



(10) **DE 10 2017 211 348 B3** 2018.09.06

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 211 348.0**
(22) Anmeldetag: **04.07.2017**
(43) Offenlegungstag: –
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **06.09.2018**

(51) Int Cl.: **C04B 35/622 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(74) Vertreter:
**Pfenning, Meinig & Partner mbB Patentanwälte,
80339 München, DE**

(72) Erfinder:
**Briegel, Christoph, 01217 Dresden, DE;
Herrmann, Matthias, Dr., 01640 Coswig, DE;
Neumeister, Peter, Dr., 01219 Dresden, DE;
Schönecker, Andreas, 01705 Freital, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2005 027 928	A1
DE	10 2005 051 855	A1
DE	10 2010 009 461	A1

**CHANG, Yunfei [u.a.]: <001> textured
(K0.5Na0.5)(Nb0.97Sb0.03)O3 piezoelectric
ceramics with high electromechanical coupling
over a broad temperature range. In: Appl.
Phys. Lett., 95, 2009, 23, 232905. [doi: 10.1063/
1.3271682]**

**CHANG, Yunfei [u.a.]: Enhanced
electromechanical properties and temperature
stability of textured (K0.5Na0.5)NbO3-based
piezoelectric ceramics. In: Journal of the
American Ceramic Society. 2011, Bd. 94, H. 8,
S. 2494-2498. ISSN 0002-7820 (P); 1551-2916
(E). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04393.x. URL:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2011.04393.x/epdf> [abgerufen am 2017-11-09]**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen einer texturierten Perowskit-Keramik sowie in dieser Weise hergestellte Perowskit-Keramiken und Verwendungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen texturierter Perowskit-Keramiken, bei dem Schichtperowskite des Typs $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, $A_nB_nO_{3n+1}$, $A_nB_nO_{3n+2}$ oder $A_nB_{n-1}O_{3n}$ mit n ausgewählt aus der Menge der ganzen Zahlen von 3 bis 6 als Templatkristalle verwendet werden. Des Weiteren betrifft die Erfindung texturierte Perowskit-Keramiken an sich und deren Verwendung.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen texturierter Perowskit-Keramiken, bei dem Schichtperowskite des Typs $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, $A_nB_nO_{3n+1}$, $A_nB_nO_{3n+2}$ oder $A_nB_{n-1}O_{3n}$ mit n ausgewählt aus der Menge der ganzen Zahlen von 3 bis 6 als Templatkristalle verwendet werden. Des Weiteren betrifft die Erfindung texturierte Perowskit-Keramiken an sich und deren Verwendung.

[0002] Der Begriff Perowskit bezeichnete ursprünglich ein spezielles Mineral, nämlich das Mineral mit der chemischen Formel $CaTiO_3$. Heute versteht man unter einem Perowskit oder einer Perowskit-Keramik eine ganze Stoffklasse, die in der Perowskit-Struktur oder in einer dazu verwandten Struktur kristallisiert.

[0003] Perowskit-Keramiken sind anwendungstechnisch interessant, da sie ferroelektrische und piezoelektrische Eigenschaften aufweisen.

[0004] Als Prototyp für die Perowskit-Struktur ABO_3 gilt Bariumtitanat ($BaTiO_3$). Bariumtitanat weist oberhalb der Curie-Temperatur T_c von 130°C eine kubische Einheitszelle auf, die keinerlei Dipolmoment besitzt. Die zweifach positiv geladenen Barium-Ionen (A-Kationen) bilden ein kubisch primitives Gitter aus, auf dessen Flächenmitten die Sauerstoffanionen sitzen. Das vierfach positiv geladene Titan-Ion (B-Kation) sitzt im Zentrum des Sauerstoffoktaeders.

[0005] Bei der Curie-Temperatur von 130°C findet bei Bariumtitanat ein Phasenübergang von dem kubischen zu einem tetragonalen Kristallgitter statt. Die kubische Einheitszelle verzerrt sich und das Titan-Ion wird aus dem Zentrum der Elementarzelle verschoben. Das führt dazu, dass der Ladungsschwerpunkt der Kationen nicht mehr mit dem Ladungsschwerpunkt der Sauerstoffanionen übereinstimmt und ein permanenter elektrischer Dipol in der Einheitszelle entsteht (spontane Polarisierung).

[0006] Bei dem Phasenübergang von der kubischen zur tetragonalen Phase wechselwirken benachbarte Einheitszellen miteinander. Es kommt zu einer Kopplung der einzelnen elektrischen Dipolmomente und ein Nettodipolmoment entsteht. Bei einem polykristallinen Material ist die Kopplung lokal begrenzt. Es bilden sich sogenannte Domänen, kleine Bereiche innerhalb eines Kristallits bzw. Kornes des polykristallinen Materials, in denen jeweils die gleiche Polarisierung vorliegt.

[0007] Die Anfangspolarisierung einer Perowskit-Keramik ist aufgrund der statistischen Orientierung der Kristallite üblicherweise gleich Null. Es ist kein makroskopisches Dipolmoment vorhanden. Dies ändert sich, sobald ein externes Feld angelegt wird. Unterhalb der Curie-Temperatur können einzelne Domä-

nen durch Anlegen eines hinreichend großen elektrischen Feldes umpolarisiert werden. Die durch die Umpolarisierung erzielte neue Ausrichtung der Domänen bleibt nach Abschalten des externen Feldes erhalten.

[0008] Der Betrag der makroskopischen Polarisierung, der durch Umpolarisieren erreicht werden kann, ist in der Praxis aber begrenzt. Bei Bariumtitanat beträgt die maximal erreichbare makroskopische Polarisierung in der tetragonalen Phase beispielsweise etwa 83,1 % des Wertes der einzelnen Domäne. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kristallite in der polykristallinen Keramik üblicherweise eine statistische Orientierung aufweisen und die Polarisierung nur in bestimmten kristallographisch erlaubten Richtungen umorientiert werden kann.

[0009] Eine Steigerung der makroskopischen Polarisierung kann durch Parallelrichten der polaren Achsen der einzelnen Kristallite (Texturierung) erreicht werden. Auch die piezoelektrischen Eigenschaften der Perowskite sind von der Kristallrichtung abhängig und eine Ausrichtung der Kristallachsen ist daher auch mit Blick auf die Verstärkung der piezoelektrischen Eigenschaften von Bedeutung.

