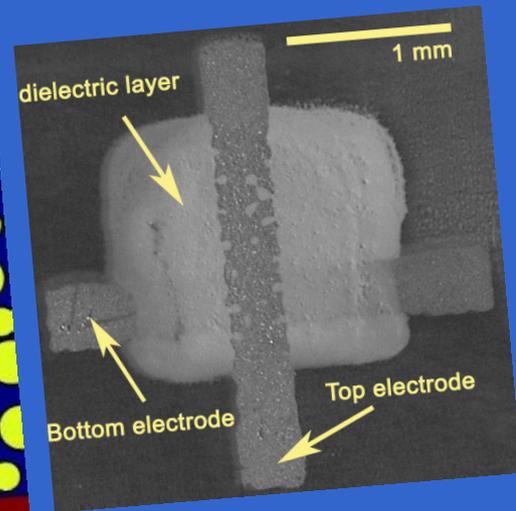
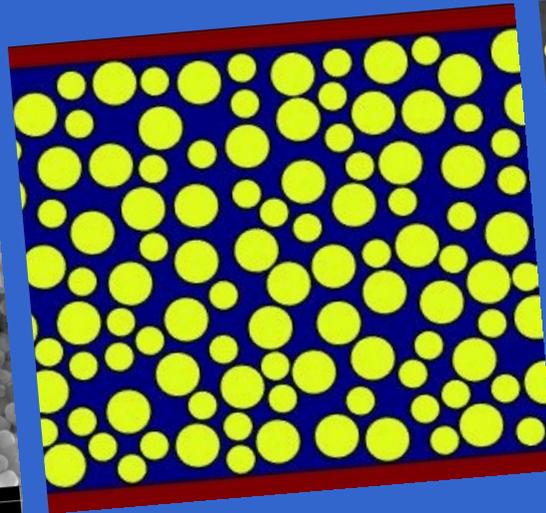
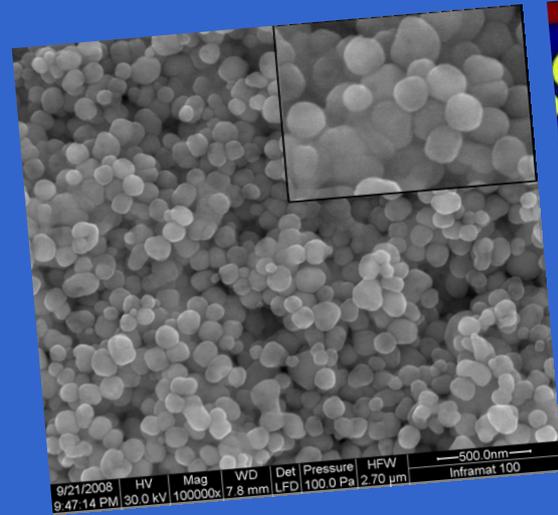


Herstellung und Charakterisierung dielektrischer und ferroelektrischer Komposite



Dissertation zur Erlangung des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von Dipl. phys. Tobias Lehnert, Saarbrücken 2011

Herstellung und Charakterisierung dielektrischer und ferroelektrischer Komposite

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

der

Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Dipl. phys. Tobias Lehnert
Saarbrücken

2011

Tag des Kolloquiums: 15.09.2011

Dekan: Prof. Dr. W. F. Maier

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c M. Veith
Prof. Dr. R. Pelster

Vorsitz: Prof. Dr. R. W. Hartmann

Akad. Mitarbeiter: PD Dr. H. Kohlmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2008 bis April 2011 am Leibniz Institut für Neue Materialien gGmbH unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith angefertigt.

Meinem sehr geschätzten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith, möchte ich recht herzlich dafür danken, dass er es mir ermöglichte, dieses interessante Thema zu verfolgen und mich stets dabei förderte. Wissenschaftliche Diskussionen, seine Offenheit und sein Verständnis in Gesprächen waren mir immer eine große Hilfe.

Ich möchte mich bei allen Personen herzlich bedanken, die auf unterschiedliche Weise zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Den Kolleginnen und Kollegen des Leibniz-Instituts für Neue Materialien, vor allem dem gesamten Programmbereich „Nanoprotect“ unter Leitung von Dr. Matthias Wittmar bzw. Dr. Bernd Reinhard, möchte ich für die sehr gute kollegiale Arbeitsatmosphäre danken.

Dem kompletten „PriMeBits“ Projektteam möchte ich für die aufgebrachte Unterstützung danken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre: Dr. Marcus Koch für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und die stets interessanten Diskussionen, Gabi Klein und Robert Drumm für die präparative Unterstützung und Diskussionsbereitschaft, Jennifer Dietz für die Hilfe bei der Pastenpräparation und das tolle Büroklima, Dr. Petra Herbeck-Engel für die Einführung in die für mich als Physiker fremde Welt der Sol Gel Chemie. Ganz besonders großer Dank gilt hierbei meinem Betreuer Dr. Jens Adam für die tolle Betreuung, uneingeschränkte Unterstützung und Förderung in den letzten drei Jahren.

Der kompletten Werkstatt möchte ich für die Sputtermasken, die zahllosen Substrate und für den Messkammerbau danken und vor allem Herrn Werner Schneider für die technische Unterstützung beim Aufbau der Messmethode.

Herrn Rudolf Karos möchte ich für die röntgenographischen Untersuchungen danken. Dr. Michael Bender möchte ich für die erfrischenden Diskussionen danken.

Dem Lehrstuhl von Prof. Rainer Birringer möchte ich für die Möglichkeit der Benutzung der Sputteranlage danken.

Zum Schluss möchte ich meinen Eltern, meiner ganzen Familie, meiner Freundin und meinen Freunden für die Unterstützung während meines bisherigen Lebensweges von ganzem Herzen danken.

INHALTSVERZEICHNIS	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	IV
TABELLENVERZEICHNIS	XII
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XIV
VARIABLENVERZEICHNIS	XVI
ABSTRACT	1
ZUSAMMENFASSUNG	2
1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	3
2. GRUNDLAGEN UND STAND DER TECHNIK	5
2.1. Ferroelektrizität	5
2.1.1. Ferroelektrische Materialien.....	5
2.1.2. Anwendungen.....	14
2.2. Komposite	19
2.2.1. Klassifizierung	20
2.2.2. Dielektrische Anwendungen	22
2.2.3. Ferroelektrische Anwendungen.....	33
2.2.4. Herstellungsverfahren für 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Komposite	38
2.3. Ferroelektrische Charakterisierungsmethoden	40
2.3.1. Problematik konventioneller Messverfahren	40
2.3.2. Ferroelektrische Charakterisierung von partikulären Strukturen/Kompositen	43
2.3.3. Ferroelektrische Charakterisierung von Partikeln	45
3. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG UND METHODEN	46
3.1. Herstellung einer partikulären Teststruktur	46
3.2. Herstellung der Keramik/Polymer Komposite	46
3.2.1. Materialauswahl	46

3.2.2.	Pastenpräparation	50
3.2.3.	Beschichtungsverfahren	55
3.2.4.	Elektrische Kontaktierung der Kompositsschichten	56
3.3.	Methoden zur Charakterisierung der Komposite	58
3.3.1.	Rauheitsmessung	58
3.3.2.	Schichtdickenmessung	58
3.3.3.	Messung der Benetzungseigenschaften	58
3.3.4.	Messung der dielektrischen Eigenschaften	59
3.3.5.	Messung der ferroelektrischen Eigenschaften	59
3.4.	Methoden zur Charakterisierung der Partikel	60
3.4.1.	Strukturmethoden	60
3.4.2.	Charakterisierung der funktionellen Eigenschaften	62
3.5.	2D Modellierung der Kompositstrukturen	62
4.	DARSTELLUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE	65
4.1.	Aufbau einer geeigneten ferroelektrischen Messmethode	65
4.2.	Polarisierbarkeit partikulärer Strukturen	69
4.3.	2D Simulation des Kompositverhaltens	71
4.3.1.	Simulation der elektrischen Feldverteilung	71
4.3.2.	Simulation des mittleren an den Partikeln anliegenden elektrischen Feldes E_p	72
4.3.3.	Simulation der ferroelektrischen Polarisation eines Komposites P_{fe}	75
4.3.4.	Simulation des Depolarisationsfeldes im Partikel E_{depol}	78
4.3.5.	Diskussion der Ergebnisse der FEM Simulationen	81
4.4.	Charakterisierung der Matrixsysteme	82
4.5.	Charakterisierung der funktionellen Komponente (Partikel)	84
4.5.1.	Strukturelle Charakterisierung	84
4.5.2.	Funktionelle Charakterisierung	89
4.6.	Charakterisierung der Komposite	98
4.6.1.	Schichtcharakterisierung	98
4.6.2.	Dielektrische Eigenschaften der Komposite	99
4.6.3.	Ferroelektrische Eigenschaften der Komposite	109
4.6.4.	Druckbarkeit der Komposite	121
5.	ZUSAMMENFASSENDE AUSBLICK	123

ANHANG	127
Probenverzeichnis	127
Röntgendiffraktogramme der verschiedenen Pulver	128
LITERATURVERZEICHNIS	131

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Prinzipdarstellung des direkten und indirekten Piezoeffektes	5
Abbildung 2.2: Schematische Einordnung der ferroelektrischen Materialien in die Kristallsystematik nach [Böttger ('04)]	6
Abbildung 2.3: a) Potentialverlauf für das Ti-Ion beim Abkühlen unter Curietemperatur T_c ; b) kubisches Raumgitter für Bariumtitanat bei $T > T_c$; c) Verschiebung des Ti-Ions im Kristallgitter nach [Haertling ('99); Böttger ('04)]	7
Abbildung 2.4: Phasenübergänge von Bariumtitanat nach [Hellwege ('88)].....	8
Abbildung 2.5: a) Chemische Strukturformel für PVDF und sein Copolymer P(VDF-TrFE); b) Umwandlung von unpolarer α -Phase zu ferroelektrisch aktiver polarer β -Phase in reinem PVDF durch mechanisches Strecken aus [Ling ('08)].....	9
Abbildung 2.6: Reduzierung des Depolarisationsfeldes E_{depol} in einem Ferroelektrikum durch Ausbildung von Domänen nach [Ivers-Tiffée ('07)]	10
Abbildung 2.7: Schematisches Domänenmuster für eine grobkörnige BaTiO ₃ Keramik nach [Böttger ('04)]	11
Abbildung 2.8: Ferroelektrische Hysterese eines Einkristalls (gestrichelte Linie) mit Neukurve (blaue Linie) und einer Keramik (durchgezogene Linie) nach [Böttger ('04)]	11
Abbildung 2.9: Schematische Domänenstruktur einer polarisierten Keramik ohne äußeres angelegtes elektrisches Feld nach [Damjanovic ('98)]	12
Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau einer 1T1C Zelle, bestehend aus einem Transistor, der über Word- bzw. Bitline angesteuert wird, und einem ferroelektrischen Kondensator aus [Kohlstedt ('05)].....	14
Abbildung 2.11: Aufbau eines ferroelektrischen RAM von Samsung Electronics GmbH aus [Scott ('05)]	16

Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau eines ferroelektrischen Feldeffekttransistors: Je nach Polarisation des ferroelektrischen Gateisolators verändert sich der Strom durch den blauen Kanal, aus [Alexe ('00)]	16
Abbildung 2.13: Schema eines Plattenkondensators	18
Abbildung 2.14: Schematischer Aufbau eines Vielschicht-Keramikkondensators von muRata Manufacturing Co., Ltd, USA	18
Abbildung 2.15: Relative Nutzung verschiedener Materialklassen in der Menschheitsgeschichte aus [Mayorga ('91)].....	20
Abbildung 2.16: Konnektivitätsmuster für zweiphasige Kompositsysteme aus [Safari ('06)].....	22
Abbildung 2.17: Integrierte passive elektrische Komponenten in einer Leiterplatte (Embedded Passive Technologie) aus [Lu ('08a)]	23
Abbildung 2.18: Geometrien des Parallel- bzw. Serienmodells zur Berechnung der Dielektrizitätskonstante eines Komposites.....	25
Abbildung 2.19: Schnitt durch eine eingebettete Kondensatorschicht mit bimodaler Partikelverteilung; 70 vol.-% BaTiO ₃ Partikel in einem Epoxidharz aus [Cho ('04)]	31
Abbildung 2.20: Modellierung eines funktionellen Partikels eingebettet in einer dielektrischen Matrix als Reihenschaltung verschiedener Kondensatoren.....	35
Abbildung 2.21: Schematischer Sawyer-Tower Schaltkreis nach [Sawyer ('30)]	41
Abbildung 2.22: $P-E_{app}$ Darstellung a) eines linearen dielektrischen Kondensators und b) eines Widerstandes in einem nichtkompensierenden Sawyer-Tower Schaltkreis.....	42
Abbildung 3.1: Schematische Reaktionsgleichung zur Synthese von Cyanoharzen (Herstellerangaben)	47
Abbildung 3.2: Chemische Struktur der dielektrischen Hochperformance Polymere a) CR-S und b) CR-M nach [Won ('08)].....	47
Abbildung 3.3: Chemische Struktur a) des Siloxans GPTES und b) des Ti-butoxids.....	48

Abbildung 3.4: Chemische Struktur a) des Silans FTES und b) des Silans HTES	48
Abbildung 3.5: Schema zur Präparation des Komposites mit einem unpolaren organischen Polymer	51
Abbildung 3.6: Schematischer Ablauf der Probenpräparation für den Kompositansatz mit einem dielektrischen organischen Polymer	52
Abbildung 3.7: Chemische Strukturformel eines zweidimensionalen metalloxidischen Netzwerkes als mögliche Zwischenstufe der Polykondensationsreaktionen in dem vorgestellten Matrixsystem (R = kovalent gebundene organische Seitengruppe des Silans GPTES).....	53
Abbildung 3.8: Schematischer Ablauf der Probenherstellung für ein Komposit mit einem größtenteils anorganischen Hybridsystem als Matrix	54
Abbildung 3.9: Schematischer Ablauf des Tiefdruckverfahrens aus [Siemens ('11)]	56
Abbildung 3.10: Komplett gedruckte Kondensatorstruktur mit einem größtenteils anorganischen Komposit basierend auf GPTES : Ti-butoxid (4 : 1 mol) als ferroelektrisches Dielektrikum. Die Silberelektroden und die ferroelektrische Schicht wurden über Tiefdruck auf das PET Substrat gedruckt.....	57
Abbildung 3.11: Modelle zur Simulation des elektrischen Verhaltens von Kompositen bestehend aus a) 10 vol.-%, b) 20 vol.-%, c) 30 vol.-% und d) 50 vol.-% Partikeln in einer Matrix	63
Abbildung 4.1: Spannungsprofil, das in der entwickelten Messmethode an die Probe angelegt wird	65
Abbildung 4.2: Typische Stromantwort eines ferroelektrischen Kondensators auf das Spannungsprofil aus Abbildung 4.1. Unterscheidung zwischen schaltender Ladung Q_s (blau) und nichtschaltenden Ladungsanteilen Q_{ns} (schwarz).....	66
Abbildung 4.3: Schematischer Messaufbau.....	67
Abbildung 4.4: Spannungspulsfolge zur Messung der zeitlichen Entwicklung der in das ferroelektrische Komposit geschriebenen Polarisierung (Retentionverhalten); a) schaltender Fall, b) nichtschaltender Fall	68

- Abbildung 4.5: Feldstärkenabhängigkeit der ferroelektrischen Polarisation in einer partikulären Struktur bestehend aus ~ 50 vol.-% BaTiO₃ Partikel abgeschieden über centrifugal casting auf ein Al-Substrat 69
- Abbildung 4.6: Ferroelektrische Hysteresekurven einer partikulären Schicht bestehend aus ~ 50 vol.-% BaTiO₃ Partikeln abgeschieden über centrifugal casting auf ein Al-Substrat: aufgezeichnet über einen Sawyer-Tower Schaltkreis (+) und korrigierte Kurve berechnet über die modifizierte PUND Methode (■)..... 70
- Abbildung 4.7: Elektrische Feldverteilung (logarithmische Farbskala) in einem Komposit bestehend aus einer dielektrischen Matrix ($\epsilon_m = 10$; $\sigma_m = 0$ S/m) und ferroelektrischen Partikel ($\epsilon_{fe} = 1000$) mit variierendem Füllgrad: a) 10 vol.-%, b) 20 vol.-%, c) 30 vol.-%, d) 50 vol.-%. Das äußere Feld ist in diesem Fall $E_{app} = 100$ V/ μ m..... 71
- Abbildung 4.8: Vergleich der simulierten Feldstärke am Partikel mit theoretisch berechneten Werten; mit Füllgrad $v_{fe} = 50$ vol.-%, einem angelegten elektrischen Feld $E_{app} = 100$ V/ μ m und einer Matrixleitfähigkeit $\sigma_m = 0$ S/m; in dieser Arbeit simulierte Daten (◆); nach Furukawa et al. berechnete Werte (Gleichung 2-11; gelbe Linie); nach Jayasundere et al. berechnete Werte (Gleichung 2-12; rote Linie)..... 72
- Abbildung 4.9: Vergleich der simulierten Feldstärke am Partikel mit theoretisch berechneten Werten für verschiedene Füllgrade; mit Dielektrizitätskonstante der Matrix $\epsilon_m = 10$, Dielektrizitätskonstante der Partikel $\epsilon_{fe} = 1000$, einem angelegten elektrischen Feld $E_{app} = 100$ V/ μ m und einer Matrixleitfähigkeit $\sigma_m = 0$ S/m; in dieser Arbeit simulierte Daten (◆); nach Furukawa et al. berechnete Werte (Gleichung 2-11; gelbe Linie); nach Jayasundere et al. berechnete Werte (Gleichung 2-12; rote Linie)..... 73
- Abbildung 4.10: Simulierte Feldstärkenabhängigkeit von der Matrixleitfähigkeit mit Füllgrad $v_{fe} = 30$ vol.-%, Dielektrizitätskonstante der Matrix $\epsilon_m = 10$, Dielektrizitätskonstante der Partikel $\epsilon_{fe} = 1000$ und einem angelegten elektrischen Feld $E_{app} = 100$ V/ μ m 74
- Abbildung 4.11: Simulierte Abhängigkeit der ferroelektrischen Kompositpolarisation P_{fe} von der Polarisation der eingesetzten Partikel P_{par} für ein 50 vol.-% Komposit ($\epsilon_{fe} = 1000$; $\epsilon_m = 1$; $\sigma_m = 0$ S/m; $E_{app} = 0$ V/ μ m) 75

- Abbildung 4.12: Abhängigkeit des Wirkfaktors WF vom Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{fe}/ϵ_m in einem mit 50 vol.-% Partikel gefüllten Komposit ($E_{app} = 0 \text{ V}/\mu\text{m}$; $\sigma_m = 0 \text{ S/m}$) 76
- Abbildung 4.13: Simulierte Abhängigkeit der Abschirmung vom Füllgrad der ferroelektrischen Partikel v_{fe} ($\epsilon_m = 10$; $\sigma_m = 0 \text{ S/m}$; $\epsilon_{fe} = 1000$; $E_{app} = 0 \text{ V}/\mu\text{m}$); analytische Mischungsregel nach Wada et al. (rote Linie)..... 77
- Abbildung 4.14: Simulierte Abhängigkeit der Abschirmung der Partikelpolarisation P_{par} von der Leitfähigkeit der Matrix ($\epsilon_m = 10$; $v_{fe} = 50$; $\epsilon_{fe} = 1000$; $E_{app} = 0 \text{ V}/\mu\text{m}$)..... 78
- Abbildung 4.15: Abhängigkeit des elektrischen Feldes in einem ferroelektrischen Partikel, der in ein 50 vol.-% Komposit eingebettet ist und mit $P_{par,S} = 23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ polarisiert ist ($E_{app} = 0 \text{ V}/\mu\text{m}$; $\epsilon_{fe} = 1000$; $\sigma_m = 0 \text{ S/m}$) 79
- Abbildung 4.16: Abhängigkeit des Depolarisationsfeldes E_{depol} vom Füllgrad der ferroelektrischen Partikel v_{fe} ($\epsilon_{fe} = 1000$; $\epsilon_m = 10$, $\sigma_m = 0 \text{ S/m}$; $E_{app} = 0 \text{ V}/\mu\text{m}$)..... 80
- Abbildung 4.17: Abhängigkeit des Depolarisationsfeldes E_{depol} von der Matrixleitfähigkeit σ_m ($\epsilon_m = 10$; $v_{fe} = 30 \text{ vol.-%}$; $\epsilon_{fe} = 1000$, $E_{app} = 0 \text{ V}/\mu\text{m}$)..... 81
- Abbildung 4.18: Sekundärelektronen REM Aufnahmen der verwendeten kommerziellen BaTiO₃ Partikel bei gleicher Größenskala und Niedrigvakuumbedingungen (100 Pa); bei Inframat 100 zeigt der Ausschnitt einen Zoom auf die Partikelform 84
- Abbildung 4.19: Sekundärelektronen REM Aufnahmen der am INM synthetisierten BaTiO₃ Partikel bei gleicher Größenskala und Niedrigvakuumbedingungen (100 Pa)..... 85
- Abbildung 4.20: Röntgendiffraktogramm des Pulvers „ Inframat 300“ 86
- Abbildung 4.21: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von BaTiO₃ Partikeln von ihrer Partikelgröße; in dieser Arbeit erhaltene Werte (◆); von Cho et al. in [Cho ('05)] veröffentlichte Werte (■); von Petrovsky et al. in [Petrovsky ('08)] veröffentlichter Wert (●) und von Yukawa et al. in [Yukawa ('98)] veröffentlichte Werte (▲)..... 90
- Abbildung 4.22: Graphische Erklärung zur Entstehung der großen Messfehler bei der Berechnung der Dielektrizitätskonstante der Partikel (siehe Text) 90

- Abbildung 4.23: Abhängigkeit der korrigierten mittleren Partikelpolarisation von der Größe der eingesetzten Partikel bei einem äußeren Feld $E_{app} = 80 \text{ V}/\mu\text{m}$ unter der Annahme von Matrixleitfähigkeit $\sigma_m = 0 \text{ S/m}$ 93
- Abbildung 4.24: Abhängigkeit der korrigierten mittleren Partikelpolarisation von der Größe der eingesetzten Partikel bei einem im Mittel am Partikel anliegenden elektrischen Feld $E_p = 7,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ und 20 % RF 94
- Abbildung 4.25: Abhängigkeit der korrigierten Polarisation vom Gitterkonstantenverhältnis der eingesetzten Partikel; gemessene Werte für $E_{app} = 80 \text{ V}/\mu\text{m}$ (◆), für $E_p = 7,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ (▲) und 20 % RF und theoretische Kurve nach Devonshire [Devonshire ('49)] (rote Linie) 95
- Abbildung 4.26: Rückstreuelektronen REM Aufnahme von 29 vol.-% BaTiO₃ Partikeln („Inframat 300“), gut dispergiert und isoliert in einer CR-S Matrix; aufgenommen unter Niedrigvakuumbedingung (100 Pa) 97
- Abbildung 4.27: Kompositschichten mit metalloxidischer Matrix abgeschieden über Rotationsbeschichtung auf ein Al-Substrat; a) 0 vol.-%, b) 26 vol.-%, c) 49 vol.-% BaTiO₃ Partikel „Inframat 300“ 99
- Abbildung 4.28: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Komposite von der relativen Luftfeuchte für die drei verschiedenen Matrixsysteme gefüllt mit 50 vol.-% BaTiO₃ Partikeln basierend auf: (■) Maleinatharzmatrix; (◆) Cyanoharzmatrix CR-S; (▲) metalloxidisches Netzwerk..... 100
- Abbildung 4.29: Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors der Komposite von der relativen Luftfeuchte für die drei verschiedenen Matrixsysteme gefüllt mit 50 vol.-% BaTiO₃ Partikeln basierend auf: (■) Maleinatharzmatrix; (◆) Cyanoharzmatrix CR-S; (▲) metalloxidisches Netzwerk..... 101
- Abbildung 4.30: Goniometeraufnahme eines Wassertropfens auf der Kompositschicht; die Oberflächeneigenschaften wechseln von hydrophil (GPTES) zu mehr und mehr hydrophob durch die Verwendung von längeren unpolaren Seitenketten (HTES) oder fluorierten Seitenketten (GPTES + FTES)..... 102
- Abbildung 4.31: Gemessene Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Komposites vom Füllgrad mit „Inframat 300“ Partikeln für die zwei Matrixsysteme:

Cyanoharzsystem (CR-S) bei 23 % RF (◆) mit logarithmischer Mischungsregel (orange Linie); optimiertes metalloxidisches Netzwerk bei ca. 70-80 % RF (▲) mit logarithmischer Mischungsregel (blaue Linie)..... 103

Abbildung 4.32: Beispielhafte Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Komposites vom eingesetzten Volumenanteil der keramischen Partikel ($\epsilon_{fe} = 1000$; $\epsilon_m = 10$) 106

Abbildung 4.33: Beispielhafte Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Komposites von der der eingesetzten Partikel ($v_{fe} = 50$ vol.-%; $\epsilon_m = 10$) 107

Abbildung 4.34: Beispielhafte Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Komposites von der Dielektrizitätskonstante der Matrix ($\epsilon_{fe} = 1000$; $v_{fe} = 50$ vol.-%)..... 107

Abbildung 4.35: Gemessene Abhängigkeit der ferroelektrischen Polarisierung von mit 50 vol.-% BaTiO₃ Partikeln gefüllten Kompositen: (■) Maleinatharzmatrix; (◆) Cyanoharzmatrix CR-S; (▲) Metalloxidische Matrix; gemessen bei einer Luftfeuchte von 9 % RF 111

Abbildung 4.36: (◆) Gemessene Abhängigkeit der ferroelektrischen Polarisierung eines mit 50 vol.-% BaTiO₃ Partikeln gefüllten Cyanoharzkomposites (CR-S) bei einem angelegten elektrischen Feld $E_{app} = 25$ V/μm von der relativen Feuchte; (schwarze Linie) Wasseraufnahme des reinen Polymers laut Herstellerangabe 112

Abbildung 4.37: Gemessene Abhängigkeit der ferroelektrischen Polarisierung vom Volumenanteil des ferroelektrischen Füllers in Cyanoharz CR-S bei $E_{app} = 25$ V/μm und 44,5 % RF (◆)..... 113

Abbildung 4.38: Zeitlicher Verlauf der Polarisierung auf dem ferroelektrischen Speicher $P_{fe}(t)$ für die drei vorgestellten Matrixsysteme: (■) Maleinatharzkomposit mit $v_{fe} = 60$ vol.-% bei $E_{app} = 20$ V/μm und 25 % RF, linearer Fit (durchgezogene Linie), (◆) Cyanoharzkomposit mit $v_{fe} = 60$ vol.-% bei $E_{app} = 20$ V/μm und 20 % RF, (▲) Metalloxidisches Netzwerk (HTES:Ti-butoxid) mit $v_{fe} = 80$ wt.-% bei $E_{app} = 25$ V/μm und 70 - 80 % RF 117

Abbildung 4.39: Abhängigkeit der Speicherzeit t_s vom angelegten elektrischen Feld E_{app} , das zum Polarisieren verwendet wurde, für ein mit 60 vol.-% BaTiO₃ Partikeln gefülltes und auf der Maleinatharzmatrix basierendes Komposit gemessen bei 25 % RF 119

- Abbildung 4.40: Zusammenhang der Speicherzeit t_s und der Li-Ionen Konzentration in der die Poren füllenden Lösung einer über centrifugal casting hergestellten partikulären Schicht bei $E_{app} = 20 \text{ V}/\mu\text{m}$ 120
- Abbildung 4.41: Komplett gedruckte Kondensatorstruktur. Die Silberelektroden und die dielektrische Schicht basierend auf BaTiO_3 Partikeln und dem Silan GPTES wurde über Tiefdruck auf PET Folie hergestellt. Um die Bedeckung der Kanten zu demonstrieren, wurde der Kondensator mit Metallspitzen in den mit Pfeilen gekennzeichneten Bereichen kontaktiert. Die Schnittfläche zwischen Top- und Bottomelektrode bildet die aktive Kondensatorstruktur..... 121
- Abbildung 5.1: Röntgendiffraktogramm des Pulvers INM BT-90 (hydrothermale Synthese $d_{SSA} = 38 \text{ nm}$)..... 128
- Abbildung 5.2: Röntgendiffraktogramm des Pulvers INM BT-89 (hydrothermale Synthese $d_{SSA} = 113 \text{ nm}$)..... 129
- Abbildung 5.3: Röntgendiffraktogramm des Pulvers INM BT-91 (hydrothermale Synthese $d_{SSA} = 144 \text{ nm}$)..... 129
- Abbildung 5.4: Röntgendiffraktogramm des Pulvers Inframat 100 (kommerzielles Pulver $d_{SSA} = 110 \text{ nm}$)..... 130
- Abbildung 5.5: Röntgendiffraktogramm des Pulvers Inframat 300 (kommerzielles Pulver $d_{SSA} = 290 \text{ nm}$)..... 130
- Abbildung 5.6: Röntgendiffraktogramm des Pulvers Inframat 700 (kommerzielles Pulver $d_{SSA} = 565 \text{ nm}$)..... 130

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-3: Überblick über verschiedene Ansätze zur Herstellung dielektrischer 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Komposite (Dielektrizitätskonstante ϵ_r , dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$, angegebener Volumenanteil der Partikel im Komposit v_{fe}).....	28
Tabelle 3-1: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten kommerziellen BaTiO ₃ Partikel, Angaben laut Hersteller	49
Tabelle 3-2: Überblick über Syntheseparameter der am INM synthetisierten BaTiO ₃ Partikel.....	50
Tabelle 3-3: Überblick über in diesem Pastenpräparationsansatz verwendete Alkoxide und ihre jeweiligen Molverhältnisse	54
Tabelle 4-1: Übersicht über gemessene dielektrische und ferroelektrische Eigenschaften der verschiedenen Matrixsysteme bei 9 % relativer Luftfeuchte	82
Tabelle 4-2: Zusammenfassung der aus den Röntgendiffraktogrammen gewonnenen Partikeleigenschaften	87
Tabelle 4-3: Partikelgrößen bestimmt aus der spezifischen Oberfläche nach BET.....	88
Tabelle 4-4: Dielektrische Eigenschaften der verwendeten BaTiO ₃ Partikel bei 20 % RF.....	89
Tabelle 4-5: Ferroelektrische Polarisationen der Komposite P_{fe} bei ausgewählten anliegenden elektrischen Feldern, gemessen an mit 29 vol.-% BaTiO ₃ Partikeln gefüllten Cyanoharzkompositen (CR-M als Matrix).....	92
Tabelle 4-6: Zusammenfassung der Schichteigenschaften für mit 50 vol.-% „Inframat 300“ Partikeln gefüllte Komposite.....	98
Tabelle 4-7: Vergleich der dielektrischen Eigenschaften für verschiedene Matrixsysteme in einem mit 50 vol.-% „Inframat 300“ Partikeln gefüllten Komposit bei 9 % RF.....	99
Tabelle 4-9: Vergleich der dielektrischen Eigenschaften für mit 60 vol.-% BaTiO ₃ Partikeln gefüllte Cyanoharzkomposite, bei 23 % RF mit den in Kapitel 4.5.2.1 bestimmten Partikel-DK Werten	105

Tabelle 4-10: Vergleich der ferroelektrischen Eigenschaften für verschiedene Matrixsysteme in einem mit 50 vol.-% „Inframat 300“ Partikeln gefüllten Komposit bei 9 % RF	109
Tabelle 4-11: Simulierte Werte für die Wirkfaktoren mit Partikel-DK $\epsilon_{fe} = 717$, Füllgrad $v_{fe} = 50$ vol.-%, Matrixleitfähigkeit $\sigma_m = 0$ S/m.....	110
Tabelle 5-1: Zusammenfassung aller in dieser Arbeit beschriebenen Kompositproben (CR-S = Cyanoharz CR-S; CR-M = Cyanoharz CR-M; MK223 = Maleinatharz MK 223; GPTES = metalloxidisches Netzwerk mit GPTES:Ti-butoxid; HTES = metalloxidisches Netzwerk mit HTES:Ti-butoxid; FTES = metalloxidisches Netzwerk mit GPTES:FTES:Ti-butoxid)	127

Abkürzungsverzeichnis

BT	Bariumtitanat, BaTiO ₃
BST	Bariumstrontiumtitanat, Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃
CVD	chemical vapour deposition
DSC	Dynamische Differenz Kalorimetrie
DK	relative Dielektrizitätskonstante
DRAM	dynamic random access memory
FeFET	ferroelektrischer Feldeffekttransistor
FeRAM	ferroelectric random access memory
FTES	1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilan
GPTES	glycidylxypropyltriethoxysilan
HTES	<i>n</i> -hexyltriethoxysilan
OFM	Oberflächenmodifikator
PA	Polyamide
PC	Polycarbonate
PCB	Printed Circuit Board, Leiterplatte
PES	Polyethersulfone
PI	Polyimide
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMN - PT	Bleimagnesiumniobat-Bleititanat Mischkristall, PbMg _x Nb _{1-x} O ₃ - PbTiO ₃
PUND	Positiver Umschaltimpuls/ Up Puls/ Negativer Umschaltimpuls/ Down Puls
PVDF	Polyvinylidenfluorid
P(VDF-HFP)	Poly(vinylidenfluorid-hexafluoropropylen)
P(VDF-TrFE)	Poly(vinylidenfluorid-trifluoroethylen)
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PZT	Bleizirkonattitanat, PbZr _x Ti _{1-x} O ₃
RAM	random access memory, Speichertyp
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBT	Strontiumbismuttantalat, SrBi ₂ Ta ₂ O ₉
SMD	Surface Mounted Device
SRAM	static random access memory
SSA	Spezifische Oberfläche bestimmt nach BET
SU 8	Fotolack der Firma Microchem Corp.

TODS	3,6,9 Trioxadecansäure
WORM	Write-Once-Read-Many , Speichertyp
XRD	Röntgenbeugung

Variablenverzeichnis

A [m ²]	Kondensatorfläche
c [m/s]	Schallgeschwindigkeit
C [F]	Kapazität eines Kondensators
C_{fe} [F]	Ferroelektrische Kondensatorkapazität
$C_{fe,d}$ [F]	dielektrischer Anteil des ferroelektrischen Kondensators
C_r [F]	Kapazität des Referenzkondensator in Serie zum zu testenden ferroelektrischen Kondensator
d [μm]	Schichtdicke der dielektrischen Schicht im Kondensator
E_{app} [V/μm]	an Kondensator angelegtes äußeres elektrisches Feld
E_c [V/μm]	Koerzitivfeldstärke = Feldstärke bei der die ferroelektrischen Dipole umklappen
E_{depol} [V/μm]	Depolarisationsfeld
E_{durch} [V/μm]	Durchschlagsfestigkeit
ϵ_0 [As/Vm]	elektrische Feldkonstante
ϵ_c	relative Dielektrizitätskonstante des Komposites
ϵ_{fe}	relative Dielektrizitätskonstante der ferroelektrischen Partikel
ϵ_m	relative Dielektrizitätskonstante der Matrix
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante
f [Hz]	Frequenz einer Sinus- oder Dreiecksspannung
P [μC/cm ²]	elektrische Polarisation
P_r [μC/cm ²]	remanente Polarisation, ferroelektrische Polarisation = elektrische Polarisation, die bei Wegnahme des angelegten elektrischen Feldes besteht
P_s [μC/cm ²]	spontane bzw. Sättigungspolarisation
Q_c [C]	Ladung, die durch einen nicht ideal isolierenden Kondensator leckt
Q_d [C]	Ladung, die aufgrund der dielektrischen Eigenschaften auf einen Kondensator fließt
Q_{fe} [C]	Ladung, die aufgrund des Umschaltens des Polarisationszustandes auf einen ferroelektrischen Kondensator fließt
Q_m [C]	Ladung auf dem ferroelektrischen Kondensator
Q_{ns} [C]	Ladung, die aufgrund der nichtferroelektrischen Eigenschaften (dielektrisch, resistiv, etc.) auf bzw. durch einen Kondensator fließt = Ladungsantwort auf einen nichtschaltenden Spannungspuls

Q_r [C]	Ladung auf dem Referenzkondensator in Sawyer-Tower Schaltung
Q_s [C]	Ladungsantwort auf einen schaltenden Spannungspuls
ρ [g/cm ³]	Dichte eines Materials
R_{fe} [Ω]	elektrischer Widerstand des ferroelektrischen Materials
R_m [Ω]	Eingangswiderstand des Oszilloskop
T_c [°C]	Curietemperatur
t_p [s]	Pulsweite der angelegten Spannungspulse
t_r [s]	Zeit zwischen Schreib- und Leseimpuls im Retentionmessaufbau
t_s [s]	Speicherzeit = Zeitpunkt, zu dem die ferroelektrische Polarisation auf 10 % ihres ursprünglichen Wertes abgefallen ist
U_{fe} [V]	Spannung, die am Ferroelektrikum anliegt
U_r [V]	Spannungsabfall über C_r
U_0 [V]	Amplitude einer Sinus- oder Dreiecksspannung
v_{fe} [vol.-%]	Volumenanteil der Partikel im fertigen Komposit
Z	akustischer Widerstand

Abstract

Low temperature processable ferroelectric materials are highly requested for applications on flexible temperature sensitive materials. To date, mainly organic polymers are used for that purpose. As ferroelectric ceramics have superior functional properties compared to organic polymers, the usage of ceramic/polymer composites, in which ferroelectric particles are embedded in a dielectric polymer, opens the opportunity to combine the exclusive properties of both material classes. Such composites are of large interest for applications as dielectric films or ferroelectric memories, for example in printed electronics. For dielectric applications, this composite approach is therefore already intensely investigated. However, in this work a printable dielectric composite is presented, exhibiting a dielectric constant ($\epsilon_c = 183$), which exceeds present technically applicable ceramic-/polymer composite solutions. Beside these dielectric properties, the question whether such particulate ferroelectric structures can be ferroelectrically polarized at all, will be answered positively for the first time. The presented measurement setup reveals the dependencies, which govern the ferroelectric polarization of such composites. The observed instability of the ferroelectric polarization in such composites as well as the first entry in a mixing rule about ferroelectric polarizations in composites provide the basis for future works.

Zusammenfassung

Niedrigtemperaturprozessierbare ferroelektrische Materialien werden für zukünftige Anwendungen auf flexiblen temperaturempfindlichen Substraten benötigt. Bisher werden meist organische Polymere für solche Anforderungen eingesetzt. Da Keramiken diesen in ihren funktionellen Eigenschaften jedoch deutlich überlegen sind, eröffnen Komposite, in denen ferroelektrische Keramikpartikel in dielektrische Polymere eingebettet werden, die Chance einer Kombination der Eigenschaften beider Materialklassen. Solche Komposite sind als dielektrische Schichten oder ferroelektrische Datenspeicher, z. B. in der gedruckten Elektronik, von großem Interesse. Für dielektrische Schichten werden sie daher bereits seit längerem untersucht. Dennoch kann in dieser Arbeit durch gezielte Optimierung ein druckbares Komposit mit einer Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_c = 182$) vorgestellt werden, das bisherige industrielle Lösungen übertrifft. Neben den dielektrischen Eigenschaften wird erstmalig gezeigt werden, dass solche partikulären Systeme auch ferroelektrisch polarisierbar sind. Die dazu vorgestellte Messmethode ermöglicht interessante Einblicke in die Zusammenhänge, die die ferroelektrische Polarisation solcher Komposite beeinflussen. Ein erster Ansatz für eine Mischungsregel dieser Polarisation bietet ebenso wie die beobachtete Instabilität der ferroelektrischen Polarisation in solchen Kompositen interessante Anknüpfungspunkte für zukünftige Untersuchungen.

1. Einleitung und Zielsetzung

Ferroelektrische Materialien sind aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften für viele industrielle Anwendungen von großer Bedeutung. So prädestinieren sie ihre überlegenen piezoelektrischen Eigenschaften für einen Einsatz in mechano-elektrischen Bauteilen, wie Ultraschallwandlern, Schrittmotoren oder Drucksensoren. Zugleich macht sie ihre ausgeprägte Pyroelektrizität für Anwendungen in der Wärmedetektion, z. B. Bewegungsmeldern, interessant. Die größte Nachfrage mit ca. 10^{12} produzierten Einheiten pro Jahr [Bell ('08)] erleben Ferroelektrika jedoch in ihrer Verwendung in dielektrischen Keramikkondensatoren, die als diskrete passive Schaltkreis-komponente zunehmend andere Kondensatortypen in der Elektronik verdrängt haben. Über diese klassischen Anwendungsfelder ferroelektrischer Materialien hinaus, finden vor allem ferroelektrische Einkristalle aufgrund ihrer interessanten optischen Eigenschaften, wie Doppelbrechung, Frequenzverdopplung, etc., in der nichtlinearen Optik Beachtung. In den zuvor erwähnten Anwendungen werden zumeist makroskopische keramische Körper bzw. Einkristalle eingesetzt. Bedingt durch die innovativen Prozessentwicklungen in der Dünnschichttechnologie, erlebten Ferroelektrika allerdings gerade in den letzten Jahrzehnten einen erneuten Boom, der zusätzliche Anwendungsfelder, wie z. B. mikroelektromechanische Systeme (MEMS), hervorbrachte. Allen voran ist hierbei der nichtflüchtige wiederbeschreibbare ferroelektrische Datenspeicher (FeRAM) zu nennen, für dessen Herstellung dünne ferroelektrische Keramiksichten benötigt werden.

Ein Nachteil von ferroelektrischen Keramiken ist jedoch die Tatsache, dass sie zur Ausbildung ihrer überlegenen Materialeigenschaften über einen Hochtemperatursinterschritt verdichtet bzw. kristallisiert werden müssen. Anwendungsbereiche, die zum Beispiel aufgrund der verwendeten Substrate, wie flexible Polymerfolien oder Leiterplatten, auf niedrigtemperaturprozessierbare Materialien angewiesen sind, konnten daher bisher nicht von den außergewöhnlichen Eigenschaften anorganischer Ferroelektrika profitieren. Es existieren zwar auch ferroelektrische organische Polymere, ihre Eigenschaften sind z. T. jedoch deutlich ungünstiger als die von Keramiken. So verfügen sie zum Beispiel im Vergleich zu ferroelektrischen Keramiken über eine erheblich höhere Koerzitivfeldstärke, die in Anwendungen solcher Polymere zu hohen Betriebsspannungen führt. Über Komposite, die aus ferroelektrischen Keramikpartikeln eingebettet in Polymeren bestehen, eröffnen sich Möglichkeiten die überlegenen Keramikeigenschaften auf niedrigprozessierbare Strukturen zu übertragen. Für *dielektrische* Anwendungen werden solche Kompositansätze bereits für den Einsatz als eingebettete Kondensatoren in der Leiterplattentechnologie oder für gedruckte Kondensatoren bzw. Transistorgateisolatoren in der gedruckten Elektronik untersucht. Demzufolge ist es auch dieser neue aufstrebende Industriezweig der gedruckten Elektronik für den Komposit-

schichten mit *ferroelektrischer* Funktionalität eine interessante Chance darstellen können, um die Nachteile der ferroelektrischen Polymere in bestehenden gedruckten ferroelektrischen Speicheranwendungen zu beseitigen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung eines geeigneten niedrigtemperaturprozessierbaren Kompositmaterials für *dielektrische* und *ferroelektrische* Anwendungen. Hierzu werden funktionelle ferroelektrische Keramikpartikel in verschiedenartige dielektrische Polymere eingebettet. Die essentielle Frage, ob sich solche partikulären ferroelektrischen Strukturen überhaupt ferroelektrisch polarisieren lassen, wurde bisher in der Literatur nicht zufriedenstellend beantwortet. Folglich wird diese Arbeit in einem ersten Schritt hier zur Klärung beitragen und somit den Grundstein für das Erreichen der weiteren Ziele legen. Zu diesem Zweck wird eine Messmethode aufgebaut, die literaturbekannte Messfehler eliminiert und eine korrekte quantitative Nachweismöglichkeit von Ferroelektrizität in partikulären Strukturen ermöglicht. Die angestrebte Funktionalität der Komposite (hohe Dielektrizitätskonstante und Ferroelektrizität) soll in der vorliegenden Arbeit durch die eingesetzten funktionellen ferroelektrischen Partikel bestimmt sein. Diese Keramikpartikel müssen dementsprechend hinreichend bezüglich ihrer Funktionalität charakterisiert werden. Bisher kann Ferroelektrizität in Partikelkollektiven nur indirekt über eine röntgenographische Bestimmung der entsprechenden Kristallphase nachgewiesen werden. Diese Arbeit wird daher auch eine *Messstruktur* vorstellen und diskutieren, die für den direkten Vergleich der ferroelektrischen Eigenschaften von verschiedenartigen Partikeln am besten geeignet scheint.

