{TiO}_2)_{1,01}$ bei einer Temperatur von 140°C . Die Aufnahme wurde in blauem Licht gemacht, wodurch sich das weiße Rutilpulver besser von dem gelblichen Probekörper abhebt. Proben ohne absichtlichen TiO_2 -Überschuß ließen sich nicht dekorieren.

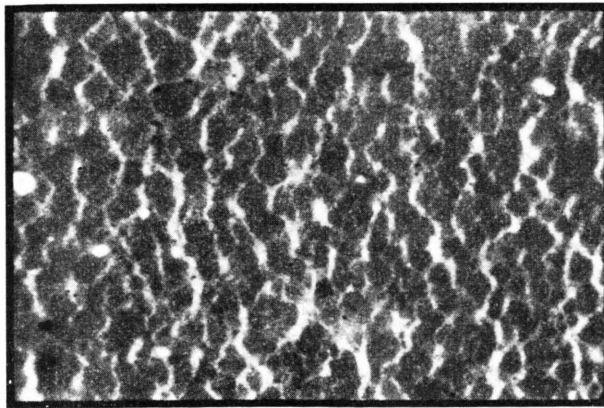


Abb. 2. Mit einem elektrischen Wechselfeld erzeugtes Dekorationsbild auf einer geschliffenen Fläche aus TiO_2 -reicher Bariumtitanatkeramik. Die weißen Partikel kennzeichnen die Bereiche niedriger Permittivität an den Korngrenzen. Deutlich zu erkennen ist die bevorzugte Dekoration der Korngrenzen, die parallel zu den rechts und links angebrachten Kontakten verlaufen (Vergrößerung 80-fach).

4. Diskussion

Die Dekorationsmethode nutzt die Kraftwirkung inhomogener elektrischer Felder auf dielektrische Partikel aus. An den Oberflächen von Festkörpern entstehen die benötigten Feldstärkegradienten, wenn der Festkörper Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit σ_1 , σ_2 oder/und unterschiedlicher Permittivitätszahl ϵ_1 , ϵ_2 besitzt. Während sich σ -Inhomogenitäten beim Fließen eines niederfrequenten ($\omega < \sigma_i/\epsilon_i \epsilon_0$, ϵ_0 = absolute Permittivität) Leitungsstromes bemerkbar machen¹¹, lassen sich ϵ -Inhomogenitäten feststellen, wenn bei hohen Frequenzen ($\omega > \sigma_i/\epsilon_i \epsilon_0$) der Verschiebungsstrom den Leitungsstrom überwiegt. Für das BaTiO_3 -Korn der hier verwendeten Proben war bei $T = 140^\circ\text{C}$ wegen $\sigma_1 = 5 \cdot 10^{-11} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\epsilon_1 = 4000$ die zweite Bedingung erfüllt.

Man kann ausschließen, daß das Dekorationsbild bei homogener Permittivität lediglich von σ -Inhomogenitäten herrührt. Hätte die zweite Phase eine größere Leitfähigkeit als das Korn, so würden die Feldstärkegradienten an den im Mittel nur einige 10^{-5} cm dicken Zwischenschichten nicht zur Bewegung der dielektrischen Partikel, d. h. zur Dekoration ausreichen. Hätte das Korn die größere Leitfähigkeit, so wäre die zweite Bedingung auch für das Material der zweiten Phase erfüllt und nach den obigen Ausführungen ein Nachweis von σ -Inhomogenitäten durch Dekoration bei der verwendeten Netzfrequenz nicht mehr möglich. Aus diesen Gründen muß gefolgert werden, daß die BaTiO_3 -Körner von einer zweiten Phase mit einer verschiedenen Permittivitätszahl ϵ_2 umgeben sein müssen.

Das Versagen der Korngrenzendekoration bei Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur wird darauf zurückgeführt, daß im ferroelektrischen Bereich auch an den Schnittlinien der Domänenwände mit den Oberflächen elektrische Streufelder existieren. Die gleichzeitige Kraftwirkung aller inhomogener Felder führt zu einer gleichmäßigen Verteilung der dielektrischen Partikel auf der Probenoberfläche.

Aus den in der Einleitung erwähnten Gründen und nach Auskunft des Phasendiagrammes¹² kommt als Substanz für die zweite Phase nur Bariumtritanat BaTi_3O_7 in Frage, dessen Permittivitätszahl nach älteren Messungen wenig temperaturabhängig ist und den Wert $\epsilon_2 \approx 44$ hat¹³.

Die gesamte Kapazität einer Probe C kann dann als Serienschaltung von Kornkapazitäten c_1 und Zwi-

schenschichtkapazitäten c_2 aufgefaßt werden, wobei eine veränderte Reihenfolge der Einzelkapazitäten den Wert von C nicht ändert. Die Gesamtkapazität bleibt also erhalten, wenn man sich das Material der einen Phase senkrecht zu den Kontaktflächen auf die eine Seite und das Material der zweiten Phase auf die andere Seite zusammengeschoben denkt*. Die Dicke des so vereinigten Zwischenschichtmaterials wird wegen der Vielzahl der aufsummierten Abschnitte über den Querschnitt der Probe nur wenig um einen mittleren Wert l_m schwanken. Die Dicke des Kornmaterials ist dann $L - l_m$, wenn L die Länge der Probe zwischen den Kontakten ist. Die Serienschaltung der nunmehr zwei Kapazitäten C_1 und C_2 liefert die Gesamtkapazität