[0010] Die Weiterentwicklung bestehender Verfahren zur Herstellung texturierter Perowskit-Keramiken ist somit insbesondere für den Bereich der Hochleistungskeramiken von herausragendem wirtschaftlichem Interesse.

[0011] Zur Texturierung polykristalliner Perowskit-Keramiken werden bisher üblicherweise Templatkristalle genutzt. Die Templatkristalle werden relativ zueinander ausgerichtet, wechselwirken mit den wachsenden Körnern der Perowskit-Keramik und prägen der Perowskit-Keramik so eine Vorzugsrichtung der Gitterorientierung auf.

[0012] Für eine erfolgreiche Synthese müssen die Templatkristalle allerdings nicht nur eine passende chemische Zusammensetzung aufweisen, sondern auch eine geeignete Abmessung, Form und Phasenreinheit haben. Bisherige Verfahren zur Herstellung von texturierten Perowskit-Keramiken können dies nicht leisten. Sie liefern entweder Keramiken mit unzureichender Reinheit und Textur oder umfassen viele Arbeitsschritte und sind dadurch sehr aufwendig und teuer.

[0013] Bei Chang et al. werden für die Herstellung texturierter bleifreier KNN-Piezokeramiken ($(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ -Keramiken) $NaNbO_3$ -Template verwendet (Vgl. Y. Chang, S. Poterala, Z. Yang, G. L. Messing, Enhanced Electromechanical Properties and Temperature Stability of Textured $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ -Based Piezoelectric Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 2011, 8, 2494-2498). Die NaN-

bO₃-Template werden über Salzschnmelzreaktionen hergestellt und müssen in mehreren Schritten gereinigt werden. Die mit Hilfe dieser Template erhaltenen KNN-Keramiken weisen eine zufriedenstellende Textur auf, jedoch ist die Syntheseroutesehr aufwendig und kostenintensiv.

[0014] Andere Verfahren, wie zum Beispiel abgewandelte Formen der „Hydrothermalmethode“, erreichen nicht die notwendige Templatgröße und -reinheit (Vgl. S. Bai, T. Karaki, Two-step Synthesis of Platelike Potassium Sodium Niobate Template Particles by Hydrothermal Method, J. Am. Ceram. Soc. 2013, 96, 2515-2518; Zhang, Fan, Bai, Shan, Karaki, Tomoaki, Preparation of plate-like potassium sodium niobate particles by hydrothermal method, Phys. Status Solidi A, 2011, 208, 1052-1055).

[0015] Des Weiteren ist anzumerken, dass mit den obengenannten Verfahren und Templatkristallen ausschließlich eine Perowskit-Keramik mit einer Textur in der (100)-Kristallrichtung erhalten werden kann.

[0016] Bei den aus Li et al. bekannten Synthesemethoden werden unter anderem bismuthaltige Aurivilius-Phasen bei der Herstellung texturierter NaNbO₃- oder KNbO₃-Perowskit-Keramiken genutzt (L. Li, Y. Zhang, W. Bai, B. Shen, J. Zhai, H. Chen, Synthesis of high aspect ratio (K, Na)NbO₃ plate-like particles and study on the synthesis mechanism, Dalton Trans., 2015, 44, 11621-11625). Diese bismuthaltigen Aurivilius-Phasen sind modifizierte Perowskitstrukturen, in denen Perowskitblöcke gegeneinander verschoben und durch Bi₂O₂-Schichten getrennt sind. Aufgrund der schwachen Bindung der Bi₂O₂-Schichten zu den Perowskitbausteinen können diese Schichten aber leicht herausgelöst werden. Aus Stabilitätsgründen kann die Aurivilius-Phase somit nur als Zwischenprodukt und nicht als eigentliches Templat genutzt werden. Dieser Umstand führt dazu, dass eine Perowskit-Keramik mit einer nur ungenügenden Texturierung entsteht.

[0017] Vor dem Hintergrund dieser Methoden aus dem Stand der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren anzugeben, mit dem die genannten Nachteile vermieden werden können und mit dem auf einfache und kostengünstige Art und Weise eine Perowskit-Keramik mit klarer Texturierung und hoher Reinheit hergestellt werden kann. Zudem liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte texturierte Perowskit-Keramik bereitzustellen, die eine maximale Verstärkung der ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften erlaubt. Darüber hinaus sollen geeignete technische Anwendungsgebiete für die Perowskit-Keramik identifiziert werden.

[0018] Diese Aufgaben werden hinsichtlich des Verfahrens zum Herstellen einer texturierten Perowskit-

Keramik mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Patentanspruch 16 betrifft eine entsprechend hergestellte texturierte Perowskit-Keramik. Zudem wird mit Patentanspruch 20 eine Verwendung der texturierten Perowskit-Keramik angegeben.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen einer texturierten Perowskit-Keramik umfasst die folgenden Schritte: Bereitstellen von Templatkristallen, wobei die Templatkristalle eine anisotrope Struktur aufweisen und aus einem Schichtperowskit des Typs A_{n+1}B_nO_{3n+1}, A_nB_nO_{3n+1}, A_nB_nO_{3n+2} oder A_nB_{n-1}O_{3n} mit mindestens einem Kation A, mindestens einem Kation B und n einer ganzen Zahl von 3 bis 6 bestehen und wobei die Templatkristalle kein positiv geladenes Bi und kein elementares Bi enthalten; Herstellen eines Formkörpers aus den Templatkristallen und einem Matrixprecursor, wobei die Templatkristalle entlang einer Vorzugsrichtung ausgerichtet werden; sowie Wärmebehandlung des Formkörpers bis zum Erhalt der texturierten Perowskit-Keramik.

[0020] Die Verwendung von Schichtperowskiten als Templatkristalle ist für die Herstellung der texturierten Perowskit-Keramiken besonders vorteilhaft, da Schichtperowskite über eine einfache Festphasenreaktion hergestellt werden können und ohne aufwendige Aufbereitung verwendbar sind. Zur Synthese der Schichtperowskite werden lediglich die Edukte entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung abgewogen und vermischt, bei Bedarf gemahlen und anschließend im Temperaturbereich zwischen 1000-1400°C kalziniert. Nach vollständiger Umsetzung der Edukte (z.B. Carbonate und Oxide) zum Schichtperowskit können die Templatkristalle sofort genutzt werden. Lediglich optional erfolgt eine kurze Aufarbeitung (z.B. Mahlen und/oder Sieben).