Für die angestrebten *dielektrischen* Anwendungen wird in der vorliegenden Arbeit versucht, über eine gezielte Optimierung der literaturbekannten Einflussparameter eine Maximierung der Dielektrizitätskonstante der Komposite zu erzielen. Damit ein großtechnischer Einsatz der Komposite gewährleistet ist, sollen die so optimierten Komposite gleichzeitig den industriellen Anforderungen, wie ein niedriger dielektrischer Verlustfaktor, einfache kostengünstige Herstellung sowie sehr gute porenfreie Schichtbildung, genügen.

Für *ferroelektrische* Anwendungen, wie z.B. ferroelektrische Datenspeicher, sollen hingegen zuerst die Einflussfaktoren auf die ferroelektrischen Eigenschaften solcher neuartiger Keramik/Polymer Komposite über Simulationen und Experimente aufgezeigt werden. Im Anschluss daran werden die Komposite durch gezielte Wahl der eingesetzten Komponenten hinsichtlich einer Maximierung ihrer ferroelektrischen Polarisation optimiert.

2. Grundlagen und Stand der Technik

2.1. Ferroelektrizität

Ferroelektrika sind Materialien, die ohne ein äußeres elektrisches Feld eine spontane elektrische Polarisation aufweisen, dessen Richtung sich durch ein kurzzeitiges Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes umschalten lässt. Der Name Ferroelektrikum (lat. Ferrum = Eisen) ist jedoch irreführend, da Ferroelektrizität in keiner Verbindung zu dem Element Eisen steht. Vielmehr erhielt die Ferroelektrizität ihren Namen als elektrisches Pendant zum Ferromagnetismus. Seit der Entdeckung dieser Eigenschaft im Jahre 1921 an Seignettesalz [Valasek ('21)] haben ferroelektrische Materialien aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften in vielfältigen Bereichen Anwendung gefunden. Gerade in den letzten Jahren erfahren sie durch verbesserte Herstellungsprozesse in der Dünnschicht- bzw. Nanotechnologie eine Renaissance, die neue Anwendungsfelder im Bereich der Mikrosystemtechnologie erschließen wird. In den folgenden Kapiteln werden zuerst die charakteristischen Eigenschaften ferroelektrischer Materialien vorgestellt. Später wird auf die daraus resultierenden Anwendungen eingegangen.

2.1.1. Ferroelektrische Materialien

2.1.1.1. Kristallsymmetrie

Ferroelektrisches Verhalten lässt sich aus der Kristallsymmetrie eines Materials ableiten. Als Voraussetzung für die Existenz von Ferroelektrizität darf das Kristallsystem über kein Inversionszentrum verfügen. Diese nichtzentrosymmetrischen Kristalle zeigen häufig piezoelektrisches Verhalten, d. h. sie reagieren auf eine äußere mechanische Kraft F mit einer elektrischen Polarisation P im Kristall (direkter Piezoeffekt, siehe Abbildung 2.1).

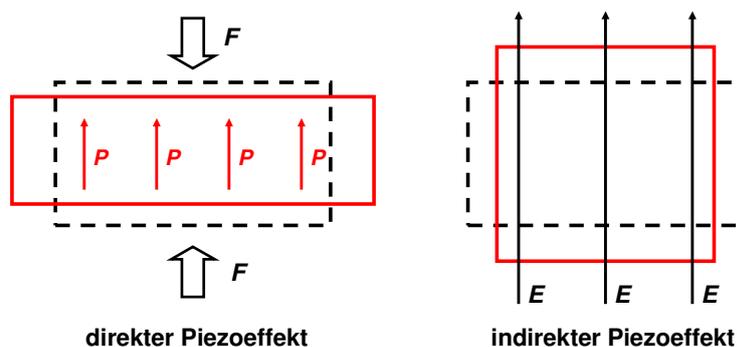


Abbildung 2.1: Schematische Prinzipdarstellung des direkten und indirekten Piezoeffektes

Besitzen solche piezoelektrischen Kristalle zusätzlich eine polare Achse, so führen die in Richtung dieser polaren Achse liegenden permanenten elektrischen Dipole zu einer spontanen (d. h. ohne ein äußeres elektrisches Feld) Polarisation im Kristall. Eine Temperaturänderung bewirkt in einem solchen Kristall eine Veränderung der Ladungsabstände und damit seiner spontanen Polarisation. Ein solches Verhalten wird pyroelektrisch genannt. Lässt sich nun die Richtung dieser spontanen Polarisation durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes drehen, so liegt nach Kapitel 2.1 Ferroelektrizität vor. Alle ferroelektrischen Materialien sind damit zugleich pyro- bzw. piezoelektrisch. Abbildung 2.2 gibt diesen Zusammenhang schematisch wieder.

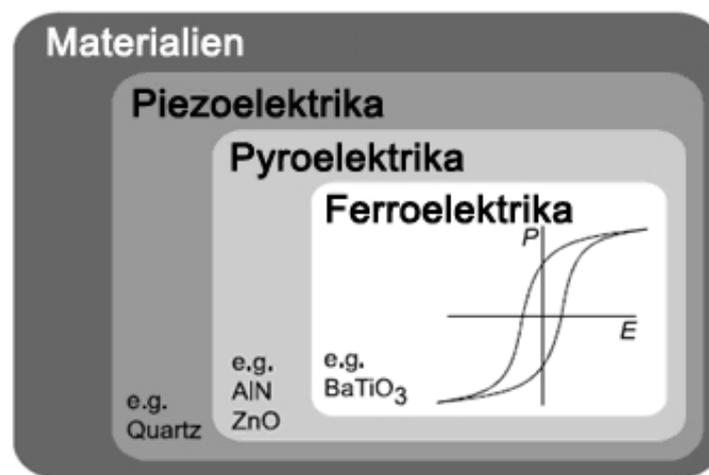


Abbildung 2.2: Schematische Einordnung der ferroelektrischen Materialien in die Kristallsystematik nach [Böttger ('04)]

2.1.1.2. Bariumtitanat

Bariumtitanat ist der bekannteste Vertreter ferroelektrischer Kristalle. Entdeckt wurde die Ferroelektrizität von Bariumtitanat 1944. Seither gilt es aufgrund seines einfachen strukturellen Aufbaus als ferroelektrische Modellsubstanz. Es kristallisiert in der in Abbildung 2.3 b) abgebildeten Perowskitstruktur.

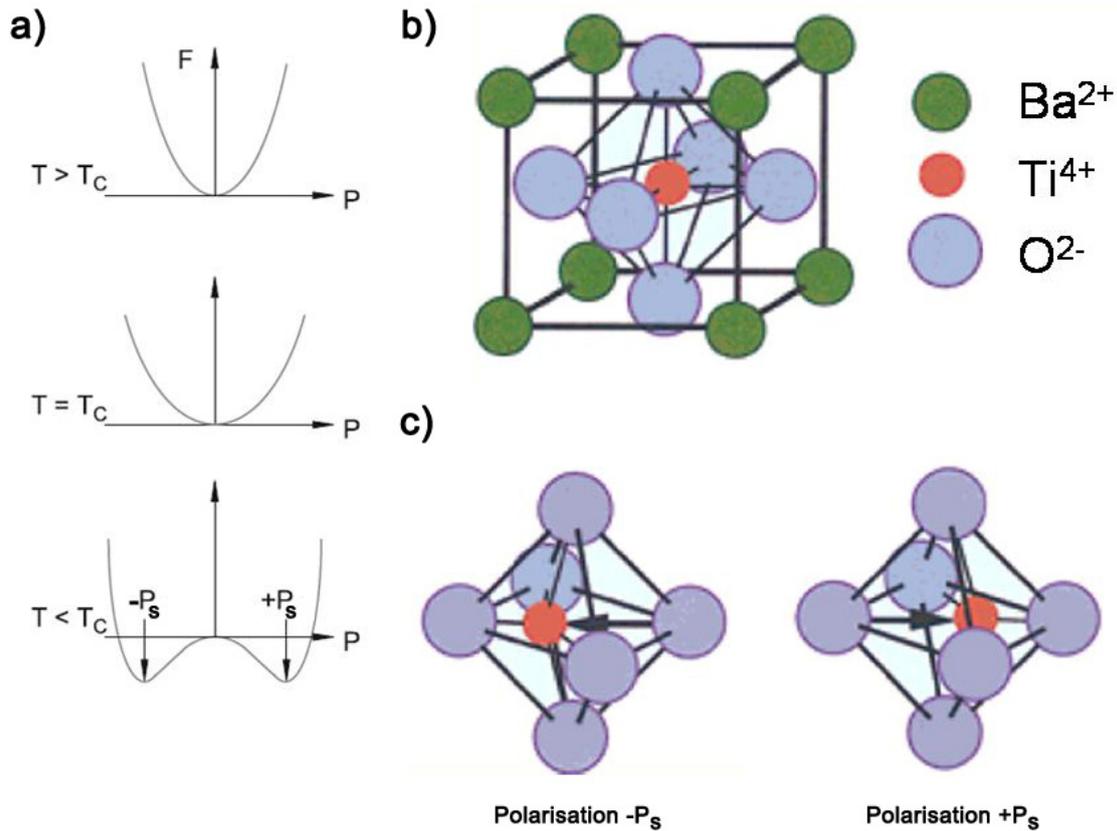


Abbildung 2.3: a) Potentialverlauf für das Ti-Ion beim Abkühlen unter Curietemperatur T_C ; b) kubisches Raumgitter für Bariumtitanat bei $T > T_C$; c) Verschiebung des Ti-Ions im Kristallgitter nach [Haertling ('99); Böttger ('04)]

Für hohe Temperaturen ($T > \text{Curietemperatur } T_C$) weist Bariumtitanat eine kubische Kristallsymmetrie auf, d. h. das zentrale Ti⁴⁺-Ion liegt im Symmetriezentrum der Sauerstoffanionenzelle. Kubisches Bariumtitanat ist daher nicht ferroelektrisch. Wird der Kristall abgekühlt, so deformiert sich die Einheitszelle in einer Raumrichtung und es bilden sich zwei Energieminima für das Ti⁴⁺-Ion jenseits des negativen Ladungsschwerpunktes der Sauerstoffanionen aus (vgl. Abbildung 2.3 a) und c)). Ein tetragonales Kristallgitter mit einem geringen Gitterkonstantenverhältnis von $c/a = 1,01$ bildet sich aus. Das Ti⁴⁺-Ion folgt dem Potentialverlauf in eines der Energieminima und die daraus resultierende relative Verschiebung der positiven Ladung bezüglich des negativen Ladungsschwerpunktes führt zu einer spontanen Polarisation P_s . Durch Anlegen eines ausreichend hohen äußeren elektrischen Feldes (Koerzitivfeldstärke E_c) erhält das Ti⁴⁺-Ion genügend Energie, um von einem Energieminimum über den Potentialwall zum anderen Minimum zu gelangen. Auf diesem Wege lässt sich die Richtung der spontanen Polarisation P_s umschalten. Damit erfüllt tetragonales Bariumtitanat alle Kriterien für Ferroelektrizität. In Folge weiteren Abkühlens durchläuft der Bariumtitanatkristall zwei weitere Phasenübergänge (tetragonal \rightarrow orthorhombisch, ortho-

rhombisch \rightarrow rhomboedrisch), welche ebenfalls zu ferroelektrischen Kristallsystemen führen. In Abbildung 2.4 sind diese Phasenübergänge von Bariumtitanat schematisch dargestellt.

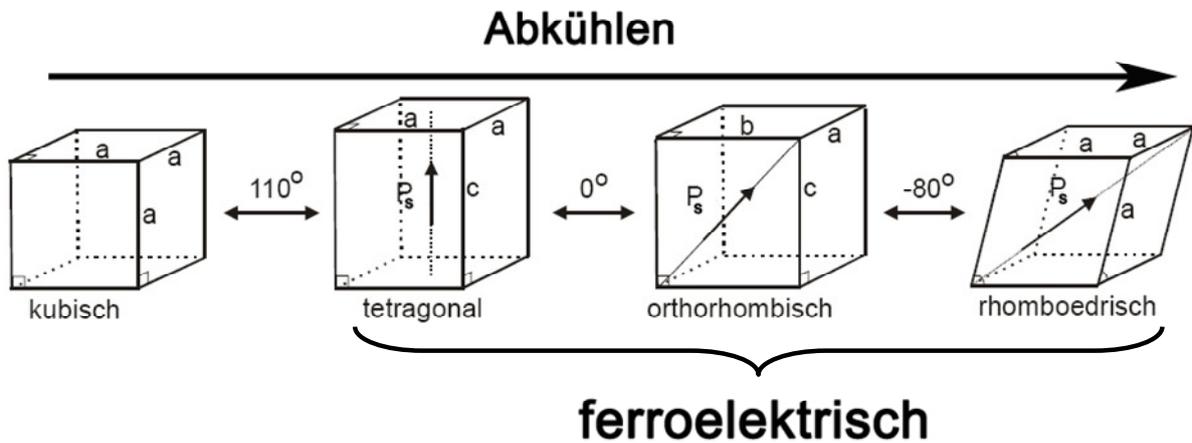


Abbildung 2.4: Phasenübergänge von Bariumtitanat nach [Hellwege ('88)]

Die Temperatur, unterhalb derer ein Material ferroelektrisches Verhalten zeigt, wird in Analogie zum Ferromagnetismus Curietemperatur T_c genannt. Für Bariumtitanat ist dies die Phasenübergangstemperatur vom kubischen zum tetragonalen Kristallgitter $T_c = 110^\circ\text{C}$ [Hellwege ('88)]. Eine weitere neben Bariumtitanat bekannte technologisch relevante ferroelektrische Keramik ist das ebenfalls in der Perowskitstruktur kristallisierende Bleizirkonattitanat (PZT), welches vor allem in piezoelektrischen Anwendungen eingesetzt wird.

Neben den anorganischen Ferroelektrika wurde um 1970 auch an kristallinen Polymeren Ferroelektrizität entdeckt [Kepler ('92)]. Die bekanntesten Vertreter ferroelektrischer Polymere sind Polyvinylidenfluorid (PVDF) und sein Copolymer Poly(vinylidenfluorid-trifluoroethylen) (P(VDF-TrFE)). Abbildung 2.5 a) stellt ihre chemischen Strukturformeln dar. Der Vorteil des Copolymers P(VDF-TrFE) ist, dass es direkt nach einem Ausheilschritt in einer ferroelektrischen Phase mit parallel ausgerichteten Dipolen vorliegt, während in reinem PVDF die Dipole erst über eine mechanische Dehnung ausgerichtet werden müssen (Transformation von unpolarer α -Phase zu ferroelektrischer β -Phase siehe Abbildung 2.5 b)).

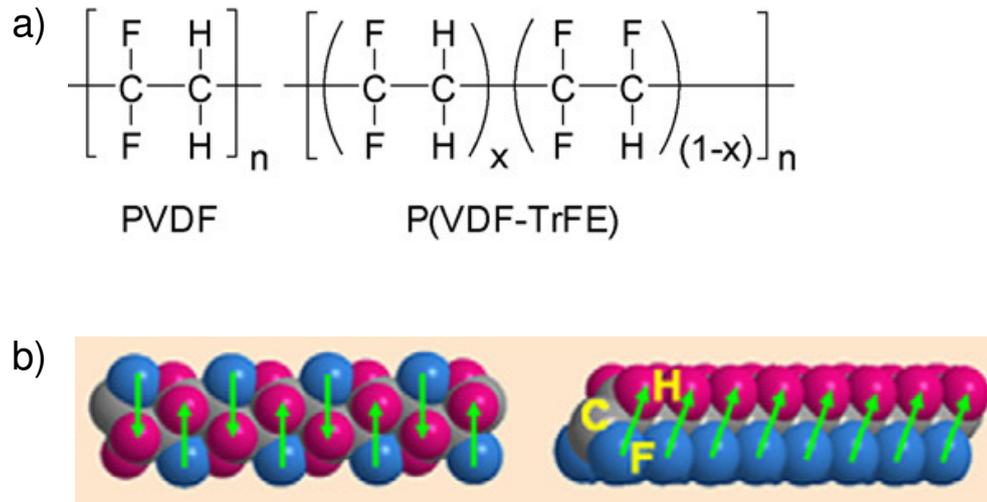


Abbildung 2.5: a) Chemische Strukturformel für PVDF und sein Copolymer P(VDF-TrFE); b) Umwandlung von unpolare α -Phase zu ferroelektrisch aktiver polarer β -Phase in reinem PVDF durch mechanisches Strecken aus [Ling ('08)]

2.1.1.3. Größeneffekt

Während ein makroskopischer Bariumtitanatkristall, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, bei Raumtemperatur über eine tetragonale Kristallsymmetrie verfügt, hat sich gezeigt, dass die Tetragonalität des Kristallgitters, gemessen am Verhältnis der Gitterkonstanten c/a , für kleine Strukturen einem Größeneffekt unterliegt. So konnten für unterschiedlich hergestellte BaTiO_3 Partikel in Strukturanalysen bei Raumtemperatur diverse Werte zwischen $c/a = 1,01$ (tetragonal) und $c/a = 1,00$ (kubisch) für die Tetragonalität nachgewiesen werden. Im Allgemeinen verringert sich das c/a Verhältnis mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser [Uchino ('89); Schlag ('94); Hoshina ('06); Sun ('06)]. Ein reiner Größeneffekt ist jedoch aufgrund der Vielzahl publizierter Grenzgrößen zwischen tetragonaler und kubischer Kristallsymmetrie (einige wenige bis mehrere hundert Nanometer) unwahrscheinlich [Schlag ('94); Asiaie ('96); Tanaka ('98); Yan ('06)]. Verschiedenartige zusätzliche Effekte (OH Gitterdefekte [Hennings ('92); Wada ('96)], Depolarisationsfeld [Frey ('96)], paraelektrische Hülle [Begg ('94)], etc.), die zu einer Stabilisierung der kubischen Kristallstruktur bei Raumtemperatur führen könnten, werden intensiv in der Literatur diskutiert [Ruediger ('08)].

2.1.1.4. Domänen

In einem komplett in eine Richtung polarisierten ferroelektrischen Kristall bilden sich aufgrund der terminierenden Kristallperiodizität Raumladungen an seiner Oberfläche aus. Werden diese

Ladungen nicht durch andere Ladungstypen, z. B. Elektronen in einer Metallelektrode, kompensiert, so bauen sie ein elektrisches Feld auf, das der Polarisation des Kristalls entgegenwirkt. Dieses Feld wird daher Depolarisationsfeld E_{depol} genannt. Zur Reduzierung des Depolarisationsfeldes bilden sich sogenannte Domänen im Kristall aus. Unter Domänen werden Bereiche verstanden, in denen die Dipole und damit die Polarisation dieselbe Orientierung aufweisen, analog den Weißschen Bezirken im Ferromagneten. In Abbildung 2.6 ist das Zerfallen einer einzelnen Domäne in mehrere kleine Domänen zur Reduzierung des durch die Oberflächenladungen entstehenden Depolarisationsfeldes in einem Einkristall schematisch dargestellt.

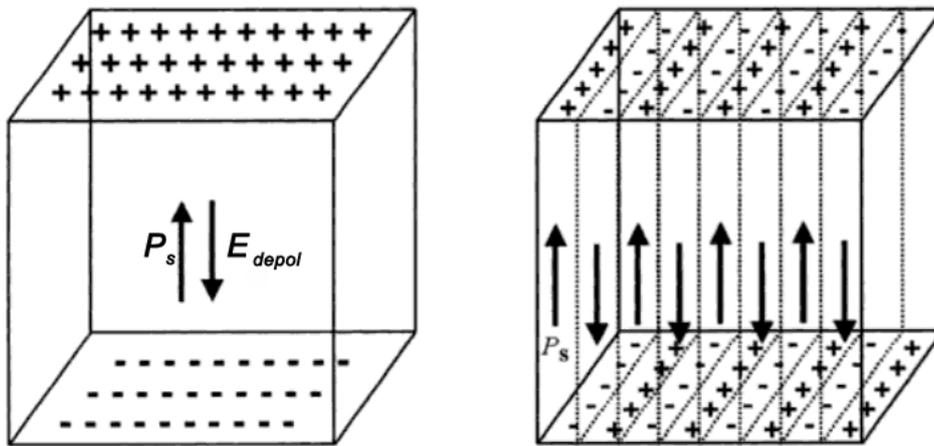


Abbildung 2.6: Reduzierung des Depolarisationsfeldes E_{depol} in einem Ferroelektrikum durch Ausbildung von Domänen nach [Ivers-Tiffée ('07)]

Zwischen zwei unterschiedlich orientierten Domänen liegen die ferroelektrischen Domänenwände, welche im Vergleich zu magnetischen Domänenwänden sehr dünn sein können (wenige Atomlagen). Es wird je nach Orientierung der angrenzenden Domänen zwischen 90° und 180° Domänenwänden unterschieden. Da an einer Domänenwand zwei unterschiedlich orientierte ferroelektrische Dipole aufeinandertreffen, kostet das Ausbilden einer Domänenwand Energie, so dass der Kristall versucht, die Anzahl der Domänenwände und damit die Anzahl der Domänen zu reduzieren. Im Zuge einer Minimierung dieser Energie der Domänenwände, bei gleichzeitiger Minimierung des Depolarisierungsfeldes, bildet sich ein Gleichgewicht mit teilweise sehr komplexen Domänenstrukturen aus. Für eine grobkörnige BaTiO_3 Keramik kann sich z. B. ein Streifenmuster, wie in Abbildung 2.7 gezeigt, einstellen.

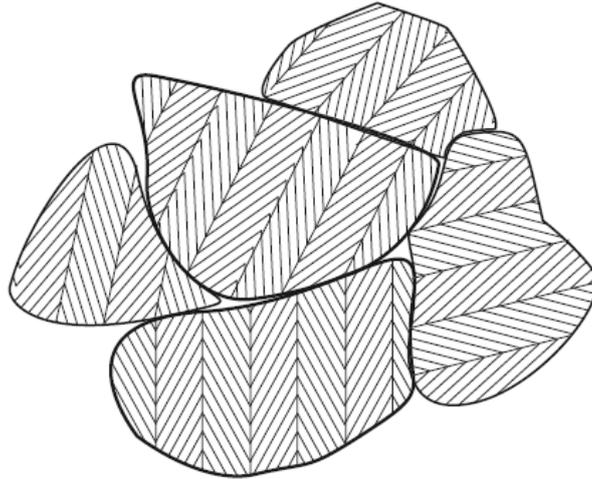


Abbildung 2.7: Schematisches Domänenmuster für eine grobkörnige BaTiO₃ Keramik nach [Böttger ('04)]

2.1.1.5. Charakteristische Materialgrößen

Charakteristisches Alleinstellungsmerkmal für ferroelektrische Materialien ist die Möglichkeit, die Richtung der spontanen Polarisation mit Hilfe eines äußeren elektrischen Feldes umzuschalten. Dieser Umschaltvorgang wird meist anhand der graphischen Darstellung des Zusammenhangs zwischen Polarisation des Materials P und dem äußeren elektrischen Feld E_{app} verdeutlicht. Es ergibt sich die in Abbildung 2.8 gezeigte und für Ferroelektrika typische Hysteresekurve.

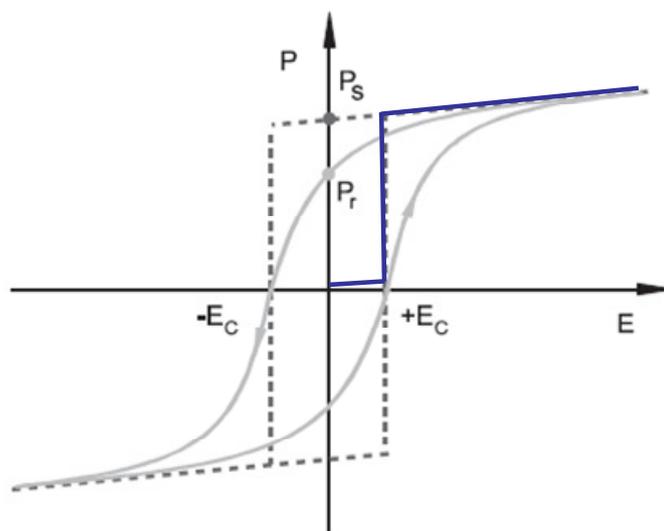


Abbildung 2.8: Ferroelektrische Hysterese eines Einkristalls (gestrichelte Linie) mit Neukurve (blaue Linie) und einer Keramik (durchgezogene Linie) nach [Böttger ('04)]

Ausgehend von einem jungfräulichen Einkristall (blaue Linie in Abbildung 2.8), der aufgrund seiner Domänenkonfiguration keine Nettopolarisation, d. h. $P_s = 0$, besitzt, steigt beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes die Polarisation im Kristall aufgrund dielektrischer Polarisationsprozesse linear an. Sobald das angelegte elektrische Feld jedoch die Koerzitivfeldstärke E_c des Materials überschreitet, schalten die ferroelektrischen Domänen des Kristalls ihre Polarisation in Feldrichtung bis der komplette Einkristall in Feldrichtung gepolt ist und sich eine einzige Domäne im Kristall ausbildet. Wird nun das äußere elektrische Feld weggenommen (gestrichelte Linie in Abbildung 2.8), so bleibt eine spontane Polarisation P_s im Kristall bestehen. Der gezeigte lineare Abfall der Polarisation vom Wert für ein hohes angelegtes elektrisches Feld hin zur spontanen Polarisation bei fehlendem äußerem Feld liegt in der linearen dielektrischen Polarisation des Einkristalls begründet. Da auch ohne äußeres Feld alle permanenten Dipole des Kristalls immer noch in Feldrichtung ausgerichtet sind, wird die spontane Polarisation eines Einkristalls auch Sättigungspolarisation genannt. Erst das Anlegen eines entgegengesetzten äußeren elektrischen Feldes, das höher als die Koerzitivfeldstärke des Kristalls E_c ist, schaltet die Richtung der Polarisation abrupt um. Im Falle einer Keramik (durchgezogene Linie in Abbildung 2.8) hingegen gestaltet sich dieser Umschaltvorgang fließender. Die mechanische Einspannung der Körner im Keramikgefüge führt dazu, dass nach Wegnahme des äußeren elektrischen Feldes bereits vereinzelt Domänen in der Keramik vom Zustand der vollständigen Polarisation, Sättigungspolarisation P_s , zurückschalten, um mechanische Spannungen im Gefüge auszugleichen. Der Betrag der Polarisation, der nach Wegnahme des elektrischen Feldes in einer Keramik bestehen bleibt, wird remanente Polarisation P_r genannt. Abbildung 2.9 zeigt schematisch ein solches Gefüge mit vereinzelt zurückgeschalteten Domänen in den Körnern und einer ohne äußeres angelegtes Feld zurückbleibenden Nettopolarisation P_r .

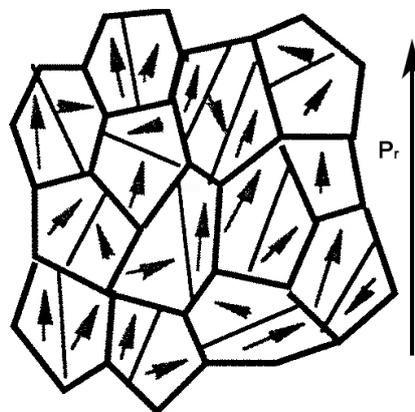


Abbildung 2.9: Schematische Domänenstruktur einer polarisierten Keramik ohne äußeres angelegtes elektrisches Feld nach [Damjanovic ('98)]

Die charakteristischen Materialgrößen eines Ferroelektrikums sind damit Koerzitivfeldstärke E_c und Sättigungspolarisation P_s bzw. remanente Polarisation P_r . Sie können aus der materialtypischen Hysteresekurve entnommen werden.

Je nach angestrebter Anwendung sind neben diesen ferroelektrischen Kenngrößen auch die Dielektrizitätskonstante ϵ_r , sowie die piezo- bzw. pyroelektrischen Konstanten des Materials von Interesse. Die Dielektrizitätskonstante ϵ_r beschreibt dabei die Fähigkeit eines Materials auf ein kleines äußeres elektrisches Feld (mit $E_{app} \ll E_c$) mit einer dielektrischen Polarisation zu reagieren, die das elektrische Feld im Inneren des Materials vermindert. Die Dielektrizitätskonstante wird relativ im Vergleich zu Vakuum ($\epsilon_{vac} = 1$) angegeben. Verschiedene Polarisationsmechanismen (z. B. Elektronenpolarisation (Verschiebung der Elektronenwolken um ein Atom), Ionenpolarisation (Verschieben von Ionen im Gitter), etc.) können zu einer dielektrischen Polarisation beitragen. Ein kleines Zentralkation, wie z. B. ein Ti^{4+} -Ion, sitzt in der Perowskitstruktur relativ locker im Sauerstoffoktaeder, so dass es von einem äußeren elektrischen Feld leicht verschoben werden kann. Perowskite, in besonderem Maße Bariumtitanat, verfügen daher über eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante ϵ_r . Die piezo- bzw. pyroelektrischen Konstanten hingegen geben an, wie stark sich die Polarisation eines Materials in Folge einer äußeren Einwirkung ändert (piezo = äußere mechanische Kraft, pyro = Temperaturänderung). Tabelle 2-1 stellt die für diese Arbeit wichtigen Materialgrößen von Bariumtitanat zusammen. Für einen Bariumtitanateinkristall ist die Dielektrizitätskonstante keine isotrope Materialgröße, vielmehr variiert sie je nach Kristallrichtung, in der das äußere elektrische Feld wirkt, von wenigen hundert (c -Achsenrichtung) bis mehreren tausend (a -Achsenrichtung). In Keramiken sind die Größen, im Besonderen die Dielektrizitätskonstante ϵ_r , größtenteils durch die Korngröße und die Mikrostruktur der Keramik bestimmt. So kann die Dielektrizitätskonstante für Bariumtitanatkeramiken je nach Gefüge von 1000 bis 10000 schwanken. Da die gezeigten Materialgrößen im Allgemeinen temperaturabhängig sind, wurden hier die Werte für Raumtemperatur angegeben.

Tabelle 2-1: Charakteristische Materialgrößen von Bariumtitanat bei Raumtemperatur aus [Hellwege ('81); Deshpande ('05)]

Material	ϵ_r	P_r	E_c
Bariumtitanat – <i>Einkristall</i>	-	25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	0,1 V/ μm
Bariumtitanat – <i>Keramik</i>	1000 - 10000	~ 14,5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	~ 0,5 V/ μm

2.1.2. Anwendungen

2.1.2.1. Ferroelektrische Datenspeicher (FeRAM)

Das für ferroelektrische Materialien kennzeichnende Merkmal einer durch ein äußeres elektrisches Feld schaltbaren Polarisation, wie in der materialtypischen Hysteresekurve (Abbildung 2.8) verdeutlicht, prädestiniert sie für Datenspeicheranwendungen. Den beiden Polarisationszuständen „ $+P_r$ “ und „ $-P_r$ “ können die Zustände „1“ und „0“ der booleschen Algebra zugewiesen werden, zwischen denen durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes gewechselt werden kann. Ein auf diesem Mechanismus basierender Datenspeicher wird als ferroelektrisches RAM (random access memory) bezeichnet. Ferroelektrische Datenspeicher haben das Potential die ideale Speicherarchitektur darzustellen, da sie die positiven Eigenschaften bestehender elektronischer Speichertechnologien vereinen können. So ermöglichen DRAM (Dynamic RAM) zwar einen schnellen Datenzugriff (Verwendung im Arbeitsspeicher), ihr Speicherinhalt ist jedoch flüchtig und muss regelmäßig aufgefrischt werden, was einer spannungsfreien und stromsparenden Datenspeicherung im Wege steht. Die Flashspeicherarchitektur hingegen ermöglicht eine Datenspeicherung ohne Spannungsversorgung (Verwendung z. B. in USB Speichersticks). Ihr Schreibvorgang ist jedoch deutlich langsamer verglichen mit dem eines DRAM. Da das Umschalten von ferroelektrischen Domänen innerhalb weniger Nanosekunden abgeschlossen ist, können FeRAM sehr schnell gelesen bzw. beschrieben werden. Des Weiteren zeigt die Hysteresekurve, dass eine einmal eingeschriebene Information auch ohne äußeres Feld stabil im Ferroelektrikum gespeichert bleibt. Die Speicherzelle eines DRAM zeichnet sich durch einen im Vergleich zu SRAM (Static RAM) und Flashspeicher simplen und platzsparenden Aufbau aus. Aufgrund der fortgeschrittenen hohen Integrationsdichte in der konventionellen siliziumbasierten Mikroelektronik lassen sich daher mit der DRAM Architektur sehr hohe Speicherdichten erzielen.

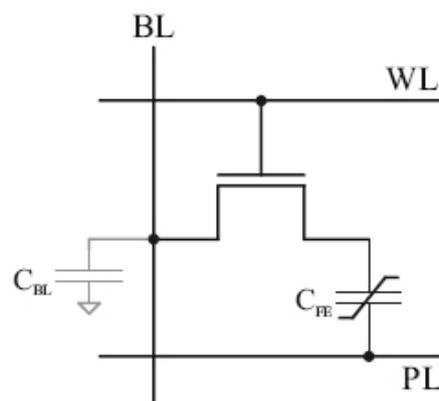


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau einer 1T1C Zelle, bestehend aus einem Transistor, der über Word- bzw. Bitline angesteuert wird, und einem ferroelektrischen Kondensator aus [Kohlstedt ('05)]

Da der einfachste Aufbau einer FeRAM Speicherzelle, ein ferroelektrischer Kondensator, der über einen Transistor angesteuert wird (1T1C - Zelle; Abbildung 2.10), strukturell dem einer DRAM Zelle gleicht, spricht prinzipiell nichts gegen eine ähnlich hohe Speicherdichte. Hierzu müssten sich jedoch die Verarbeitungsprozesse von ferroelektrischen Materialien an die in der hoch entwickelten Siliziumtechnologie anpassen lassen. Offen bleibt dabei allerdings die zentrale vieldiskutierte Frage nach einem ferroelektrischen Größenlimit. Tabelle 2-2 fasst die Vor- und Nachteile bestehender elektronischer Speichertechnologien zusammen.

Tabelle 2-2: Vor- und Nachteile verschiedener Speicherarchitekturen

Typ	Nichtflüchtigkeit	Speicherdichte	Leistungsaufnahme	Geschwindigkeit
SRAM	-	mittel	gering (keine Auffrischung nötig)	schnell
DRAM	-	hoch	hoch (dynamische Wiederauffrischung)	schnell
FLASH	✓	mittel	gering (keine Auffrischung nötig)	langsam
FeRAM	✓	noch nicht hoch (Integrationspotential)	gering (keine Auffrischung nötig)	schnell

Trotz intensiver Forschungsbemühungen über viele Jahrzehnte hinweg und dem beschriebenen aussichtsreichen Potential bestehende Speichertechnologien zu ersetzen, stellen ferroelektrische Speicher bisher nur wenige Prozent der Weltproduktion von elektronischen Speicherelementen. Zudem haben erst wenige Produkte den kommerziellen Durchbruch vollzogen. Abbildung 2.11 zeigt ein solches Produkt, den 32-Mbit FeRAM von Samsung Electronics GmbH basierend auf Bleizirkonattitanat (PZT). Andere kommerzielle Produkte sind z. B. der in der Sony Playstation 2 eingesetzte 8-kbit FeRAM von Fujitsu Limited, der 128-Mbit FeRAM von Toshiba bzw. der auf dem bleifreien Material SBT (Strontiumbismuttantalat) basierende 4-Mbit Speicher von Panasonic Corporation.

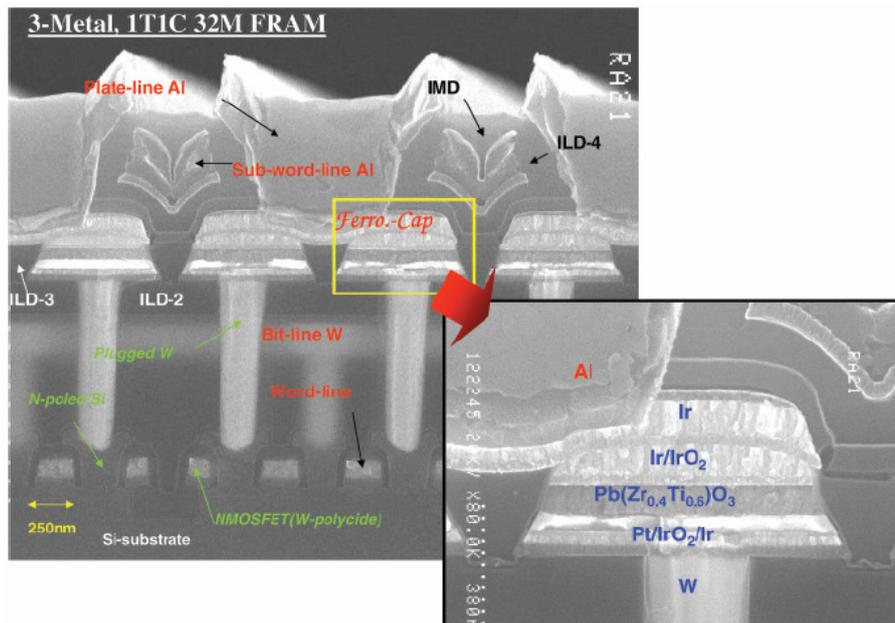


Abbildung 2.11: Aufbau eines ferroelektrischen RAM von Samsung Electronics GmbH aus [Scott ('05)]

Die meisten kommerziellen Produkte beruhen auf einer 1T1C Speicherzelle. Nachteilig an dieser Speicherarchitektur ist die Tatsache, dass zum Auslesen der Speicherinhalt in eine definierte Richtung geschaltet und anschließend gegebenenfalls wieder zurückgeschrieben werden muss (zerstörender Auslesemechanismus). Zum einen erhöht dies die Komplexität der umliegenden Elektronik und zum anderen verringert es die Auslesegeschwindigkeit beträchtlich. Es gibt daher intensive Bestrebungen nach einer Speicherzellenarchitektur mit einem nichtzerstörenden Auslesevorgang. Eine Möglichkeit dazu bietet der ferroelektrische Feldeffekttransistor (FeFET, siehe Abbildung 2.12), in dem der Polarisationszustand des ferroelektrischen Gateisolators die Öffnung des Leitungschanals im angrenzenden Halbleiter steuert.

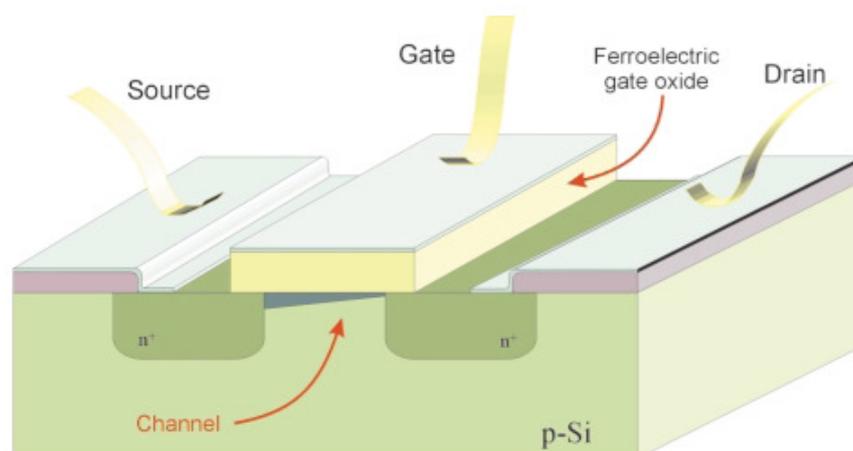


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau eines ferroelektrischen Feldeffekttransistors: Je nach Polarisation des ferroelektrischen Gateisolators verändert sich der Strom durch den blauen Kanal, aus [Alexe ('00)]

Die Ursache für den nur zaghaften Aufstieg der FeRAM-Technologie in der Speicherindustrie ist jedoch nicht allein in der schwierigen prozesstechnischen Integration der ferroelektrischen Materialien in die Silizium dominierte Mikroelektronik zu suchen. Vielmehr weisen solche ferroelektrischen Nanostrukturen auch häufig Fehlfunktionen auf. Neben der Ermüdung solcher Strukturen (die Speicherfunktionalität verschlechtert sich mit der Anzahl der Lese-/Schreibzyklen) und dem Imprint (eine Polarisationsrichtung ist bevorzugt) stellt vor allem die Stabilität des Speicherinhalts über einen längeren Zeitraum (Retentionverhalten) die größte Herausforderung dar [Böttger ('05)]. Der Grund für diese Fehlfunktionen in Nanostrukturen lässt sich auf den gesteigerten Einfluss der Grenzfläche zu den Elektroden für dünne Strukturen zurückführen. Asymmetrische Grenzflächeneffekte, sowie eine erhöhte Defektstruktur, Gitterstörungen bzw. dielektrische Zwischenschichten verhindern eine ausreichende Kompensation der ferroelektrischen Polarisationsladungen durch die Elektronen auf der Elektrode, so dass Felder im Innern des Ferroelektrikums (z. B. Depolarisationsfeld) zurückbleiben. Besonders der zu erwartende Erfolg der FeFET Architektur wird kritisch gesehen [Ma ('02)]. Da in der halbleitenden Bottomelektrode eines FeFETs, aufgrund der im Vergleich zu Metallen deutlich größeren Debyelänge, nur eine unzureichende Abschirmung der Polarisation durch Ladungsträger in der Elektrode realisiert werden kann, bleiben hohe Depolarisationsfelder im Ferroelektrikum zurück, die zu einem Verlust des Speicherinhaltes führen.