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = \frac{L - l_m}{\epsilon_1 \epsilon_0 F} + \frac{l_m}{\epsilon_2 \epsilon_0 F}.$$

F ist der Probenquerschnitt. Für die effektive Permittivitätszahl ϵ des zweiphasigen Materials erhält man wegen $C = \epsilon \epsilon_0 F/L$

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_2 + (\epsilon_1 - \epsilon_2) l_m/L}.$$

Aus dem eingewogenen Mengenverhältnis BaO:TiO₂ läßt sich über das Phasendiagramm das Molverhältnis und mit den Dichten ($\rho_{\text{BaTiO}_3} = 6,0 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{BaTi}_3\text{O}_7} = 4,7 \text{ g/cm}^3$)^{12, 14} und Molgewichten der Volumenanteil V_1 und V_2 beider Substanzen berechnen. In der Tab. 1 sind die entsprechenden Werte zusam-

Tab. 1. Relativer Volumenanteil von BaTiO₃ und BaTi₃O₇ bei vorgegebenem TiO₂-Überschuß.

TiO ₂ -Überschuß	Volumenanteil BaTiO ₃ [%]	Volumenanteil BaTi ₃ O ₇ [%]
$x = 0,005$	$V_1 = 99,059$	$V_2 = 0,941$
0,01	98,131	1,869
0,02	96,312	3,688
0,03	94,542	5,458

mengestellt. Bleibt man in dem oben entwickelten Bilde der zwei getrennten Phasen, so ist $l_m/L = V_2/V_1 + V_2 = V_2$.

Die effektive Permittivitätszahl ϵ läßt sich dann so berechnen, daß man in die obige Formel für das ϵ_1 des Kornmaterials aus der Abb. 1 die Meßwerte der Proben ohne TiO₂-Überschuß ($x = 0$) verwendet. Wählt man weiterhin für das ϵ_2 des angenommenen Bariumtrinititanats den schon erwähnten temperaturunabhängigen Wert $\epsilon_2 = 44$ ¹³, so erhält man die in Abb. 1 eingetragenen unteren Kurven mit $x > 0$. Die Übereinstimmung mit den Meßergebnissen ist unterhalb der Umwandlungstemperatur recht gut, oberhalb davon verlaufen die Kurven zu niedrig. Bei den Proben mit TiO₂-Überschuß ist auch das ϵ -Maximum zu etwas höheren Temperaturen verschoben. Ein Grund für die Abweichungen könnte sein, daß die Permittivitätszahl des BaTi₃O₇ oberhalb von 85 °C stärker temperaturabhängig wird. Nur bis zu dieser Temperatur sind die Werte nämlich gemessen worden.

Für die Berechnung der effektiven Permittivitätszahl wurde angenommen, daß der gesamte TiO₂-Überschuß zur Bildung von Bariumtrinititanat führt, welches sehr gleichmäßig verteilt als zweite Phase an den Korngrenzen auftritt. Andere Annahmen, z. B. eine Löslichkeit des TiO₂ im Bariumtitanat oder die Bildung anderer Titanate (BaTi₂O₅), ergeben wesentlich stärkere Abweichungen zwischen den gemessenen und den gerechneten Resultaten.

Anerkennung

Herrn Prof. Dr.-Ing. P. Gerthsen danken wir sehr herzlich für viele hilfreiche Diskussionen und für die Möglichkeit, die Untersuchungen in seinem Institut durchführen zu können. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch Leihgaben.

* Richtig ist diese Überlegung nur dann, wenn die elektrischen Feldlinien stets senkrecht zu den Kontakten verlaufen. Diese Voraussetzung dürfte jedoch recht gut approximiert sein, da die Korngrenzen nur soweit deutlich dekoriert werden wie sie parallel zu den Kontakten verlaufen (vgl. Abb. 2).
Patent 929,350.

¹ P. W. Haayman, R. W. Dam u. H. A. Klasens, Deutsches

² W. Heywang, Solid-State Electron. **3**, 51 [1961].

³ P. Gerthsen u. B. Hoffmann, Solid-State Electron. **16**, 617 [1973].

⁴ B. Hoffmann, Solid-State Electron. **16**, 623 [1973].

⁵ H. C. Graham, N. M. Tallan u. K. S. Mazdiyasi, J. Am. Ceram. Soc. **54**, 548 [1971].

⁶ F. Kulcsar, J. Am. Ceram. Soc. **39**, 13 [1956].

⁷ E. Andrich, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **47**, 639 [1970].

⁸ H. Schmelz, Phys. Stat. Sol. **35**, 219 [1969].

⁹ H. A. Sauer u. J. R. Fisher, J. Am. Ceram. Soc. **43**, 297 [1960].

¹⁰ T. Nitta, K. Nagase u. S. Hayakawa, J. Am. Ceram. Soc. **49**, 457 [1966].

¹¹ P. Gerthsen u. K. H. Härdtl, Z. Naturforsch. **18a**, 423 [1963].

¹² D. E. Rase u. R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. **38**, 102 [1955].

¹³ E. N. Bunting, G. R. Shelton u. A. S. Creamer, J. Am. Ceram. Soc. **30**, 114 [1947].

¹⁴ R. G. Rhodes, Acta Cryst. **4**, 105 [1951].