[0021] Die Klasse der Schichtperowskite bildet neben den Mineralen mit dem Kristalltyp ABO₃ eine spezielle Gruppe der Perowskite. Bei allen Schichtperowskiten handelt es sich um geordnete Defektstrukturen, die sich durch eine Änderung in der Sauerstoffstöchiometrie (Abweichung des O²⁻-Anionen/B-Kationen-/A-Kationen-Verhältnis(3:1:1)) ausbilden. Durch einen höheren Sauerstoffgehalt (Anionengehalt) werden die Perowskitblöcke periodisch unterbrochen und die entstehenden Blöcke gegeneinander verschoben. Rein formal wird hierbei eine A-O-A Bindung aufgebrochen und muss durch 2 A-O Bindungen ersetzt werden, was einem zusätzlichen Eintrag von Sauerstoffionen entspricht. Somit besteht die Überstruktur aus Perowskitbausteinen, die durch Zwischenschichten (in der Regel bestehend aus A-Kationen) voneinander getrennt werden. In den Ebenen, in denen die Sauerstoff-Oktaedernetzwerke unterbrochen sind, ist die Bindung schwächer, da die Perowskitblöcke nur durch ionische Bindungen der A-Kationen zusammengehalten werden. Das bewirkt,

wie bei anderen Kristallen auch, dass in dieser Richtung das Wachstum des Kristalls verlangsamt ist und sich dadurch Plättchen bilden. Die Oberflächenenergie ist in dieser Richtung erhöht und das Wachstum in diese Richtung dadurch thermodynamisch nicht begünstigt.

[0022] Man unterscheidet verschiedene Schichtperowskittypen: Der Schichtperowskit mit dem Kristalltyp $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ oder $A_nB_nO_{3n+1}$ kann in einem tetragonalen, orthorhombischen oder monoklinen Gitter kristallisieren. Hierbei sind die einzelnen Perowskitblöcke entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtung voneinander getrennt

[0023] Der Schichtperowskit mit dem Kristalltyp $A_nB_nO_{3n+2}$ kristallisiert typischerweise in einem orthorhombischen oder monoklinen Gitter. Hierbei sind die einzelnen Perowskitblöcke entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung getrennt.

[0024] Die Schichtdicke der Perowskitblöcke wird durch n definiert. Bei Schichtdicken $n < 2$ bilden sich weniger stabile Templatkristalle aus. Bei einer Schichtdicke $n > 6$ bilden sich meist keine stabilen Schichtperowskit-Phasen mehr aus und man erhält Mischungen aus verschiedenen Schichtperowskitdicken.

[0025] Der Schichtperowskit mit dem Kristalltyp $A_nB_{n-1}O_{3n}$ weist ein hexagonales Gitter auf. Bei der hexagonalen Schichtperowskitstruktur wird die Dicke der Perowskitblöcke über das Verhältnis der A-/B-Kationen gesteuert. Hier bleibt formal in jeder n -Reihe ein Oktaeder nicht besetzt. Durch eine entsprechende Bewegung bzw. Verschiebung der Perowskit-Blöcke, wodurch anschließend benachbarte Oktaeder mit dem nicht besetzten Oktaeder gemeinsame Flächen/Kanten ausbilden, wird der energetisch ungünstige Zustand (Stabilitätsverlust) ausgeglichen. Aus dieser Verschiebung bilden sich Versetzungsebenen senkrecht zur $\langle 111 \rangle$ -Richtung der Perowskitzelle im Abstand von n Perowskitzellen aus. Diese Blöcke sind dann auch wieder an diesen Stellen durch die ionische Bindung der A-Kationen relativ locker gebunden. Somit erfolgt auch hier ein plättchenförmiges Wachstum, wobei die c -Richtung der Plättchen mit der $\langle 111 \rangle$ -Richtung der originalen Perowskitzelle zusammenfällt. Man erhält Template, die eine bevorzugte $\langle 111 \rangle$ -Wachstumsrichtung vorgeben.

[0026] Der Matrixprecursor enthält vorteilhafterweise hauptsächlich die fertig reagierte (kalzinierte) Perowskitverbindung. Diese fertige Perowskitverbindung wird zum Beispiel nach einer separaten Hochtemperaturbehandlung einer homogenen Mischung aus Oxiden, Carbonaten, Nitraten und/oder Azetaten vor der Herstellung des Formkörpers erhalten.

[0027] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist bevorzugt, wenn der Schichtperowskit Perowskitblöcke mit einer Einheitszelle aufweist, die eine Gitterkonstante haben, die um maximal 15%, bevorzugt um maximal 10%, besonders bevorzugt um maximal 5%, von der Gitterkonstante der Einheitszelle der texturierten Perowskit-Keramik abweicht.

[0028] Durch die vergleichbare Größe der Gitterkonstante der Perowskitblöcke der Templatkristalle und der Gitterkonstante der texturierten Perowskit-Keramik wird das epitaktische Wachstum von Schichtperowskiten und Matrixprecursor gefördert. Außerdem ist eine kleine Abweichung zwischen der Gitterkonstante der Templatkristalle und der Gitterkonstante der Perowskit-Keramik wegen des Goldschmidt'schen Stabilitätskriteriums vorteilhaft. Über dieses Stabilitätskriterium kann wie bei den klassischen Perowskiten des Typs ABO_3 die Stabilität der Schichtperowskitstruktur abgeschätzt werden.

[0029] In einer vorteilhaften Variante des Verfahrens ist das mindestens eine Kation A ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu und Mischungen hiervon und das mindestens eine Kation B ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mg, Sb, W, Mo, Re, V, Fe, Cr, Mn, Co, Ni und Mischungen hiervon.

[0030] Da die Gitterkonstante des Schichtperowskites im Wesentlichen durch die Bindung zwischen Sauerstoffanion und B-Kation, also durch die Größe der Oktaeder bestimmt wird, empfiehlt es sich, das B-Kation sorgfältig auszuwählen. Es ist günstig, die B-Kationenplätze im Templatkristall genau so zu besetzen wie sie in der texturierten Perowskit-Keramik besetzt sein werden. Wenn sowohl die Templatkristalle als auch die herzustellende Perowskit-Keramik identische Kationen oder eine identische Kombination von Kationen an den B-Plätzen aufweisen, ist die treibende Kraft zur Auflösung der Templatkristalle im Matrixprecursor während der Wärmebehandlung des Formkörpers gering und es entsteht eine ausgeprägtere Texturierung.