2.1.2.2. Dielektrische Kondensatoren

Neben der Ferroelektrizität als definierende Eigenschaft verfügen ferroelektrische Materialien noch über weitere außergewöhnliche Fähigkeiten, die sie für vielfältige Anwendungen interessant machen. So werden Ferroelektrika z.B. in großen Mengen als Dielektrikum in Kondensatoren eingesetzt. Kondensatoren sind wichtige passive elektrische Bauelemente, die in riesigen Stückzahlen zur Platzierung in elektrischen Schaltkreisen produziert werden. Sie sind in der Lage elektrische Ladung und damit elektrische Energie zu speichern. Die speicherbare Energiedichte ist durch die Kapazität C des Kondensators bestimmt. Für einen Plattenkondensator (Abbildung 2.13) ergibt sich diese aus der Kondensatorfläche A , der Dicke des Kondensators d , der Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums ϵ_r und der elektrischen Feldkonstante $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ As/Vm zu:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \frac{A}{d} . \quad 2-1$$

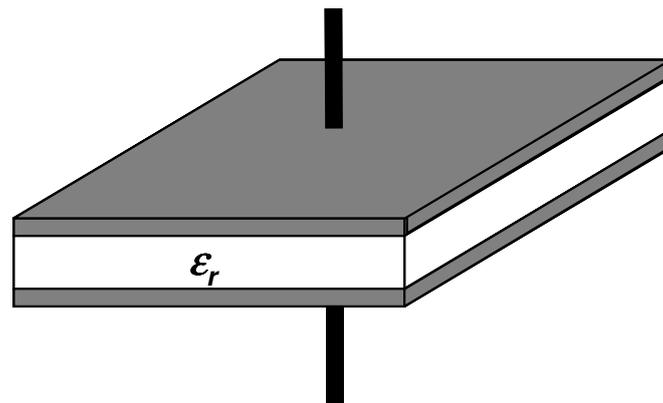


Abbildung 2.13: Schema eines Plattenkondensators

Ferroelektrische Keramiken, vor allem Bariumtitanat bzw. Bariumstrontiumtitanate, bieten sich aufgrund ihrer sehr hohen Dielektrizitätskonstante ϵ_r für einen Einsatz in Kondensatoren an, da sie eine Erhöhung der Kapazität bei gleichzeitig geringer Bauweise erlauben. Keramische Kondensatoren stellen heutzutage mit jährlich ca. 10^{12} produzierten Einheiten einen Großteil aller produzierten Kondensatoren dar [Bell ('08)]. Die häufigste Bauweise ist hierbei der Vielschicht-Keramikkondensator (MLCC), bei dem im Zuge der Bauteilminiaturisierung die Kondensatorfläche maximiert und die Dicke des Dielektrikums minimiert wurde. Abbildung 2.14 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Kondensators.

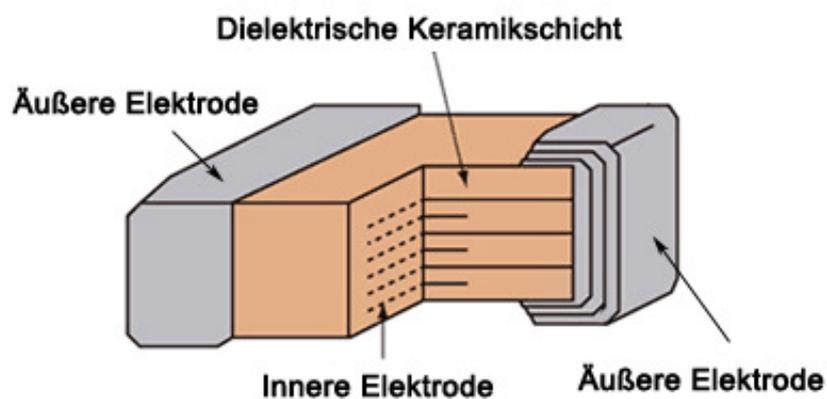


Abbildung 2.14: Schematischer Aufbau eines Vielschicht-Keramikkondensators von muRata Manufacturing Co., Ltd, USA

2.1.2.3. Sonstige Anwendungen

Über die in dieser Arbeit genutzten dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften hinaus besitzen viele Ferroelektrika herausragende piezo- und pyroelektrische Eigenschaften. Vor allem Bleizirkonattitanat Keramiken werden aufgrund ihrer sehr hohen piezo- und pyroelektrischen Konstanten in einer Vielzahl von Anwendungen sowohl in der Aktorik (direkter Piezoeffekt in Schrittmotoren, Lautsprechern oder Ultraschallgebern) als auch in der Sensorik (indirekter Piezoeffekt in Kraft-, Druck- und Beschleunigungssensoren bzw. pyroelektrischer Effekt in Temperatursensoren und Bewegungsmeldern) eingesetzt. Der Vorteil ferroelektrischer Materialien im Gegensatz zu reinen nichtferroelektrischen Piezo- bzw. Pyroelektrika liegt darin, dass sie über einfache keramische Formgebungsprozesse hergestellt werden können und ihre piezo- bzw. pyroelektrisch aktive Achse anschließend in beliebiger Orientierung über ein äußeres elektrisches Feld aufgeprägt werden kann (das sogenannte „Polen“). In nichtferroelektrischen Materialien hingegen ist piezo- bzw. pyroelektrisches Verhalten im Allgemeinen nur für in der Kristallsymmetrie begründete Kristallrichtungen in Einkristallen gegeben.

2.2. Komposite

Verbundwerkstoffe bzw. Komposite werden seit jeher, wenn zu Beginn auch unbewusst in der Form von Holz, vom Menschen als Werkstoff eingesetzt. Zu den ersten bewusst hergestellten künstlichen Verbundwerkstoffen zählen zum Beispiel die mit Stroh verstärkten Ziegelsteine der Israeliten bereits 1000 Jahre v. Chr. Nachdem die Bedeutung der Kompositwerkstoffe durch die extensive Nutzung von metallischen Werkstoffen bis ins 19. Jahrhundert stetig abnahm, erfuhren Komposite seit der Entwicklung der Faserverbundwerkstoffe um 1940, getrieben durch ihre Verwendungsmöglichkeit im Leichtbau, eine Renaissance (siehe Abbildung 2.15). Dieser enorme Aufschwung geht einher mit einer Verbreiterung des Anwendungsspektrums von Leichtbau und Laminat hin zu hochspezialisierten funktionellen Materialien. Aufgrund der vielfältigen Materialkombinationsmöglichkeiten weist die Materialklasse der Komposite ein sehr vielversprechendes Potential in der Entwicklung zukünftiger Materialien auf.

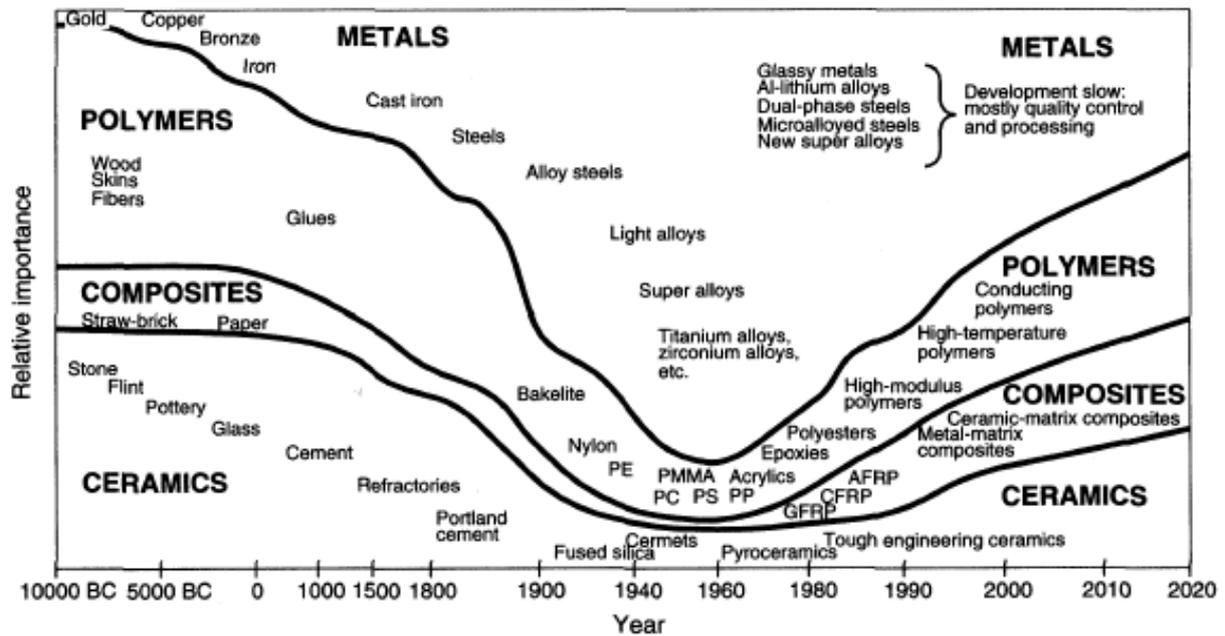


Abbildung 2.15: Relative Nutzung verschiedener Materialklassen in der Menschheitsgeschichte aus [Mayorga ('91)]

2.2.1. Klassifizierung

Bei der Herstellung von Kompositmaterialien im Allgemeinen muss neben einer geeigneten Wahl von Ausgangsmaterialien auch über die gewünschte Kopplung der Phasen miteinander und untereinander entschieden werden. Komposite lassen sich daher sowohl nach den in ihnen kombinierten Materialklassen (Metalle, Keramik, Glas, Polymer) als auch nach der Konnektivität dieser einzelnen Phasen klassifizieren.

2.2.1.1. Klassifizierung nach Materialklassen

Der entscheidende Vorteil, der den Aufschwung der Komposite in der Materialwissenschaft verantwortet, ist die Chance über die Wahl der Komponenten Kombinationen von Materialeigenschaften zu erzeugen, die mit einem einzigen Material nicht möglich sind. So lassen sich zum Beispiel durch das Einarbeiten von anorganischen Fasern in Kunststoffe eine geringe Dichte mit gleichzeitig hoher Festigkeit verbinden. Diese Materialkombination ist für den Leichtbau essentiell. Allgemein betrachtet erlauben Komposite daher ein gezieltes Engineering der Materialeigenschaften für einen spezifischen Anwendungsfall. Es wird hierbei zwischen Kompositen bestehend aus Komponenten verschiedener Materialklassen (z. B. Metalle und Polymere in metallfaserverstärkten Kunststoffen [Chou ('85)] oder Keramik und Polymere (vorliegende Arbeit))

und Kompositen bestehend aus verschiedenen Materialien der gleichen Materialklasse (z. B. Keramik-Keramik Komposite [Veith ('00a)]) unterschieden.

2.2.1.2. Klassifizierung nach Konnektivität

Eine Möglichkeit, die räumlichen Verbindungen einzelner Phasen in einem Multiphasenmaterial zu beschreiben, bietet das Konzept der Konnektivität, wie es 1978 von Newnham et al. [Newnham ('78)] vorgestellt wurde. Diese Konnektivität der einzelnen Kompositphasen beeinflusst die funktionellen Eigenschaften eines Komposites entscheidend und ist daher von großer Bedeutung für die Entwicklung neuer funktioneller Komposite. In einem Komposit kann jede Materialphase räumlich entweder in keiner, einer, zwei oder drei Dimensionen mit sich selbst verbunden sein. Für zweiphasige Komposite, wie sie meistens betrachtet werden, ergeben sich zehn verschiedene Kombinationen für die Phasenkonnektivität. Diese Muster werden nach Newnham mit zwei Ziffern (0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3, 3-3) bezeichnet, wobei die erste Ziffer für die räumliche Konnektivität des Füllers und die zweite für die der Matrix steht. In Abbildung 2.16 sind die verschiedenen Kombinationen mit Hilfe eines Würfels als Bildungsblocks grafisch dargestellt. Da für hochgefüllte Komposite (60 vol.-%) die Bezeichnung von Matrix und Füller missverständlich sein kann, wird nach Konvention das Material mit der höchsten Konnektivität unabhängig vom eingenommenen Volumenanteil immer als Matrix bezeichnet. Ein mit orientierten Fasern verstärkter Kunststoff hat demnach eine 1-3 Konnektivität, während Komposite bestehend aus Partikeln, eingebettet in eine Polymermatrix, eine 0-3 Konnektivität besitzen.

Dieses Modell der Konnektivität nach Newnham wird häufig in der Literatur zur Beschreibung dielektrischer bzw. piezoelektrischer Keramik/Polymer Komposite verwendet, und soll daher auch in der vorliegenden Arbeit angewandt werden.

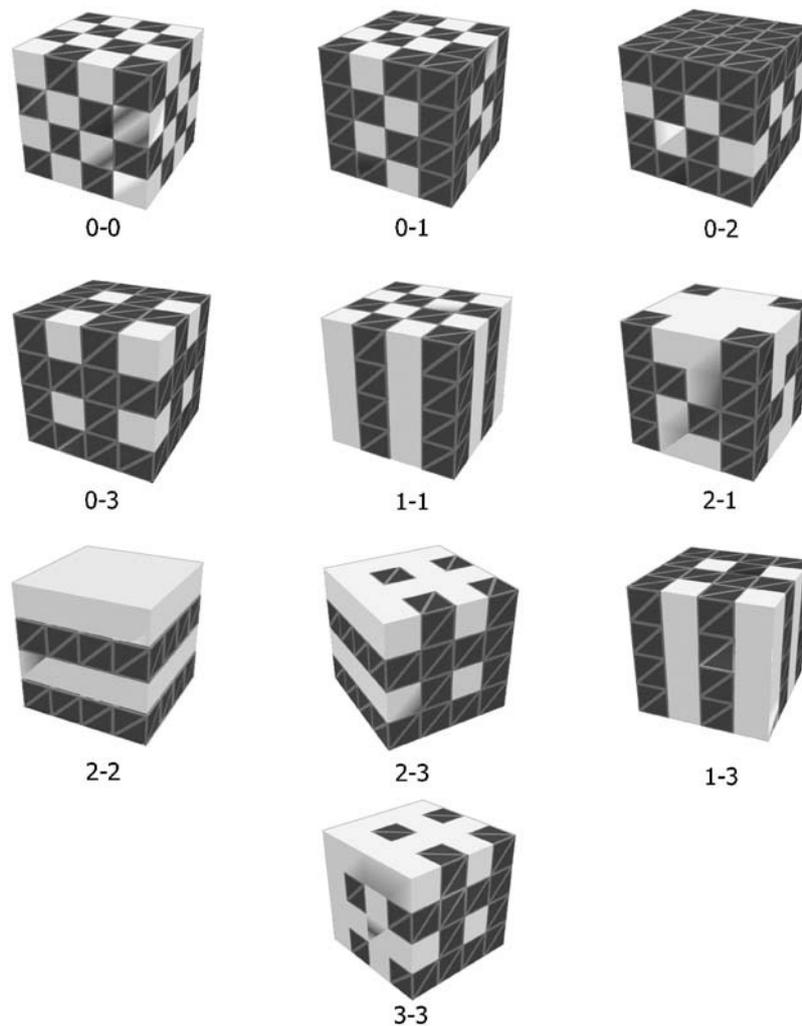


Abbildung 2.16: Konnektivitätsmuster für zweiphasige Kompositsysteme aus [Safari ('06)]

2.2.2. Dielektrische Anwendungen

Dielektrika im Allgemeinen sind für die Erstellung eines elektrischen Schaltkreises unabdingbar, da sie neben leitenden Materialien die Grundlage für ein wichtiges passives elektrisches Bauelement, den Kondensator, bilden. Kondensatoren stellen etwa 50 - 60 % aller passiven Bauelemente in heutigen elektronischen Bauteilen [Wong ('09)]. Gleichzeitig steigt die Anzahl solcher passiver Komponenten mit wachsender Komplexität der Schaltkreise zunehmend an und liegt deutlich über derer aktiver Komponenten (ca. 80 %) [Lu ('08a)]. Da die passiven Elemente derzeit meist auf die Leiterplattenoberfläche montiert werden (surface mounted device; SMD-Technologie), ist ihr Platzbedarf und Montageaufwand enorm und die vielen benötigten Lötverbindungen stellen Fehlerquellen für die Bauteilzuverlässigkeit dar [Sebastian ('10)]. Des Weiteren sind in der SMD-Technologie lange Verdrahtungswege notwendig, die zu Laufzeitverzögerungen oder Signalkopplungen führen können. Im Zuge der zunehmenden Miniaturisierung und Performance-

steigerung elektronischer Bauteile wird daher vermehrt auf die Embedded Passive Technologie gesetzt. In ihr werden passive elektronische Komponenten, wie Widerstände, Induktivitäten und Kondensatoren, direkt in die Leiterplatte (engl. Printed Circuit Board, PCB) eingebettet, um eine höhere Integrationsdichte und bessere Störkopplung bei einer parallelen Reduzierung der Montageschritte zu erreichen. Es entsteht eine komplexe Mehrschichtstruktur, wie sie in Abbildung 2.17 dargestellt ist.

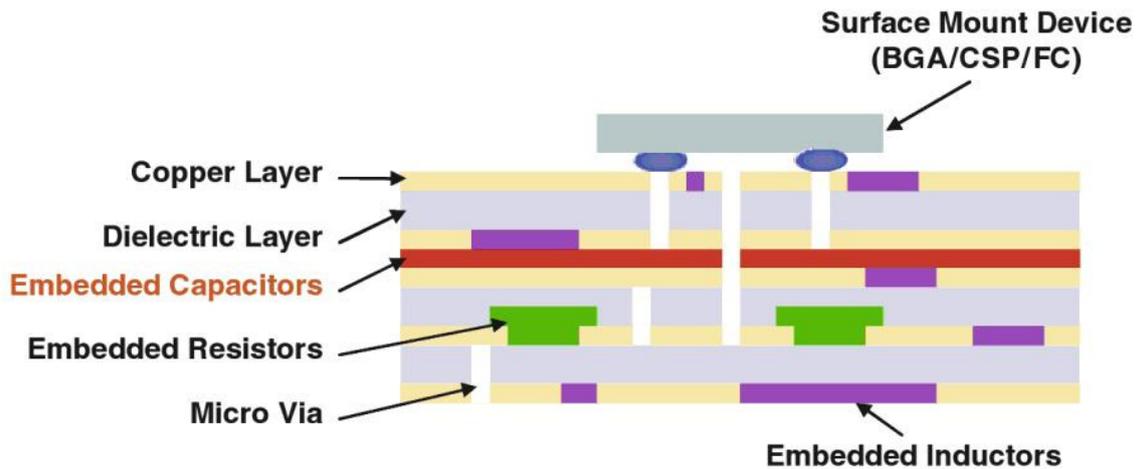


Abbildung 2.17: Integrierte passive elektrische Komponenten in einer Leiterplatte (Embedded Passive Technologie) aus [Lu ('08a)]

Da in der Leiterplattentechnologie heutzutage meist glasfaserverstärkte Epoxidharze (FR4 bzw. FR5 Komposite) als Trägermaterial verwendet werden, müssen die entwickelten dielektrischen Materialien neben den elektrischen und mechanischen Anforderungen vor allem mit den maximalen Prozesstemperaturen (ca. 200 °C) solcher Trägermaterialien kompatibel sein. Zur effektiven Steigerung der Energiedichte in Kondensatoren und damit der Chance hohe Kapazitäten bei geringerem Platzbedarf zu realisieren, werden niedrigtemperaturprozessierbare Materialien mit möglichst hoher Dielektrizitätskonstante benötigt. Ein weiteres Kriterium für ein gutes dielektrisches Material ist ein geringer dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta < 0.05$, um dielektrische Verluste im Schaltkreis minimal zu halten.

Ein ähnliches Anforderungsprofil an die erforderlichen Materialien wird im aufkommenden Industriezweig der gedruckten Elektronik gestellt. Hier werden elektrische Schaltkreise über Druckprozesse zumeist auf flexible organische Substrate abgeschieden [Berggren ('07); Preisler ('08)]. Diese Herstellungsmethode eröffnet neben einer kostengünstigen Massenproduktion die Möglichkeit großflächige flexible elektronische Bauteile zu realisieren und damit neue bisher nicht realisierbare Anwendungsfelder zu erschließen. Durch die intensiven Forschungsarbeiten der

vergangenen Jahre können mittlerweile neben einzelnen elektronischen Komponenten (z. B. Antennen [Rida ('09)], Batterien [Hilder ('09)] oder Transistoren [Liu ('05)]) ganze funktionelle Bauteile (z. B. Sensoren [Unander ('09); Zirkl ('10)] oder WORM-Speicherkarten [Andersson ('11)]) über kostengünstige Druckprozesse hergestellt werden. Auch finden sich bereits erste Produkte der gedruckten Elektronik von Firmen, wie z. B. PolyIC GmbH & Co. KG, Enfucell Oy Ltd und Aveso, Inc. auf dem Markt. Die Wahl eines flexiblen organischen Substrates schließt auch in diesem Industriezweig die Verwendung hoher Temperaturen zur Herstellung funktioneller Schichten aus. Während leitende Tinten basierend auf Polymeren bzw. auf feinen Metallpartikeln weitestgehend kommerziell erhältlich sind, werden niedrigtemperaturprozessierbare dielektrische Schichten mit hoher Dielektrizitätskonstante für eine Verwendung in gedruckten Kondensatoren oder als Gatedielektrikum für gedruckte Feldeffekttransistoren dringend benötigt [Facchetti ('05); Liu ('05)]. Zusätzlich zu der Anforderung der Niedrigtemperaturverarbeitung, wie sie analog zur Leiterplattentechnologie gestellt wird, besteht in der gedruckten Elektronik die Notwendigkeit einer gewissen Flexibilität des ausgehärteten oder getrockneten Materials.

Für diese in den letzten Abschnitten beschriebenen Anwendungsgebiete ist eine Verwendung von keramischen Kondensatoren, wie sie in der konventionellen Elektronik standardmäßig eingesetzt werden (siehe Kapitel 2.1.2.2), aufgrund der begrenzten Prozesstemperatur ausgeschlossen. Keramiken besitzen zwar überlegene dielektrische Eigenschaften (hohe Dielektrizitätskonstante (DK); z. B. BaTiO₃ Keramik $\epsilon_r > 1000$), doch sind sie sehr spröde und lassen sich nur über einen Hochtemperatursinterschritt herstellen. Polymere hingegen sind meist flexibel und lassen sich bei niedrigen Temperaturen verarbeiten. Sie weisen dafür im Allgemeinen deutlich schlechtere dielektrische Eigenschaften ($\epsilon_r < 5$; [Lu ('08b)]) auf und selbst spezielle hochpolare Polymere (dielektrische Hochperformance Polymere) reichen bei weitem nicht an die Dielektrizitätskonstanten keramischer Materialien heran. Über die Einbettung ferroelektrischer Partikel mit hoher Dielektrizitätskonstante in eine isolierende Polymermatrix bietet sich damit die Chance, die jeweiligen vorteilhaften Eigenschaften dieser beiden Materialklassen zu kombinieren. Dielektrische 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Komposite gehören daher zu den erfolgversprechendsten Hoch-DK Materialien für Anwendungsgebiete, in denen hohe Temperaturen (> 200 °C) prozesstechnisch nicht möglich sind und eine kostengünstige Massenproduktion angestrebt wird. Eine 1-3 Konnektivität würde zwar zu deutlich besseren dielektrischen Eigenschaften führen, wie sowohl theoretische Modelle bestätigen (siehe Kapitel 2.2.2.1) als auch experimentell gefunden wurde [Wang ('10)]. Die mit ihrer Herstellung verbundenen aufwendigen Verfahren erlauben aber keinen Transfer in Prozesse, die mit den anvisierten Anwendungsfeldern, wie Leiterplatten-

technologie bzw. gedruckter Elektronik, kompatibel sind. Der Großteil der Forschung beschränkt sich daher auf die Entwicklung von 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Kompositen.

2.2.2.1. Mischungsregeln

Aufgrund des großen Interesses an dielektrischen Hoch-DK Keramik/Polymer Kompositen für die Leiterplattentechnologie haben sich bereits sehr früh verschiedene Gruppen mit der Entwicklung von Theorien zur Prognose der Dielektrizitätskonstante eines solchen Kompositensystems, bestehend aus ferroelektrischen Keramikpartikeln eingebettet in einer dielektrischen Matrix, beschäftigt. Als oberes und unteres theoretisches Extrem der Dielektrizitätskonstante eines Komposites (ϵ_{fe} = DK der Partikel; ϵ_m = DK der Matrix; v_{fe} , v_m = jeweilige Volumengehalte im Komposit) können das sogenannte Parallel- und Serienmodell angesehen werden, in denen die beiden Phasen komplett separiert mit jeweils unterschiedlicher Orientierung zur Elektrode vorliegen. Abbildung 2.18 zeigt die diesen Modellen zugrundeliegenden Geometrien. Das Parallelmodell entspricht im Prinzip einem Komposit mit 1-3 Konnektivität und kann daher zur Berechnung der Dielektrizitätskonstanten eines solchen Komposites verwendet werden.

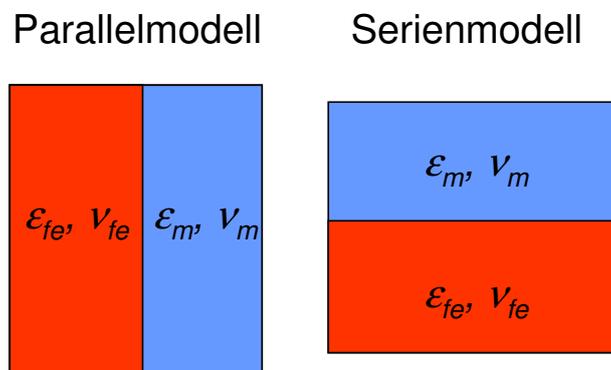


Abbildung 2.18: Geometrien des Parallel- bzw. Serienmodells zur Berechnung der Dielektrizitätskonstante eines Komposites

Zwischen diesen beiden Extremen bewegen sich eine Vielzahl verschiedenster Modelle, die teilweise empirisch bestimmt [Yoon ('03)], analytisch hergeleitet [Yamada ('82); Jayasundere ('93); Poon ('04)] oder numerisch simuliert [Wakino ('93); Ramajo ('06)] wurden. Als die geläufigsten Formeln können die folgenden angesehen werden:

Logarithmische Mischungsregel (Lichtenecker) [Cho ('05)]

$$\log \epsilon_C = \log \epsilon_m + v_{fe} \cdot \log \frac{\epsilon_{fe}}{\epsilon_m},$$

Maxwell-Wagner Modell [Cho ('05)]

$$\epsilon_C = \epsilon_m \cdot \frac{2\epsilon_m + \epsilon_{fe} + 2v_{fe} \cdot (\epsilon_{fe} - \epsilon_m)}{2\epsilon_m + \epsilon_{fe} - v_{fe} \cdot (\epsilon_{fe} - \epsilon_m)}, \quad 2-3$$

Jayasundere-Smith Formel [Jayasundere ('93)]

$$\epsilon_C = \frac{\epsilon_m \cdot (1 - v_{fe}) + \epsilon_{fe} \cdot v_{fe} \left[3\epsilon_m / (\epsilon_{fe} + 2\epsilon_m) \right] \cdot \left[1 + 3v_{fe} (\epsilon_{fe} - \epsilon_m) / (\epsilon_{fe} + 2\epsilon_m) \right]}{(1 - v_{fe}) + v_{fe} (3\epsilon_m) / (\epsilon_{fe} + 2\epsilon_m) \left[1 + 3v_{fe} (\epsilon_{fe} - \epsilon_m) / (\epsilon_{fe} + 2\epsilon_m) \right]}, \quad 2-4$$

Serienmodell

$$\epsilon_C = \frac{\epsilon_{fe} \cdot \epsilon_m}{\epsilon_{fe} - v_{fe} \cdot \epsilon_{fe} + v_{fe} \cdot \epsilon_m}, \quad 2-5$$

Parallelmodell

$$\epsilon_C = \epsilon_m + (\epsilon_{fe} - \epsilon_m) \cdot v_{fe}. \quad 2-6$$

Die Logarithmische bzw. Lichtenecker Mischungsregel ist eine generelle empirische Mischungsregel für die Bestimmung der Eigenschaften eines mehrphasigen Kompositsystems unabhängig von der betrachteten physikalischen Eigenschaft. Für den dielektrischen Fall stellt sie in einem breiten Volumenanteilsbereich eine gute Approximation dar. Das Maxwell-Wagner Modell hingegen ist ein analytisches Modell, das zur Beschreibung der Dielektrizitätskonstante eines Komposites bestehend aus sphärischen Keramikpartikeln in einer Polymermatrix entwickelt wurde. Da in diesem Modell eine Wechselwirkung der einzelnen Partikel untereinander nicht berücksichtigt wird, behält dieses Modell nur für niedrige Volumengehalte, in denen die Partikel sich weitestgehend gegenseitig nicht beeinflussen, seine Gültigkeit. Ein sehr weitverbreitetes Modell, das solche Wechselwirkungen zwischen Partikeln berücksichtigt, ist mit der Formel von Jayasundere und Smith in [Jayasundere ('93)] gegeben. Sowohl die Maxwell-Wagner Mischungsregel als auch die von Jayasundere-Smith hergeleitete Regel gelten nur für die Annahme, dass die Dielektrizitätskonstante der Partikel deutlich größer als die der Matrix ist, was in dem in dieser Arbeit betrachteten Fall eines Keramik/Polymer Komposites gegeben ist. Obwohl alle bisher in der Literatur diskutierten Mischungsregeln Grenzflächeneffekte zwischen den Partikeln und der Matrix vernachlässigen, zeigen sie dennoch generell eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten im niedrigen Volumenbereich. Für höhere Volumengehalte hingegen weichen die experimentellen Werte in der Literatur meist stärker von den theoretisch berechneten bzw. simulierten Modellen ab. Der Grund dafür ist häufig, dass die Annahme von homogen verteilten einzelnen Partikeln, wie sie

in den Modellen gemacht wird, aufgrund von mangelhafter Dispersionsqualität in vielen Experimenten nicht mehr erfüllt ist. Eine erhöhte Agglomeration der Partikel führt dazu, dass sich die Partikel nicht mehr auf das angestrebte Volumenverhältnis verdichten lassen und Poren mit niedriger Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_{Luft} = 1$) in der Struktur verbleiben.

Neben dieser mit der experimentellen Durchführung verbundenen Problematik erschwert die fehlende Kenntnis der realen Dielektrizitätskonstante von kleinen Partikeln den Einsatz der Mischungsregeln zur Prognose der dielektrischen Compositeigenschaften. Hierbei gilt es zu beachten, dass die Dielektrizitätskonstanten von Partikeln eines Materials nicht zwangsläufig derer von Keramiken aus demselben Material entsprechen. Für Bariumtitanat z. B. konnte ein Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Dielektrizitätskonstante der Partikel gezeigt werden [Cho ('05)]. Kleinere Partikel ($d < 100$ nm) haben zwar entscheidende Vorteile in der Herstellung dünner glatter Kompositschichten, aufgrund ihrer schlechteren dielektrischen Eigenschaften lassen sich mit ihnen jedoch keine so hohen Dielektrizitätskonstanten erzielen [Dang ('03)]. Über die Möglichkeit der Vorhersage der Dielektrizitätskonstante von Kompositen hinaus lassen sich die in diesem Kapitel vorgestellten Mischungsregeln daher umgekehrt über einen entsprechenden Fit zur Bestimmung der realen Dielektrizitätskonstanten von Partikeln benutzen. Diese sogenannte dielektrische Pulvermessmethode, in der meist Partikeldispersionen [Wada ('03); Hoshina ('06); Lee ('06); Petrovsky ('08)] aber auch Keramik/Polymer Komposite [Cho ('05); Kota ('07)] dielektrisch vermessen werden, findet vereinzelt in der Literatur Anwendung.

2.2.2.2. Stand der Technik

Getrieben von dem Wunsch die hervorragenden dielektrischen Eigenschaften ferroelektrischer Keramiken (vor allem Bariumtitanate) über ihre partikuläre Einbettung in Polymermatrizen für eine Verwendung auf organischen Substraten zugänglich zu machen, beschäftigen sich seit Jahren unzählige Forschungsgruppen mit der Entwicklung und Optimierung dielektrischer Keramik-/Polymer Komposite. Gerade in den letzten Jahren erfuhr die Aktivität auf diesem Gebiet einen Aufschwung. Dennoch bleiben heutzutage kommerziell erhältliche Hoch-DK Komposite mit einer Dielektrizitätskonstante $\epsilon_c < 40$ deutlich hinter den Anforderungen zukünftiger Elektronikanwendungen zurück. Tabelle 2-3 gibt einen Überblick über verschiedene jüngst in der Literatur verfolgte Ansätze und erzielte Ergebnisse bei Frequenzen zwischen 1 - 100 kHz. Da die Dielektrizitätskonstanten von Kompositen gewöhnlich in diesem Frequenzbereich nur geringen Variationen unterliegen, können die angegebenen Werte zu Vergleichszwecken herangezogen werden.

Tabelle 2-3: Überblick über verschiedene Ansätze zur Herstellung dielektrischer 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Komposite (Dielektrizitätskonstante ϵ_r , dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$; angegebener Volumenanteil der Partikel im Komposit v_{fe})

Matrixpolymer	Füllmaterial	ϵ_r	$\tan \delta$	$v_{fe}/$ vol.-%	Frequenz f	Ref.
Epoxidharz	BaTiO ₃ (BT)	10.8	0.025	30	10 kHz	[Kobayashi ('10)]
Epoxidharz	BaTiO ₃	~ 53	-	60	1 kHz	[Iijima ('09)]
Epoxidharz	SrTiO ₃	30	0.015	55	100 kHz	[Paik ('07)]
Epoxidharz	BaTiO ₃	60	0.015	55	100 kHz	[Paik ('07)]
Epoxidharz	Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ (BST)	~ 19	~ 0.028	20	10 kHz	[Hadik ('09)]
Epoxidharz	BaTiO ₃	57	0.028	60	100 kHz	[Cho ('04)]
Epoxidharz	BaTiO ₃	60	0.016	70	100 kHz	[Jang ('06)]
Epoxidharz	BaTiO ₃	~ 90	~ 0.4	75	1 kHz	[Dang ('08)]
SU 8	BaTiO ₃	46	~ 0.06	50	1 kHz	[Xu ('07)]
PES	BST	~ 36	~ 0.12	50	1 kHz	[Wang ('11)]
PMMA	BaTiO ₃	~ 17	~ 0.2	36	1 kHz	[Kobayashi ('09)]
PVDF	BaTiO ₃	~ 34	~ 0.07	30	1 kHz	[Kobayashi ('08b)]
PI	BaTiO ₃	46	~ 0.01	67,5	10 kHz	[Wang ('08)]
PVP	BaTiO ₃	30	~ 0.12	~ 53	10 kHz	[Kobayashi ('08a)]
PI	BaTiO ₃	120	0.05	90	1 kHz	[Devaraju ('05)]
PC	BaTiO ₃	20	~ 0.01	50	1 kHz	[Kim ('07)]
PA	BaTiO ₃ (bimodal)	97	0.023	70	1 kHz	[Takahashi ('05)]
Epoxidharz	BaTiO ₃ (bimodal)	90	0.030	75	100 kHz	[Cho ('04)]
Epoxidharz	PNM-PT: BT (3:1)	110	0.016	80	1 kHz	[Rao ('02a)]
Epoxidharz	PNM-PT: BT (4:1)	150	-	85	1 kHz	[Rao ('04)]
P(VDF-HFP)	BaTiO ₃	37	~ 0.025	50	1 kHz	[Kim ('07)]
PVDF	PZT	~ 90	~ 2.6	75	1 kHz	[Das-Gupta ('88)]
P(VDF-TrFE)	PNM-PT	~200	~0.1	50	10 kHz	[Bai ('00)]
Cyanoharz	BaTiO ₃	60	0.033	50	100 kHz	[Jang ('08)]
Cyanoharz	BaTiO ₃	133	-	51	1 kHz	[Chiang ('02)]

Klassischerweise werden zur Herstellung der Komposite ferroelektrische Keramikpartikel mit hoher Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_{fe} > 1000$) in Epoxidharze eingebettet, um eine gute chemische Kompatibilität zu den Leiterplatten, ebenfalls aus Epoxidharzen, zu erzielen. Als Hoch-DK Keramiken kommen hierbei vor allem Bariumtitanat (BaTiO₃), aber auch Bariumstrontiumtitanat

($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, BST), oder die bleihaltigen Bleizirkonattitanat (PZT) und Bleimagnesiumniobat - Bleititanat (PNM-PT) Mischkristalle zum Einsatz. Die Notwendigkeit der Verwendung von ferroelektrischen Hoch-DK Partikeln als Füllmaterial zur Entwicklung von Kompositen mit hoher Dielektrizitätskonstante wird von Paik et al. in [Paik ('07)] anschaulich verdeutlicht. So lässt sich mit dem Einsatz von Bariumtitanatpartikeln (DK der Keramik $\epsilon_{fe} > 1000$) eine doppelt so hohe Dielektrizitätskonstante im Komposit erzielen als für solche, die mit Strontiumtitanatpartikeln (DK der Keramik $\epsilon_{fe} \sim 300$) hergestellt sind.

Um einen verbesserten Einbau der Partikel in die Polymermatrix zu erhalten, werden neben Epoxidharzen noch weitere organische Polymere, wie Polycarbonate (PC), Polyimide (PI), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyethersulfone (PES) oder Polyamide (PA) als Matrixmaterial untersucht. Allerdings lassen sich mit diesen klassischen unpolaren Polymeren aufgrund ihrer eigenen niedrigen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_m = 3,2 - 7$) keine deutlichen Verbesserungen gegenüber kommerziellen Kompositen erzielen (blau hinterlegte Ansätze in Tabelle 2-3). Die beiden über solche klassischen Ansätze realisierten Komposite mit hohen vielversprechenden Dielektrizitätskonstanten, $\epsilon_c = 90$ [Dang ('08)] und $\epsilon_c = 120$ [Devaraju ('05)], können aufgrund ihrer zu hohen dielektrischen Verlustfaktoren ($\tan \delta \geq 0.05$) nicht als dielektrische Schicht eingesetzt werden. In diesen beiden zitierten Fällen wird die Steigerung der Dielektrizitätskonstante durch sehr hohe Partikelvolumenanteile (> 70 vol.-%) erzielt. Generell werden Komposite mit so hohem Partikelanteil jedoch zunehmend porös und rau, so dass homogene ebene Schichten, wie für einen industriellen Einsatz erforderlich, nicht mehr möglich sind. Auch leidet die über die Polymerphase vermittelte Adhäsion der Schichten an organischen Substraten für hohe anorganische Volumenanteile im Komposit. Neben diesen mechanischen Auswirkungen zu hoher Partikelgehalte verschlechtern die entstandenen Poren auch die funktionelle Performance des Komposites [Sebastian ('10)]. So besitzt zum einen die in den Poren befindliche Luft eine sehr geringe Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_{Luft} \sim 1$) und zum anderen kann über Kapillarkondensation Wasser aus der Atmosphäre in den Poren kondensieren und die Leitfähigkeit der Komposite über gelöste Ionen erhöhen. Dieser Mechanismus könnte zum Beispiel die hohen dielektrischen Verluste in den beiden beschriebenen Ansätzen von Dang et al. und Devaraju et al. erklären. Möglichst hohe Partikelanteile sind allerdings für gute dielektrische Eigenschaften notwendig, weshalb versucht wird, durch den Einsatz von Dispergierhilfen bzw. Oberflächenmodifikatoren (OFM) einen höheren Partikelgehalt bei gleich bleibender Schichtqualität zu realisieren. Besonders deutlich wird dieses Potential von Kim et al. in [Kim ('07)] anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen veranschaulicht. Nachteilig an einer solchen Oberflächenmodifizierung kann die Entstehung ungesättigter Bindungen bei ungenauer Dosierung der oberflächenaktiven Substanz sein, was

wiederum zu einer erhöhten Leitfähigkeit im Komposit führt. Ein weiterer Nachteil, der mit dem Einsatz eines Oberflächenmodifikators verbunden ist, ist die Tatsache, dass zur Absättigung der großen spezifischen Oberfläche von sehr kleinen Partikeln große Mengen des OFM benötigt werden. In einem solchen Fall verbessert sich die effektive Partikelfüllung kaum, da die OFM bereits einen nicht unerheblichen Teil des Volumens einnehmen. Eine erfolgreiche Oberflächenmodifizierung muss daher sowohl in ihrer chemischen Natur (Kettenlänge, funktionelle Gruppe, etc.) als auch in der Dosierung auf beide Kompositkomponenten abgestimmt sein. Die besten über diese klassische Route erzielbaren und für den industriellen Einsatz geeigneten Komposite bringen jedoch mit einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_c \sim 60$ nur eine geringe Verbesserung gegenüber ähnlich aufgebauten kommerziellen Lösungen.

Eine interessante Möglichkeit, die Packungsdichte anorganischer Partikel in einem Komposit zu erhöhen, eröffnet die Verwendung sogenannter bimodaler Partikelpackungen (grün hinterlegt in Tabelle 2-3). Hier werden im Idealfall die Partikelzwischenräume im Komposit durch kleinere Partikel des selben [Cho ('04); Takahashi ('05)] oder eines anderen keramischen Hoch-DK Materials [Rao ('02a); Rao ('04)] aufgefüllt und damit die effektive Raumerfüllung durch keramisches Material ohne Porenbildung auf bis zu 85 vol.-% erhöht. Auf diese Art lassen sich Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_c \sim 150$ erreichen [Rao ('04)], wenngleich die Herstellung und Prozessierbarkeit solcher Pasten aufgrund der Notwendigkeit einer sehr guten Partikeldurchmischung und Dispersionskontrolle im Vergleich zu monomodalen Ansätzen aufwendiger ist. Eine weitere Schwierigkeit verbunden mit dem geringen Polymeranteil ist die Haftung solcher hochgefüllter Schichten am organischem Substrat oder nachfolgenden Schichten. Abbildung 2.19 zeigt einen Schnitt durch eine eingebettete Kondensatorschicht, in der ein solcher bimodaler Ansatz realisiert werden konnte.

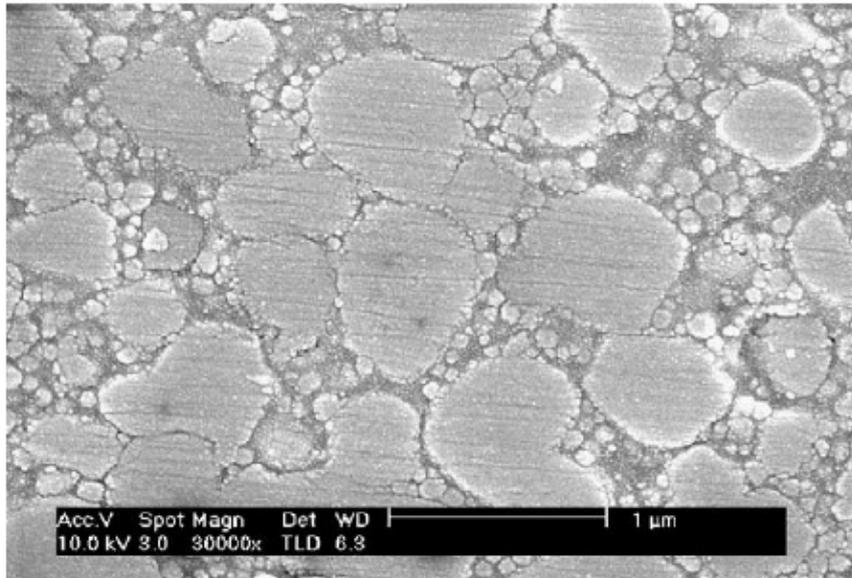


Abbildung 2.19: Schnitt durch eine eingebettete Kondensatorschicht mit bimodaler Partikelverteilung; 70 vol.-% BaTiO₃ Partikel in einem Epoxidharz aus [Cho ('04)]

Neben der Maximierung des Partikelgehaltes wird in einigen Ansätzen (gelb hinterlegt in Tabelle 2-3) versucht eine Steigerung der Dielektrizitätskonstante über den Austausch der für gewöhnlich unpolaren Polymermatrizen durch polarere Polymere zu bewirken. Ein gutes Beispiel hierfür gibt Kim et al. in [Kim ('07)]. Die Dielektrizitätskonstante eines Keramik/Polymer Komposites verbessert sich durch die Verwendung eines PVDF Copolymers (P(VDF-HFP); $\epsilon_m \sim 11,4$) anstelle des unpolaren Polycarbonates ($\epsilon_m \sim 2,8$) von $\epsilon_c = 20$ auf $\epsilon_c = 37$. Jang et al. vergleicht in [Jang ('08)] ein Epoxidharz als Kompositmatrix mit einem speziellen hochpolaren Cyanoharz ($\epsilon_m = 21$) und erzielt mit dem polareren Polymer eine deutliche Erhöhung der Dielektrizitätskonstante des Komposites bei gleichbleibendem Partikelgehalt. Polymere mit noch höherer Dielektrizitätskonstante lassen sich noch über eine Bestrahlung von PVDF Copolymeren mit UV Licht erzeugen [Bai ('00)]. Über diese Methode werden jedoch gleichzeitig Ladungsträger im Polymer erzeugt, was mit einer Erhöhung der Leitfähigkeit und damit des dielektrischen Verlustfaktors $\tan \delta$ der Komposite einhergeht.

Trotz dieser vielen beschriebenen Ansätze und Erfolge wird das komplette Potential, das die Herstellung von 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Kompositen bietet, im Sinne der Verwendung eines idealen Polymers und idealer keramischer Partikel bei maximal sinnvoller Packungsdichte, bislang in der Literatur noch nicht ausgeschöpft. Viele bisherige Ansätze, die eine hohe Dielektrizitätskonstante erreichen, scheitern meist an unzureichender Schichtqualität aufgrund zu hoher Partikelgehalte und mangelnder Dispersionskontrolle der Partikel im Komposit und/oder zu hohen dielektrischen Verlustfaktoren für einen Einsatz in der Leiterplattentechnologie oder

gedruckten Elektronik. Die Bestmarke für die Dielektrizitätskonstante von 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Kompositen unter Berücksichtigung der Einsetzbarkeit in industriellen Anwendungen liegt daher nach bestem Wissen zur Zeit vermutlich bei $\epsilon_c \sim 150$ und wird über einen bimodalen Ansatz von Rao et al. in [Rao ('04)] erzielt.

2.2.2.3. Alternative Materialsysteme

Aufgrund des bisher mäßigen Erfolgs der Keramik/Polymer Komposite als niedrigtemperaturprozessierbare Hoch-DK Materialien werden in der Literatur vielfach alternative Ansätze untersucht.

Eine interessante Methode zur Erzeugung niedrigtemperaturprozessierbarer dielektrischer Schichten wird von Cho et al. in [Cho ('08)] vorgestellt. In diesem Ansatz wird ein ionisches Gel als Gatedielektrikum für einen gedruckten Feldeffekttransistor verwendet. Die Dielektrizitätskonstante dieser Schicht, berechnet aus angegebener Kapazität und Schichtdicke, fällt mit $\epsilon_r \sim 12$ jedoch relativ niedrig aus. Die Abscheidung von ferroelektrischen Partikeln aus einer Dispersion heraus bietet ein sehr einfaches Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Schicht [Cai ('09)]. Die hohe Porosität solcher partikulärer Strukturen bewirkt jedoch sehr kleine Dielektrizitätskonstanten (kleiner 10), da die hauptsächlich mit Luft ($\epsilon_{Luft} \approx 1$) gefüllten Poren als eine Art Niedrig-DK Matrix wirken. Über verschiedene Ansätze (z. B. über Selbstassemblierung [Huang ('10)] oder über Aerosolbeschichtung [Imanaka ('10)]) wird daher versucht die Packungsdichte solcher partikulär abgeschiedener Strukturen zu erhöhen. Es lassen sich auf diese Weise deutliche Verbesserungen der Dielektrizitätskonstante erzielen ($\epsilon_r \approx 50$ für Selbstassemblierung bzw. $\epsilon_r \approx 140$ für Aerosolbeschichtung). Zu einer eher niedrigen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_r \approx 5$, berechnet aus Kapazität und Schichtdicke) gelangt der Ansatz von Jeong et al. in [Jeong ('08)]. Hier werden Organosiloxane über Inkjet Verfahren gedruckt und bei niedrigen Temperaturen zu einem organisch-anorganischen Hybridsystem vernetzt.

Eine hohe Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r = 140$ bei gleichzeitig niedrigem dielektrischem Verlustfaktor konnte über ein hydrothermales Wachstum einer Bariumtitanatschicht auf organischem Substrat erzielt werden, wie von Hou et al. in [Hou ('09)] beschrieben. Die Substratkompatibilität dieser hydrothermalen Methode konnte anhand einer Polyimide Folie und niedrigen Prozesstemperaturen kleiner 200 °C demonstriert werden. Eine Überführung dieser Methode in massenproduktionstaugliche Herstellungsverfahren, wie sie in der Leiterplattentechnologie bzw. gedruckten Elektronik verwendet werden, ist aufgrund der Notwendigkeit einer einstündigen Behandlung in einem Autoklaven jedoch ausgeschlossen.

Ein weiterer vielversprechender Ansatz zur Herstellung niedrigtemperaturprozessierbarer Hoch-DK Schichten ist der Einbau metallischer Partikel in ein dielektrisches Polymer. Kurz vor der Perkolationschwelle der Metallpartikel weist die Dielektrizitätskonstante solcher Metall/Polymer Komposite ein deutliches Maximum auf [Rao ('02b)]. Physikalisch kann dies über eine effektive Verringerung der Dicke der dielektrischen Schicht verstanden werden. Die Metallpartikel sind in einem solchen Komposit nur noch durch dünne dielektrische Lagen voneinander getrennt, was einer sehr hohen Kapazität entspricht. Problematisch bei diesem Ansatz ist abgesehen von der Schwierigkeit den sehr engen Volumengehaltsbereich des DK-Maximums in der Kompositherstellung reproduzierbar zu erzielen, dass der dielektrische Verlustfaktor der Schichten simultan zur DK enorm anwächst [Dang ('03); Lu ('06)]. Diesem entscheidenden Nachteil zu hoher Leitfähigkeit solcher Metall/Polymer Komposite versuchen einige Gruppen über eine isolierende Hülle der Metallpartikel mit teilweise vielversprechendem Erfolg entgegenzutreten [Qi ('05); Xu ('05); Shen ('07)]. So lassen sich Dielektrizitätskonstanten in der Größenordnung von einigen Hundert bei ausreichend niedrigem dielektrischem Verlustfaktor erzielen. Gleichzeitig erschwert die komplexere Herstellung solcher Core-Shell-Strukturen jedoch wiederum eine kostengünstige Massenproduktion.

2.2.3. Ferroelektrische Anwendungen

Um Produkte mit intelligenten Funktionen, wie z.B. Sensoren mit Datenlogging-Funktion, über Prozesse der gedruckten Elektronik realisieren zu können, werden elektronische Datenspeicher als Basis benötigt. In der gedruckten Elektronik stehen über gedruckte Batterien nur sehr geringe Leistungen zur Verfügung bzw. wird häufig eine Datenspeicherung ganz ohne Stromversorgung gewünscht, um die Komplexität einfacher gedruckter Produkte möglichst gering zu halten bzw. wenn aus Platzgründen auf eine gedruckte Batterie verzichtet werden soll. Nichtflüchtige wiederbeschreibbare Speicherarchitekturen, wie die des FeRAMs (siehe Kapitel 2.1.2.1), bieten daher entscheidende Vorteile und liegen im Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen zur Herstellung druckbarer Datenspeicher. In der konventionellen Elektronik werden Keramiken dank ihrer guten ferroelektrischen Eigenschaften intensiv für FeRAMs untersucht. Aufgrund der angestrebten Anwendung in der gedruckten Elektronik ist jedoch auch hier die Niedrigtemperaturprozessierbarkeit der limitierende Faktor, der Keramiken am Einsatz in gedruckten Speichern hindert.

2.2.3.1. Stand der Technik

Die Existenz von Polymeren mit ferroelektrischen Eigenschaften [Kepler ('92)] hat dazu geführt, dass sich die aktuelle Forschung zu gedruckten ferroelektrischen Speichern bisher ausschließlich auf diese Polymere konzentriert hat. Aufgrund ihrer einfachen technologischen Realisierung werden meist ferroelektrische Kondensatoren, eine ferroelektrische Schicht zwischen zwei Metall-elektroden, als Speicherzelle verwendet. Basierend auf einem solchen Speichertyp und dem Polymer P(VDF-TrFE) bietet die Firma Thin Film Electronics ASA aus Norwegen bereits erste Produkte, wie z.B. Spielkarten mit einem integrierten gedruckten nichtflüchtigen Speicher, an. Nachteilig an dieser Speicherarchitektur ist der zerstörende Auslesemechanismus, der zum einen den Auslesevorgang verlängert und zum anderen den Energieverbrauch des Speichers aufgrund der Wiederauffrischung des Speicherinhalts nach dem Auslesen erhöht. Daher werden auch in der gedruckten Elektronik vermehrt Speicherarchitekturen, die auf einem gedruckten ferroelektrischen Feldeffekttransistor (FeFET) anstelle eines ferroelektrischen Kondensators basieren, erforscht [Kang ('09); Naber ('10)]. Diese Technologie befindet sich jedoch noch in einem frühen Entwicklungsstadium [Reece ('10)]. Erste komplett organische Speicherzellen basierend auf ferroelektrischen Feldeffekttransistoren konnten allerdings bereits demonstriert werden [Gelinck ('05); Naber ('05); Sekitani ('09)].

Optimierte P(VDF-TrFE) Schichten weisen eine hohe remanente Polarisation $P_r \approx 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei einer Koerzitivfeldstärke $E_c \approx 80 \text{ V}/\mu\text{m}$ abhängig von der genauen Zusammensetzung auf. Da gedruckte Speicherschichten ca. 250 nm dick sind, müssen sie mit einer Spannung von etwa 20 V betrieben werden. Eine so hohe Betriebsspannung verhindert ein Schalten bisheriger, rein organischer ferroelektrischer Speicher mit verfügbaren gedruckten Batterien, was den entscheidenden Nachteil ferroelektrischer Polymere darstellt. Ferroelektrische Keramiken, wie BaTiO_3 oder $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT), hingegen verfügen über mehrere Größenordnungen niedrigere Koerzitivfeldstärken (z.B. E_c (BaTiO_3 Einkristall) $\approx 0,1 \text{ V}/\mu\text{m}$) bei ähnlich hohen oder höheren remanenten Polarisationswerten.

Keramik/Polymer Komposite mit ferroelektrischen Keramikpartikeln könnten daher die Möglichkeit eröffnen, ferroelektrische Speicherschichten zu entwickeln, die sich mit kleineren elektrischen Feldern schalten lassen und damit für einen Betrieb mit gedruckten Batterien geeignet sind. Bisher wurden 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Komposite in der wissenschaftlichen Literatur jedoch noch nicht auf eine Eignung als ferroelektrischer Speicher hin untersucht.

2.2.3.2. Elektrisches Feld am funktionellen Partikel in einem 0-3 Konnektivität Komposit

In einer partikulären Schicht, wie dem 0-3 Konnektivität Komposit, sind die funktionellen ferroelektrischen Partikel von einer dielektrischen Matrix umgeben. Diese schirmt elektrische Felder von den Partikeln ab. Es stellt sich daher die Frage, ob sich über einem solchen Partikel überhaupt ein zur ferroelektrischen Polarisierung ausreichend hohes elektrisches Feld aufbauen lässt, ohne dass es zu einem elektrischen Durchschlag und damit zu einer Zerstörung der Schicht kommt. Die Signifikanz der Feldabschirmung kann leicht verdeutlicht werden, wenn der Partikel in der dielektrischen Matrix durch eine Reihenschaltung von einem ferroelektrischen Kondensator zwischen zwei dielektrischen Kondensatoren angenähert wird. Abbildung 2.20 skizziert diese Modellvorstellung.

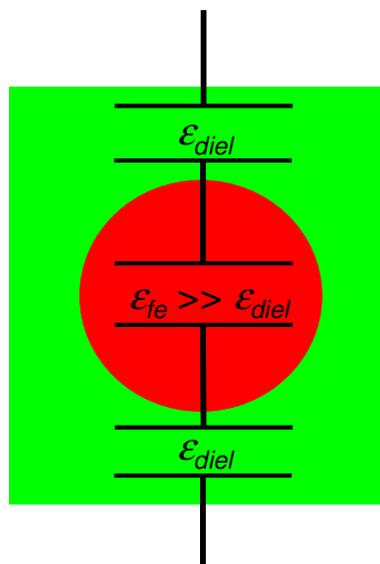


Abbildung 2.20: Modellierung eines funktionellen Partikels eingebettet in einer dielektrischen Matrix als Reihenschaltung verschiedener Kondensatoren

Da ferroelektrische Materialien für gewöhnlich über eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante im Vergleich zu Polymeren oder Luft (vgl. Kapitel 2.2.2) verfügen, gilt $\epsilon_{fe} \gg \epsilon_{diel}$. Es ergibt sich daher über den Zusammenhang

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (A=\text{Kondensatorfläche, } d=\text{Plattenabstand}) \quad 2-7$$

für die Kapazität des ferroelektrischen Kondensators $C_{fe} \gg C_{diel}$ (C_{diel} = Kapazität des dielektrischen Kondensators). Weiterhin gilt für in Reihe geschaltete Kondensatoren nach der Kirchhoffschen Knotenregel Ladungsgleichheit, so dass aus

$$Q_{fe} = C_{fe} \cdot U_{fe} = Q_{diel} = C_{diel} \cdot U_{diel} \quad 2-8$$

die Beziehung

$$\frac{U_{fe}}{U_{diel}} = \frac{C_{diel}}{C_{fe}} \quad 2-9$$

folgt. Damit ergibt sich mit $C_{fe} \gg C_{diel}$ für die Spannung über dem ferroelektrischen abgeschirmten Kondensator $U_{fe} \ll U_{diel}$. Das am Partikel anliegende elektrische Feld bzw. die elektrische Spannung ist deutlich kleiner als die an der dielektrischen Umgebung anliegende Spannung. Da für die anliegende Spannung nach Kirchhoff

$$U_{ges} = U_{diel} + U_{fe} + U_{diel} \quad 2-10$$

gilt, kommt nur ein Bruchteil der angelegten Spannung U_{ges} am ferroelektrischen Partikel an. Neben dieser vereinfachten schematischen Herleitung existieren verschiedene Formeln in der Literatur, die zur Berechnung des an einem keramischen Partikel in einem 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Komposit im Mittel angreifenden elektrischen Feldes E_p herangezogen werden können. Zwei bekannte analytische Vertreter sind:

Formel nach Furukawa [Furukawa ('76)]:

$$E_p = \frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_{fe} + v_{fe} \cdot (\varepsilon_m - \varepsilon_{fe})} E_{app} \quad 2-11$$

Formel nach Jayasundere und Smith [Jayasundere ('93)]:

$$E_p = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_{fe} + 2\varepsilon_m} \cdot \left(1 + 3v_{fe} \frac{\varepsilon_{fe} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{fe} + 2\varepsilon_m}\right) \cdot E_{app} \quad 2-12$$

2.2.3.3. Piezo- und pyroelektrische Anwendungen

Auch wenn bisher keine Untersuchungen zur Nutzung ferroelektrischer Keramik/Polymer Komposite als ferroelektrische Speicherschichten unternommen wurden, werden solche Komposite

bereits für piezo- und pyroelektrische Anwendungen erforscht. Auch hier bietet die Kombination von Flexibilität und Niedrigtemperaturprozessierbarkeit der Polymere mit den guten piezoelektrischen Eigenschaften von ferroelektrischen Keramiken Vorteile in der Wahl möglicher Anwendungsbereiche, ähnlich wie im dielektrischen Fall. Darüber hinaus jedoch bieten Keramik-/Polymer Komposite auch funktionelle Vorteile gegenüber reinen keramischen Komponenten. So wird die Entwicklung piezoelektrischer Komposite hauptsächlich von der Tatsache angetrieben, dass sich der akustische Widerstand

$$Z = \rho \cdot c \quad 2-13$$

(mit ρ = Materialdichte und c = Schallgeschwindigkeit) von piezoelektrischen Bauteilen aus Keramik nur schwer an den von organischem Gewebe bzw. Wasser aufgrund des deutlichen Dichteunterschiedes anpassen lässt. Es kommt daher zu störenden Reflexionen der Ultraschallwellen am Materialübergang. Dank ihrer geringeren Dichte können piezoelektrische Kompositmaterialien hier Abhilfe schaffen. Für pyroelektrische Sensoren hingegen haben theoretische Überlegungen gezeigt, dass ihre Gütezahl F umgekehrt proportional zur dielektrischen Konstante ϵ_r des Sensormaterials ist.

$$F \sim \frac{1}{\epsilon_r} \quad 2-14$$

Da ferroelektrische Keramiken meist über sehr hohe Dielektrizitätskonstanten (Kapitel 2.1.1.5) verfügen, können auch in diesem Anwendungsfall durch den Einsatz von Kompositen Verbesserungen erzielt werden. Um die hohen piezo- bzw. pyroelektrischen Koeffizienten der ferroelektrischen Keramiken auf die Kompositmaterialien übertragen zu können, werden meist Komposite mit 1-3 Konnektivität bestehend aus in Polarisationsrichtung orientierten Keramikfasern untersucht [Savakus ('81)]. Kommerziell werden solche Komposite bereits für spezielle piezoelektrische Anwendungen (z.B. PCT Ltd, Scotland; Smart Materials Corp., USA) eingesetzt. Die Herstellung und Verarbeitung von Kompositen mit 1-3 Konnektivität ist jedoch mit großem prozesstechnischem Aufwand (z. B. Faserherstellung, Orientierung, etc.) verbunden und rechnet sich nur für einen Einsatz in hoch spezialisierten Anwendungen [Dias ('96)]. Da Komposite mit 0-3 Konnektivität über deutlich simplere Prozesse hergestellt und weiterverarbeitet werden könnten, wurde der Ansatz einer 0-3 Konnektivität in industriellen und wissenschaftlichen Forschungsvorhaben nie ganz vernachlässigt. Zumeist werden hierfür ferroelektrische Keramikpartikel, vor

allem PZT aufgrund seines hohen piezoelektrischen Koeffizienten, in ein an sich schon piezoelektrisches Polymer, wie z. B. PVDF oder seine Copolymere, eingebettet, um verstärkte piezoelektrische Eigenschaften zu erzielen [Ploss ('00); Satish ('02); Lam ('05a)]. Wenige Ansätze beschäftigen sich bisher mit nichtferroelektrischen dielektrischen Materialien als Polymermatrix [Sakamoto ('02); Lam ('05b)]. Allgemein muss zur Aktivierung der piezo- bzw. pyroelektrischen Eigenschaften in einem Komposit zuerst die Polarisationsachse der Partikel bzw. die des Polymers einmalig ausgerichtet werden. Diesen Vorgang nennt man Polen. Die in Kapitel 2.2.3.2 vorgestellte Problematik, ein zum Polarisieren ausreichendes elektrisches Feld am Partikel zu erzeugen, ist in diesem wissenschaftlichen Umfeld hinreichend bekannt [Dias ('96)], weshalb solche Komposite im Polungsschritt einem hohen elektrischen Feld bei erhöhten Temperaturen über einen langen Zeitraum ausgesetzt werden. Für lange Anlegedauern ist das Feld am Partikel nicht mehr durch das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten von Partikel und Matrix, sondern durch das Verhältnis der jeweiligen Leitfähigkeiten bestimmt [Chan ('95)]. Auf diese Weise lassen sich die Komposite gezielt einmalig polarisieren („polen“) und es können im Vergleich zum reinen piezoelektrischen Polymer im Komposit verbesserte Eigenschaften erzielt werden [Ploss ('98)].

2.2.4. Herstellungsverfahren für 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Komposite

Zur Herstellung der 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Komposite muss die einzubettende Keramik als Pulver in der korrekten kristallographischen Phase vorliegen. Dies kann zum einen durch mechanisches Zerkleinern von vorher kalzinierten Pulvermischungen (Mixed Oxide Methode) oder durch eine gezielte direkte Synthese keramischer Partikel in der benötigten Phase und Größe geschehen [Haertling ('99)]. Mechanische Prozesse wie Mahlen oder Polieren sind allerdings dafür bekannt durch den hohen Energieeintrag strukturelle Veränderungen in die Partikel zu induzieren, die ihrerseits zu einer reduzierten Polarisation oder anormalem dielektrischen Verhalten führen können (z. B. durch eine gestörte Kristalloberfläche [Jiang 1990]). Eine direkte Synthese der keramischen Partikel ist daher vorzuziehen. Sie bietet darüber hinaus eine bessere Kontrolle über die Partikelgröße bzw. Größenverteilung. Für die in dieser Arbeit verwendeten Perowskite eignen sich neben den auf dem Sol Gel Prozess basierenden Synthesen [Viswanath ('97); Veith ('00b)] (Kalzinierungsschritt für tetragonale Kristallphase nötig) vor allem hydrothermale Synthesen [Clark ('99); Wei Lu ('00)], bei denen die tetragonale Kristallphase ohne anschließende Hochtemperaturbehandlung erzielt werden kann [Sun ('06)].

Über die Wahl des Matrixpolymers wird nun die weitere Verfahrensweise in der Kompositherstellung festgelegt.

2.2.4.1. Organische Polymermatrix

Im Fall eines vernetzenden organischen Polymers (Duroplasten) werden die Komponenten (Harz, Vernetzer und keramische Pulver) meist im richtigen Verhältnis auf einer Rührplatte vermischt und anschließend thermisch gehärtet. Handelt es sich bei der Polymermatrix hingegen um einen Thermoplasten, bieten sich verschiedene Verfahrensmöglichkeiten. Zum einen kann das Polymer auf eine Temperatur zwischen Glasübergangs- und Schmelztemperatur erhitzt werden und das keramische Pulver mechanisch in die heiße Polymermasse eingearbeitet werden (Extruder, Walzenstuhl, etc.). Da für diesen Prozess jedoch sämtliche Maschinen heizbar und temperaturstabil sein müssen, wird das thermoplastische Polymer häufig bei Raumtemperatur in einem geeigneten Lösemittel gelöst. Die keramischen Partikel werden dann in der Polymerlösung dispergiert und dadurch homogen mit dem Polymer vermischt. Dieses Verfahren findet vor allem in der Herstellung von Nanokompositen Verwendung, da so bei geeigneter Oberflächenmodifizierung der Partikel (auf Lösemittel und Polymer angepasst) eine homogene, agglomeratfreie Dispersion der Partikel im Polymer mit geringem Energieeintrag möglich ist. Ein Nachteil ist jedoch, dass das Lösemittel in einem abschließenden Härteschritt aus dem Komposit verdampfen muss. Geschieht dies zu schnell, können Poren bzw. Blasen im Komposit zurückbleiben.

Neben den oben beschriebenen organischen Polymeren finden seltener auch anorganische Polymere als Matrix für Keramik/Polymer Komposite Verwendung. Diese anorganischen Netzwerke können über einen Sol Gel Prozess, wie er im nachfolgenden Kapitel beschrieben wird, synthetisiert werden.

2.2.4.2. Anorganische Polymermatrix über Sol Gel Prozess

Die Sol Gel Technologie ist ein weit verbreitetes Verfahren zur Herstellung anorganischer oder hybridpolymerer Materialien [Brinker ('90); Schubert ('05)]. Die zur Synthese eingesetzten Ausgangsmaterialien werden Precursoren genannt.

Generell können als Precursoren für den Sol Gel Prozess alle hydrolysierbaren Metallverbindungen dienen, meist werden jedoch Metallalkoxide $M(OR)_n$ verwendet. Die hydrolysierbaren Gruppen dieser Precursoren werden unter Zugabe von Wasser hydrolysiert (vgl. Gleichung 2-15) und können anschließend mit den OH-Gruppen anderer bereits hydrolysiertes Metalloxide zu Ketten bzw. Netzwerken kondensieren (vgl. Gleichung 2-16).



Die Anzahl der hydrolysierbaren Gruppen am Metallatom bestimmt daher den erreichbaren Grad der Vernetzung. Das Ersetzen einer hydrolysierbaren Gruppe durch eine kovalent gebundene organische Seitenkette bietet damit eine Möglichkeit die Vernetzung einzuschränken und eine Restflexibilität und/oder neue Funktionseigenschaften in den resultierenden Strukturen zu erhalten. Dieser Vernetzungsprozess kann neben der Nutzung zur Herstellung von Metalloxidpartikeln bzw. -schichten auch verwendet werden, um anderweitig synthetisierte Partikel zu Kompositmaterialien zu verbinden. Dazu können die einzubettenden keramischen Partikel einfach zu Beginn der Netzwerksynthese in die Precursurlösung dispergiert werden. Ein Vorteil der Verwendung einer auf dem Sol Gel Prozess basierenden Matrix in Keramik/Polymer Kompositen besteht darin, dass kovalente Bindungen zwischen den Hydroxylgruppen der Partikeloberfläche und dem Matrixnetzwerk während der Hydrolyse und Kondensation der Precursoren entstehen können und damit eine bessere Integration der Partikel in das Komposit gewährleistet wird [Barrow ('97); Zhu ('02)]. Dieses Konzept anorganischer Komposite bestehend aus funktionellen Metalloxidpartikeln und angepassten Sol Gel Matrizen konnte bereits für verschiedene Anwendungen demonstriert werden (z. B. Schallimpedanzanpassungsschicht [Tiefensee ('09); Tiefensee ('10)] oder leitfähige transparente Schichten [Pütz ('04)]). Die Verwendung eines solchen Netzwerkes als hybridpolymere Matrix in dielektrischen niedrigtemperaturprozessierbaren Kompositen hingegen ist neu [Chon ('10); Lehnert ('10)].

2.3. Ferroelektrische Charakterisierungsmethoden

2.3.1. Problematik konventioneller Messverfahren

Zur Bestimmung der ferroelektrischen Eigenschaften eines Materials wird es im Allgemeinen über zwei Elektroden in einer Plattenkondensatoranordnung elektrisch kontaktiert und vermessen. Verschiedenste Schaltungen für eine quantitative Messung der charakteristischen ferroelektrischen Größen sind in der Literatur bekannt [Glazer ('84); Giacometti ('99); Wang ('05)]. Das am häufigsten angewandte Messprinzip ist der sogenannte Sawyer-Tower Schaltkreis, mit dem Sawyer und Tower 1930 [Sawyer ('30)] die ferroelektrische Hysteresekurve von Rochellesalz darstellen konnten. Der verwendete Schaltkreis ist in Abbildung 2.21 skizziert.

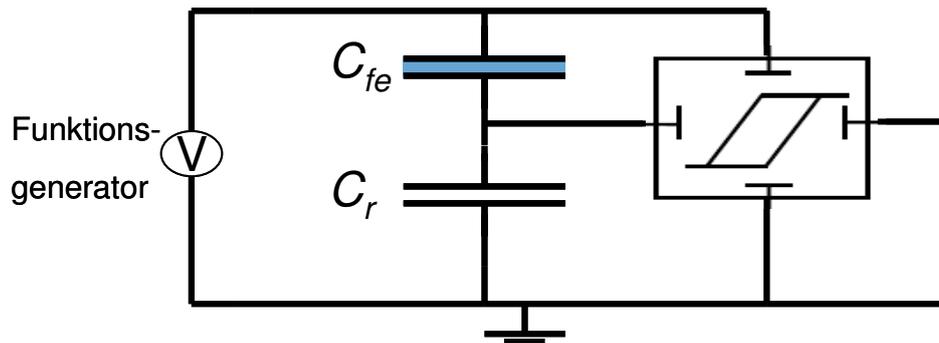


Abbildung 2.21: Schematischer Sawyer-Tower Schaltkreis nach [Sawyer ('30)]

Ein Funktionsgenerator erzeugt in dieser Schaltung eine Sinus- oder Dreiecksspannung mit einer Amplitude U_0 , die ausreichend hoch gewählt wird, um das Ferroelektrikum in Sättigung zu polarisieren. Wenn benötigt, kann hierzu ein Spannungsverstärker hinter den Funktionsgenerator geschaltet werden. Der Spannungsabfall U_r an einem Referenzkondensator C_r in Serie zum unbekanntem ferroelektrischen Kondensator C_{fe} wird auf der y-Achse eines Oszilloskops gemessen und ist über folgenden Zusammenhang proportional zur auf dem Referenzkondensator befindlichen Ladung Q_r :

$$Q_r = C_r \cdot U_r. \quad 2-17$$

Da für in Reihe geschaltete Kondensatoren Ladungserhaltung gilt, ist die Ladung auf dem Referenzkondensator identisch mit der Ladung auf dem ferroelektrischen Kondensator Q_m . Diese ist ihrerseits über die Kondensatorfläche A mit der gesuchten Polarisation des ferroelektrischen Kondensators P verknüpft:

$$Q_m = P \cdot A. \quad 2-18$$

Somit stellt die y-Achse des Oszilloskops ein der Polarisation P proportionales Signal dar. Die am ferroelektrischen Material anliegende Spannung $U_{fe} \sim E_{app}$ ergibt sich bei geeigneter Wahl von C_r ($C_r \gg C_{fe}$) aus $U_{fe} \approx U_0$. Wird nun diese Spannung $U_0 \sim E_{app}$ auf die x-Achse des Oszilloskops geschaltet, zeigt das Oszilloskop die für ferroelektrische Materialien typische Hysteresekurve (P - E_{app} Darstellung). Die charakteristischen Größen, wie remanente Polarisation P_r und Koerzitivfeldstärke E_c , können dann aus dieser Kurve abgelesen werden. Da der niedrige Eingangswiderstand des Oszilloskops R_m ein Entladen des Referenzkondensators bereits während der Messung zulässt und somit die Voraussetzung der Ladungserhaltung außer Kraft gesetzt ist, ist der Sawyer-Tower Schaltkreis nur für hohe Frequenzen f ($1/f \ll C_s \cdot R_m$) geeignet [Rost ('78)]. Diese

Einschränkung kann vermieden werden, wenn ein Operationsverstärker in Virtual Ground Anordnung [Glazer ('84)] mit sehr hohem Eingangswiderstand zur Messung der Ladung Q_m dient. Die meisten kommerziellen ferroelektrischen Tester verwenden ein solches Schaltungsprinzip.

In nicht-idealisierten ferroelektrischen Kondensatoren besteht die auf diese Art und Weise gemessene Ladung Q_m jedoch nicht nur aus der Ladung Q_{fe} , die vom Umschalten der Polarisationsrichtung des Ferroelektrikums herrührt, sondern aus weiteren Anteilen nichtferroelektrischen Ursprungs.

$$Q_m = Q_{fe} + \underbrace{Q_d + Q_c + \dots}_{Q_{ns}} \quad 2-19$$

Zum einen ist die lineare dielektrische Response des ferroelektrischen Materials verantwortlich für die dielektrische Ladung Q_d , zum anderen führt der endliche elektrische Widerstand des Materials zu einem Leckstrom I_c durch den Kondensator, der dann am Ladungsintegrator (Referenzkondensator oder Operationsverstärker) zu einer Ladung Q_c integriert wird. Zusätzliche nichtlineare dielektrische Eigenschaften oder diodenähnliche Leitungsmechanismen können die Lage weiter komplizieren. Im Folgenden wird daher die Ladung Q_{ns} als Sammelbegriff für Ladungen nichtferroelektrischen Ursprungs verwendet. Während die dielektrische Ladung Q_d nur ein lineares Offset zur Hysteresekurve addiert, bewirkt die Leckladung Q_c eine zusätzliche Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom in diesen Messschaltungen. In der P - E_{app} Darstellung spiegelt sie sich daher in einer Ellipse [Dawber ('05)] wider, siehe Abbildung 2.22 b).

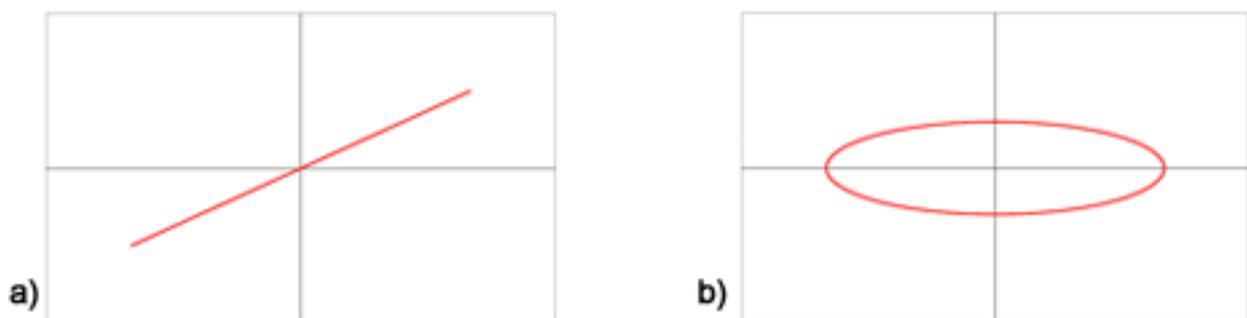


Abbildung 2.22: P - E_{app} Darstellung a) eines linearen dielektrischen Kondensators und b) eines Widerstandes in einem nichtkompensierenden Sawyer-Tower Schaltkreis

Diese Ellipse kann für nicht ideal isolierende ferroelektrische Strukturen, zur realen Hysteresekurve hinzuaddiert, in einer höher erscheinenden remanenten Polarisation resultieren bzw. im Extremfall in nichtferroelektrischen Materialien als ferroelektrische Hysteresse missverstanden werden

[Ruediger ('08)]. In zahlreichen Veröffentlichungen auf dem Gebiet ferroelektrischer Materialien finden sich Beispiele solcher fehlerhafter Hysteresekurven [Lee ('90); Sharma ('94); Agoris ('01); Seol ('04); Pelaiz-Barranco ('05); Liu ('06); Feng-Xia ('08)]. Sehr eindrucksvoll verdeutlicht wird diese Problematik verbunden mit konventionellen Hysteresemessungen von J. F. Scott in [Scott ('08)], indem er die „ferroelektrische Hysteresekurve“ einer Bananenschale veröffentlicht und damit auf die dringende Notwendigkeit der Anwendung korrekter Verfahren bei der Messung ferroelektrischer Strukturen aufmerksam macht. Messverfahren, welche die beschriebenen Artefakte nicht berücksichtigen, eignen sich daher nur für garantiert ferroelektrische Proben mit hoher gesicherter remanenter Polarisierung und vergleichsweise geringer Leitfähigkeit, wie dies für viele Einkristalle oder gesinterte Keramiken der Fall ist. Für Proben mit fragwürdiger Ferroelektrizität oder zur Klärung der Existenz von Ferroelektrizität in partikulären Strukturen müssen andere kompensierende Messverfahren verwendet werden.

2.3.2. Ferroelektrische Charakterisierung von partikulären Strukturen/Kompositen

Die in Kapitel 2.2.3.2 erörterte Problematik, ein ausreichend hohes Feld über einen Partikel in einer partikulär aufgebauten Struktur zu generieren ohne dass es zu einem Kurzschluss in den Partikelzwischenräumen kommt [Dias ('96)], führt unausweichlich zu der Frage, ob ein Partikel in einer solchen Struktur überhaupt ferroelektrisch polarisiert und die Richtung der erzeugten ferroelektrischen Polarisierung geschaltet werden kann. Bisherige Versuche, ungesinterte partikuläre Systeme auf ferroelektrische Polarisierbarkeit zu testen, verneinen entweder die Existenz von Ferroelektrizität in solchen Strukturen [Goswami ('69)] oder scheitern am Nachweis der ferroelektrischen Polarisierbarkeit ihrer Schichten aufgrund ungeeigneter konventioneller Messaufbauten [Seol ('04); Ahmad ('08)]. Die dort präsentierten Hysteresekurven müssen nicht von realer Ferroelektrizität herrühren, sondern können ebenso von einem verlustbehafteten dielektrischen Kondensator stammen, wie bereits von Ruediger in [Ruediger ('05)] kritisiert und im vorigen Kapitel verdeutlicht. Ernstzunehmende Hinweise darauf, dass sich solche partikulären Strukturen ferroelektrisch zumindest einmalig polarisieren (polen) lassen, können von dem postulierten Polungsschritt bei piezo- und pyroelektrischen Kompositen mit 0-3 Konnektivität und nichtferroelektrischen Matrixsystemen (siehe Kapitel 2.2.3.3) [Sakamoto ('02); Lam ('05b)] abgeleitet werden. Da solche Komposite meist über einen relativ niedrigen elektrischen Widerstand verfügen, der zu den vorangehend beschriebenen Messartefakten in konventionellen ferroelektrischen Messaufbauten führt, konnte ein tatsächliches ferroelektrisches Umschalten der Polarisierungsrichtung bisher jedoch noch nicht gezeigt werden. Nach bestem Wissen, liefert nur die modifizierte Messschaltung von Dias et al. [Dias ('97)] den tatsächlichen Nachweis einer remanenten schaltbaren

Polarisation P_r in einem Keramik/Polymer Komposit. In diesem speziellen Fall ist das verwendete Polymer aber ebenfalls ferroelektrisch aktiv, so dass nicht sicher entschieden werden kann, ob die Ferroelektrizität des Komposites von der funktionellen partikulären Struktur oder von dem ferroelektrischen Polymer allein stammt. Da dieser zur korrekten Charakterisierung von partikulären Strukturen geeignete Messaufbau bisher nur für diese Art Komposit benutzt wurde, scheint augenscheinlich der Nachweis von ferroelektrischer Polarisierbarkeit in porösen partikulären Strukturen und in Kompositen mit nichtferroelektrischen Polymeren in der Literatur zu fehlen.

Neben der Modifizierung von Dias et al., sind weitere Ansätze publiziert, die versuchen, die parasitären Ladungen Q_d und Q_c bereits während der Messung auszugleichen. Meist geschieht dies durch die Einführung eines variablen Widerstandes parallel zum Referenzkondensator in die Messschaltung [Diamant ('57); Sinha ('65); Ornelas-Arciniega ('98)]. Mit diesem Widerstand lässt sich die durch den endlichen Widerstand der ferroelektrischen Teststruktur in der Messschaltung entstandene Phasenverschiebung kompensieren. Die zusätzliche Verwendung eines variablen Referenzkondensators ermöglicht darüber hinaus eine Korrektur der linearen dielektrischen Response der Probe. Eine solche Kompensationstechnik führt zum Erfolg, wenn der elektrische Widerstand R_{fe} und die dielektrische Kapazität $C_{fe,d}$ des ferroelektrischen Materials unabhängig vom angelegten elektrischen Feld E_{app} sind. Für den Fall einer Struktur bestehend aus einzelnen ferroelektrischen Partikeln in einer dielektrischen Matrix muss eine mögliche Feldabhängigkeit aufgrund von Interfaceeffekten am Partikel/Matrixübergang hingegen berücksichtigt werden (vgl. Gleichung 2-20). Nur so kann sichergestellt werden, dass die gemessene Ladung auch auf Umschaltvorgänge des ferroelektrischen Polarisationszustandes P_{fe} zurückzuführen ist und echte Ferroelektrizität in der Probe vorliegt.

$$Q_m = \underbrace{\int A dP_{fe}}_{Q_{fe}} + \underbrace{\int C_{fe,d}(E_{app}) dU_{fe}}_{Q_d(E_{app})} + \underbrace{\int \frac{U_{fe}}{R_{fe}(E_{app})} dt}_{Q_c(E_{app})} \quad 2-20$$

Die PUND Methode (**P**ositiver Umschaltimpuls/ **U**p Puls/ **N**egativer Umschaltimpuls/ **D**own Puls) [Scott ('89)] bietet zwar die Möglichkeit auch solche feldabhängigen parasitären Ladungen $Q_{ns}(E_{app})$ herauszufiltern. Sie wurde bisher jedoch noch nicht zur Charakterisierung von partikulären Systemen eingesetzt. Die grundsätzliche Frage, ob sich partikuläre Strukturen ferroelektrisch polarisieren lassen, ist somit weiterhin unbeantwortet.

2.3.3. Ferroelektrische Charakterisierung von Partikeln

Um Partikel direkt nach ihrer Synthese auf Ferroelektrizität zu prüfen, wird bisher meist die kristallographische Phase der Partikel mittels Röntgenbeugung bestimmt und mit den Festkörperphasen des verwendeten Materials verglichen. Für das in dieser Arbeit verwendete Bariumtitanat handelt es sich in diesem Zusammenhang um die Unterscheidung zwischen ferroelektrischer tetragonaler Phase und paraelektrischer kubischer Phase (siehe Kapitel 2.1.1.2). Somit wird aus der bestimmten Tetragonalität der Partikel nur indirekt auf die Existenz von Ferroelektrizität geschlossen. Eine simple direkte Methode, Ferroelektrizität an verschiedenartig hergestellten Partikeln nachzuweisen und Partikel hinsichtlich ihrer Ferroelektrizität zu vergleichen, fehlt bislang. Ein solches Messverfahren kann entscheidend zur Auflösung der Beziehung zwischen strukturellen Eigenschaften bzw. Synthesebedingungen und ferroelektrischen Partikeleigenschaften beitragen.

Die Herstellung gesinterter Keramikkörper aus den zu untersuchenden Partikeln bietet die Möglichkeit einer einfachen dielektrischen und ferroelektrischen Charakterisierung [Li ('97); Deshpande ('05)] mit konventionellen Messverfahren (z. B. Sawyer-Tower Schaltkreis vgl. Kapitel 2.3.1). Der Hochtemperaturkonsolidierungsschritt verändert die Partikel allerdings signifikant (Ausheilen von Defekten, Phasenübergänge, Partikelwachstum), so dass von den gemessenen keramischen Größen nicht mehr auf die ursprünglichen Partikeleigenschaften rückgeschlossen werden kann.

Eine Möglichkeit, kleine Strukturen direkt zu adressieren und auf ferroelektrisches Verhalten zu untersuchen, bietet die Piezoresponse Force Mikroskopie [Gruverman ('98)]. Sie stellt ein mächtiges Werkzeug zur Visualisierung von ferroelektrischen Domänen [Yun ('02)] und Schaltvorgängen [Hong ('01); Alexe ('04)] in kleinsten Strukturen dar. Ihre Anwendung ist jedoch aufgrund der aufwendigen Probenpräparation und der schwierigen Extrahierung quantitativer Daten [Gruverman ('06); Jungk ('08)] für einen wirklichen direkten Vergleich von Partikeln ungeeignet.

In dieser Arbeit wird daher ein Verfahren entwickelt werden, das zum ersten Mal einen Vergleich der ferroelektrischen Eigenschaften von Partikeln direkt nach der Synthese ermöglicht.