[0031] Besonders bevorzugt ist in den Templatkristallen gar kein Wismut (Bi) enthalten.

[0032] Der Verzicht auf Bi verhindert, dass Bismutoxid-Zwischenschichten in den Schichtperowskiten entstehen. Diese sind beispielsweise in Aurivillius-Phasen enthalten und tragen zu einer Destabilisierung des Kristallgefüges bei. Templatkristalle ohne Bismut weisen demnach eine bessere thermodynamische Stabilität auf.

[0033] Die Templatkristalle können plattenförmig sein, wobei sie bevorzugt ein gemittelttes Längen/Dickenverhältnis von mindestens 2, besonders bevor-

zugt von 3 bis 10, ganz besonders bevorzugt von mindestens 10, aufweisen.

[0034] Eine plattenförmige Struktur und ein hohes gemittelttes Längen/Dickenverhältnis ist günstig, da die Templatkristalle so einfacher entlang einer Vorzugsrichtung ausgerichtet werden können.

[0035] Die texturierte Perowskit-Keramik, welche mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt wird, enthält bevorzugt eine Piezokeramik, besonders bevorzugt eine KNN-Keramik, ganz besonders bevorzugt $\{Li_x(K_{i-y-x}Na_y)\}_i(Nb_{i-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ mit $0,98 \leq i \leq 1,0$, $0,0 \leq x \leq 0,1$, $0,0 \leq y \leq 1,0$, $0,0 \leq z \leq 0,4$ und $0,0 \leq w \leq 0,1$, insbesondere $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$, $NaNbO_3$ oder $KNbO_3$.

[0036] Die KNN-Keramiken (Kalium-Natrium-Niobat-Keramiken) gewinnen aufgrund nachhaltiger Strategien vieler Unternehmen zunehmend an Beliebtheit. Sie beinhalten keine toxischen Schwermetalle wie die PZT-Keramiken und sind dadurch umweltfreundlicher.

[0037] Der Matrixprecursor enthält bevorzugt eine kalzinierte Perowskitphase.

[0038] Des Weiteren wird der Matrixprecursor bevorzugt durch Zerkleinern und Homogenisieren von unterschiedlichen Oxiden, Carbonaten, Nitraten und/oder Azetaten, besonders bevorzugt in einer Mühle mit mindestens einem Mahlkörper, ganz besonders bevorzugt unter Hinzufügen von mindestens einem Lösungsmittel und eine anschließende Hochtemperaturbehandlung, hergestellt, wobei das mindestens eine Lösungsmittel insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Ketonen, Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkanen mit 5 bis 14 Kohlenstoffatomen und Mischungen hiervon. Als Lösungsmittel eignet sich unter anderem auch n-Heptan und/oder Waschbenzin.

[0039] Das Verfahren kann sich fernerhin dadurch auszeichnen, dass die Templatkristalle durch ein Formgebungsverfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pressen, Extrudieren, 3D-Drucken, Rakeln, Spritzgießen, Foliengießen und Kombinationen dieser Verfahren entlang der Vorzugsrichtung ausgerichtet werden.

[0040] Beim Foliengießen wird bevorzugt zunächst ein Gießschlicker hergestellt, der die Templatkristalle, ein Lösungsmittel und gegebenenfalls Additive enthält. Die Templatkristalle können dann in Gießrichtung ausgerichtet werden.

[0041] Fernerhin ist es bevorzugt, wenn der Matrixprecursor weiterhin mindestens ein organisches Hilfsmittel, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend Bindern, Weichmachern, Ent-

schäumern und/oder ein Dispergierhilfsmitteln und Mischungen hiervon, und/oder ein anorganisches Sinterhilfsmittel enthält, wobei das Sinterhilfsmittel ganz besonders bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus LiO , CuO , Bi_2O_3 , MnO , ZnO und Mischungen hiervon. Das Sinterhilfsmittel sollte bevorzugt in einem Anteil von 0,1 bis 5,0 Vol.-%, insbesondere von 0,5 bis 2,0 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der kalzinierten Perowskitphase enthalten sein.

[0042] Die Sinterhilfsmittel tragen dazu bei, dass sich während der Wärmebehandlung des Formkörpers eine Flüssigphase ausbildet. Dadurch können Diffusionsprozesse zwischen den Templatkristallen und dem Matrixprecursor gefördert werden. Das Kornwachstum kann gesteigert werden. Für den Matrixprecursor, aus dem KNN-Keramiken hergestellt werden, sind insbesondere LiO , CuO oder Bi_2O_2 gängige Flüssigphasenbildner bzw. Sinterhilfsmittel, da sie niedrigschmelzende Eutektika ausbilden.

[0043] Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens sieht vor, dass die Templatkristalle in einem Verhältnis von 1 - 10 Vol.-%, besonders bevorzugt von 3 - 7 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt von 2 - 5 Vol.-%, im Verhältnis zum Matrixprecursor eingesetzt werden.

[0044] Bei einem solchen Volumenanteil und Größenverhältnis kann garantiert werden, dass der Perowskit-Keramik eine Textur aufgeprägt wird, aufgrund der die dielektrischen, ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften der Keramik verbessert werden können. Gleichzeitig erlaubt dieses Volumenverhältnis, dass die stoffliche Zusammensetzung der Perowskit-Keramik nur unwesentlich verändert wird.

[0045] Weiterhin ist bevorzugt, wenn die Templatkristalle und der Matrixprecursor als Körner vorliegen, wobei die Körner der Templatkristalle ein Größenverhältnis von mindestens 3, bevorzugt von mindestens 10, besonders bevorzugt größer 10, relativ zu den Körnern des Matrixprecursors aufweisen.

[0046] Außerdem ist es vorteilhaft, wenn der Formkörper vor der Wärmebehandlung bei einem Druck von 0,1 bis 1000 MPa, insbesondere von 5 bis 20 MPa, verdichtet wird.

[0047] Dies trägt dazu bei, dass die texturierte Perowskit-Keramik eine möglichst hohe Dichte aufweist und die Porosität gering ist.