3. Experimentelle Durchführung und Methoden

3.1. Herstellung einer partikulären Teststruktur

Als einfachste partikuläre Struktur können dicht gepackte keramische Partikel angesehen werden. Die Porenräume zwischen den einzelnen Partikeln sind in diesem Fall mit Luft gefüllt, so dass von einem Keramik/Luft Komposit gesprochen werden kann. Eine solche homogene Partikelschicht wird in dieser Arbeit mit Hilfe der Centrifugal Casting Methode hergestellt. Centrifugal Casting nutzt die in einer Zentrifuge entstehende Kraft, um Partikel aus einer Dispersion heraus dicht gepackt auf ein am Zentrifugenröhrenboden befindliches Substrat abzuscheiden. Die erzielbare Packungsdichte ist hierbei durch den Dispersionszustand der Partikel in der Dispersion bestimmt. Zur Herstellung der Partikeldispersion wird zuerst 13 mg Polyvinylalkohol (Mowiol 4-88, Poly-science Inc., USA) als Dispergierhilfe für BaTiO₃ Partikel in 22 g deionisiertem Wasser unter Rühren gelöst. Nachdem sich der Polyvinylalkohol komplett gelöst hat, werden 130 mg BaTiO₃ Partikel zur Lösung hinzugegeben. Durch Ultraschallbehandlung und Rühren wird das Aufbrechen der Agglomerate vorangetrieben und der zur Bildung einer homogenen dichten Schicht benötigte Dispersionszustand erreicht. Die Dispersion wird dann für 85 min mit $28 \cdot 10^3 \text{ m/s}^2$ in einer Hermle Zentrifuge (Hermle Z 360 K, Eppendorf AG, Deutschland) auf ein in den Boden der Zentrifugenröhre eingesetztes Aluminiumsubstrat beschleunigt. Anschließend wird der flüssige Überstand von der festen Partikelschicht abgegossen und die Schicht zuerst bei Raumtemperatur und später bei 130°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

3.2. Herstellung der Keramik/Polymer Komposite

In den folgenden Kapiteln wird die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten verschiedenartigen Kompositschichten beginnend mit den verwendeten Ausgangsmaterialien über die jeweilige Pastenpräparation bis hin zu den möglichen Beschichtungsverfahren dargestellt. Abschließend wird in Kapitel 3.2.4 die Elektrodenanordnung beschrieben, über welche die Kompositschichten zur elektrischen Charakterisierung kontaktiert werden.

3.2.1. Materialauswahl

3.2.1.1. Matrixsysteme

Variation der Polarität der Matrix

Als Repräsentant für eine konventionelle unpolare organische Polymermatrix wird ein Maleinatharz (WorléeSin MK 223, Worlée-Chemie GmbH, Deutschland) verwendet. Aufgrund seiner unpolaren Natur weist er, wie die meisten organischen Polymere, eine niedrige Dielektrizitätskonstante auf. Als zweites Matrixsystem werden dielektrische Hochperformance Polymere (Cyanoresin CR-S, CR-M) der Firma Shin-Etsu Chemical Co. aus Japan untersucht, da sie nach bestem Wissen über die höchste Dielektrizitätskonstante für kommerziell erhältliche organische Polymere verfügen. Solche Cyanoharze werden über eine Reaktion von Acrylnitril mit Polymeren, die über eine Hydroxylgruppe verfügen, synthetisiert (siehe Abbildung 3.1).

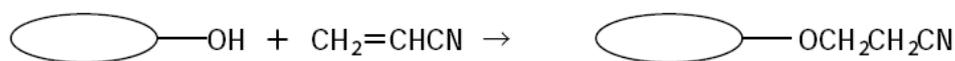


Abbildung 3.1: Schematische Reaktionsgleichung zur Synthese von Cyanoharzen (Herstellerangaben)

Diese Polymere besitzen eine hochpolare Cyanogruppe an einer ihrer Seitenketten, welche durch ihr hohes Dipolmoment zur hohen Dielektrizitätskonstante führt [Chiang ('02); Jang ('08)]. Ihre chemische Struktur ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die chemische Struktur des unpolaren Maleinatharzes wurde weder vom Hersteller angegeben noch analytisch im Rahmen dieser Arbeit bestimmt.

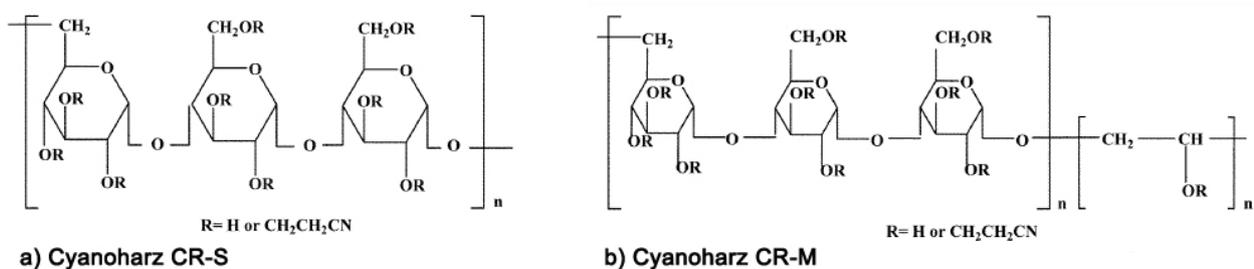


Abbildung 3.2: Chemische Struktur der dielektrischen Hochperformance Polymere a) CR-S und b) CR-M nach [Won ('08)]

Inspiziert von den hohen Dielektrizitätskonstanten der anorganischen Metalloxide (z. B. TiO₂; $\epsilon_r > 100$) entstand in dieser Arbeit die Idee, ein über Sol Gel Prozess (Kapitel 2.2.4.2) gebildetes amorphes flexibles Metalloxidnetzwerk als Matrix für keramische Partikel in dielektrischen Kompositen einzusetzen. Die breite Vielzahl möglicher Precursoren (hauptsächlich Alkoxide) erlaubt ein zielgerichtetes Design des Prozessverhaltens der Pasten bzw. der funktionellen Eigenschaften der Komposite. Erfahrungsgemäß lassen sich mit Siloxanen und Ti-Alkoxiden dichte, bei niedriger Temperatur prozessierbare Schichten bilden. Aufgrund ihrer speziellen Eignung hohe

Füllgrade anorganischer Partikel im Komposit zu ermöglichen [Tiefensee ('10)], werden in dieser Arbeit daher das Silan „glycidyloxypropyltriethoxysilan“ (GPTES, Evonik AG, Deutschland) und Ti (IV) *n*-butoxid (Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Deutschland) als netzwerkbildende Alkoxide verwendet. Abbildung 3.3 gibt die chemische Struktur der beiden Verbindungen wieder. Das Silan GPTES besitzt einen Epoxidring als nichthydrolysierbare organische Seitengruppe, die den Vernetzungsgrad im ausgehärteten Kompositmaterial einschränkt und damit für die nötige Flexibilität der Schichten sorgt. Das eingesetzte Ti-Alkoxide hingegen ist vollständig hydrolysierbar und als Abgangsgruppe wird Butanol frei.

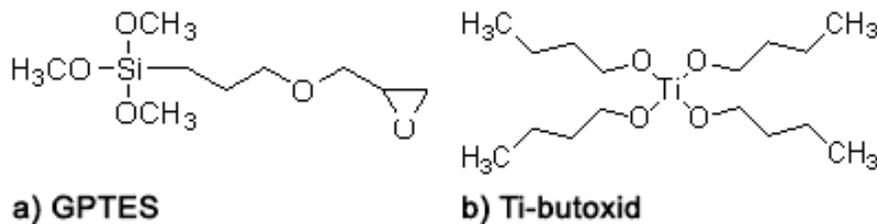


Abbildung 3.3: Chemische Struktur a) des Siloxans GPTES und b) des Ti-butoxids

Um die gewünschten Matrixeigenschaften variieren zu können, wird GPTES bei gleichbleibenden Prozessparametern teilweise oder ganz durch folgende Silane ersetzt: 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilan (FTES, Evonik AG, Deutschland) und *n*-hexyltriethoxysilan (HTES, Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Deutschland). Diese besitzen ebenso wie GPTES drei hydrolysierbare und eine nichthydrolysierbare charakterisierende Seitengruppe. Ihre chemischen Strukturen sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

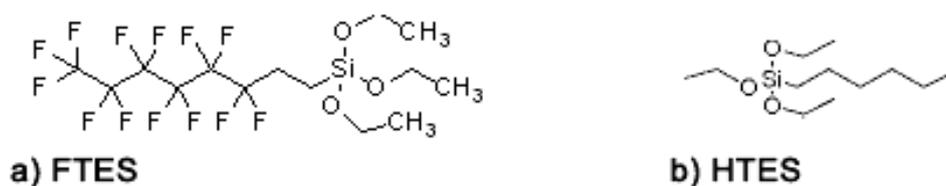


Abbildung 3.4: Chemische Struktur a) des Silans FTES und b) des Silans HTES

Variation der Leitfähigkeit der Matrix

Die vorangehend beschriebenen drei Matrixsysteme stellen größtenteils eine Variation in der Dielektrizitätskonstante der die Partikel umgebenden Matrix dar. Um zusätzlich eine gezielte Variation der Leitfähigkeit der Matrix zu erhalten, werden unterschiedlich konzentrierte Lösungen von Lithiumchlorid (LiCl, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Deutschland) in die in Kapitel 3.1 beschriebene poröse Teststruktur eingeträufelt. Zur Herstellung der Lösungen wurden geringe

Mengen LiCl in einer Ethylbenzoat : Ethanol Mischung (Mischungsverhältnis 20 : 1 wt.-%) unter Rühren gelöst. Nach dem Einträufeln füllt diese ionische Lösung die Zwischenräume zwischen den Partikeln und stellt je nach Konzentration der LiCl Lösungen verschiedene Ladungsträgerdichten, und damit Leitfähigkeiten in der Partikelumgebung dar. Die so präparierten Proben werden dann charakterisiert, bevor das Lösemittel verdampft ist. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass sowohl die Packungsdichte, als auch die Dielektrizitätskonstante der Umgebung identisch bleiben und allein der Parameter ionische Leitfähigkeit der Matrix variiert werden kann.

3.2.1.2. Funktionelle Partikel

Als funktionelles Kompositfüllmaterial werden in dieser Arbeit Bariumtitanatpartikel verwendet. Bariumtitanatpartikel werden von mehreren Chemieunternehmen mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung angeboten. In dieser Arbeit werden verschiedene kommerzielle BaTiO₃ Partikel der Firma Inframat® Advanced Materials LLC, USA, verwendet. Die vom Hersteller angegebenen Partikelgrößen und kristallographischen Phasen der jeweiligen Pulver sind in Tabelle 3-1 gezeigt.

Tabelle 3-1: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten kommerziellen BaTiO₃ Partikel, Angaben laut Hersteller

Pulverbezeichnung	Partikelgröße	kristallographische Phase
Inframat 100	100 nm	kubisch
Inframat 300	300 nm	tetragonal
Inframat 700	700 nm	tetragonal

Laut Herstellerangabe handelt es sich bei dem Pulver Inframat 100 um Partikel mit kubischer Kristallsymmetrie. Diese Partikel wären demnach für eine ferroelektrische Anwendung ungeeignet. Um dünne glatte Schichten im Bereich weniger Mikrometer herstellen zu können, sind kleinere Partikel (~ 100 nm) jedoch von Vorteil. Daher werden neben den erwähnten kommerziellen Partikeln in dieser Arbeit auch im Zuge des Projekts „PriMeBits“ am INM über hydrothermale Synthese hergestellte tetragonale BaTiO₃ Partikel als Füllmaterial verwendet. Zur Variation der Eigenschaften (Partikelgröße, Tetragonalität, etc.) dieser Partikel wurden verschiedene Isopropanol-/Wassermischungen im Synthesemedium eingestellt. Auszugsweise fasst Tabelle 3-2 die in dieser Arbeit verwendeten Pulverbezeichnungen und ihre Syntheseparameter zusammen.

Tabelle 3-2: Überblick über Syntheseparameter der am INM synthetisierten BaTiO₃ Partikel

Pulverbezeichnung	Synthesetemperatur	Synthesemedium Isopropanol : Wasser	Ba:Ti Verhältnis
INM BT-90	210 °C	100 : 0	1,5 :1
INM BT-89	210 °C	50 : 50	1,5 :1
INM BT-91	210 °C	0 : 100	1,5 :1

3.2.1.3. Lösemittel und Additive

Aufgrund der unterschiedlichen Matrixsysteme (organische Polymere, Metalloxidnetzwerke) werden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Lösemittel zur Pastenpräparation eingesetzt. Dies sind im einzelnen Propylencarbonat (4-Methyl-1,3-dioxol-2-on; Sigma Aldrich Chemie GmbH, Deutschland), N-Methyl-2-pyrrolidon (VWR International GmbH, Deutschland) und Ethanol (Sigma Aldrich Chemie GmbH). Für die Herstellung des hauptsächlich anorganischen Metalloxid-systems als Matrix für die BaTiO₃ Partikel (Kapitel 3.2.2.3) werden zusätzlich noch folgende Additive verwendet: 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS; Fluka AG, Schweiz) und Essigsäure (Fluka AG, Schweiz).

3.2.2. Pastenpräparation

In dieser Arbeit werden, wie in Kapitel 3.2.1.1 erläutert, drei verschiedenartige Matrixsysteme für die Kompositherstellung verwendet. Folglich ergeben sich auch drei unterschiedliche Routen für die Präparation der entsprechenden Pasten.

3.2.2.1. Unpolares organisches Polymer (MK 223)

Das unpolare Maleinatharz MK 223 wird erst in N-Methyl-2-pyrrolidon (50 wt.-%) vorgelöst. Unter stetigem Rühren wird dann die entsprechende Menge BaTiO₃ Partikel der Lösung untergemischt bis ein Volumenverhältnis Partikel : Binder von 60 : 40, bzw. 50 : 50 im späteren Komposit erreicht ist. Um in dieser hochviskosen Paste ausreichende Scherkräfte für ein Aufbrechen der Partikel-agglomerate zu erreichen, werden die Partikel in der Paste mit Hilfe eines Dreiwalzenstuhls (Exakt, Deutschland) bearbeitet. Anschließend wird die Paste mittels Rotationsbeschichtung auf ein Substrat aufgetragen und bei 150 °C für mehrere Stunden in einem Konvektionsofen (Heraeus, Thermo Fischer Scientific GmbH, Deutschland) ausgehärtet. Zur Verdampfung eventuellen Rest-lösemittels wird die gehärtete Schicht schließlich für mindestens 12 h in einem Vakuumtrocken-

schränk (Heraeus vacutherm, Thermo Fischer Scientific GmbH, Deutschland) bei 130 °C gelagert. In Abbildung 3.5 ist die Pastenpräparation vom Partikel zur Paste schematisch dargestellt.

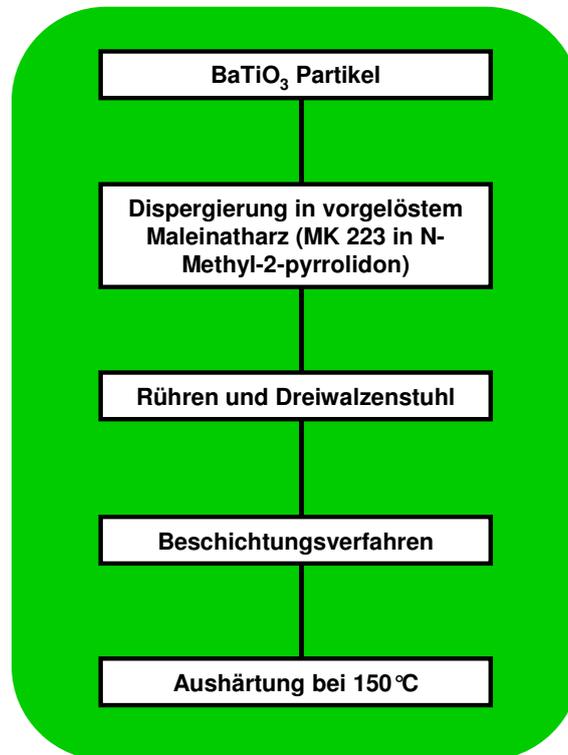


Abbildung 3.5: Schema zur Präparation des Komposites mit einem unpolaren organischen Polymer

3.2.2.2. Dielektrisches organisches Polymer (CR-S bzw. CR-M)

Für diesen Ansatz werden zuerst die BaTiO₃ Partikel durch Rühren unter geringer Zugabe (8 wt.-% in Bezug auf die Menge von Propylencarbonat) des dielektrischen Polymers CR-S bzw. CR-M in Propylencarbonat dispergiert. Um verschiedene Volumenanteile von BaTiO₃ Partikeln (0, 20, 29, 30, 40, 50, 55 und 60 vol.-%) im ausgeheilten Keramik/Polymer Komposit zu realisieren, werden ausreichende Mengen des Cyanoresins, in Propylencarbonat gelöst (28 wt.-%), zur Dispersion hinzugerührt. In Abhängigkeit von der Viskosität der Paste und des Deagglomerationszustandes der Partikel wird im weiteren Verlauf ein Dreiwalzenstuhl benutzt, um die Partikel zu vereinzeln und den gewünschten Dispersionszustand zu erzielen. Nach der Schichtapplikation über Spin Coating bzw. Drucken wird das Komposit bei 150 °C für mehrere Stunden in einem Ofen getrocknet. Auch hier wird um Restlösemittel aus der Schicht zu treiben, das Komposit bei 130 °C in einem Vakuumentrockenschrank für mindestens 12 h gelagert. Abbildung 3.6 fasst den Ablauf der Probenpräparation für diesen Ansatz noch einmal schematisch zusammen.



Abbildung 3.6: Schematischer Ablauf der Probenpräparation für den Kompositansatz mit einem dielektrischen organischen Polymer

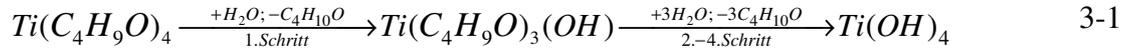
3.2.2.3. Anorganisch-organisches Hybridsystem (metalloxidisches Netzwerk)

In einem ersten Schritt werden in diesem auf dem Sol Gel Prozess beruhenden Ansatz 20 wt.-% BaTiO₃ Partikel unter Rühren mit 1,8 wt.-% 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS, bezogen auf BaTiO₃-Anteil) in Ethanol behandelt. Die Zugabe von TODS liegt in der Beobachtung begründet, dass TODS in den untersuchten Sol Gel Systemen zu einer deutlich glatteren Filmbildung geführt hat. Die entstandene Suspension wird auf 78 °C (Siedepunkt von Ethanol) erhitzt und während der Abkühlung auf Raumtemperatur weitergerührt. Anschließend werden die Si- und Ti-Alkoxide (im Verhältnis 4 : 1), 2 mol Essigsäure pro mol Ti-Alkoxide und 2 mol Wasser pro hydrolysierbare Alkoxidgruppe eingerührt. Die Summe der Alkoxide ist so berechnet, dass folgende Gewichtsanteile von BaTiO₃ Partikeln (0, 50, 60, 70, 80 und 90 wt.-%) in den fertig ausgehärteten Schichten erreicht werden. Nach der Wasserzugabe wird mit Hilfe eines Liebig Kondensators Ethanol aus der Mischung abdestilliert. Auf diese Weise wird die Hydrolyse und Kondensation der Alkoxidgruppen vorangetrieben.

Ti-alkoxide sind generell sehr hydrolyseempfindlich, so dass sie relativ schnell hydrolysiert werden können (vgl. Reaktionsgleichung 3-1). Die so hydrolysierten Ti-precursor können dann unter Wasserabgabe mit anderen Ti-precursoren kondensieren (Homo-Kondensation) oder mit bereits

hydrolisierten Si-precursoren (vgl. Reaktionsgleichung 3-2) bzw. mit den Hydroxylgruppen der Partikeloberfläche über eine Hetero-Kondensationsreaktion (vgl. Reaktionsgleichung 3-3) vernetzen.

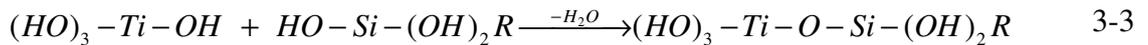
Hydrolyse des Ti-butoxids:



Hydrolyse des Siloxans:



Hetero-Kondensationsreaktion:



Die vorgestellten Reaktionen können alle im Verlauf der metalloxidischen Netzwerksynthese parallel ablaufen [Hoebbel ('98)]. In Abbildung 3.7 ist beispielhaft ein mögliches zweidimensionales Ti-Si-Netzwerk dargestellt, wie es durch Polykondensationsreaktionen aus den Ti- und Si-precursoren als Zwischenstufe im Zuge der fort dauernden Vernetzung entstehen kann.

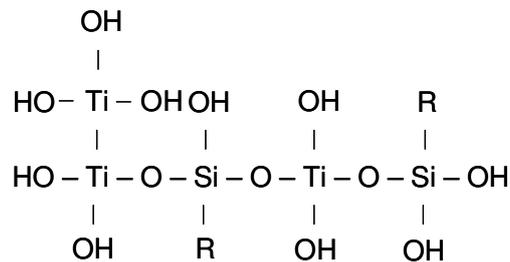


Abbildung 3.7: Chemische Strukturformel eines zweidimensionalen metalloxidischen Netzwerkes als mögliche Zwischenstufe der Polykondensationsreaktionen in dem vorgestellten Matrixsystem (R = kovalent gebundene organische Seitengruppe des Silans GPTES)

Ein Großteil des eingesetzten Ethanol wird bereits im Destillationsschritt entfernt. Entsprechend der verbleibenden Menge an Lösemittel lässt sich auf diese Weise die für das nachfolgende Beschichtungsverfahren gewünschte Viskosität der Paste einstellen.

Nachdem die Schicht aufgebracht ist, wird sie zur Weitervernetzung und Restlösemittelverdampfung in einen Konvektionsofen überführt. Dort wird die Ofentemperatur innerhalb von drei Stunden langsam auf 150 °C erhöht, eine Stunde lang gehalten und anschließend innerhalb von fünf Stunden kontrolliert auf Raumtemperatur heruntergefahren. Vorversuche mit höheren Aushärtetemperaturen führten zu schlechteren dielektrischen Eigenschaften aufgrund von erhöhter Porosität und ersten Rissen in der Schicht. Eine Aushärtetemperatur von 150 °C stellt damit einen guten Kompromiss zwischen stabiler ausreichender Vernetzung und guter Flexibilität dar.

Die gehärteten Schichten wurden ebenso wie die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Kompositsysteme vor der Charakterisierung mindestens 12 Stunden unter Vakuum auf 130 °C erhitzt, um Lösemittelreste zu entfernen. Der schematische Ablauf der Probenherstellung für den Fall eines metalloxidischen Netzwerks als Matrix findet sich in Abbildung 3.8 wieder.

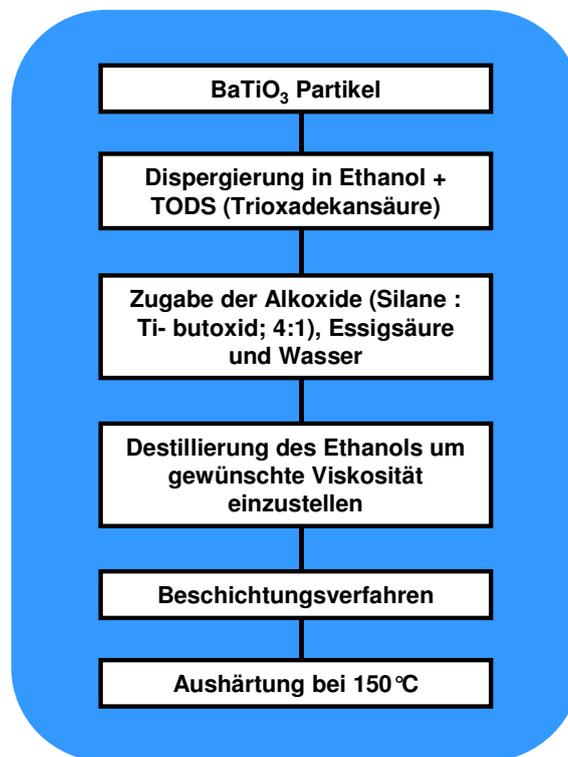


Abbildung 3.8: Schematischer Ablauf der Probenherstellung für ein Komposit mit einem größtenteils anorganischen Hybridsystem als Matrix

Im Zuge der Optimierung von funktionellen Eigenschaften der Komposite werden in dieser Arbeit drei verschiedene Alkoxidkombinationen (siehe Kapitel 3.2.1.1) zur Kompositherstellung verwendet. Tabelle 3-3 gibt die jeweiligen Molverhältnisse der eingesetzten Alkoxide für diese Ansätze im Detail wieder.

Tabelle 3-3: Überblick über in diesem Pastenpräparationsansatz verwendete Alkoxide und ihre jeweiligen Molverhältnisse

Ansatzname	GPTES	HTES	FTES	Ti (IV) <i>n</i> -butoxid
GPTES	4 mol	-	-	1 mol
HTES	-	4 mol	-	1 mol
FTES	8 mol	-	1 mol	2,25 mol

3.2.3. Beschichtungsverfahren

Um die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Pasten als Schichten abzuscheiden und funktionelle Kompositschichten herzustellen, werden in dieser Arbeit zwei Beschichtungsverfahren eingesetzt. Diese werden in den folgenden Kapiteln kurz erläutert.

3.2.3.1. Rotationsbeschichtung

Unter Rotationsbeschichtung bzw. Spin Coating wird ein Verfahren zur Herstellung dünner gleichmäßiger Schichten verstanden. Eine viskose Paste wird auf das mit Vakuum auf einem Drehteller fixierte Substrat aufgeträufelt, durch Rotation des Probentisches mit Hilfe der wirkenden Zentrifugalkraft homogen auf dem Substrat verteilt und bei Überschuss vom Substrat abgeschleudert. Die resultierende Schichtdicke hängt im Allgemeinen von der Viskosität, der Rotationsgeschwindigkeit und der Verdampfungsgeschwindigkeit des verwendeten Lösemittels ab [Schubert ('03)]. In dieser Arbeit wurden die Pasten aller drei Ansätze aus Kapitel 3.2.2 je nach angestrebter Schichtdicke bei Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 1000 und 2000 rpm mit einem Spin Coater der Firma Convac GmbH (Convac 1001, Convac GmbH, Deutschland) aufgeschleudert.

3.2.3.2. Tiefdruckverfahren

Seit ihrer Erfindung vor vielen Jahrtausenden hat die Drucktechnik nach und nach die Herstellung und Vervielfältigung von Strukturen revolutioniert. Über die Jahre haben sich eine Vielzahl von Druckverfahren, z.B. Flexo-, Offset-, Sieb-, Tief- oder Inkjetdruck, etabliert. Neben den verwendeten Druckverfahren haben sich auch die Anwendungsgebiete der Drucktechnik ständig weiterentwickelt. So wurde mit der Erschließung des Feldes der gedruckten Elektronik [Berggren ('07)] der bereits vor Jahren in der Leiterplattentechnologie (Siebdruckverfahren zur Leiterbahnenmaskierung) begonnene Ansatz der kostengünstigen Herstellung elektrischer Strukturen über Druckprozesse konsequent weitergedacht und ausgebaut. Über die mit der Drucktechnik verbundene Möglichkeit großflächige elektronische Bauelemente auf flexiblen Substraten aufzubringen, konnten darüber hinaus neue Anwendungsfelder aufgetan werden. Zur Herstellung solcher gedruckter elektrischer Strukturen werden heutzutage meist Inkjet-, Sieb- oder Tiefdruckverfahren eingesetzt.

In dieser Arbeit werden ausgewählte Kompositpasten von Forschungspartnern in Finnland (VTT - Technical Research Centre of Finland, Oulu, Finnland) über Tiefdruckverfahren gedruckt, um die

Eignung der hergestellten dielektrischen und ferroelektrischen Kompositpasten auf eine Anwendung im wachsenden Industriezweig der gedruckten Elektronik hin zu untersuchen.

Im Tiefdruck wird die Tinte auf einen mit kleinen Nöpfchen strukturierten Zylinder aufgebracht. Überschüssige Tinte wird dann mit einer Rakel wieder abgezogen, so dass Tinte nur in den Nöpfchen zurückbleibt. Diese wird dann im Druckprozess auf das Substrat übertragen [Bann ('05)]. Aufgrund der Zylinderanordnung lässt sich der Tiefdruck sehr leicht in einen massenfertigungstauglichen Roll-to-Roll Prozess überführen. Abbildung 3.9 zeigt schematisch das Tiefdruckprinzip. Die Partner aus Finnland verwendeten für die Druckversuche an zwei der vorgestellten Pasten dieser Arbeit (Ansatz CR-S (Kapitel 3.2.2.2) und Ansatz „metalloxidisches Netzwerk“ (Kapitel 3.2.2.3)) einen Druckbarkeitstester „Labratester“ (Norbert Schläfli Maschinen, Deutschland) und „Xtreme“ Druckplatten (GRT GmbH & Co., Deutschland).

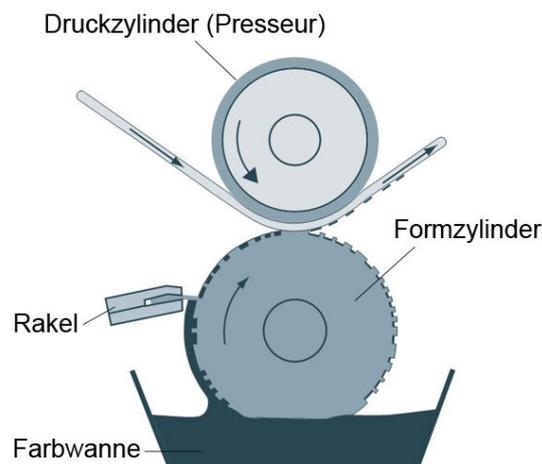


Abbildung 3.9: Schematischer Ablauf des Tiefdruckverfahrens aus [Siemens ('11)]

3.2.4. Elektrische Kontaktierung der Kompositschichten

Zur elektrischen Charakterisierung der Komposite müssen die Schichten mit Elektroden versehen werden. Die Elektroden werden so angeordnet, dass ein Plattenkondensator entsteht, welcher dann elektrisch vermessen werden kann. Als Bottoelektrode werden entweder leitfähige Substrate oder zuvor aufgebrachte leitfähige Schichten verwendet, während die Topelektrode auf die Schichtapplikation anfolgend abgeschlossen wird.

3.2.4.1. Bottomelektrode

In dieser Arbeit dienen verschiedene leitfähige Substrate als untere Elektrode der Kondensatoren. Für über Spin Coating oder Centrifugal Casting hergestellte Komposite dienen polierte Aluminium Substrate bzw. mit Gold beschichtete Silizium Wafer als Substrat und gleichzeitig Bottomelektrode. Gedruckte Kondensatorstrukturen hingegen verfügen über eine gedruckte Silberschicht basierend auf der Tinte „SN 35 Ag F/G“ (Evonik AG, Deutschland) als untere Elektrode. Diese Silbertinte wird ebenfalls über Tiefdruck auf ein Melinex ST506 PET Substrat (DuPont AG, USA) gedruckt.

3.2.4.2. Topelektrode

Als obere Elektrode für nichtgedruckte Komposite wird eine 150 nm dicke Goldschicht durch eine Elektrodenmaske auf die Komposite aufgesputtert. Über ein Plasma werden Argon-Ionen auf eine Goldfolie beschleunigt und schlagen dort Goldatome aus. Diese werden dann auf die nicht von der Maske bedeckten Flächen auf das Komposit abgeschieden. In dieser Arbeit wird hierzu eine Sputteranlage der Firma Balzers (BAE 250 Coating System, Balzers AG, Liechtenstein) verwendet. Die selbsthergestellten Masken wurden so gestaltet, dass sie zu runden Elektroden mit Durchmessern zwischen 2 - 5 mm führen. Zur Demonstration eines komplett gedruckten Kondensators werden die gedruckten Komposite mit einer gedruckten oberen Elektrode aus Silber (Tinte „SN 35 Ag F/G“, Evonik AG, Deutschland) versehen. Hierbei werden Top- und Bottomelektrode als senkrecht zu einander stehende Linien zu einem Kreuz angeordnet (siehe Abbildung 3.10). Ihre Schnittfläche dient als aktiver Kondensator und die jeweiligen Randbereiche zur externen Kontaktierung mit Kontaktspitzen.

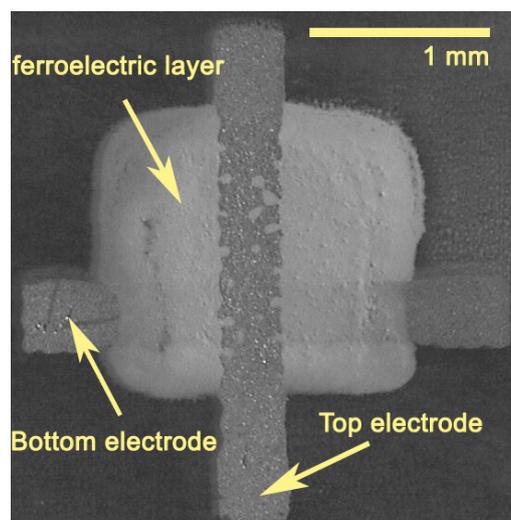


Abbildung 3.10: Komplett gedruckte Kondensatorstruktur mit einem größtenteils anorganischen Komposit basierend auf GPTES : Ti-butoxid (4 : 1 mol) als ferroelektrisches Dielektrikum. Die Silberelektroden und die ferroelektrische Schicht wurden über Tiefdruck auf das PET Substrat gedruckt.

3.3. Methoden zur Charakterisierung der Komposite

3.3.1. Rauheitsmessung

Zur Bestimmung der Schichtqualität und implizit damit des Grades der Partikeldeagglomeration wird die mittlere Rauheit R_a der Kompositschichten mit einem Profilometer (Surfcom 1500SD3, Carl Zeiss AG, Deutschland) gemessen.

3.3.2. Schichtdickenmessung

Die Schichtdicke der Komposite wird in dieser Arbeit je nach Schichtbeschaffenheit über zwei unterschiedliche Messmethoden bestimmt. Bei porösen partikulären Strukturen, wie z.B. über centrifugal casting hergestellten Schichten, wird sie mit Hilfe der Wirbelstrommessmethode (Fischerscope MMS, Helmut Fischer GmbH, Deutschland) zerstörungsfrei gemessen. Diese Methode eignet sich für alle nichtleitenden Schichten auf nicht-ferromagnetischem Metallsubstrat. In einer Messspule wird ein magnetisches Wechselfeld erzeugt, welches in einem nahen metallischen Leiter Wirbelströme induziert. Diese induzierten Ströme wiederum haben einen messbaren Einfluss auf das magnetische Feld in der Messsonde. Über die Stärke dieser Rückkopplung können Schlüsse auf den Abstand der Messsonde zum Metallsubstrat, welcher der Schichtdicke des nichtleitenden Schicht entspricht, gezogen werden [Nagano ('03)].

Für mechanisch stabilere Komposite wird die Schichtdicke mit einem Profilometer an Kratzern gemessen. Hierzu stehen ein Tencor P-10 Surface Profiler (Tencor Instruments, Inc., USA), ein Dektak 150+ Surface Profiler (Veeco Instruments, Inc., USA) und ein Surfcom 1500SD3 Profilometer (Carl Zeiss AG, Deutschland) zur Verfügung.

3.3.3. Messung der Benetzungseigenschaften

Das Benetzungsverhalten von Wasser und Komposit ist von Interesse, da es Hinweise auf die Wasseraufnahmefähigkeit der ausgeheilten fertigen Strukturen gibt. Die damit verbundene Feuchteempfindlichkeit der Schichten spielt eine entscheidende Rolle in der Eignung für mögliche Anwendungen bzw. entscheidet über die Notwendigkeit einer passivierenden Schutzschicht über den Kompositschichten. Daher wird in dieser Arbeit zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens der Kontaktwinkel von Wasser mit Hilfe eines Krüss Goniometers (Krüss GmbH, Deutschland) gemessen.

3.3.4. Messung der dielektrischen Eigenschaften

Zur dielektrischen Charakterisierung der Komposite werden die über Elektroden kontaktierten Schichten mit einem Präzisions-LCR Meter (4284A, Agilent Technologies, USA) in einer Plattenkondensatoranordnung vermessen. Aus der gemessenen Kapazität des Kondensators C_C ergibt sich die Dielektrizitätskonstante der Komposite ϵ_c über folgenden Zusammenhang (d = Dicke der Schicht, A = Kondensatorfläche, ϵ_0 = Permittivität des Vakuums):

$$C_C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_c \cdot \frac{A}{d} \Rightarrow \epsilon_c = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{C_C \cdot d}{A} \quad 3-4$$

Der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ wird als zweite interessante Größe direkt gemessen und gibt bedingt durch seine Definition (Gleichung 3-5) unter anderem Aufschluss über die Leitfähigkeit R_C des Komposites.

$$\tan \delta = R_C \cdot \omega \cdot C_C \quad 3-5$$

Beide Größen werden zum Vergleich unterschiedlicher Kompositssysteme bei einer Frequenz von 1 kHz gemessen. Um den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die dielektrischen Eigenschaften der Proben zu erfassen, wurden die Proben bei verschiedenen Luftfeuchten (abhängig von Wetterbedingungen) gemessen. Des Weiteren wurde in dieser Arbeit eine Messkammer entworfen, in der über Silica Gel bzw. gesättigte Salzlösungen [Greenspan ('77)] verschiedene relative Luftfeuchten gezielt eingestellt werden können (9 % RF (Silica Gel)). Für Messungen bei sehr hohen Luftfeuchten wurden die Proben für mindestens 18 h in eine Klimakammer bei 85 % relativer Luftfeuchte ausgelagert und danach innerhalb weniger Minuten charakterisiert.

3.3.5. Messung der ferroelektrischen Eigenschaften

Die ferroelektrischen Eigenschaften der Komposite werden mit der in dieser Arbeit entwickelten modifizierten PUND Methode (Kapitel 4.1) ebenfalls in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit bestimmt. Über eine Variation der angelegten Spannung lassen sich die Komposite feldstärkeabhängig charakterisieren.

3.4. Methoden zur Charakterisierung der Partikel

Zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften (Partikelgröße, Defekte, Tetragonalität, etc.) der verwendeten funktionellen Partikel werden in dieser Arbeit verschiedene Verfahren eingesetzt. Die Partikelgröße kann von Rasterelektronenmikroskopieuntersuchungen, Röntgenanalyseverfahren (d_{XRD}) und BET Oberflächenmessungen (d_{SSA}) abgeleitet werden. Für die Bestimmung der kristallographischen Phase und Gitterkonstanten der BaTiO₃ Partikel bildet die Röntgenbeugungsanalyse die Methode der Wahl.

Des Weiteren werden in diesem Kapitel auch Methoden zur Charakterisierung der funktionellen Eigenschaften der Partikel (z. B. Dielektrizitätskonstante, ferroelektrische Eigenschaften) vorgestellt.

3.4.1. Strukturmethoden

3.4.1.1. Rasterelektronenmikroskopie

Seit ihrer Erfindung hat sich die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zu einem der mächtigsten Instrumente in der Charakterisierung kleinster Strukturen im Nanometerbereich entwickelt. Da sie ähnlich der optischen Mikroskopie ein reales Abbild der Probe (bzw. der Effizienz zur Elektronenstreuung an der Probenoberfläche) wiedergibt, eignet sie sich hervorragend dazu, verschiedenartige Partikelschüttungen zu untersuchen. Aus den REM Bildern können das Aussehen der Partikel und über statistische Verfahren die mittlere Partikelgröße bzw. die Partikelgrößenverteilung bestimmt werden. Für die REM Aufnahmen in dieser Arbeit wird ein sogenanntes Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) der Firma FEI (QuantaTM 400 F, FEI Company, USA) verwendet. Ein Vorteil des ESEM ist, dass nicht im Hochvakuum gearbeitet werden muss und daher eine elektrostatische Aufladung der Probe auch bei nicht metallischen Proben durch geringe Luftfeuchtigkeit verhindert werden kann. Diese Tatsache ermöglicht schnelle Untersuchungen an Partikeln ohne eine zusätzliche vorherige Metallisierung der Probe.

3.4.1.2. Röntgenbeugungsanalyse (XRD)

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und Gitterkonstanten eines Pulvers kann die Röntgenpulverdiffraktometrie verwendet werden. Hierbei wird eine Pulverprobe mit einem monochromatischen Röntgenstrahl unter einem festen Einfallswinkel beleuchtet und mit einem Detektor die reflektierte Intensität über den Reflexionswinkel 2θ aufgenommen. Für jedes gemessene Intensitätsmaximum in diesem Diffraktogramm ist die Bragg - Bedingung [Kittel ('05)] (vgl.

Gleichung 3-6; d = Netzebenenabstand, λ = Wellenlänge des Röntgenstrahls) erfüllt und damit entspricht jedes dieser Maxima einem Gitternetzebenenabstand im zu untersuchenden Pulver.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad 3-6$$

Da diese Gitterkonstanten materialtypisch sind, kann ein Vergleich des Diffraktogramms mit einer Materialdatenbank zur Identifikation eines Materials genutzt werden. Über die Breite der Peaks lässt sich mit Hilfe der Scherrer Formel eine Aussage über die Kristallitgröße des Pulvers treffen [Neff ('62)]. Die in dieser Arbeit verwendeten Diffraktogramme wurden mit einem Röntgendiffraktometer der Firma Bruker AXS (D8 Advance, Bruker AXS GmbH, Deutschland) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (Cu $K_{\alpha 1}$ Linie) aufgenommen. Zur Phasenanalyse wurde die Software „XPERT HighScore Plus“ (PANalytical B.V., Niederlande) benutzt, während die Phasenteile und die Kristallitgröße mit der Software DIFFRAC^{plus} TOPAS (Bruker AXS GmbH, Deutschland) ausgewertet wurden.

3.4.1.3. Spezifische Oberflächenmessung nach BET

Brunauer, Emmett und Teller haben ein theoretisches Modell aufgestellt, das die Adsorption von Gasmolekülen an einer Festkörperoberfläche beschreibt [Brunauer ('38)]. Mit der Anwendung dieses BET-Modells kann die Monoschichtkapazität einer Oberfläche genau bestimmt werden. Somit eignet sich diese Methode bei Kenntnis des adsorbierenden Gases zur Messung der gesamten Oberfläche eines Materials. In dieser Arbeit wird die BET-Methode benutzt, um die spezifische Oberfläche der verwendeten Pulver SSA zu messen. Dazu wird N_2 als Adsorptionsgasspezies eingesetzt und mit einem Quantachrome Autosorb-6B (Quantachrome GmbH & Co. KG, Deutschland) eine Adsorptionsisotherme aufgenommen und ausgewertet. Über Gleichung 3-7 [Sepéur ('08)] lässt sich unter der Annahme sphärischer Partikel und Monodispersität die Partikelgröße d_{SSA} abschätzen.

$$d_{SSA} = \frac{6}{SSA \cdot \rho} \quad 3-7$$

3.4.2. Charakterisierung der funktionellen Eigenschaften

3.4.2.1. Dielektrizitätskonstante der Partikel

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante der Partikel wird die Dielektrizitätskonstante von mit 29 vol.-% BaTiO₃ Partikel gefüllten Kompositen basierend auf dem Cyanoharz CR-M gemessen und über eine Umformung der Gleichung 2-2 (Logarithmische Mischungsregel) auf die Dielektrizitätskonstante der Partikel zurückgerechnet:

$$\varepsilon_{fe} = \exp\left(\ln(\varepsilon_m) + \frac{\ln(\varepsilon_c) - \ln(\varepsilon_m)}{V_{fe}}\right). \quad 3-8$$

3.4.2.2. Ferroelektrische Eigenschaften der Partikel

Um auf die ferroelektrischen Eigenschaften der Partikel zu schließen, werden ebenfalls die mit 29 vol.-% Partikel gefüllten Komposite basierend auf dem Cyanoharz CR-M ferroelektrisch mit dem in dieser Arbeit entwickelten Messaufbau (Kapitel 4.1) charakterisiert und die erzielbare ferroelektrische Polarisierung der Komposite für die verschiedenen Partikel verglichen. Hierbei werden zwei Fälle unterschieden. Zum einen wird das gleiche äußere elektrische Feld an die niedriggefüllten Komposite angelegt ($E_{app} = 80 \text{ V}/\mu\text{m}$), zum anderen wird über die Formel nach Furukawa,

$$E_p = \frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_{fe} + v_{fe} \cdot (\varepsilon_m - \varepsilon_{fe})} E_{app}, \quad 3-9$$

das externe elektrische Feld berechnet, das zum gleichen inneren elektrischen Feld am Partikel ($E_p = 7,5 \text{ V}/\mu\text{m}$) für verschiedene Partikel führt. Letztere Methode ermöglicht die Auswertung der ferroelektrischen Antwort eines Partikels auf denselben elektrischen Impuls, unabhängig von seiner Dielektrizitätskonstante. Somit können über diese Methode auch Partikel unterschiedlicher Materialien miteinander verglichen werden.

3.5. 2D Modellierung der Kompositstrukturen

Die Polarisierung ferroelektrischer Partikel in einer dielektrischen Matrix stellt einen sehr komplexen physikalischen Vorgang dar. Die erzielbare Polarisierung in einem Partikelbereich ist

über seine P - E_{app} Charakteristik von dem an ihm anliegenden elektrischen Feld abhängig. Dieses Feld wiederum wird durch die Umgebung des Partikels bestimmt. Zur Berechnung des im Mittel an einem Partikel anliegenden elektrischen Feldes bei bekannter Dielektrizitätskonstante der umgebenden Matrix ϵ_m , des Partikels ϵ_{fe} und bekanntem Volumengehalte der funktionellen Partikel v_{fe} sind viele Formeln in der Literatur veröffentlicht [Furukawa ('76); Furukawa ('79); Mendiola ('85); Jayasundere ('93)]. Diese analytischen Formeln beruhen auf verschiedenen Annahmen (sphärische Partikel, absolut homogene Partikelverteilung, Vernachlässigung der Partikel-Partikelwechselwirkung, etc.) und liefern daher teilweise sehr unterschiedliche Werte für das am Partikel im Mittel anliegende elektrische Feld. Um einen detaillierten Eindruck von der Verteilung des elektrischen Feldes und den physikalischen Zusammenhängen innerhalb eines solchen Komposites mit zufällig vorliegender Partikelverteilung und unter Berücksichtigung von Partikel-Partikelwechselwirkungen zu erlangen, wurde daher ein 2D Modell des Komposites mit der Software Comsol Multiphysics® 4.1 erstellt. Vier verschiedene Volumengehalte ferroelektrischer Partikel (10, 20, 30 und 50 vol.-%) wurden modelliert, damit etwaige Abhängigkeiten der Feldverteilung vom Partikelgehalt in der Struktur erkennbar werden. Hierzu wurden Partikel mit einem Durchmesser von 300 nm in einen 3 μ m dicken lateralen Schnitt durch die Kompositschicht zufällig verteilt. Die Dicke der Elektroden entspricht 150 nm. Abbildung 3.11 zeigt die Geometrie dieser erstellten Modelle.

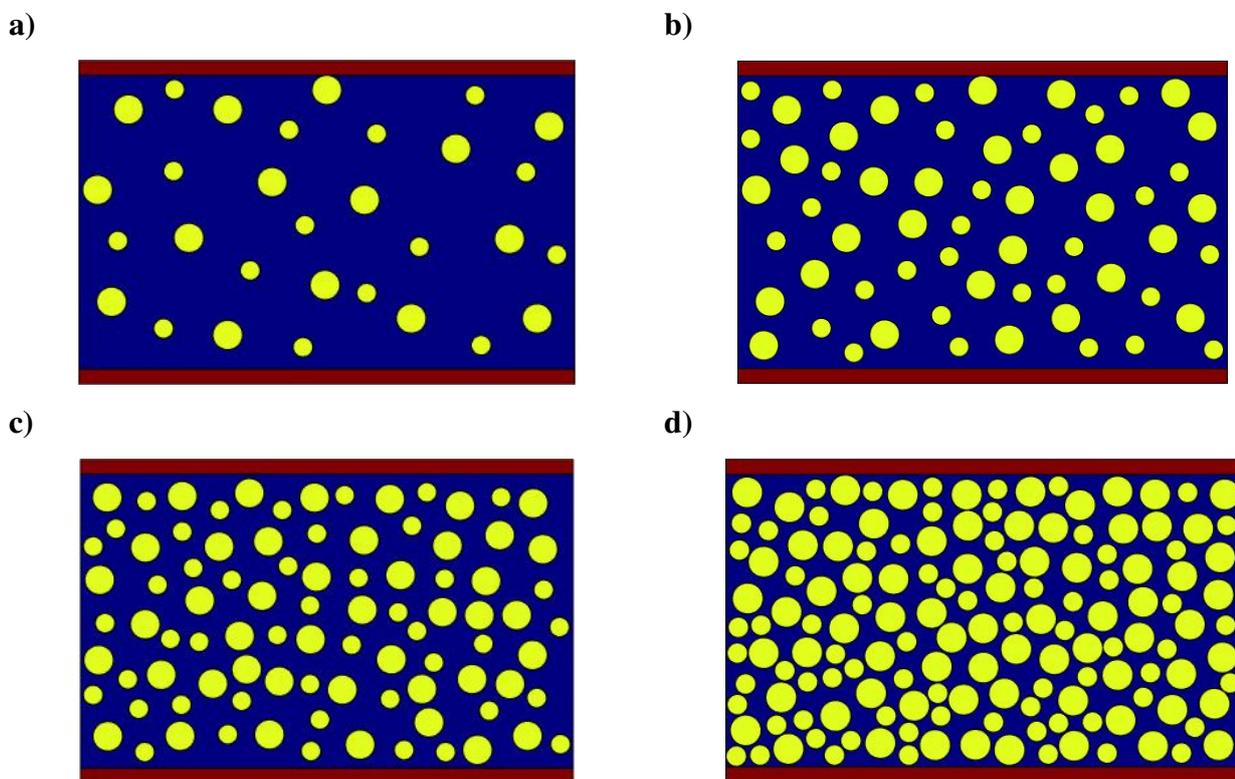


Abbildung 3.11: Modelle zur Simulation des elektrischen Verhaltens von Kompositen bestehend aus a) 10 vol.-%, b) 20 vol.-%, c) 30 vol.-% und d) 50 vol.-% Partikeln in einer Matrix

Den Elektroden wurde das Material Gold zugewiesen, den Partikeln die variable Dielektrizitätskonstante ε_{fe} bzw. die remanente Polarisation P_r und der umgebenden Matrix die variable Dielektrizitätskonstante ε_m bzw. die variable Matrixleitfähigkeit σ_m . Als Randbedingungen wird die untere Elektrode geerdet und ein externes Potential $V_{an}(t)$ an die obere Elektrode angelegt. Die elektrische Feldverteilung in diesen Modellen wird dann über die Finite Element Methode (FEM) gelöst. Neben der elektrischen Feldverteilung konnten drei weitere interessante Zielgrößen zur Ableitung aus den Simulationsdaten ausgemacht werden:

1. das mittlere elektrische Feld, das bei einem angelegten äußeren Feld $E_{app} > 0$ auf die Partikel wirkt E_p
2. die in einem Komposit an den Elektroden messbare ferroelektrische Polarisation P_{fe} , wenn alle eingebetteten Partikel im Komposit aus einer einzigen Domäne bestehen, die mit einer ferroelektrischen Polarisation P_{par} in Schichtnormalenrichtung polarisiert ist. (Simulation einer Art Mischungsregel für ferroelektrische Polarisationen, ähnlich derer für die Dielektrizitätskonstante in Kompositen)
3. das elektrische Feld, das innerhalb eines Partikels, der in eine dielektrische Kompositmatrix eingebettet ist, aufgrund seiner ferroelektrischen Polarisation P_{par} entsteht (Depolarisationsfeld E_{depol})

4. Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.1. Aufbau einer geeigneten ferroelektrischen Messmethode

Um der essentiellen Frage nachzugehen, ob partikuläre Strukturen ferroelektrisch schaltbar sind, muss sichergestellt sein, dass eine Messmethode angewandt wird, die Messartefakte, wie sie in Kapitel 2.3.2 vorgestellt wurden, ausschließt und damit nur die reale ferroelektrische Polarisation P_r korrigiert von parasitären Effekten wiedergibt. In dieser Arbeit wurde dazu eine Messmethode entwickelt, bei der die ferroelektrische Ladung Q_{fe} nach dem Prinzip schaltender und nicht-schaltender Pulse, ähnlich der PUND Methode [Scott ('89); Traynor ('97)], von Ladungen nicht-ferroelektrischen Ursprungs (Q_d = dielektrisch, Q_c = resistiv, etc.) separiert werden kann. Die remanente ferroelektrische Polarisation P_r lässt sich dann mit Hilfe der Fläche des ferroelektrischen Kondensators A über folgenden Zusammenhang aus der ferroelektrischen Ladung Q_{fe} berechnen:

$$P_r = \frac{Q_{fe}}{A}. \quad 4-1$$

Zur Unterscheidung der verschiedenen Ladungstypen wird folgendes Spannungsprofil an den Kondensator angelegt (Abbildung 4.1).

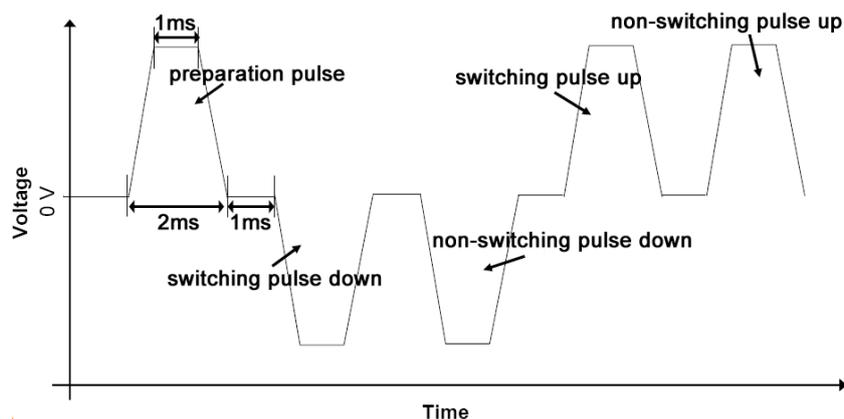


Abbildung 4.1: Spannungsprofil, das in der entwickelten Messmethode an die Probe angelegt wird

Den zur eigentlichen Messung der ferroelektrischen Ladung Q_{fe} benötigten Spannungspulsen (Pulse 2 - 5) ist ein Resetpuls vorgeschaltet, der einen Polarisationszustand unabhängig von der Vorgeschichte der Probe als Ausgangszustand definiert. Anstatt der häufig verwendeten Rechteckpulse wird die Probe in dieser Arbeit mit trapezförmigen Pulsen getrieben, um einen frühzeitigen elektrischen Durchschlag zu verhindern. Es konnten dadurch deutlich höhere Spitzenspannungen an

die Probe angelegt werden. Die Pulsweite kann hierbei beliebig variiert werden, ist aber standardmäßig auf $t_p = 2$ ms festgesetzt.

Die Ladung Q_s , die aufgrund eines schaltenden Spannungspulses (Puls 2 und Puls 4 in Abbildung 4.1) auf die Probe fließt, enthält sowohl die ferroelektrische Ladung Q_{fe} als auch die nichtferroelektrischen Anteile Q_{ns} ($Q_{ns} = Q_d + Q_c + \dots$ vgl. Gleichung 2-19). Im Gegensatz dazu enthält die Stromantwort bei einem anschließenden Puls mit gleicher Polung (nichtschtender Puls; Pulse 3 und 5 in Abbildung 4.1) nur noch die nichtferroelektrischen Ladungsanteile Q_{ns} , da die ferroelektrische Polarisation der Probe bereits in Spannungsrichtung ausgerichtet ist. Abbildung 4.2 zeigt eine typische Stromantwort eines ferroelektrischen Kondensators auf das beschriebene Spannungsprofil.

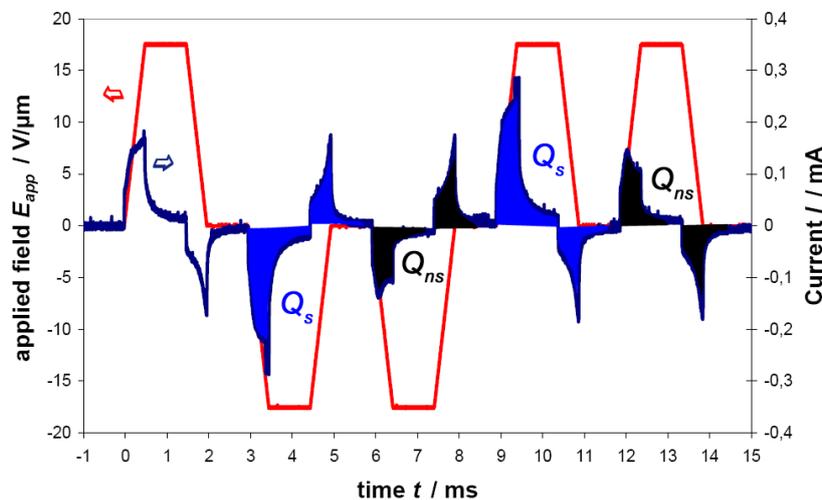


Abbildung 4.2: Typische Stromantwort eines ferroelektrischen Kondensators auf das Spannungsprofil aus Abbildung 4.1. Unterscheidung zwischen schaltender Ladung Q_s (blau) und nichtschaltenden Ladungsanteilen Q_{ns} (schwarz)

Deutlich kann zwischen der schaltenden Ladung Q_s (blaue Fläche; bestehend aus ferroelektrischer Ladung Q_{fe} und nichtferroelektrischen Anteilen Q_{ns}) und der nichtschaltenden Ladung Q_{ns} (schwarze Fläche) unterschieden werden. Folglich lässt sich durch Subtraktion der nichtschaltenden Ladung Q_{ns} von der schaltenden Q_s die ferroelektrische Ladung Q_{fe} extrahieren:

$$Q_{fe} = Q_s - Q_{ns} \quad 4-2$$

Anstatt die Ladung direkt in der Messschaltung aus dem Messstrom zu integrieren (wie in Sawyer-Tower oder Virtual Ground Schaltungen), wird hier ein variabler Messwiderstand in Serie zum ferroelektrischen Kondensator geschaltet (Shunt Methode [Schloss ('03)]). Der Spannungsabfall über diesen Widerstand wird mit einem Digitaloszilloskop aufgezeichnet und ist über das Ohmsche

Gesetz proportional zum Strom, der auf die Probe fließt. Abbildung 4.3 zeigt den verwendeten Messaufbau schematisch auf.

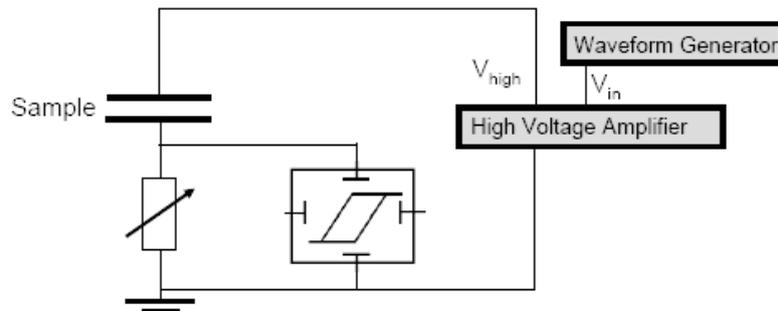


Abbildung 4.3: Schematischer Messaufbau

Durch anschließende softwaremäßige Integration des am Oszilloskop aufgezeichneten Stromverlaufes erhält man die gewünschten Ladungen Q_s und Q_{ns} . Das benötigte Spannungsprofil wird von einem Funktionsgenerator (HP 33120A, Hewlett Packard, USA) erzeugt, durch einen Hochspannungsverstärker (TREK 609E-6, TREK Inc., USA) verstärkt und über Kontaktspitzen an die Elektroden der Probe angelegt.

Mit der in diesem Kapitel vorgestellten Messmethode ist es möglich, die ferroelektrische Polarisation von beliebig gearteten Proben korrekt zu bestimmen. Sogar für den Fall eines nicht-linearen verlustbehafteten Dielektrikums kann eindeutig zwischen realer remanenter Polarisation P_r und Messartefakten unterschieden werden. Der große Vorteil dieser Messmethode gegenüber anderen Kompensationsverfahren [Diamant ('57); Sinha ('65); Ornelas-Arciniega ('98)] liegt darin, dass die Kenntnis eines funktionellen Zusammenhangs der parasitären Effekte mit dem angelegten Feld irrelevant für eine erfolgreiche Kompensation ist. Durch die gleichzeitige Integration der auf- und entladenden Ströme für jeden Spannungspuls wird sogar eine etwaige Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ_c vom Polarisationszustand berücksichtigt. Die einzige Annahme, die in der Ableitung dieser Messmethode steckt, ist, dass die Leitfähigkeit der Probe unabhängig vom Polarisationszustand der Probe ist.

Über die Bestimmung der korrekten ferroelektrischen Polarisation hinaus erlaubt die vorgestellte Messmethode auch die Darstellung artefaktbefreiter P - E_{app} Hysteresekurven. Indem das Spannungsprofil von trapezförmigen Pulsen zu Dreieckspulsen gewandelt wird, entsteht ein in Teilbereichen linearer Zusammenhang zwischen angelegtem Feld und Zeit. Eine Integration über die Zeit liefert dann die gewünschte Abhängigkeit $P(E_{app})$:

$$P(E_{app}) = \frac{1}{A} \int_0^{t(E_{app})} (I(t) - I(t + t_p)) dt . \quad 4-3$$

Die in diesem Kapitel vorgestellte Messmethode wurde bereits detailliert in [Lehnert ('09)] veröffentlicht. Neben der in dieser Arbeit beschriebenen Charakterisierung von partikulären Strukturen kann sie auch für die Bestimmung der remanenten Polarisation P_r von dünnen, über CVD (Chemical Vapour Deposition) Prozesse hergestellten ferroelektrischen Schichten benutzt werden [Jakob ('09); Veith ('11)].

Da es sich in der vorliegenden Arbeit gezeigt hat, dass die geschaltete Polarisation in 0-3 Konnektivität Kompositen zeitlich nicht stabil ist, ist die mit dieser modifizierten PUND Methode verbundene Messung der nach 1 ms auf der Probe befindlichen Polarisation $P_{fe} = Q_{fe}/A$ (siehe Messprofil in Abbildung 4.1) nicht mit der für Keramiken bekannten remanenten Polarisation P_r gleichzusetzen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Werte für die ferroelektrische Polarisation P_{fe} beziehen sich daher auf eine instantane Polarisierung der Proben nach 1 ms. Um den zeitlichen Verlauf der Polarisation P_{fe} , das sogenannte Retentionverhalten, der Kompositproben aufnehmen zu können, wird der zeitliche Abstand t_r zwischen einem eine Polarisationsrichtung in das Komposit schreibenden Puls und einem nachfolgenden Leseimpuls variiert.

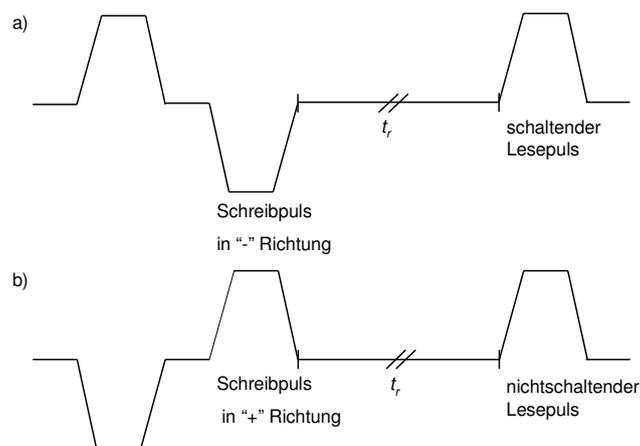


Abbildung 4.4: Spannungspulsfolge zur Messung der zeitlichen Entwicklung der in das ferroelektrische Komposit geschriebenen Polarisation (Retentionverhalten); a) schaltender Fall, b) nichtschtender Fall

Dazu wird das in Abbildung 4.4 gezeigte Spannungsprofil an die Probe angelegt und die im Leseimpuls enthaltene Ladung für den schaltenden (Abbildung 4.4 a); $Q_s(t_r)$ und nichtschtenden (Abbildung 4.4 b); $Q_{ns}(t_r)$ Fall miteinander verglichen. Diese Messmethode entspricht dem Verfahren zum Auslesen des Speicherzustandes in einem ferroelektrischen Speicher. Aus der

Differenz der beiden aus der Stromantwort integrierten Ladungen ergibt sich die zum Zeitpunkt t_r noch auf der Probe befindliche Polarisation $P_{fe}(t_r)$:

$$P_{fe}(t_r) = \frac{Q_r(t_r)}{2A} = \frac{Q_s(t_r) - Q_{ns}(t_r)}{2A}. \quad 4-4$$

4.2. Polarisierbarkeit partikulärer Strukturen

Über das in Kapitel 3.1 vorgestellte Beschichtungsverfahren konnten BaTiO₃ Partikel mit einem Partikeldurchmesser $d_{SSA} = 300$ nm (Inframat 300) bis zu einer Packungsdichte von ~ 50 vol.-% auf einem Aluminiumsubstrat verdichtet werden. Die Schichtdicke dieses Keramik/Luft Komposites beträgt $d = 55,7 \pm 0,8$ μm .

Wird jetzt diese sehr einfache partikuläre Schicht mithilfe des in Kapitel 4.1 beschriebenen Messaufbaus für verschiedene maximal angelegte elektrische Felder E_{app} ferroelektrisch charakterisiert, so stellt sich die in Abbildung 4.5 gezeigte Abhängigkeit der gemessenen ferroelektrischen Polarisation P_{fe} vom angelegten elektrischen Feld ein. Mit ansteigendem äußerem elektrischem Feld wächst die ferroelektrische Polarisation der partikulären Schicht immer weiter an.

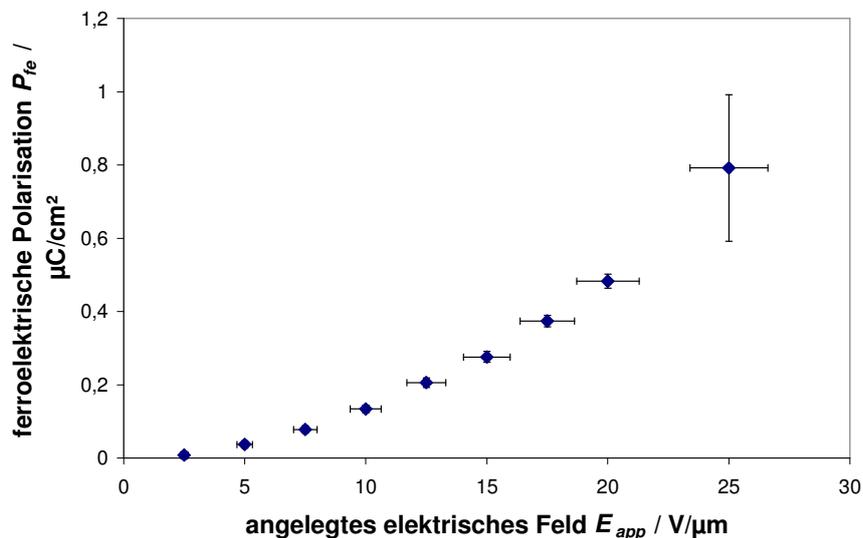


Abbildung 4.5: Feldstärkenabhängigkeit der ferroelektrischen Polarisation in einer partikulären Struktur bestehend aus ~ 50 vol.-% BaTiO₃ Partikel abgeschieden über centrifugal casting auf ein Al-Substrat

Auch wenn die maximal erzielte ferroelektrische Polarisation der Schicht mit $P_{fe}(25\text{V}/\mu\text{m}) = 0,8 \pm 0,2$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ nur ca. 6 % des veröffentlichten Wertes für BaTiO₃ Keramiken ($P_r = 14,5$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$;

[Deshpande ('05)]) beträgt, konnte mit dieser Messung zum ersten Mal, nach bestem Wissen, die ferroelektrische Schaltbarkeit an partikulären Systemen nachgewiesen werden [Lehnert ('09)]. Die geringere ferroelektrische Polarisierung trotz des viel höheren angelegten Gesamtfeldes ($E_{app} = 25 \text{ V}/\mu\text{m}$) kann über die niedrige Dielektrizitätskonstante der Umgebung und dem damit verbundenen niedrigen im Mittel am Partikel anliegenden elektrischen Feld erklärt werden (siehe Kapitel 2.2.3.2). Ein höheres Feld ließ sich nicht an die Schicht anlegen, da es zu einem elektrischen Durchschlag der Schicht führte. Das lokale elektrische Feld reicht selbst bei hohen äußeren elektrischen Feldern nicht für alle Partikelbereiche zur ferroelektrischen Polarisierung aus, so dass mit zunehmendem äußerem elektrischem Feld immer weitere zusätzliche Partikelbereiche polarisiert werden können. Eine definierte Koerzitivfeldstärke bzw. Sättigung der Polarisierung, wie für Einkristalle und Keramiken, konnte daher für diese partikuläre Struktur nicht beobachtet werden.

Wie wichtig eine vollständige Korrektur nichtferroelektrischer Polarisationsanteile für die ferroelektrische Charakterisierung von partikulären Strukturen ist, wird ersichtlich, wenn die kompensierte und nichtkompensierte Hystereseurve (P - E_{app} Kurve) für diese partikuläre Schicht generiert wird. Abbildung 4.6 zeigt die Hysteresekurve, gemessen mit einem konventionellen Sawyer-Tower Schaltkreis bei einem angelegten Feld von $E_{app} = 20 \text{ V}/\mu\text{m}$, im Vergleich zu einer mit der in dieser Arbeit entwickelten Messmethode nach Gleichung 4-3 berechneten Kurve. Die konventionelle Methode suggeriert eine um einen Faktor 1,7 größere remanente Polarisierung $P_{rS} (20 \text{ V}/\mu\text{m}) \approx 0,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ im Vergleich zu der korrekt bestimmten ferroelektrischen Polarisierung $P_{fe} (20 \text{ V}/\mu\text{m}) = 0,48 \pm 0,02 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

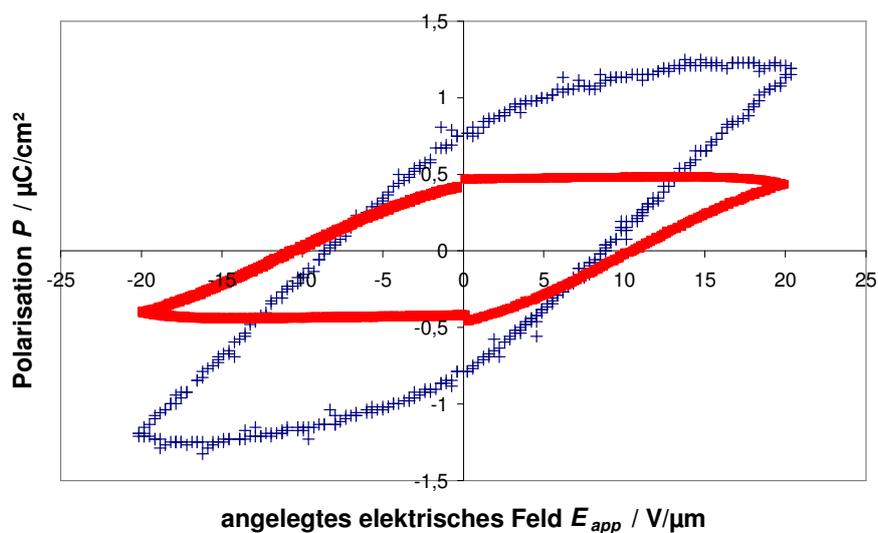


Abbildung 4.6: Ferroelektrische Hysteresekurven einer partikulären Schicht bestehend aus $\sim 50 \text{ vol.-% BaTiO}_3$ Partikeln abgeschieden über centrifugal casting auf ein Al-Substrat: aufgezeichnet über einen Sawyer-Tower Schaltkreis (+) und korrigierte Kurve berechnet über die modifizierte PUND Methode (■)

Dieses Ergebnis bestätigt die Argumentation aus Kapitel 2.3.1. Daher wird im weiteren Verlauf der Arbeit nur noch die in dieser Arbeit entwickelte modifizierte PUND Methode zur ferroelektrischen Charakterisierung der Proben verwendet.

4.3. 2D Simulation des Kompositverhaltens

4.3.1. Simulation der elektrischen Feldverteilung

Abbildung 4.7 zeigt die simulierte elektrische Feldverteilung für verschiedene Volumenanteile von ferroelektrischen Partikeln ($\epsilon_{fe} = 1000$) in einer dielektrischen Matrix ($\epsilon_m = 10$) und einem äußeren angelegten Feld $E_{app} = 100 \text{ V}/\mu\text{m}$.

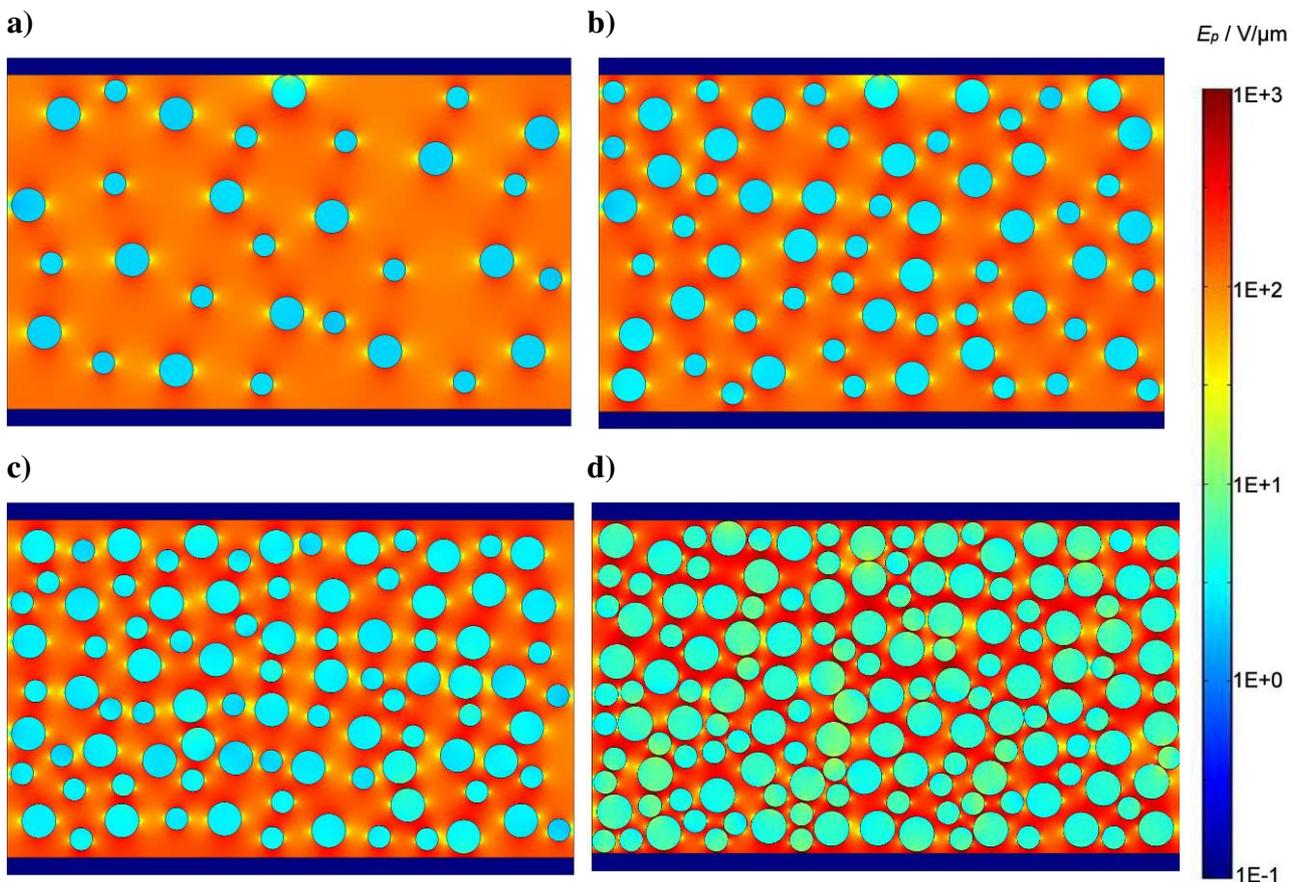


Abbildung 4.7: Elektrische Feldverteilung (logarithmische Farbskala) in einem Komposit bestehend aus einer dielektrischen Matrix ($\epsilon_m = 10$; $\sigma_m = 0 \text{ S/m}$) und ferroelektrischen Partikel ($\epsilon_{fe} = 1000$) mit variierendem Füllgrad: a) 10 vol.-%, b) 20 vol.-%, c) 30 vol.-%, d) 50 vol.-%. Das äußere Feld ist in diesem Fall $E_{app} = 100 \text{ V}/\mu\text{m}$

Die Simulationen zeigen, dass die Feldverteilung in einem 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Komposit sehr inhomogen für eine zufällige Partikelanordnung ist. Generell ist das elektrische Feld

in den Partikeln im Vergleich zum Feld in der Matrix deutlich reduziert (\sim ein Hundertstel des äußeren elektrischen Feldes), wobei es je nach Umgebung der Partikel auch innerhalb der Partikel variieren kann. Besonders deutlich wird dieser Effekt für höhere Füllgrade. Des Weiteren fällt auf, dass für hohe Füllgrade das elektrische Feld in den Partikelzwischenräumen in Feldrichtung (oberhalb der Partikel in Abbildung 4.7) teilweise signifikant über dem äußeren angelegten elektrischen Feld liegen kann. Diese Tatsache kann zu einem frühen elektrischen Durchschlag für solche Kompositstrukturen führen. In den Partikelzwischenräumen senkrecht zur Feldrichtung (neben den Partikeln in Abbildung 4.7) hingegen ist das Feld etwas erniedrigt. Die Feldstärke, die im Mittel über den Partikeln anliegt, scheint mit zunehmendem Füllgrad anzusteigen.

4.3.2. Simulation des mittleren an den Partikeln anliegenden elektrischen Feldes E_p

4.3.2.1. Abhängigkeit vom Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten

Abbildung 4.8 zeigt die simulierte Abhängigkeit des mittleren am Partikel anliegenden elektrischen Feldes E_p vom Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten von Partikel und Matrix ϵ_{fe}/ϵ_m für ein zu 50 vol.-% mit Partikeln gefülltes Komposit und einem äußeren angelegten elektrischen Feld $E_{app} = 100$ V/ μ m (blaue Datenpunkte (\blacklozenge)).

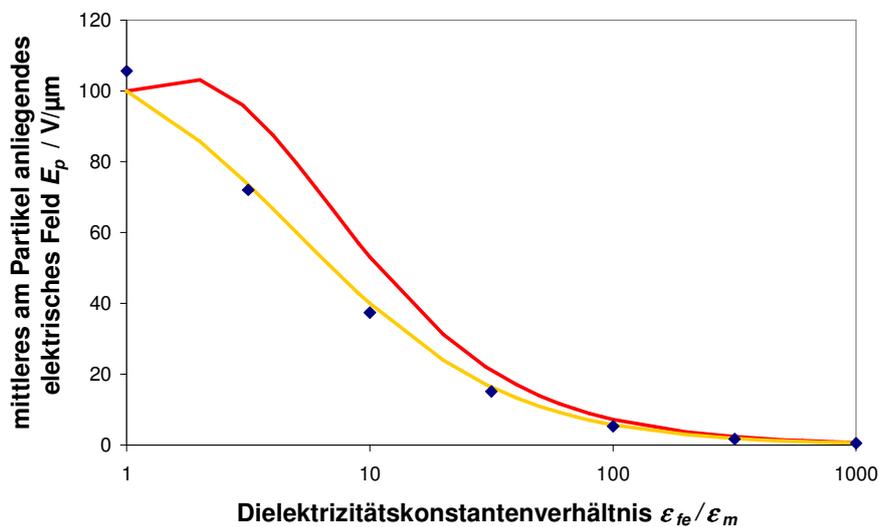


Abbildung 4.8: Vergleich der simulierten Feldstärke am Partikel mit theoretisch berechneten Werten; mit Füllgrad $v_{fe} = 50$ vol.-%, einem angelegten elektrischen Feld $E_{app} = 100$ V/ μ m und einer Matrixleitfähigkeit $\sigma_m = 0$ S/m; in dieser Arbeit simulierte Daten (\blacklozenge); nach Furukawa et al. berechnete Werte (Gleichung 2-11; gelbe Linie); nach Jayasundere et al. berechnete Werte (Gleichung 2-12; rote Linie)

Das am Partikel im Mittel ankommende elektrische Feld sinkt mit zunehmendem Dielektrizitätskonstantenverhältnis deutlich ab. Für Partikel mit einer hohen Dielektrizitätskonstante, wie z.B. BaTiO₃ Partikel, in einer Matrix mit niedriger Dielektrizitätskonstante sind nur noch Bruchteile des angelegten Feldes (< 1%) für die Partikel sichtbar. Dieser Zusammenhang ließ sich bereits anhand von einfachen Modellbetrachtungen in Kapitel 2.2.3.2 theoretisch vorhersagen. Die in dieser Arbeit über finite Elemente simulierten Feldstärkewerte stimmen für einen Partikelfüllgrad von $v_{fe} = 50$ vol.-% sehr gut mit den Werten überein, die sich aus der analytischen Formel für das elektrische Feld in einem Partikel nach Furukawa et al. (gelbe Linie; Gleichung 2-11) ergeben und liegen leicht unterhalb der Kurve berechnet nach der Formel von Jayasundere et al. (rote Linie; Gleichung 2-12).

4.3.2.2. Abhängigkeit vom Füllgrad v_{fe}

In Abbildung 4.9 sind die Simulationsergebnisse für das im Mittel am Partikel anliegende Feld E_p für verschiedene Volumenanteile von Partikeln v_{fe} dargestellt (blaue Datenpunkte (◆)).

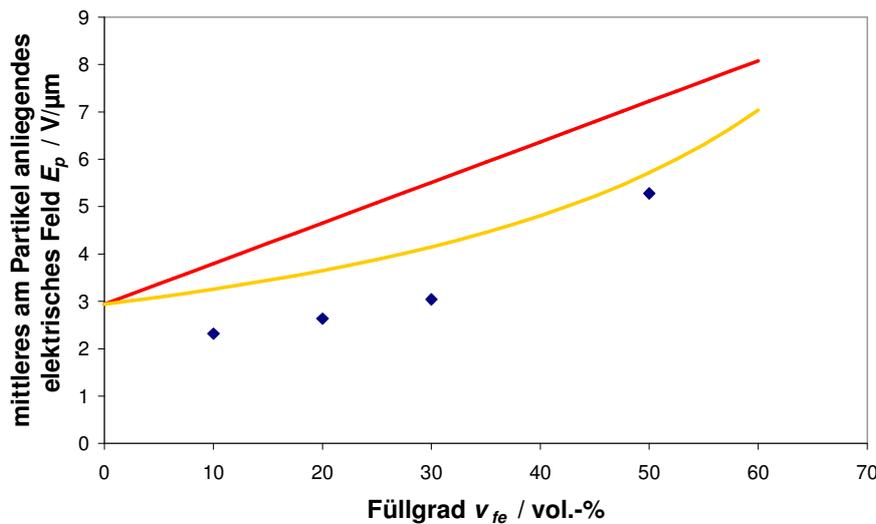


Abbildung 4.9: Vergleich der simulierten Feldstärke am Partikel mit theoretisch berechneten Werten für verschiedene Füllgrade; mit Dielektrizitätskonstante der Matrix $\epsilon_m = 10$, Dielektrizitätskonstante der Partikel $\epsilon_{fe} = 1000$, einem angelegten elektrischen Feld $E_{app} = 100$ V/μm und einer Matrixleitfähigkeit $\sigma_m = 0$ S/m; in dieser Arbeit simulierte Daten (◆); nach Furukawa et al. berechnete Werte (Gleichung 2-11; gelbe Linie); nach Jayasundere et al. berechnete Werte (Gleichung 2-12; rote Linie)

Das am Partikel anliegende Feld E_p steigt, wie bereits in Abbildung 4.7 ersichtlich, mit zunehmendem Füllgrad der Hoch-DK Partikel an. Für höhere Partikelfüllgrade nähern sich die simulierten Daten den nach Furukawa et al. (Gleichung 2-11) analytisch berechneten Werten (gelbe

Linie) an. Sie liegen generell jedoch unterhalb den nach den beiden Formeln aus Kapitel 2.2.3.2 berechneten Kurven.

4.3.2.3. Abhängigkeit von der Matrixleitfähigkeit σ_m

In Abbildung 4.10 ist das Ergebnis der Simulation zur Abhängigkeit des am Partikel im Mittel anliegenden Feldes E_p von der Leitfähigkeit der den Partikel umgebenden Matrix σ_m dargestellt.

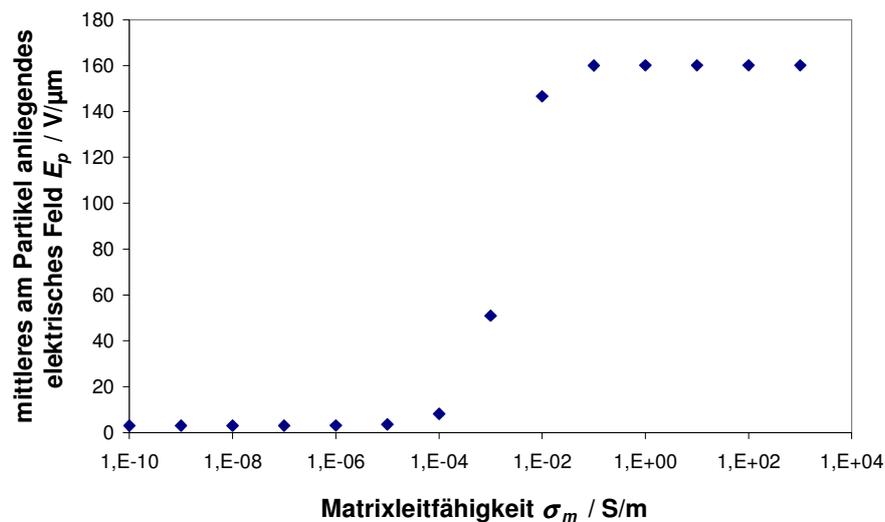


Abbildung 4.10: Simulierte Feldstärkenabhängigkeit von der Matrixleitfähigkeit mit Füllgrad $v_{fe} = 30$ vol.-%, Dielektrizitätskonstante der Matrix $\epsilon_m = 10$, Dielektrizitätskonstante der Partikel $\epsilon_{fe} = 1000$ und einem angelegten elektrischen Feld $E_{app} = 100$ V/ μ m

Für sehr niedrige Leitfähigkeiten, d.h. für stark isolierende Matrixmaterialien, liegt ein deutlich reduziertes elektrisches Feld am Partikel an. Die dielektrische Matrix schirmt das äußere elektrische Feld vom Partikel ab. Da die in dieser Arbeit verwendeten Matrixsysteme Isolatoren sind, liegen ihre Leitfähigkeiten im vorderen Plateaubereich von Abbildung 4.10. Der Einfachheit halber wird daher in den FEM Simulationen häufig $\sigma_m = 0$ S/m gesetzt. Die Simulation in Abbildung 4.10 zeigt, dass erst für Leitfähigkeiten im Bereich $\sigma_m = 1 \cdot 10^{-3}$ S/m das im Mittel am Partikel anliegende Feld sprunghaft ansteigt und sogar das äußere am Komposit anliegende elektrische Feld übertrifft. Dieser sprunghafte Anstieg kann dadurch erklärt werden, dass die Matrix ab dieser Leitfähigkeit als Leiter wirkt, der das äußere Feld an die Partikel weiterleitet.