[0048] Die Wärmebehandlung kann dabei 0,05 - 30 Stunden, insbesondere 1- 5 Stunden, dauern und wird bevorzugt unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt.

[0049] Eine weitere Verbesserung des Verfahrens wird erzielt, wenn die Wärmebehandlung bei Temperaturen, bei denen Festkörperdiffusionsprozesse stattfinden, bevorzugt bei Temperaturen von 800 bis 1250°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 1000 bis 1100°C durchgeführt wird, ganz besonders bevorzugt unter erhöhtem Druck, der insbesondere durch heißisostatisches Pressen oder Spark Plasma Sintern bzw. Feld-aktiviertes Sintern (FAST/SPS) oder Heißpressen erzeugt wird.

[0050] Diese Parameter stellen sicher, dass sich die Templatkristalle während der Wärmebehandlung des Formkörpers möglichst lange nicht zersetzen. Auch eine Reaktion der Templatkristalle mit dem Matrixprecursor kann dadurch so lange wie möglich ausgeschlossen werden. Bei den genannten Temperaturen wird die bestmögliche Formstabilität der Templatkristalle erreicht, so dass diese den neu entstehenden Körnern ihre Vorzugsorientierung übertragen bzw. aufprägen können. Im Rahmen des epitaktischen Wachstums der Matrixkörner können sich die Template während der Wärmebehandlung auflösen.

[0051] Die Wärmebehandlung des Formkörpers erfolgt bevorzugt in einem kontinuierlich betriebenen Elektroofen. Im Verlauf der Wärmebehandlung bzw. des Sinterprozesses erfolgt die Bildung des polykristallinen keramischen Gefüges der Perowskit-Keramik.

[0052] Im Anschluss an das Verfahren zum Herstellen der texturierten Perowskit-Keramik kann die Keramik noch nachbearbeitet werden. Sie kann beispielsweise geschliffen, poliert oder gesägt werden. Durch diese mechanische Nachbearbeitung können gewünschte geometrische Abmessungen hergestellt werden und die Oberflächenbeschaffenheit kann beeinflusst werden. Dies kann relevant sein, da die geometrischen Abmessungen und die Oberflächenqualität Einfluss auf funktionelle Eigenschaften, wie die Kapazität oder die Resonanzfrequenz, haben.

[0053] Die erfindungsgemäße texturierte Perowskit-Keramik enthält Matrixkristalle und maximal 10 Vol.-% anisotroper Templatkristalle, wobei die anisotropen Templatkristalle eine Schichtperowskit-Struktur des Typs ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, $-A_nB_nO_{3n+1}$, $A_nB_nO_{3n+2}$ und $A_nB_{n-1}O_{3n}$ aufweisen, wobei A mindestens ein Kation, B mindestens ein Kation und n eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist.

[0054] Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße texturierte Perowskit-Keramik 0,1-10 Vol.-%, besonders bevorzugt 1-8 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 2-5 Vol.-%, der anisotropen Templatkristalle bezogen auf das gesamte Volumen der Perowskit-Keramik.

[0055] Die Templatkristalle in der texturierten Perowskit-Keramik können dabei eine Schichtperow-

skit-Struktur des Typs $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ oder des Typs $A_nB_nO_{3n+1}$ aufweisen, wobei die Perowskit-Keramik eine Texturierung entlang der Kristallrichtung $\langle 100 \rangle$ aufweist; eine Schichtperowskit-Struktur des Typs $A_nB_nO_{3n+2}$, wobei die Perowskit-Keramik eine Texturierung entlang der Kristallrichtung $\langle 110 \rangle$ aufweist; oder eine Schichtperowskit-Struktur des Typs $A_nB_{n-1}O_{3n}$, wobei die Perowskit-Keramik eine Texturierung entlang der Kristallrichtung $\langle 111 \rangle$ aufweist.

[0056] Vorzugsweise sind mindestens 80 % der anisotropen Templatkristalle und der Matrixkristalle in eine Vorzugsrichtung ausgerichtet.

[0057] Die Perowskit-Keramik zeichnet sich in einer bevorzugten Variante durch einen Lotgering-Faktor f_{h00} von 0,3 bis 1,0, bevorzugt 0,5 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,70 bis 1,0, insbesondere 0,85 bis 1,0, aus.

[0058] Der Lotgering-Faktor ist ein Maß für den Grad der Orientierung der Kristallite in einer polykristallinen Keramik (siehe auch Abschnitt 2 in F. K. Lotgering, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 9, S. 113-123, 1959). Eine ideal texturierte Keramik ist durch einen Lotgering-Faktor von 1,0 gekennzeichnet, während eine vollkommen untexturierte Keramik einen Lotgering-Faktor von 0,0 aufweist.

[0059] Der Lotgering-Faktor f_{h00} wird definiert als der texturierte Anteil der gewünschten kristallographischen Ebene (hier (h00)) und kann gemäß der nachfolgenden Formel (1) aus den Röntgendiffraktogrammen der Bulkkeramik berechnet werden:

$$f_{h00} = \frac{P - P_0}{1 - P_0}, P = \frac{\sum I(h00)}{\sum I(hkl)}, P_0 = \frac{\sum I_0(h00)}{\sum I_0(hkl)}. \quad (1)$$

[0060] Hierbei sind I_0 die Intensitäten der Beugungsreflexe (hkl) bzw. (h00) der untexturierten Probe und I die Intensitäten der Beugungsreflexe (hkl) bzw. (h00) der texturierten Probe. Üblicherweise wird zur Ermittlung des Lotgering-Faktors das Beugungsmuster im Winkelbereich 2θ von 20-60° analysiert.

[0061] Des Weiteren weist die texturierte Perowskit-Keramik in einer bevorzugten Ausführungsform eine Ladungskonstante $d_{33} \geq 30$ pC/N, bevorzugt ≥ 200 pC/N auf. Zur Ermittlung der Ladungskonstante d_{33} wird die Berlincourt-Methode (Berlincourt-Meter) genutzt. Hierbei wird eine geklemmte Probe bei einer statischen Vorlast und einer geringen Frequenz vermessen. Die daraus resultierende elektrische Spannung wird intern mit einer Referenzprobe verglichen und somit die Ladungskonstante d_{33} ermittelt. Hierfür müssen die Oberflächen der Keramik metallisiert und anschließend die Bulkkeramik gepolt (2kV/mm, 20 min, 25°C) werden.

[0062] Der Kopplungsfaktor k_p der erfindungsgemäßen texturierten Perowskit-Keramik beträgt vorteilhafterweise $\geq 0,2$, besonders bevorzugt $\geq 0,4$. Die Bestimmung des Kopplungsfaktors k_p kann frequenzabhängig bei einer geringen Wechselstrombelastung über die Impedanzspektroskopie erfolgen. Auch hierfür müssen die Oberflächen der Keramik metallisiert und anschließend die Bulkkeramik gepolt (2kV/mm, 20 min, 25°C) werden.

[0063] Von den erfindungsgemäßen texturierten Perowskit-Keramiken können Perowskit-Keramiken abgedeckt werden, die durch das oben beschriebene erfindungsgemäße Verfahren herstellbar sind.

[0064] Verwendung finden die oben beschriebenen texturierten Perowskit-Keramiken als piezoelektrisches Element, PTC, NTC, Dielektrikum, Sauerstoffleiter im Bereich der Elektronik, des Maschinenbaus, der Elektrotechnik, der Computertechnik und der Steuerungstechnik, bevorzugt als Bestandteil von Sensoren, insbesondere Temperatursensoren, Thermofühlern, Gassensoren und Ionensensoren; und Bestandteil von elektronischen Schaltungen, besonders bevorzugt als Kapazität, Widerstand und Substrat, ganz besonders bevorzugt als piezoelektrisches Bauteil in Fahrzeugen.

[0065] Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungen sowie Beispiele näher erläutert, ohne die Erfindung auf die dargestellten Parameter zu beschränken.

Fig. 1 Elektronenmikroskop(FESEM)-Aufnahme von $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$

Fig. 2 Schematische Darstellung des Kristalltyps $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$

Fig. 3 Schematische Darstellung des Kristalltyps $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$

Fig. 4 Schematische Darstellung des Kristalltyps $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$

[0066] Zunächst wurden $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ -Schichtperowskite (NCaN-Templatkristalle) hergestellt. Dazu wurden die Ausgangsstoffe CaCO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 in der gewünschten stöchiometrischen Zusammensetzung vermischt und in einer Planeten-Kugel-Mühle mit ZrO_2 -Mahlkugeln (Durchmesser = 2 mm) und Isopropanol für 6 Std. gemahlen. Nach Entfernen der Mahlkörper und des Lösungsmittels wurde das Pulvergemisch mit einer Heizrate von 2 K/min auf 1200°C erhitzt und anschließend für 36 Stunden in einem Al_2O_3 -Tiegel an Luft kalziniert.

[0067] Anschließend wurde ein Pressling aus einer Mischung einer KNN-Pulversuspension und den gewonnenen Templatkristallen (5 Gew. % bzgl. der KNN-Pulversuspension) hergestellt. Die Ausrichtung der Templatkristalle erfolgte durch einen Foliengieß-

prozess. Hierbei wurde ein organischer Schlicker aus KNN-Pulver, Template, Dispergierhilfsmittel, Binder und Weichmacher hergestellt und anschließend Folien ausgerakelt. Im nächsten Schritt wurden die getrockneten Folien aufgearbeitet (Zuschneiden, Stapelung und Laminierung der Folien, Auslasern von zylindrischen Formkörpern, Entbinderung der Formkörper). Um günstige Bedingungen für die Diffusionsprozesse während des Sintervorgangs bereitzustellen, wurden die Formkörper vorweg unterhalb der Sintertertemperatur über einen Spark-Plasma-Sinterungs-Prozess (900 °C, 155 K/min, 5 min, 50 MPa, Ar-Atmosphäre) zu Presslingen vorverdichtet. Anschließend wurden die Presslinge mit einer Heizrate von 5 K/min auf 1085 °C erhitzt und dann für 4 Stunden bei dieser Temperatur getempert.

[0068] Fig. 1 zeigt eine Elektronenmikroskopaufnahme der NCaN-Templatkristalle. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Templatkristalle plättchenförmig gewachsen sind und dadurch ein geeignetes Längen/Dickenverhältnis aufweisen.

[0069] Fig. 2 zeigt den Strukturaufbau von Schichtperowskiten des Typs $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ für $n=1$, $n=2$, $n=3$. Außerdem wird die schematische Kristallstruktur für den Fall gezeigt, dass n unendlich ist und dem Perowskit ABO_3 entspricht.

[0070] Die BO_6 -Oktaeder sind in der schematischen Struktur in eine Ebene projiziert und als Vierecke mit sich kreuzenden Diagonalen angedeutet. Die Sauerstoffanionen sind dabei auf den Ecken des Oktaeders angeordnet und das B-Kation sitzt im Zentrum des Oktaeders.

[0071] Eindeutig zu erkennen ist, dass die Dicke benachbarter Schichten aus Perowskitblöcken, die relativ zueinander verschoben sind, proportional zu n zunimmt. Für den Fall, dass n unendlich ist, geht die Schichtperowskitstruktur in die Perowskitstruktur über. Die Schichtperowskite mit $n=1$ und $n=2$ unterscheiden sich von den Schichtperowskiten mit $n=3$ und $n>3$ erheblich. Die Morphologie der Kristalle ist verschieden und benachbarte Schichten weisen einen unterschiedlichen Zusammenhalt und eine unterschiedliche Stabilität auf. Diese Faktoren haben einen Einfluss auf die Wirkung der Schichtperowskite als Templatkristalle und deren Fähigkeit dem Matrixprecursor die gewünschte $\langle 100 \rangle$ -Textur aufzuprägen.

[0072] Fig. 3 zeigt den Strukturaufbau von Schichtperowskiten des Typs $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ für $n=2$, $n=3$ und $n=4$. Auch hier sind benachbarte Schichten aus Perowskitblöcken lateral zueinander verschoben und die Dicke der Schichten wächst mit n .