4.3.3. Simulation der ferroelektrischen Polarisation eines Komposites P_{fe}

Abbildung 4.11 gibt die simulierte Abhängigkeit der ferroelektrischen Polarisation eines Komposites P_{fe} von der ferroelektrischen Polarisation der eingebetteten Partikel P_{par} für den Fall, dass alle eingebetteten Partikel aus einer einzigen ferroelektrischen Domäne bestehen, die in Schichtnormalenrichtung polarisiert ist, wieder.

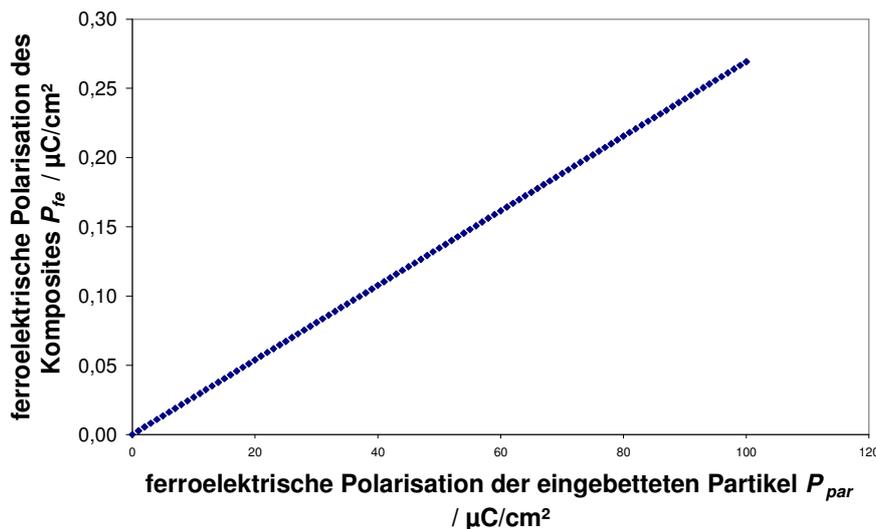


Abbildung 4.11: Simulierte Abhängigkeit der ferroelektrischen Kompositpolarisation P_{fe} von der Polarisation der eingesetzten Partikel P_{par} für ein 50 vol.-% Komposit ($\epsilon_{fe}=1000$; $\epsilon_m = 1$; $\sigma_m = 0 \text{ S/m}$; $E_{app} = 0 \text{ V}/\mu\text{m}$)

Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Kompositpolarisation und Polarisation der eingesetzten Partikel. Auffällig ist hierbei, dass obwohl die Partikel bei so hohem Volumenanteil ($v_{fe} = 50 \text{ vol.-%}$) in der Projektion auf die Schichtoberfläche die komplette Kompositfläche mit ferroelektrischem Material ausfüllen würden, die ferroelektrische Polarisation des Komposites im Vergleich zu derer dieser eingesetzten Partikel deutlich reduziert ist. Es gilt:

$$P_{fe} = WF \cdot P_{par} \text{ mit } WF < 1. \quad 4-5$$

Als Grund für diese Reduzierung kann die dielektrische Matrix, welche die Partikel umgibt, angesehen werden. Sie schirmt die ferroelektrischen Polarisationsladungen an der Oberfläche eines polarisierten Partikels von den Elektroden des Komposites ab, so dass die Ladungsdichte, die zur Kompensation dieser ferroelektrischen Ladungen auf den Kompositelektroden verbleibt, vermindert ist. Da letztendlich diese auf den Elektroden verbleibende Ladungsdichte der ferroelektrischen Polarisation des Komposites entspricht, wird für ein solches Komposit eine erheblich niedrigere ferroelektrische Polarisation gemessen. In den nachfolgenden Kapiteln wird daher die Abhängigkeit

des Wirkfaktors WF , welcher angibt, wie viel der Partikelpolarisation P_{par} an den Elektroden des Komposites als Kompositpolarisation P_{fe} wirkt, von den Materialkonstanten der Kompositkomponenten untersucht.

4.3.3.1. Abhängigkeit vom Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten

Die Abhängigkeit der dielektrischen Abschirmung der Partikelpolarisation P_{par} von den Komposit Elektroden (Wirkfaktor WF) vom Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten von Partikel und Matrix ist in Abbildung 4.12 gezeigt.

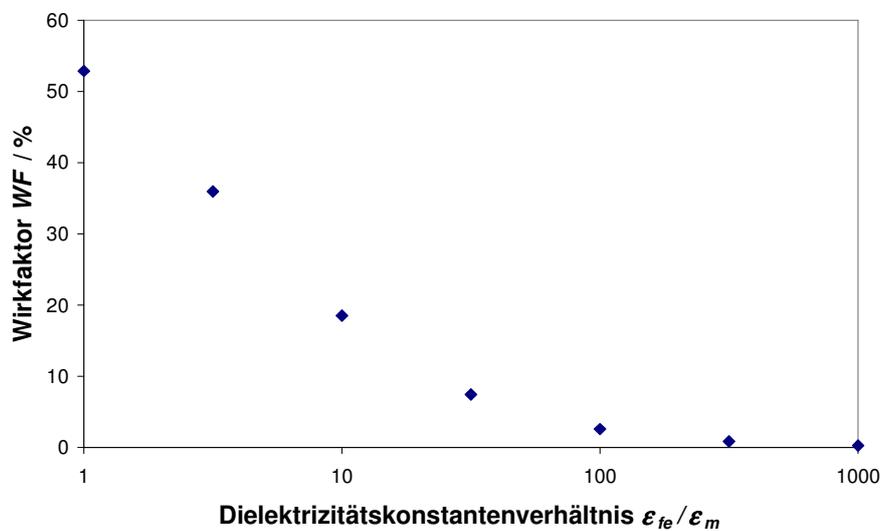


Abbildung 4.12: Abhängigkeit des Wirkfaktors WF vom Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{fe}/ϵ_m in einem mit 50 vol.-% Partikel gefüllten Komposit ($E_{app} = 0 \text{ V}/\mu\text{m}$; $\sigma_m = 0 \text{ S/m}$)

Die Simulation ergab, dass die dielektrische Abschirmung umso gravierender ist je höher die Dielektrizitätskonstante der Partikel im Vergleich zu der der Matrix ist. Daher können selbst in hochgefüllten Kompositen aufgrund des vermutlich vorliegenden DK-Kontrastes ($\epsilon_m \sim 10$, $\epsilon_{fe} \sim 1000$, $\sigma_m \sim 0 \text{ S/m}$) nur wenige Prozent (ca. 2,5 %) des Wertes der eingesetzten Partikel erwartet werden. Unter der Annahme, dass die Polarisation eines einzelnen Partikels P_{par} der eines Bariumtitanateinkristalls entspricht, $P_{par} = 23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, ergibt sich laut dieser Simulation für die Polarisation eines solchen mit 50 vol.-% BaTiO₃ Partikel gefüllten Komposites nur maximal $P_{fe} \sim 0,58 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, für den Fall, dass alle Partikel im Komposit in Schichtnormalenrichtung bis zur Sättigung polarisiert sind.

4.3.3.2. Abhängigkeit vom Füllgrad v_{fe}

Abbildung 4.13 gibt den Wirkfaktor der Partikelpolarisation P_{par} für variierende Partikelfüllgrade v_{fe} im Komposit wieder. Es zeigt sich ein Anstieg mit wachsendem Partikelfüllgrad, so dass sich durch eine Erhöhung des Füllgrades von 10 vol.-% auf 50 vol.-% die im Komposit messbare Polarisation P_{fe} nahezu verzehnfachen lässt.

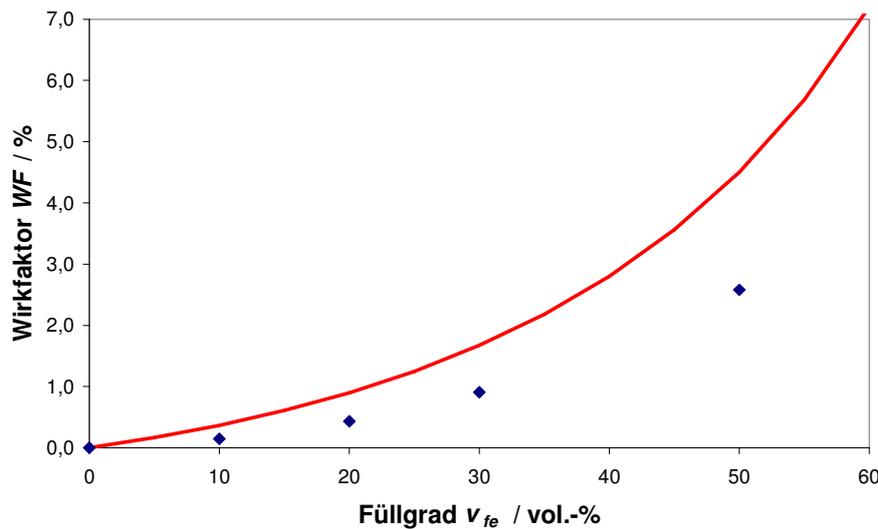


Abbildung 4.13: Simulierte Abhängigkeit der Abschirmung vom Füllgrad der ferroelektrischen Partikel v_{fe} ($\epsilon_m = 10$; $\sigma_m = 0$ S/m; $\epsilon_{fe} = 1000$; $E_{app} = 0$ V/ μ m); analytische Mischungsregel nach Wada et al. (rote Linie)

Die in dieser Arbeit erstmals über ein FEM Modell simulierte erzielbare Polarisation eines 0-3 Konnektivität Komposites P_{fe} in Abhängigkeit von der Polarisation der einzelnen Partikel P_{par} (ausgedrückt im Wirkfaktor WF) liegt vom Verlauf unterhalb der bisher einzigen veröffentlichten Mischungsregel (rote Linie in Abbildung 4.13) für Polarisationen (Wada et al. aus [Mendiola ('85)]):

$$P_s = \underbrace{\frac{3v_{fe} \cdot (1 + v_{fe})}{(1 - v_{fe})}}_{WF_{Wada}} \cdot \frac{\epsilon_m}{\epsilon_{fe}} \cdot P_{par} \quad 4-6$$

Diese analytische Mischungsregel wurde jedoch nicht für die Modellierung von Kompositen hergeleitet, sondern zur Berechnung der Polarisation in einem teilkristallinen ferroelektrischen Polymer.

4.3.3.3. Abhängigkeit von der Matrixleitfähigkeit σ_m

Wird nun die Abhängigkeit der dielektrischen Abschirmung von einer Leitfähigkeit in nicht ideal isolierenden Matrixmaterialien aufgetragen (Abbildung 4.14), so wird ersichtlich, dass bereits sehr geringe Matrixleitfähigkeiten im Bereich $\sigma_m = 1 \cdot 10^{-9}$ S/m zu einer beträchtlichen Vergrößerung der maximal erreichbaren Polarisierung im Komposit P_{fe} bei gleicher Partikelpolarisation P_{par} führen.

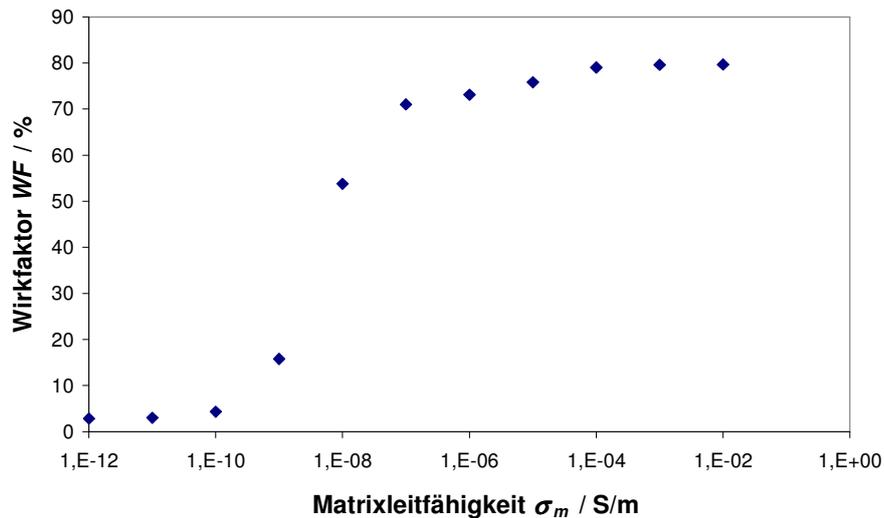


Abbildung 4.14: Simulierte Abhängigkeit der Abschirmung der Partikelpolarisation P_{par} von der Leitfähigkeit der Matrix ($\epsilon_m = 10$; $\nu_{fe} = 50$; $\epsilon_{fe} = 1000$; $E_{app} = 0$ V/ μ m)

Der Wirkfaktor steigt laut Simulation ab einer Matrixleitfähigkeit von ca. $\sigma_m = 1 \cdot 10^{-10}$ von wenigen Prozent bis auf ca. 80 % für höhere Leitfähigkeiten an. Dies zeigt, dass bereits bei geringen Matrixleitfähigkeiten genügend Ladungsträger zur Kompensation der dielektrisch abgeschirmten ferroelektrischen Polarisationsladungen an die Partikeloberfläche fließen können. Damit kann die Polarisierung der Partikel P_{par} an die Kompositelektroden weitergeleitet werden.

4.3.4. Simulation des Depolarisationsfeldes im Partikel E_{depol}

4.3.4.1. Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante der Matrix ϵ_m

Die ferroelektrischen Ladungen an der Oberfläche eines polarisierten Partikels erzeugen im Inneren des Partikels ein elektrisches Feld, das sogenannte Depolarisationsfeld E_{depol} . In Abbildung 4.15 ist die Abhängigkeit dieses im Mittel in einem vollständig polarisierten Partikel wirkenden Depolarisationsfeldes von der Dielektrizitätskonstante der umgebenden Matrix ohne ein äußeres

elektrisches Feld dargestellt. Das Depolarisationsfeld fällt von ca. 25 V/ μm für niedrige Matrix-DK mit zunehmender Matrix-DK auf ca. 1 V/ μm ab.

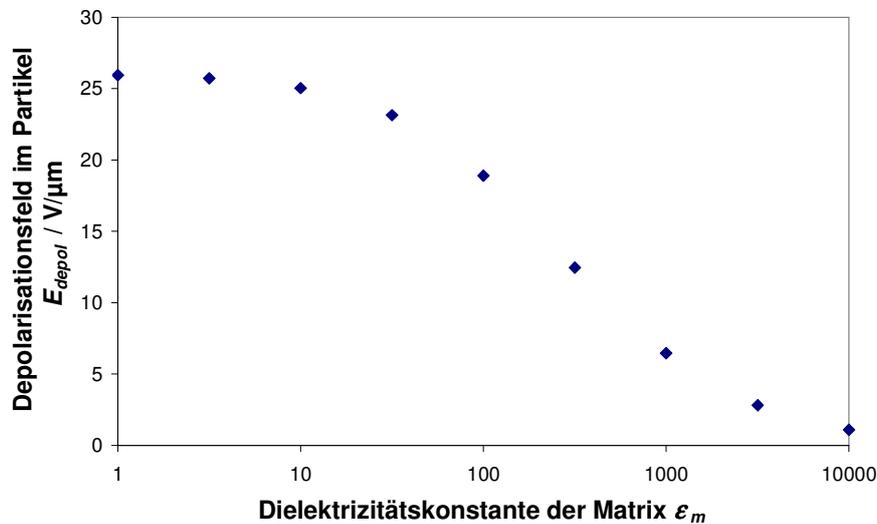


Abbildung 4.15: Abhängigkeit des elektrischen Feldes in einem ferroelektrischen Partikel, der in ein 50 vol.-% Komposit eingebettet ist und mit $P_{\text{par},S} = 23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ polarisiert ist ($E_{\text{app}} = 0 \text{ V}/\mu\text{m}$; $\epsilon_{fe} = 1000$; $\sigma_m = 0 \text{ S/m}$)

Interessant ist hierbei, dass für niedrige Matrixdielektrizitätskonstanten, wie sie in dieser Arbeit vorkommen, die ferroelektrischen Oberflächenladungen so ungenügend durch dielektrische Gegenladungen kompensiert werden können, dass das resultierende Depolarisationsfeld die Koerzitivfeldstärke für Bariumtitanat bei weitem übersteigt. Es sollte daher nach Wegnahme des ursprünglich polarisierenden äußeren elektrischen Feldes zu einem Zurückschalten der Polarisation in einzelnen Partikeldomänen kommen, bis das aus der gesamten ferroelektrischen Partikelpolarisation resultierende Depolarisationsfeld unter die Koerzitivfeldstärke der Partikel fällt. Für höhere Dielektrizitätskonstanten in der Partikelumgebung ist dieser Effekt deutlich geringer. Die generelle Existenz eines solchen depolarisierenden Feldes in Ferroelektrika ist weitestgehend bekannt, da die Reduzierung des Depolarisationsfeldes eine der treibenden Kräfte zur Ausbildung von ferroelektrischen Domänen in ungepolten Einkristallen und Keramiken ist. Im Normalfall ist dieses Feld jedoch sehr gering und meist durch Ladungen auf einer dem Ferroelektrikum angrenzenden Elektrode kompensiert, so dass zeitlich stabile Polarisationen für mit Elektroden versehene Keramiken bzw. Einkristalle entstehen. Für sehr dünne keramische Schichten mit Schichtdicken im Bereich weniger hundert Nanometer konnte die Präsenz eines Depolarisationsfeldes jedoch trotz einer äußeren Elektrode aufgrund von einer dielektrischen Interfaceschicht zwischen Elektrode und Ferroelektrikum bereits experimentell und analytisch gezeigt werden [Junquera ('03); Kim ('05)].

4.3.4.2. Abhängigkeit vom Füllgrad v_{fe}

Der Einfluss des Füllgrades auf die Höhe des Depolarisationsfeldes ist sehr gering, wie Abbildung 4.16 verdeutlicht. So fällt das Depolarisationsfeld nur um wenige Prozent bei einem Anstieg des Partikelvolumenanteils von 10 vol.-% auf 50 vol.-%.

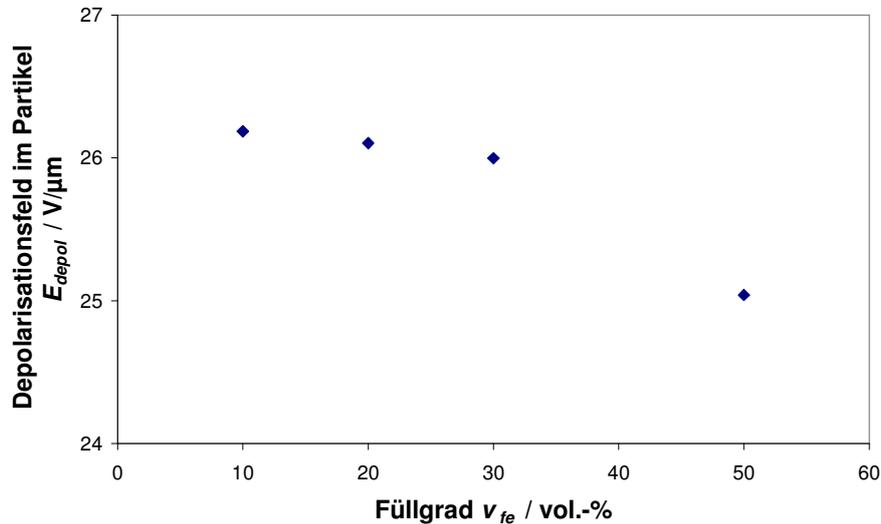


Abbildung 4.16: Abhängigkeit des Depolarisationsfeldes E_{dep} vom Füllgrad der ferroelektrischen Partikel v_{fe} ($\epsilon_{fe} = 1000$; $\epsilon_m = 10$, $\sigma_m = 0$ S/m; $E_{app} = 0$ V/μm)

Die zunehmende Nähe entgegengesetzt geladener Oberflächenladungen auf benachbarten Partikeln verringert das Depolarisationsfeld in einem Partikel zwar. Aber selbst ein Füllgrad von 50 vol.-% reicht bei weitem nicht für eine gegenseitige Kompensation der Partikeloberflächenladungen aus.

4.3.4.3. Abhängigkeit von der Matrixleitfähigkeit σ_m

Der Einfluss der Matrixleitfähigkeit auf die Höhe des Depolarisationsfeldes wird durch die in Abbildung 4.17 gezeigte Simulation beschrieben. Das Depolarisationsfeld fällt von seinem hohen Wert für komplett isolierende Matrizen ab einer Matrixleitfähigkeit $\sigma_m = 1 \cdot 10^{-9}$ S/m auf nahezu 0 V/μm für leitfähigere Matrizen ab.

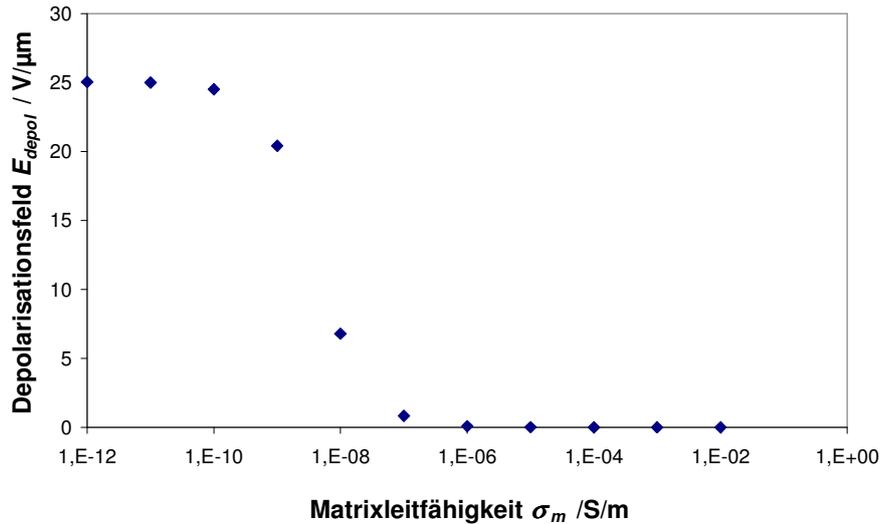


Abbildung 4.17: Abhängigkeit des Depolarisationsfeldes E_{depol} von der Matrixleitfähigkeit σ_m ($\epsilon_m = 10$; $v_{fe} = 30$ vol.-%; $\epsilon_{fe} = 1000$, $E_{app} = 0$ V/ μ m)

Für sehr gut isolierende Matrixmaterialien führt das Fehlen von Ladungsträgern in der Matrix dazu, dass die entstehenden Partikeloberflächen nur geringfügig kompensiert werden können. Ein hohes Depolarisationsfeld ist die Folge. Erhöht sich die Leitfähigkeit der Matrix jedoch, dann können bewegliche Ladungsträger die durch die Polarisation der Partikel entstehenden ferroelektrischen Oberflächenladungen absättigen und das Depolarisationsfeld verschwindet. Bereits geringe Matrixleitfähigkeiten scheinen für diesen Zweck auszureichen.

4.3.5. Diskussion der Ergebnisse der FEM Simulationen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen zeigen erstmals wichtige Einflussfaktoren auf die ferroelektrischen Eigenschaften eines 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Komposites auf. So stellen sie heraus, dass die Materialeigenschaften der eingesetzten Komponenten, allen voran das Dielektrizitätskonstantenverhältnis ϵ_{fe}/ϵ_m und die Matrixleitfähigkeit σ_m , die ferroelektrische Polarisation eines Komposites P_{fe} entscheidend beeinflussen. Sie bestimmen neben dem im Mittel am Partikel anliegenden elektrischen Feld E_p auch das Verhältnis zwischen der im Komposit erzielbaren Polarisation P_{fe} und der in den Partikeln geschalteten ferroelektrischen Polarisation P_{par} . Generell zeigt sich, dass ein möglichst geringer Unterschied zwischen Matrix- und Partikel-DK sowie ein hoher Partikelfüllgrad v_{fe} zu den besten Ergebnissen führen. Wenn von den in dieser Arbeit vorliegenden Materialeigenschaften (hohe Partikel-DK, isolierende Matrix mit niedriger Dielektrizitätskonstante) ausgegangen wird, so ist ebenso wie das im Mittel am Partikel anliegende

elektrische Feld E_p auch die erzielbare Kompositpolarisation P_{fe} im Vergleich zur Partikel-polarisation P_{par} erheblich reduziert.

Darüber hinaus zeigen die Simulationen, dass in einem solchen Komposit in Folge mangelnder Kompensation der ferroelektrischen Ladungen an der Partikeloberfläche ein sehr hohes Depolarisationsfeld in den Partikeln entsteht. Den Simulationen nach könnte bereits eine geringe Erhöhung der Leitfähigkeit der eingesetzten Matrix diese Situation verbessern. Für das Auslesen eines ferroelektrischen Speichers ist eine erhöhte Leitfähigkeit der Kompositschicht jedoch von Nachteil sobald der Leckstrom zu groß im Verhältnis zur auszulesenden Ladung wird.

4.4. Charakterisierung der Matrixsysteme

Da die Eigenschaften der Matrix einen entscheidenden Beitrag zur dielektrischen und ferroelektrischen Performance der Komposite leisten, werden dessen funktionelle Eigenschaften zuerst analysiert. Tabelle 4-1 fasst die gemessenen Ergebnisse für Dielektrizitätskonstante ϵ_m , dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$, Durchschlagsfestigkeit E_{durch} und ferroelektrischer Polarisation P_{fe} der drei in Kapitel 3.2.1.1 vorgestellten Systeme zusammen.

Tabelle 4-1: Übersicht über gemessene dielektrische und ferroelektrische Eigenschaften der verschiedenen Matrixsysteme bei 9 % relativer Luftfeuchte

Matrixsystem	ϵ_m	$\tan \delta$	E_{durch}	P_{fe}
Maleinatharz MK 223	$3,4 \pm 0,1$	$< 0,001$	90 V/ μm	~ 0
Cyanoharz CR-S	20 ± 3	$0,015 \pm 0,001$	250 V/ μm	0,07@200V/ μm
Metalloxisches Netzwerk (GPTES : Ti-butoxid)	13 ± 1	$0,030 \pm 0,006$	100 V/ μm	~ 0

Die Dielektrizitätskonstante der verschiedenen Matrixsysteme variiert von 3 – 20. Diese Variation kann auf die Polarität des chemischen Aufbaus der Matrixmaterialien zurückgeführt werden. Mit dem amorphen metalloxischen Netzwerk konnte eine im Vergleich zu vielen Polymeren höhere Dielektrizitätskonstante erzielt werden, wenngleich sie unter der des Cyanoharzes CR-S bleibt. Der bei diesen niedrigen Prozesstemperaturen erreichbare Vernetzungsgrad und die für die Flexibilität der Schicht nötigen organischen Seitengruppen verhindern ein Annähern der Dielektrizitätskonstante an Werte von kristallinen Festkörpern. Das polare Cyanoharz CR-S stellt daher die nach

bestem Wissen höchste Dielektrizitätskonstante für ein niedrigtemperaturprozessierbares nichtferroelektrisches Matrixsystem dar. Ein Nachteil, der durch die höhere Polarität der Systeme Cyanoharz und metalloxidisches Netzwerk erkauft wird, ist ein höherer dielektrischer Verlustfaktor, welcher auf eine höhere Leitfähigkeit in diesen Matrizen schließen lässt.

Eine weitere Auffälligkeit des sehr polaren Matrixsystems (Cyanoharz) ist, dass für sehr hohe elektrische Felder kurz vorm elektrischen Durchschlag eine Art ferroelektrische Polarisation gemessen werden kann. Dieser sehr geringe Wert könnte jedoch auf in das Polymer injizierte und dann fixierte Ladungsträger zurückgeführt werden.

4.5. Charakterisierung der funktionellen Komponente (Partikel)

4.5.1. Strukturelle Charakterisierung

4.5.1.1. Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 4.18 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) der in dieser Arbeit verwendeten kommerziellen BaTiO₃ Partikel.

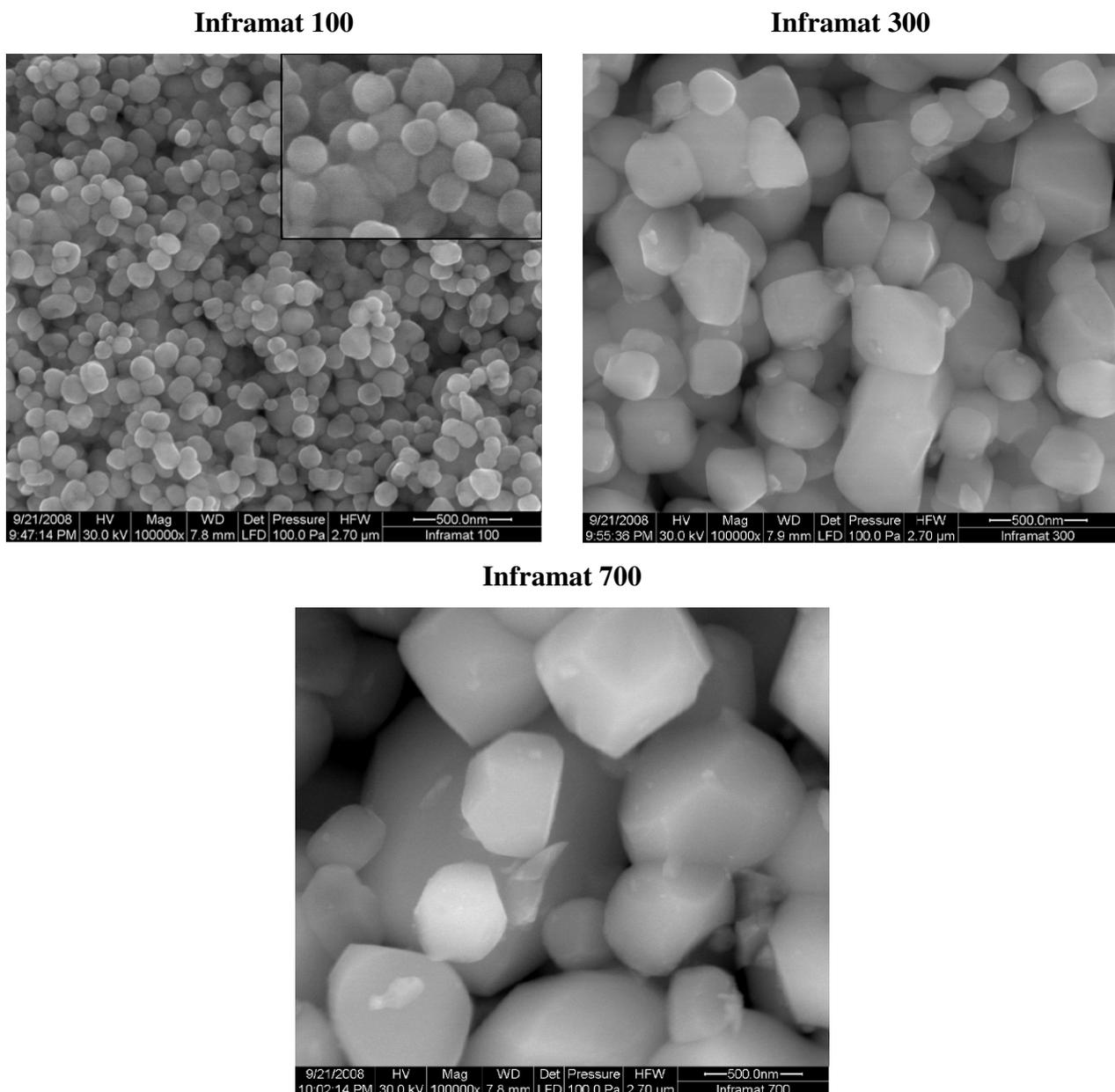
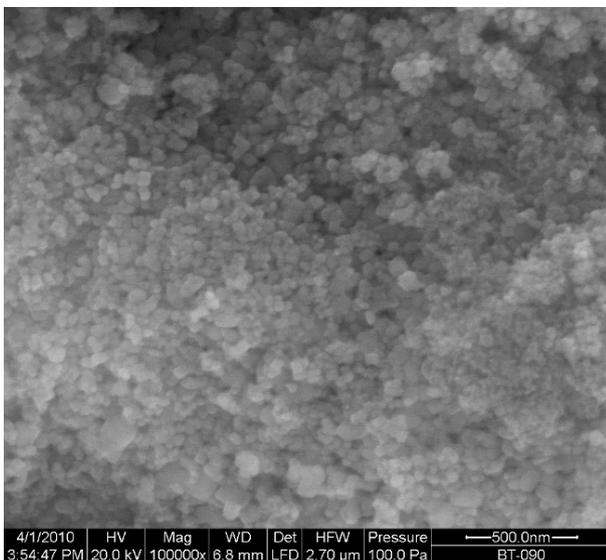


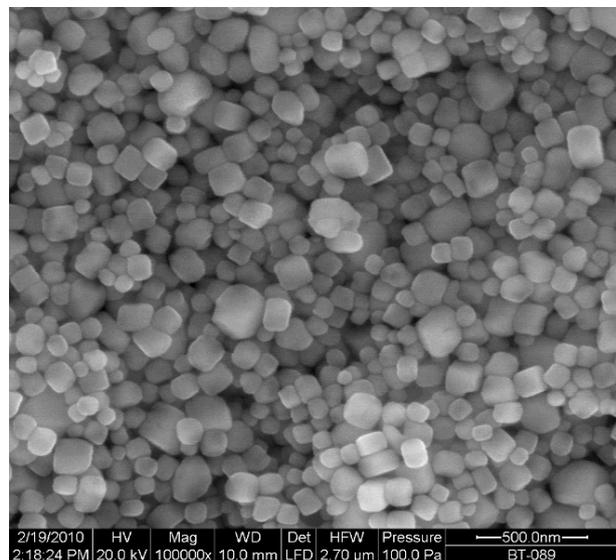
Abbildung 4.18: Sekundärelektronen REM Aufnahmen der verwendeten kommerziellen BaTiO₃ Partikel bei gleicher Größenskala und Niedrigvakuumbedingungen (100 Pa); bei Inframat 100 zeigt der Ausschnitt einen Zoom auf die Partikelform

Die kleinen nominell kubischen Partikel (Inframat 100) haben eine sphärische Form und weisen eine enge monomodale Größenverteilung auf. Mit größer werdendem Partikeldurchmesser (Inframat 300 und Inframat 700), wird auch die Größenverteilung breiter, so dass durchaus auch weiterhin Partikel im 100 nm Bereich ausfindig gemacht werden können. Neben der Größenverteilung ändert sich auch die Form der Partikel von nahezu sphärischen Partikeln hin zu mehr facettierten Mehrkantgebilden. Diese Entwicklung deutet auf einen Kalzinierungsschritt zur Herstellung der größeren Partikel aus den kleineren hin. Abbildung 4.19 gibt zum Vergleich die REM Aufnahmen der am INM hydrothermal mit variierendem Synthesemedium hergestellten BaTiO₃ Partikel wieder.

INM BT-90 (100 : 0; Isopropanol : Wasser)



INM BT-89 (50 : 50; Isopropanol : Wasser)



INM BT-91 (0 : 100; Isopropanol : Wasser)

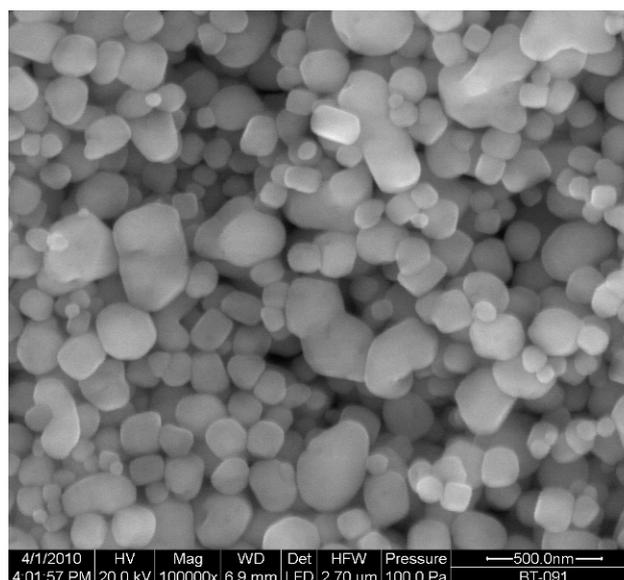


Abbildung 4.19: Sekundärelektronen REM Aufnahmen der am INM synthetisierten BaTiO₃ Partikel bei gleicher Größenskala und Niedrigvakuumbedingungen (100 Pa)

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit abnehmendem Isopropanolanteil im Synthesemedium die Partikelgröße zunimmt. Sehr feine Partikel kubischer bzw. sphärischer Geometrie können mit hohem Isopropanolanteil synthetisiert werden. Für den Fall 50 % Wasser im Synthesemedium lassen sich gut ausgebildete Partikel mit abgerundeter Würfelform und einer engen Partikelgrößenverteilung um 100 nm erzeugen. Für die Synthese in reinem Wasser wachsen die Partikel weiter und eine breitere Partikelgrößenverteilung mit teilweise größeren facettierten Mehrkantpartikeln (~ 500 nm) bildet sich aus.

4.5.1.2. Röntgenbeugungsanalyse

In Abbildung 4.20 ist beispielhaft das Röntgendiffraktogramm des tetragonalen Pulvers „Inframat 300“ gezeigt.

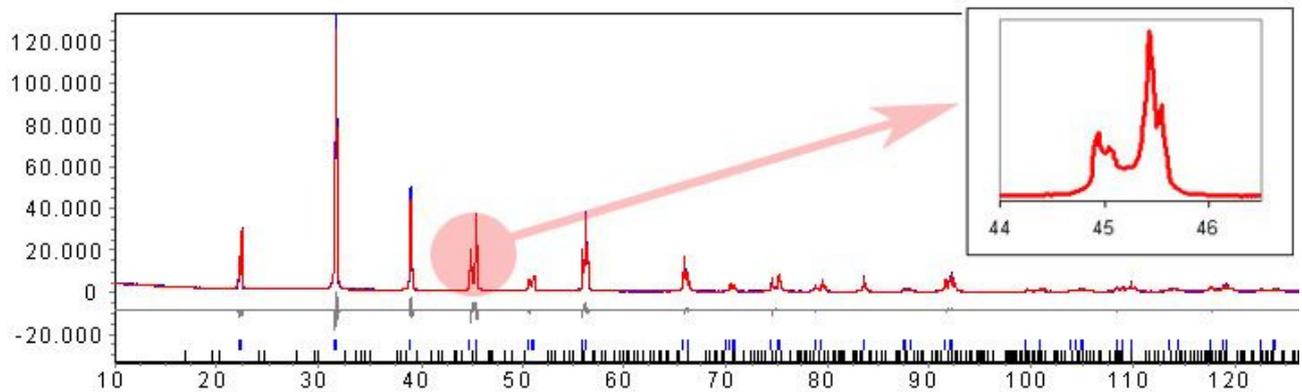


Abbildung 4.20: Röntgendiffraktogramm des Pulvers „Inframat 300“

Das Pulverdiffraktogramm stimmt mit den für Bariumtitanat typischen Peaks über den kompletten Winkelbereich hinweg überein, wie an der hellgrauen Differenzkurve unterhalb des Diffraktogramms in Abbildung 4.20 zu erkennen ist. Im Zoom ist darüber hinaus für die größeren Partikel sehr gut die für die tetragonale Phase charakteristische Aufspaltung der Gitterebene (200) in (002) und (200) Gitterebenen erkennbar. Die Diffraktogramme der restlichen Pulver finden sich im Anhang. Aus ihnen lassen sich über die Gitterkonstanten das c/a Verhältnis sowie das Zellvolumen bestimmen. Die Kristallitgröße d_{XRD} erhält man über einen Fit des Diffraktogramms. Tabelle 4-2 fasst die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie für alle verwendeten Pulver zusammen.

Tabelle 4-2: Zusammenfassung der aus den Röntgendiffraktogrammen gewonnenen Partikeleigenschaften

Pulverbezeichnung	<i>c/a</i> Verhältnis	Zellvolumen	d_{XRD}	BaCO₃ Anteil
INM BT-90	1,0048 ± 0,001	64,7 Å ³	38 nm	4,5 %
INM BT-89	1,0066 ± 0,001	64,4 Å ³	86 nm	4,2 %
INM BT-91	1,0063 ± 0,001	64,4 Å ³	80 nm	5,2 %
Inframat 100	1,0049 ± 0,001	64,6 Å ³	75 nm	1,9 %
Inframat 300	1,010 ± 0,001	64,4 Å ³	-	1,1 %
Inframat 700	1,010 ± 0,001	64,4 Å ³	-	0,6 %

Die Röntgendiffraktometrie besagt, dass es sich bei allen verwendeten Pulvern bis auf Bariumcarbonatverunreinigungen um kristallines BaTiO₃ in tetragonaler Kristallstruktur handelt. Dieses Messergebnis steht im Widerspruch zur Herstellerangabe für das Pulver „Inframat 100“, wenngleich für dieses Pulver eine deutlich unterdrückte tetragonale Gitterverzerrung ($c/a = 1,0048 \pm 0,001$) im Vergleich zu perfekten tetragonalen Bariumtitanateinkristallen ($c/a_{bulk} = 1,01$) gemessen wird. Ähnlich verhält es sich für die am INM synthetisierten Partikel. Sie weisen jedoch in diesem Größenbereich (~ 100 nm) eine höhere Tetragonalität verglichen mit dem kommerziellen Pulver auf. Eine solche verringerte Tetragonalität für kleine Bariumtitanatpartikel wird in der Literatur bereits mehrfach beschrieben (Kapitel 2.1.1.3). Die beobachtete Differenz in der Ausbildung der tetragonalen Phase für identische Partikelgrößen ($d \sim 100$ nm) bestätigt darüber hinaus die in der Literatur vorherrschende Meinung, dass eine reduzierte Tetragonalität nicht allein auf einen Größeneffekt zurückzuführen ist, sondern von verschiedenen Parametern, wie z. B. Defektstruktur oder Syntheseroute begünstigt wird [Ruediger ('08)].

Generell variiert die gemessene tetragonale Gitterverzerrung (Tetragonalität) der Partikel zwischen Werten um 1,005 und dem Wert für perfekte tetragonale Bariumtitanateinkristalle ($c/a_{bulk} = 1,01$). Dieser Wert wird jedoch nur für die größten und vermutlich temperaturbehandelten Partikel erreicht. In diesem Fall kann die Kristallitgröße nicht mehr über Röntgendiffraktometrie angegeben werden, da die Linienverbreiterung aufgrund der endlichen Kristallitgröße zu klein wird und unter der messtechnisch bedingten Linienverbreiterung verschwindet. Der Anteil von Bariumcarbonat ist precursorbedingt bei den am INM synthetisierten Partikeln höher.

4.5.1.3. Spezifische Oberfläche nach BET

Die BET Oberflächen der Pulver geben Aufschluss über die Größe der jeweiligen Partikel. Tabelle 4-3 fasst die gemessenen Daten und die nach Gleichung 3-7 daraus berechneten Partikelgrößen für die in dieser Arbeit verwendeten BaTiO₃ Pulver zusammen.