[0073] Fig. 4 zeigt den Strukturaufbau von Schichtperowskiten des Typs $A_nB_{n-1}O_{3n}$ für $n=3$ und $n=4$.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer texturierten Perowskit-Keramik umfassend die folgenden Schritte:

a) Bereitstellen von Templatkristallen, wobei die Templatkristalle eine anisotrope Struktur aufweisen und aus einem Schichtperowskit des Typs $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, $A_nB_nO_{3n+1}$, $A_nB_nO_{3n+2}$ oder $A_nB_{n-1}O_{3n}$ mit mindestens einem Kation A, mindestens einem Kation B und n einer ganzen Zahl von 3 bis 6 bestehen und wobei die Templatkristalle kein positiv geladenes Bi und kein elementares Bi enthalten;

b) Herstellen eines Formkörpers aus den Templatkristallen und einem Matrixprecursor, wobei die Templatkristalle entlang einer Vorzugsrichtung ausgerichtet werden; sowie

c) Wärmebehandlung des Formkörpers bis zum Erhalt der texturierten Perowskit-Keramik.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schichtperowskit Perowskitblöcke mit einer Einheitszelle aufweist, die eine Gitterkonstante haben, die um maximal 15%, bevorzugt um maximal 10%, besonders bevorzugt um maximal 5%, von der Gitterkonstante der Einheitszelle der texturierten Perowskit-Keramik abweicht.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine Kation A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu und Mischungen hiervon und das mindestens eine Kation B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mg, Sb, W, Mo, Re, V, Fe, Cr, Mn, Co, Ni und Mischungen hiervon.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Templatkristalle kein Bi enthalten.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Templatkristalle plattenförmig sind, bevorzugt ein gemittelttes Längen/Dickenverhältnis von mindestens 2, besonders bevorzugt von 3 bis 10, ganz besonders bevorzugt von mindestens 10, aufweisen.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Templatkristalle durch ein Formgebungsverfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pressen, Extrudieren, 3D-Drucken, Rakeln, Spritzgießen, Foliengießen und Kombinationen dieser Verfahren entlang der Vorzugsrichtung ausgerichtet werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die texturierte Perowskit-Keramik eine Piezokeramik, bevorzugt eine KNN-Keramik, besonders $\{Li_x(K_{1-y-x}Na_y)\}_i(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ mit $0,98 \leq x \leq 1,0$, $0,0 \leq x \leq 0,1$, $0,0 \leq y \leq 1,0$, $0,0 \leq z \leq 0,4$ und $0,0 \leq w \leq 0,1$, insbesondere $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$, $NaNbO_3$ oder $KNbO_3$, enthält.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Matrixprecursor eine kalzinierte Perowskitphase enthält.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Matrixprecursor durch Zerkleinern und Homogenisieren von unterschiedlichen Oxiden, Carbonaten, Nitraten und/oder Azetaten, besonders bevorzugt in einer Mühle mit mindestens einem Mahlkörper, und ganz besonders bevorzugt unter Hinzufügen von mindestens einem Lösungsmittel und eine anschließende Hochtemperaturbehandlung hergestellt wird, wobei das mindestens eine Lösungsmittel insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Ketonen, Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkanen mit 5 bis 14 Kohlenstoffatomen und Mischungen hiervon.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Matrixprecursor weiterhin mindestens ein organisches Hilfsmittel, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bindern, Weichmachern, Entschäumern, Dispergierhilfsmitteln und Mischungen hiervon, und/oder ein anorganisches Sinterhilfsmittel enthält, wobei das Sinterhilfsmittel besonders bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus LiO , CuO , Bi_2O_3 , MnO , ZnO und Mischungen hiervon, und ganz besonders bevorzugt in einem Anteil von 0,1 bis 5,0 Vol.-%, insbesondere von 0,5 bis 2,0 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der kalzinierten Perowskitphase ist.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Templatkristalle in einem Verhältnis von 1 - 10 Vol.-%, bevorzugt von 3 - 7 Vol.-%, besonders bevorzugt von 2 - 5 Vol.-%, im Verhältnis zum Matrixprecursor eingesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Templatkristalle und der Matrixprecursor als Körner vorliegen, wobei die Körner der Templatkristalle ein Größenverhältnis von mindestens 3, bevorzugt von mindestens 10, besonders bevorzugt größer 10, relativ zu den Körnern des Matrixprecursors aufweisen.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper vor der Wärmebehandlung bei einem Druck von 0,1 bis 1000 MPa, insbesondere von 5 bis 20 MPa, verdichtet wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Wärmebehandlung für eine Dauer von 0,05 - 30 Stunden, bevorzugt 1- 5 Stunden, insbesondere unter Sauerstoffatmosphäre, durchgeführt wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Wärmebehandlung bei Temperaturen, bei denen Festkörperdiffusionsprozesse stattfinden, bevorzugt bei Temperaturen von 800 bis 1250°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 1000 bis 1100°C, durchgeführt wird, ganz besonders bevorzugt unter erhöhtem Druck, der insbesondere durch heißisostatisches Pressen, Spark Plasma Sintern bzw. Feld-aktiviertes Sintern (FAST/SPS) oder Heißpressen erzeugt wird.

16. Texturierte Perowskit-Keramik enthaltend Matrixkristalle und maximal 10 Vol.-% anisotroper Templatkristalle, wobei die anisotropen Templatkristalle eine Schichtperowskit-Struktur des Typs ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, $A_nB_nO_{3n+1}$, $A_nB_nO_{3n+2}$ und $A_nB_{n-1}O_{3n}$ aufweisen, wobei A mindestens ein Kation, B mindestens ein Kation und n eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist und wobei die Templatkristalle kein positiv geladenes Bi und kein elementares Bi enthalten.

17. Perowskit-Keramik gemäß Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Templatkristalle eine Schichtperowskit-Struktur des Typs $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ oder des Typs $A_nB_nO_{3n+1}$ aufweisen und die Perowskit-Keramik eine Texturierung entlang der Kristallrichtung $\langle 100 \rangle$ aufweist oder die Templatkristalle eine Schichtperowskit-Struktur des Typs $A_nB_nO_{3n+2}$ aufweisen und die Perowskit-Keramik eine Texturierung entlang der Kristallrichtung $\langle 110 \rangle$ aufweist oder die Templatkristalle eine Schichtperowskit-Struktur des Typs $A_nB_{n-1}O_{3n}$ aufweisen und die Perowskit-Keramik eine Texturierung entlang der Kristallrichtung $\langle 111 \rangle$ aufweist.

18. Perowskit-Keramik gemäß einem der Ansprüche 16 und 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Perowskit-Keramik einen Lotgering-Faktor von 0,3 bis 1,0 und/oder eine Ladungskonstante $d_{33} \geq 30$ pC/N, bevorzugt ≥ 200 pC/N und/oder einen Kopplungsfaktor k_p von $\geq 0,2$, bevorzugt $\geq 0,4$, aufweist.

19. Perowskit-Keramik gemäß einem der Ansprüche 16 bis 18 herstellbar durch das Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 15.

20. Verwendung der texturierten Perowskit-Keramik gemäß den Ansprüchen 16 bis 19 als piezoelektrisches Element, PTC, NTC, Dielektrikum, Sauerstoffleiter im Bereich der Elektronik, des Maschinenbaus, der Elektrotechnik, der Computertechnik und der Steuerungstechnik, bevorzugt als Bestandteil von Sensoren, insbesondere Temperatursensoren, Thermofühlern, Gassensoren und Ionensensoren; und Bestandteil von elektronischen Schaltungen, besonders bevorzugt als Kapazität, Widerstand und Substrat, ganz besonders bevorzugt als piezoelektrisches Bauteil in Fahrzeugen.

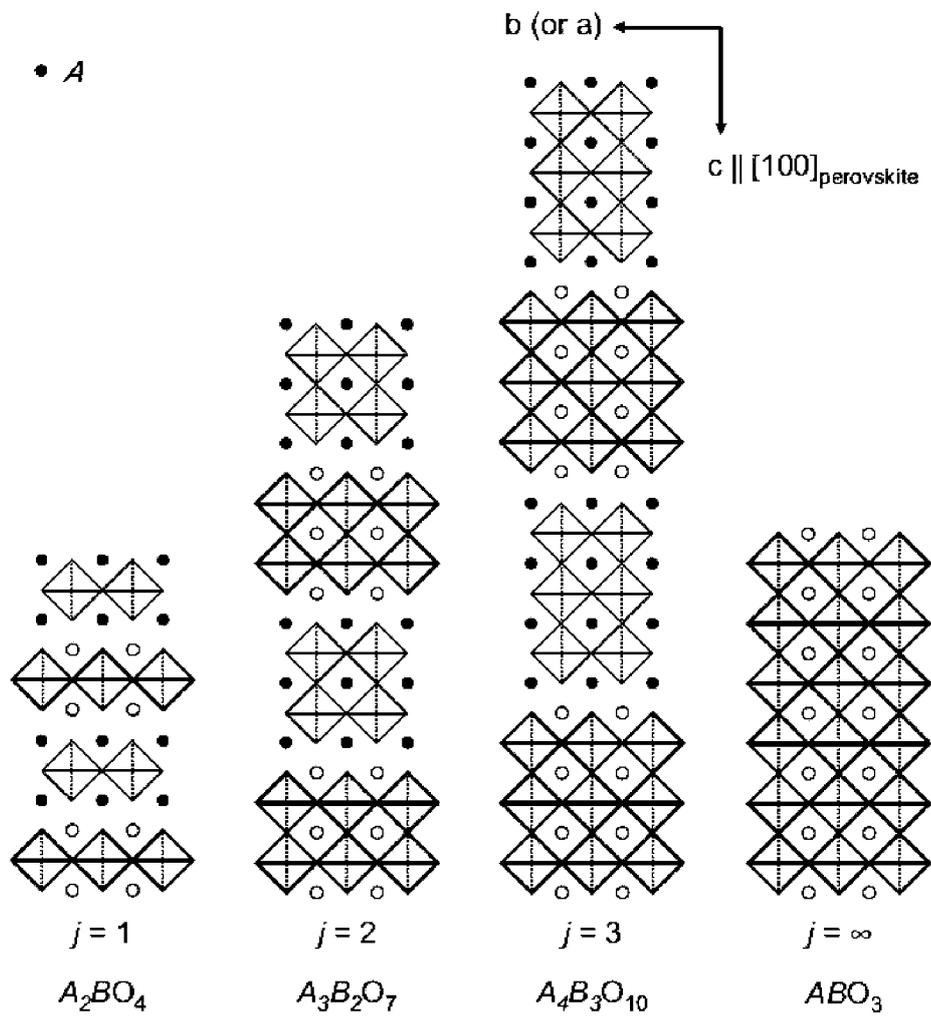
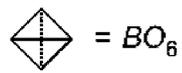
Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

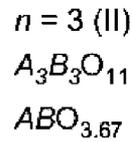
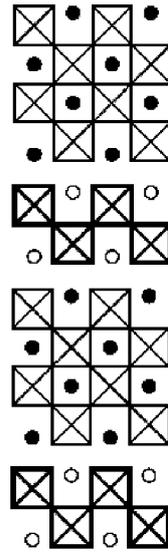
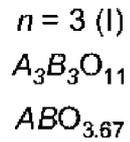
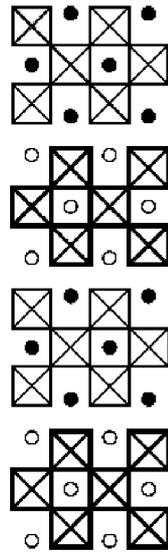
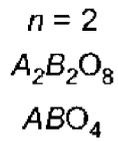
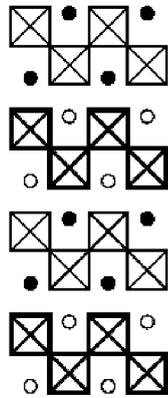
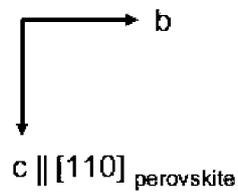
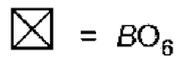
Figur 1



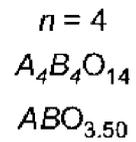
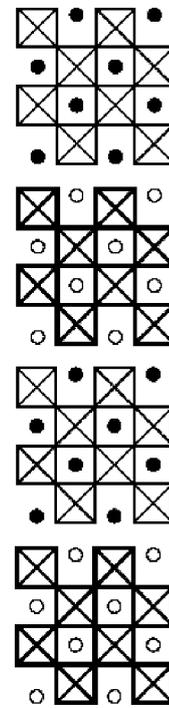
Figur 2



Figur 3



$n = 4$
 $n = 2$
 $n = 4$
 $n = 2$



Figur 4