Tabelle 4-3: Partikelgrößen bestimmt aus der spezifischen Oberfläche nach BET

Pulverbezeichnung	Spezifische Oberfläche	d_{SSA}
INM BT-90	26,5 m ² /g	38 nm
INM BT-89	8,8 m ² /g	113 nm
INM BT-91	7,0 m ² /g	144 nm
Inframat 100	9,1 m ² /g	110 nm
Inframat 300	3,5 m ² /g	290 nm
Inframat 700	1,8 m ² /g	565 nm

Die berechneten Werte für die Partikelgröße d_{SSA} bestätigen den in Rasterelektronenmikroskopieuntersuchungen gefundenen Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Synthesemedium für über Hydrothermalverfahren synthetisierte Partikel. Sie werden daher in den nachfolgenden Untersuchungen als Referenz für die Partikelgröße verwendet.

4.5.1.4. Zusammenfassung der strukturellen Charakterisierung

Die strukturellen Untersuchungen der kommerziellen BaTiO₃ Pulver haben ergeben, dass es sich bei allen verwendeten Pulvern, auch beim nominell kubischen „Inframat 100“, um tetragonale Bariumtitanatpartikel handelt, wenn auch teilweise mit unterdrückter Gitterverzerrung (Tetragonalität). Des Weiteren zeigen alle Strukturcharakterisierungsmethoden übereinstimmend, dass sowohl die Partikelgröße als auch die Tetragonalität der am INM synthetisierten Partikel mit dem Anteil von Wasser im Synthesemedium ansteigen. Die Verunreinigungen der untersuchten Partikel beschränken sich auf wenige Prozent Bariumcarbonat, so dass für die Kompositherstellung in dieser Arbeit relativ reine tetragonale BaTiO₃ Partikel mit variablen Größen im Bereich von 40 - 700 nm zur Verfügung stehen.

4.5.2. Funktionelle Charakterisierung

4.5.2.1. Dielektrische Partikelcharakterisierung

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante der verwendeten Partikel wurden Komposite, gefüllt mit 29 vol.-% des jeweiligen Pulvers und basierend auf dem Cyanoharz CR-M als Matrix, dielektrisch charakterisiert und die Dielektrizitätskonstante der Partikel ϵ_{par} nach der logarithmischen Mischungsregel (Gleichung 3-8) berechnet. Diese Mischungsregel wird in dieser Arbeit zur Berechnung der Partikel-DK eingesetzt, da sie zu einer sehr guten Übereinstimmung mit den gemessenen Dielektrizitätskonstanten von Cyanoharzkompositen über einen weiten Füllgradbereich hinweg führt (siehe Kapitel 4.6.2.3). Die zur Berechnung benötigte Dielektrizitätskonstante der Matrix (Cyanoharz CR-M) wurde separat gemessen und ergab $\epsilon_m = 16 \pm 1$ bei einer relativen Luftfeuchte von 20 %. Tabelle 4-4 gibt die gemessenen dielektrischen Größen und die sich daraus ergebenden Partikel-DK für alle in dieser Arbeit verwendeten Partikel wieder.

Tabelle 4-4: Dielektrische Eigenschaften der verwendeten BaTiO₃ Partikel bei 20 % RF

Pulverbezeichnung	Komposit-DK ϵ_c	Komposit $\tan \delta$	Partikel-DK ϵ_{par}
INM BT-90	38 ± 1	$0,028 \pm 0,001$	310 ± 160
INM BT-89	40 ± 3	$0,022 \pm 0,001$	390 ± 260
INM BT-91	41 ± 2	$0,022 \pm 0,001$	410 ± 210
Inframat 100	40 ± 3	$0,022 \pm 0,001$	370 ± 230
Inframat 300	48 ± 1	$0,026 \pm 0,001$	720 ± 360
Inframat 700	49 ± 1	$0,023 \pm 0,002$	770 ± 360

Die berechneten Werte variieren im Bereich 300 - 800 und liegen damit deutlich unter den für BaTiO₃ Keramiken bzw. Einkristallen bekannten Werten ($\epsilon_r > 1000$). Abbildung 4.21 trägt die Dielektrizitätskonstanten der BaTiO₃ Partikel über ihrer Partikelgröße, berechnet aus ihrer BET Oberfläche, auf (blaue Datenpunkte).

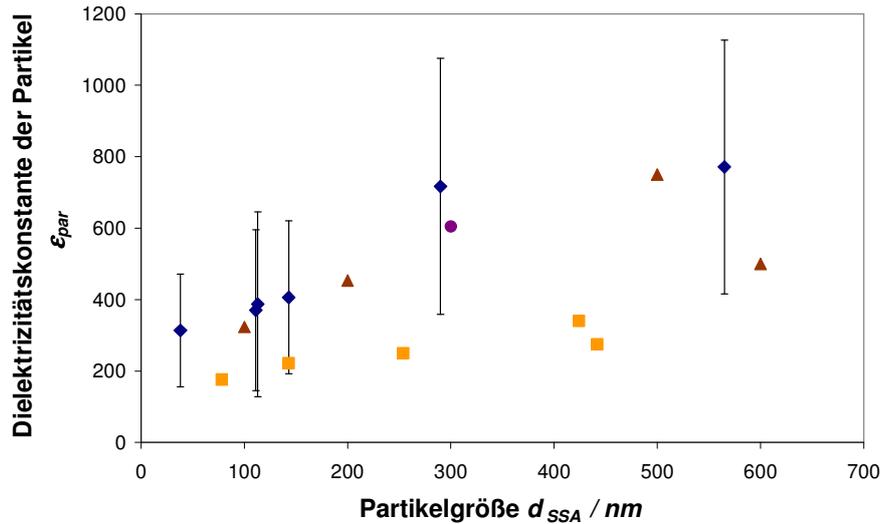


Abbildung 4.21: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von BaTiO₃ Partikeln von ihrer Partikelgröße; in dieser Arbeit erhaltene Werte (◆); von Cho et al. in [Cho ('05)] veröffentlichte Werte (■); von Petrovsky et al. in [Petrovsky ('08)] veröffentlichter Wert (●) und von Yukawa et al. in [Yukawa ('98)] veröffentlichte Werte (▲)

Trotz des sehr großen Messfehlers kann eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante mit kleiner werdenden Partikeln ausgemacht werden. Die Messfehler wurden über Fehlerfortpflanzung aus den Messabweichungen der Größen in Gleichung 3-8 berechnet und liegen hauptsächlich in der schwachen Empfindlichkeit der DK des Komposites gegenüber Änderungen der Partikel-DK begründet (siehe Gleichung 2-2). So führt allein eine Standardabweichung von $\pm 1,5$ bei der DK des Komposites bereits zu einem Messfehler von ± 50 für die zu berechnende DK des Partikels. Abbildung 4.22 zeigt die Abhängigkeit der Komposit-DK von derer der Partikel nach Gleichung 2-2.

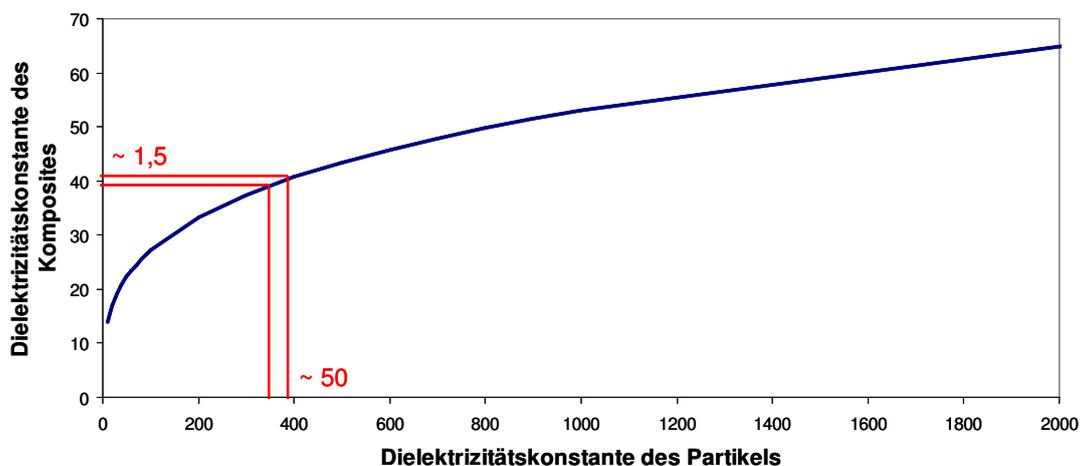


Abbildung 4.22: Graphische Erklärung zur Entstehung der großen Messfehler bei der Berechnung der Dielektrizitätskonstante der Partikel (siehe Text)

In der Literatur finden sich bisher wenige Werte für Dielektrizitätskonstanten von Partikeln. Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte zeigen im Rahmen ihrer Fehlerbalken eine recht gute Übereinstimmung mit den bisher von Petrovsky et al. und Yukuwa et al. veröffentlichten Dielektrizitätskonstanten für BaTiO₃ Partikel (siehe Abbildung 4.21), wenngleich sie vor allem für größere Partikel deutlich über den von Cho et al. veröffentlichten Werten liegen. Diesem Verlauf überlagert, wurde von der Gruppe um Wada et al. ein Maximum der Dielektrizitätskonstanten bei einer Partikelgröße von ca. 100 nm publiziert [Wada ('03); Hoshina ('06)]. Ein solches Maximum konnte in dieser Arbeit nicht gefunden werden. Das Fehlen von Fehlerbalken in der Arbeit von Wada et al. stellt die Existenz eines solchen Maximums jedoch in Frage. So wird in [Wada ('03)] aus der geringen Erhöhung der an einer hochgefüllten Suspension gemessenen DK von etwa einem Prozent auf eine Vervierfachung der Partikel-DK gefolgert. Aufgrund der abnehmenden Steigung für höhere Dielektrizitätskonstanten in Abbildung 4.22 eignet sich die dielektrische Pulvermessmethode allerdings nur bedingt zum Vergleich von Hoch-DK Partikeln. Eine Möglichkeit diese Empfindlichkeit zu verbessern, ist über eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums gegeben, was in der vorliegenden Arbeit mit der Verwendung von Cyanoharz jedoch bereits ausgereizt wurde.

Trotz der hohen Messfehler konnte in dieser Arbeit dennoch ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Dielektrizitätskonstante aufgezeigt werden. Es muss daher für die Anwendung der Komposite in *dielektrischen* Kondensatoren ein Kompromiss zwischen minimal erzielbarer Schichtdicke, favorisiert kleine Partikel, und maximaler Komposit-DK, favorisiert große Partikel mit hoher Partikel-DK, getroffen werden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird infolgedessen das kommerzielle Pulver „Inframat 300“ bevorzugt eingesetzt.

4.5.2.2. Ferroelektrische Partikelcharakterisierung

Die gemessenen ferroelektrischen Polarisierungen der mit verschiedenen BaTiO₃ Partikeln gefüllten Komposite sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst, einmal für den Fall mit einem gleichen äußeren angelegten elektrischen Feld ($E_{app} = 80 \text{ V}/\mu\text{m}$) und einmal mit einem äußeren Feld angelegt, das im Mittel zum gleichen elektrischen Feld am Partikel ($E_p = 7,5 \text{ V}/\mu\text{m}$) unter Berücksichtigung seiner Partikel-DK führt.

Tabelle 4-5: Ferroelektrische Polarisierungen der Komposite P_{fe} bei ausgewählten anliegenden elektrischen Feldern, gemessen an mit 29 vol.-% BaTiO₃ Partikeln gefüllten Cyanoharzkompositen (CR-M als Matrix)

Pulverbezeichnung	ferroelektrische Polarisation bei 80 V/μm am Komposit / μC/cm²	ferroelektrische Polarisation bei 7,5 V/μm am Partikel / μC/cm²
INM BT-90	0,056 ± 0,001	0,31 ± 0,03
INM BT-89	0,342 ± 0,030	1,14 ± 0,07
INM BT-91	0,370 ± 0,027	0,99 ± 0,06
Inframat 100	0,250 ± 0,031	0,75 ± 0,04
Inframat 300	1,307 ± 0,109	1,18 ± 0,05
Inframat 700	-	1,34 ± 0,02

Die Ergebnisse in Tabelle 4-5 stellen, nach bestem Wissen, den ersten direkten Vergleich der ferroelektrischen Eigenschaften von Partikeln mit variierender Partikelgröße dar. Darüber hinaus zeigen sie zum ersten Mal die ferroelektrische Polarisierbarkeit für sehr kleine Partikel ($d_{SSA} < 50$ nm) anhand einer direkten Messung ihrer Ferroelektrizität. Bisher wurde dies zumeist aus indirekten Eigenschaften, wie der mittels XRD-Untersuchungen bestimmten Tetragonalität, geschlossen. Die Frage, inwieweit die hier gemessene ferroelektrische Polarisation des Komposites P_{fe} den Wert der remanenten Polarisation eines einzelnen Partikel P_{par} widerspiegelt, konnte mithilfe von FEM Modellen simuliert werden. Wie in Kapitel 4.3.3 gezeigt, schirmt die dielektrische Matrix die Polarisation der Partikel P_{par} im Komposit um einen von der Dielektrizitätskonstante der Partikel abhängigen Korrekturfaktor ab. Abbildung 4.23 gibt daher den Zusammenhang zwischen dieser korrigierten mittleren ferroelektrischen Partikelpolarisation P_{korr} (bereinigt um den DK-abhängigen Wirkfaktor WF und der Annahme $\sigma_m = 0$ S/m) und der Größe der eingesetzten Partikel für den Fall eines gleichen äußeren Feldes $E_{app} = 80$ V/μm wieder.

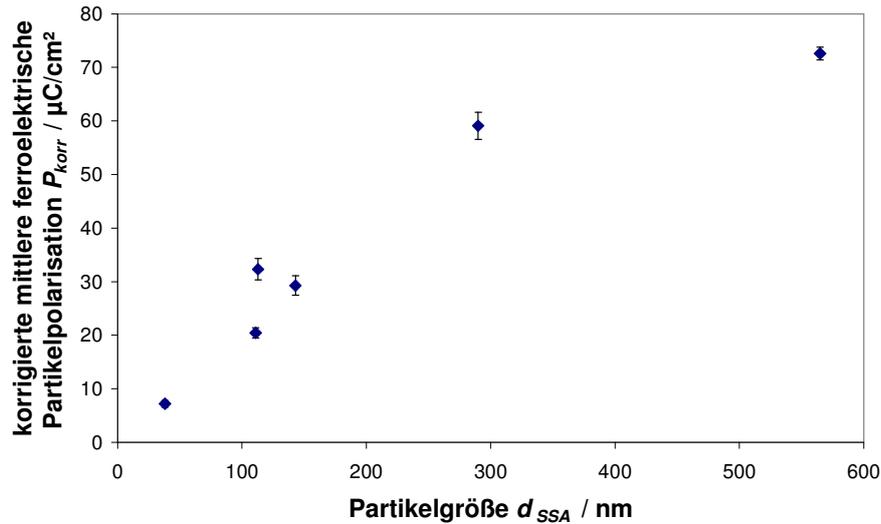


Abbildung 4.23: Abhängigkeit der korrigierten mittleren Partikelpolarisation von der Größe der eingesetzten Partikel bei einem äußeren Feld $E_{app} = 80 \text{ V}/\mu\text{m}$ unter der Annahme von Matrixleitfähigkeit $\sigma_m = 0 \text{ S}/\text{m}$

Die korrigierten Polarisationswerte liegen teilweise deutlich über den bekannten Werten für die spontane Polarisation P_S von Bariumtitanateinkristallen. Die wertmäßige Korrektheit des simulierten Wirkfaktors ist allerdings fragwürdig, da die real wirkende Matrixleitfähigkeit messtechnisch nicht zugänglich war und daher eine Matrixleitfähigkeit $\sigma_m = 0 \text{ S}/\text{m}$ angenommen wurde. Die FEM Simulationen aus Kapitel 4.3.3.3 haben aber gezeigt, dass bereits eine sehr geringe Matrixleitfähigkeit zu einem deutlich höheren Wirkfaktor führt. Um einen Vergleich verschiedenartiger Partikel zu erlauben, ist die gezeigte Korrektur dennoch zwingend notwendig. Die absoluten Polarisationswerte aus Abbildung 4.23 dienen jedoch eher einem relativen Vergleich der ferroelektrischen Partikeleigenschaften als einer Bestimmung der real vorliegenden Einzelpartikelpolarisation. In dieser Arbeit konnte damit zum ersten Mal direkt anhand von ferroelektrischen Messungen gezeigt werden, dass neben der Dielektrizitätskonstante auch die in einem ferroelektrischen Komposit maximal erzielbare ferroelektrische Polarisierung mit schrumpfender Größe der eingesetzten Partikel abnimmt.

Zu beachten bleibt hierbei weiterhin, dass für größere Partikel aufgrund ihrer höheren Dielektrizitätskonstante (siehe voriges Kapitel) ein anderes Feld im Mittel am Partikel anliegt als für kleinere Partikel. Daher ist es sinnvoll eine weitere Korrektur vorzunehmen, um allein die ferroelektrischen Eigenschaften der Partikel zu vergleichen. Abbildung 4.24 zeigt für diesen Zweck die Abhängigkeit der korrigierten mittleren ferroelektrischen Partikelpolarisation von der Größe der eingesetzten Partikel bei einem äußeren elektrischen Feld, das nach Gleichung 3-9 zum im Mittel selben elektrischen Feld an den jeweiligen Partikeln ($E_p = 7,5 \text{ V}/\mu\text{m}$) führt. Die zur Berechnung

benötigten Dielektrizitätskonstanten der Partikel wurden aus den Messungen in Kapitel 4.5.2.1 übernommen.

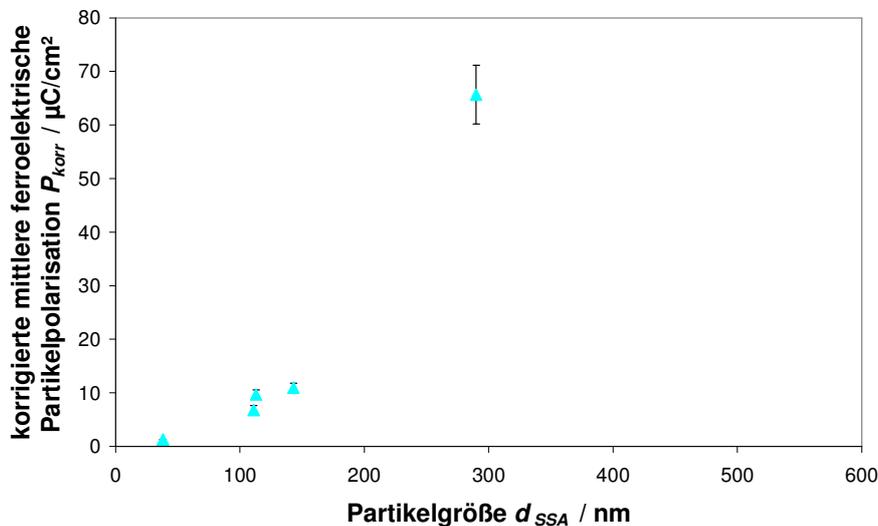


Abbildung 4.24: Abhängigkeit der korrigierten mittleren Partikelpolarisation von der Größe der eingesetzten Partikel bei einem im Mittel am Partikel anliegenden elektrischen Feld $E_p = 7,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ und 20 % RF

In diesem Fall gleicher anliegender Felder am Partikel wird die Größenabhängigkeit der resultierenden korrigierten ferroelektrischen Polarisation noch deutlicher. Die hier beobachtete Abhängigkeit der ferroelektrischen Partikelpolarisation von der Partikelgröße kann entweder in einer reduzierten maximal möglichen Sättigungspolarisation der Partikel $P_{par,S}$ für kleinere Partikel und/oder in einem Anstieg der Koerzitivfeldstärke für kleinere Partikel, wie sie bereits für dünne ferroelektrische Schichten beobachtet wird [Chandra ('05); Kliem ('08)], begründet sein. Ersterer Grund kann auf das verringerte c/a Verhältnis zurückgeführt werden, da somit das über die Gitterverzerrung definierte Dipolmoment der Einheitszelle für kleinere Partikel geringer ist. Gestützt wird diese These durch den Verlauf in Abbildung 4.25, der einen Anstieg der maximalen korrigierten mittleren ferroelektrischen Polarisation ($E_{app} = 80 \text{ V}/\mu\text{m}$) für wachsendes Gitterkonstantenverhältnis in den Partikeln aufzeigt (♦ blaue Datenpunkte).

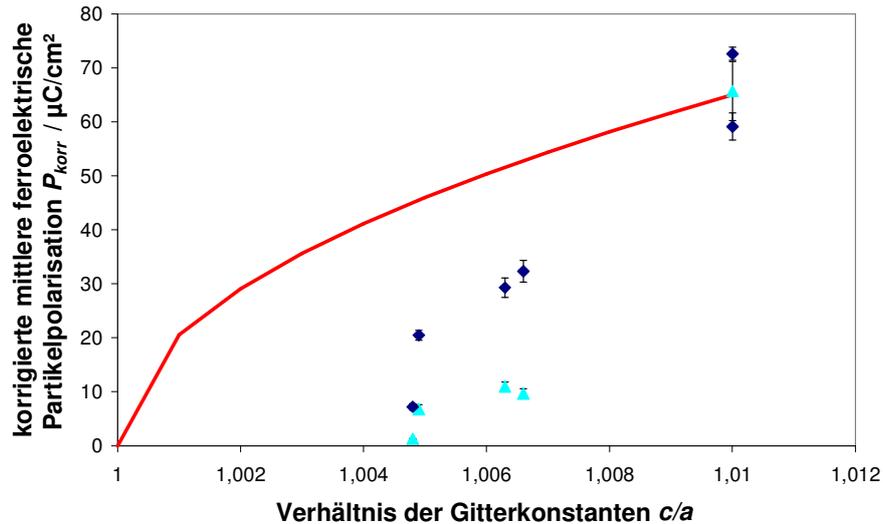


Abbildung 4.25: Abhängigkeit der korrigierten Polarisation vom Gitterkonstantenverhältnis der eingesetzten Partikel; gemessene Werte für $E_{app} = 80 \text{ V}/\mu\text{m}$ (◆), für $E_p = 7,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ (▲) und 20 % RF und theoretische Kurve nach Devonshire [Devonshire ('49)] (rote Linie)

Nach der Theorie von A. F. Devonshire ist das Quadrat der Sättigungspolarisation P_s von BaTiO_3 Kristallen proportional zu seiner Gitterverspannung [Devonshire ('49)]:

$$P_s \sim \sqrt{\frac{c}{a}}. \quad 4-7$$

Wird nun die Abhängigkeit der erzielbaren Polarisation vom Gitterkonstantenverhältnis für ein im Mittel gleiches elektrisches Feld am Partikel ($E_p = 7,5 \text{ V}/\mu\text{m}$) betrachtet (▲ türkise Datenpunkte in Abbildung 4.25), so wird ersichtlich, dass die gemessenen Werte deutlich unterhalb der ausschließlich über eine Verringerung des c/a Verhältnisses begründeten Kurve (rote Kurve, nach Devonshire) liegen. Dies reicht damit zur Erklärung der geringeren Polarisationen für kleinere Partikel allein nicht aus, so dass zusätzlich eine Erhöhung der Koerzitivfeldstärke für kleiner werdende Partikel postuliert werden kann.

Bei den gezeigten Messungen muss allerdings berücksichtigt werden, dass mit dem maximal anliegenden äußeren elektrischen Feld nicht alle Partikelbereiche im Komposit geschaltet werden konnten, auch wenn das nach Furukawa et al. (Gleichung 3-9) errechnete Feld deutlich über der typischen Koerzitivfeldstärke von Bariumtitanatkeramiken liegt. Dennoch konnte eine Sättigung der Polarisation, wie sie für Einkristalle und Keramiken üblich ist, nicht beobachtet werden. Ein noch höheres äußeres elektrisches Feld $E_{app} > 80 \text{ V}/\mu\text{m}$ konnte nicht an die Komposite angelegt werden, da es zu einem elektrischen Durchschlag in den Kompositstrukturen führt. Der Wert für die reale

Sättigungspolarisation der einzelnen Partikel $P_{par,S}$ ist daher über diese Messung nicht zugänglich, es kann nur eine über alle Partikel gemittelte, um die Partikel-DK bereinigte Polarisationsantwort auf ein gleiches mittleres an ihnen anliegendes elektrisches Feld verglichen werden. Des Weiteren bleibt bei den vorgestellten Messungen die Frage nach der korrekten Höhe des am Partikel anliegenden elektrischen Feldes. So existieren zum einen zur Berechnung dieses Feldes neben der hier verwendeten Formel zahlreiche weitere Formeln mit verschiedenem Ausgang in der Literatur und zum anderen setzen alle diese Formeln die Kenntnis der Dielektrizitätskonstante der Partikel voraus, welche sich nicht direkt messen lässt, sondern selbst nur über verschiedene Mischungsregeln mit großen Fehlerabweichungen (siehe voriges Kapitel) berechnet werden kann. Die errechnete Höhe des am Partikel anliegenden elektrischen Feldes kann daher eher als eine Art Hilfsgröße angesehen werden, die bei identischer Berechnungsweise die Möglichkeit eines qualitativen Vergleichs der ferroelektrischen Eigenschaften verschiedenartiger Partikel, unabhängig von ihrer Dielektrizitätskonstante, sicherstellt. Eine direkte Messmethode, die diesen qualitativen Vergleich ferroelektrischer Partikeleigenschaften erlaubt, konnte daher in dieser Arbeit erstmalig, nach bestem Wissen, realisiert werden. Sie wird detailliert in [Lehnert ('11)] beschrieben. Alternative Konzepte, die zur ferroelektrischen Charakterisierung von unbehandelten Partikeln geeignet wären, können von der dielektrischen Pulvermessmethode, wie in Kapitel 4.5.2.1 beschrieben, abgeleitet werden [Lee ('06)]. Hier werden Partikel meist in einem hoch isolierenden Lösemittel (z. B. Rizinusöl) suspendiert und durch das Eintauchen zweier Elektroden dielektrisch charakterisiert. Eine solche Anordnung eignet sich jedoch nicht zur ferroelektrischen Charakterisierung, da die niedrige Dielektrizitätskonstante des Lösemittels, auf der einen Seite, und der niedrige Partikelanteil, auf der anderen Seite, die Einkopplung des elektrischen Feldes in die Partikel zu sehr limitiert (siehe Kapitel 2.2.3.2). Ein Austausch des Lösemittels durch ein polares Lösemittel (z. B. Propylencarbonat [Wada ('03); Manohar ('06)]) verbessert zwar die Einkopplung des elektrischen Feldes zum Partikel. Gleichzeitig führt dies allerdings zu einer erhöhten Leitfähigkeit über im Lösemittel gelöste Ionen, welche das Anlegen ausreichend hoher elektrischer Felder zur ferroelektrischen Polarisierung wiederum verhindert. Eine Verdichtung der Partikel z. B. über Centrifugal Casting (vgl. Kapitel 3.1) stellt zwar eine weitere Möglichkeit dar, das Feld am Partikel zu erhöhen. Da die ferroelektrische Response eines Partikels jedoch allein durch dieses an ihm anliegende elektrische Feld bestimmt ist und das Feld wiederum hauptsächlich durch die Partikelumgebung (Dielektrizitätskonstante, Leitfähigkeit, etc., siehe Kapitel 2.2.3.2) vorgegeben ist, untersagt die fehlende Reproduzierbarkeit der Partikelumgebung in einer solchen Struktur (gegeben durch hohe Partikelkonnektivität, Packungsdichte, Porenverteilung und Lösemittelrückstände in den Poren) einen Vergleich verschiedener Partikelchargen. Die für einen korrekten

Vergleich ferroelektrischer Eigenschaften von Partikeln dringende Notwendigkeit einer reproduzierbaren und stabilen Partikelumgebung favorisiert daher die Verwendung einer niedriger-temperaturprozessierbaren Polymermatrix als Partikelumgebung. Um den Einfluss der Mikrostruktur auf die elektrischen Eigenschaften des Komposites zu minimieren, muss ein solches Matrixmaterial allerdings gewisse Anforderungen erfüllen. Zuerst sollte das Material nicht ferroelektrisch sein, um eine saubere Trennung zwischen den Eigenschaften der Matrix und den Eigenschaften der Partikel zu gewährleisten. Des Weiteren sollte es eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzen, um ausreichend hohe elektrische Felder am Partikel zu ermöglichen. Damit eine homogene porenfreie Kompositstruktur erzielt werden kann, sollten die Partikel sehr gut in dem Polymer dispergierbar sein. Ein reproduzierbarer Deagglomerationszustand in einer invarianten Polymermatrix muss garantiert sein, um einen vertrauenswürdigen Vergleich verschiedener Partikel zuzulassen. Die hier verwendeten, in Kapitel 3.2.2.2 vorgestellten, auf Cyanoharz CR-M basierenden Komposite erfüllen alle diese Anforderungen. Zur Bestätigung des ausgezeichneten Dispergierzustandes der BaTiO₃ Partikel in diesem Messsystem zeigt Abbildung 4.26 eine REM Aufnahme des Komposites mit eingebetteten „Inframat 300“ Partikeln.

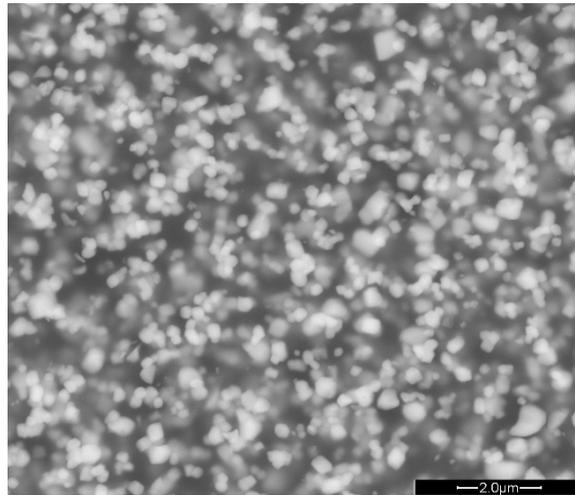


Abbildung 4.26: Rückstreuungselektronen REM Aufnahme von 29 vol.-% BaTiO₃ Partikeln („Inframat 300“), gut dispergiert und isoliert in einer CR-S Matrix; aufgenommen unter Niedrigvakuumbedingung (100 Pa)

Um die korrekte Funktionsweise des vorgestellten Partikelmessverfahrens zu überprüfen, wurde die ferroelektrische Polarisierung von Kompositen gefüllt mit nichtferroelektrischen Partikeln gemessen. Für nichtferroelektrische Niedrig-DK Partikel, wie z. B. Al₂O₃ Partikel (50 nm), zeigte sich keine ferroelektrische Polarisierung der Komposite, während für nichtferroelektrische Hoch-DK Partikel, wie kubische BaTiO₃ Partikel (9 nm), eine geringe ferroelektrische Polarisierung $P_{fe} < 0,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für ein äußeres elektrisches Feld von $E_{app} = 80 \text{ V}/\mu\text{m}$ gemessen werden konnte. Dieser geringe

Messwert könnte auf die in Kapitel 4.4 für das ungefüllte Cyanoharz gemessene ferroelektrische Polarisierung bei sehr hohen angelegten äußeren Feldern ($E_{app} = 200 \text{ V}/\mu\text{m}$) zurückgeführt werden, da die Simulationen in Kapitel 4.3.1 gezeigt haben, dass die Existenz von Hoch-DK Partikeln im Komposit zu deutlich erhöhten elektrischen Feldern in der Matrix führt. Aufgrund seiner geringen Größe beeinträchtigt dieser vermutlich matrixabhängige Effekt die gezeigten Messergebnisse und Schlussfolgerungen für die Partikel jedoch nicht und kann als messtechnisch bedingter Untergrund angesehen werden.

Aufgrund der über eine direkte Messung nachgewiesenen Fähigkeit hohe ferroelektrische Polarisierungen im Kompositsystem zu ermöglichen, wird in dieser Arbeit das Pulver „Inframat 300“ zur Verwendung in ferroelektrischen Kompositen eingesetzt. Das Pulver „Inframat 700“ würde zwar zu leicht höheren Polarisierungen führen, die deutlich größeren Partikel (siehe Abbildung 4.18) erschweren allerdings die Herstellung dünner Schichten.

4.6. Charakterisierung der Komposite

4.6.1. Schichtcharakterisierung

Spin Coating der in Kapitel 3.2.2 vorgestellten Pasten führte zu glatten homogenen Schichten für alle untersuchten Füllgrade und Matrixsysteme. Beispielfhaft vergleicht Tabelle 4-6 die mittlere Rauheit für jeweils mit 50 vol.-% „Inframat 300“ Partikeln gefüllte Komposite.

Tabelle 4-6: Zusammenfassung der Schichteigenschaften für mit 50 vol.-% „Inframat 300“ Partikeln gefüllte Komposite

Matrixsystem	Schichtdicke $d / \mu\text{m}$	mittlere Rauheit R_a / nm
Maleinatharz MK 223	$10,5 \pm 0,5$	92 ± 1
Cyanoharz CR-S	$23,5 \pm 0,1$	86 ± 5
metalloxidisches Netzwerk (GPTES : Ti-butoxid; 4:1 mol)	$8,0 \pm 1,5$	600 ± 200

Es zeigt sich, dass für Kompositschichten mit organischer Matrix die Rauheit sehr viel geringer im Vergleich zum Komposit mit größtenteils anorganischer Matrix ist. Dies deutet auf eine schlechtere Dispergierung der Partikel in der Herstellung des anorganischen Netzwerkes hin. Für die orga-

nischen Matrixsysteme belegen die Rauheitswerte unterhalb der eingesetzten Partikelgröße den sehr guten Dispergiergrad der Partikel in den Pasten.

Mit steigendem Füllgrad verändert sich die Farbe des Kompositmaterials von durchsichtig schrittweise zu glänzend weiß (vgl. Abbildung 4.27). Die über die Einstellung der Pastenviskosität erzielbaren Schichtdicken liegen im Bereich 3 - 20 μm . Die fertig ausgeheilten Kompositschichten wiesen eine ausreichende Haftung zum Substrat sowie eine angemessene Widerstandsfähigkeit gegenüber Kratzern mit einer Metallspitze auf.

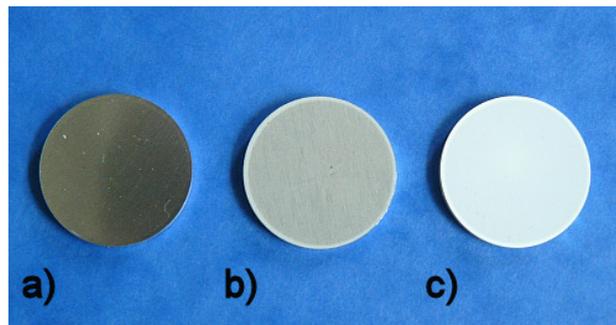


Abbildung 4.27: Kompositschichten mit metalloxidischer Matrix abgeschieden über Rotationsbeschichtung auf ein Al-Substrat; a) 0 vol.-%, b) 26 vol.-%, c) 49 vol.-% BaTiO₃ Partikel „Inframat 300“

4.6.2. Dielektrische Eigenschaften der Komposite

4.6.2.1. Variation der Matrix

Tabelle 4-7 vergleicht die dielektrischen Eigenschaften für die drei in dieser Arbeit untersuchten Matrixsysteme anhand von mit 50 vol.-% „Inframat 300“ Partikeln gefüllten Kompositen.

Tabelle 4-7: Vergleich der dielektrischen Eigenschaften für verschiedene Matrixsysteme in einem mit 50 vol.-% „Inframat 300“ Partikeln gefüllten Komposit bei 9 % RF

Matrixsystem	Matrix-DK	ϵ_c	$\tan \delta$
	ϵ_m		
Maleinatharz MK 223	3,4 ± 0,1	25 ± 4	0,006 ± 0,001
Cyanoharz CR-S	20 ± 3	100 ± 11	0,021 ± 0,001
metalloxidisches Netzwerk (GPTES : Ti-butoxid; 4:1 mol)	13 ± 1	73 ± 7	0,033 ± 0,007

Der in den Mischungsregeln beschriebene Einfluss der Dielektrizitätskonstante der Matrix ist deutlich erkennbar. So führen die beiden polaren Matrixvarianten, Cyanoharz und metalloxidisches Netzwerk, im Komposit zu deutlich höheren Dielektrizitätskonstanten, verglichen mit Kompositen, die das unpolare Maleinatharz als Matrixmaterial haben. Das metalloxidische Netzwerk bleibt etwas unter dem Cyanoharzsystem zurück, da es bereits als Matrix (siehe Tabelle 4-1) nicht die erhofft hohe Dielektrizitätskonstante aufwies. Generell liegen alle dielektrischen Verlustfaktoren in einem für dielektrische Anwendungen akzeptablen Bereich ($\tan \delta < 0,05$), wobei das unpolare Matrixsystem durch einen sehr niedrigen dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ hervorsticht.

4.6.2.2. Feuchteempfindlichkeit

Für den industriellen Einsatz von dielektrischen Schichten stellt die Feuchteempfindlichkeit der Komposite eine wichtige Information dar. Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29 geben daher die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von der relativen Feuchte der umgebenden Atmosphäre für die drei in dieser Arbeit untersuchten Matrixsysteme wieder.

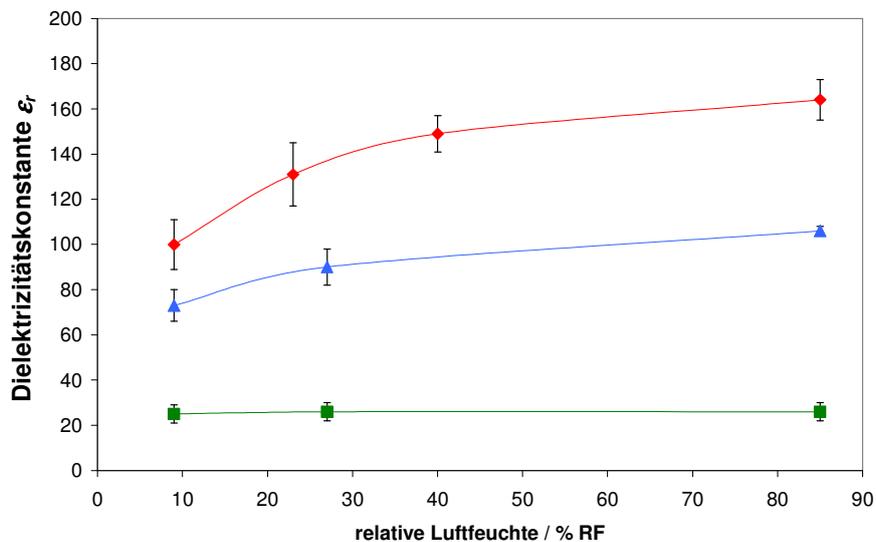


Abbildung 4.28: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Komposite von der relativen Luftfeuchte für die drei verschiedenen Matrixsysteme gefüllt mit 50 vol.-% BaTiO₃ Partikeln basierend auf: (■) Maleinatharzmatrix; (♦) Cyanoharzmatrix CR-S; (▲) metalloxidisches Netzwerk

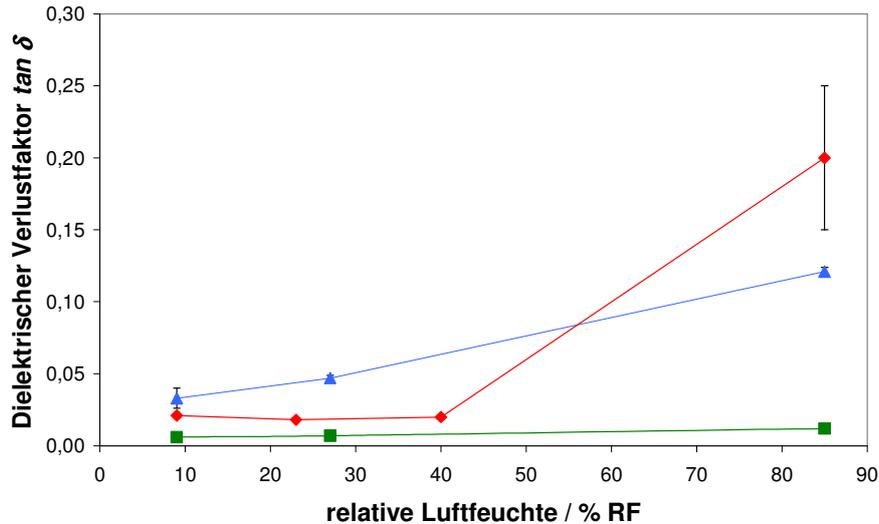


Abbildung 4.29: Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors der Komposite von der relativen Luftfeuchte für die drei verschiedenen Matrixsysteme gefüllt mit 50 vol.-% BaTiO₃ Partikeln basierend auf: (■) Maleinatharzmatrix; (◆) Cyanoharzmatrix CR-S; (▲) metalloxidisches Netzwerk

Die beiden polaren Systeme zeigen eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit von der Luftfeuchte. Vor allem die Leitfähigkeit der Komposite, hier ausgedrückt durch den dielektrischen Verlustfaktor, steigt beträchtlich an. Die Erhöhung der Leitfähigkeit liegt in einer Aufnahme von Wasser aus der Umgebung begründet. Das aufgenommene Wasser wirkt dann als Hoch-DK ($\epsilon_{H_2O} \approx 81$) bzw. leitfähige Komponente im Komposit. Die Wasseraufnahme im Komposit kann im Allgemeinen über zwei verschiedene Mechanismen erfolgen:

1. durch kapillare Kondensation in porösen Strukturen
2. durch Absorption im Matrixmaterial an sich auch in nichtporösen Strukturen (Anschwellen des Matrixmaterials)

Über Sol Gel Prozesse hergestellte amorphe Netzwerke weisen generell eine sehr feinporöse Struktur auf, so dass im metalloxidischen Netzwerk vornehmlich der erste Mechanismus zum Tragen kommt. Da mit dem Cyanoharzsystem besonders glatte dichte Schichten erzielt werden konnten, scheint für die Wasseraufnahme die Porosität im Fall dieses organischen dielektrischen Polymers eine untergeordnete Rolle zu spielen. Aufgrund seiner hohen Polarität nimmt das Polymer Wasser aus der Umgebung auf. So können z. B. Wassermoleküle in das Polymer diffundieren und über Wasserstoffbrückenbindungen an die polaren Gruppen des Polymers binden. Laut Herstellerangaben nimmt das Cyanoharz bis zu 4 % Wasser bei einer Luftfeuchte von 80 % RF auf. Die hohe Polarität, die diese hydrophilen Eigenschaften des Polymers verursacht, ist allerdings gleichzeitig

für seine guten dielektrischen Compositeigenschaften verantwortlich. Im Falle des metalloxidischen Netzwerkes hingegen kann die Vielzahl der verfügbaren Alkoxide ausgenutzt werden, um die Kompositschicht hydrophober zu gestalten. So führt ein Austausch des GPTES durch ein Silan mit längeren unpolaren Seitenketten (HTES) zu einer deutlichen Hydrophobierung der Schicht und demzufolge zu einer beträchtlichen Reduzierung der Wasseraufnahme. Der dielektrische Verlustfaktor dieser Modifikation bleibt daher mit $\tan \delta = 0,023 \pm 0,001$ selbst nach einer Auslagerung bei 85 % RF sehr niedrig und ist weniger feuchteempfindlich. Infolge des eingesetzten organischen Anteils sinkt die Dielektrizitätskonstante des Komposites jedoch ebenfalls deutlich. Dieser Nachteil einer reduzierten Dielektrizitätskonstante kann minimiert werden, wenn anstelle der unpolaren Seitenketten eine polare hydrophobe Seitenkette in das Matrixnetzwerk eingebaut wird. Das teilweise Ersetzen von GPTES durch ein Silan mit fluorierten Seitenketten (GPTES:FTES; 1:0,125 mol) ändert die Oberflächeneigenschaften der Schicht von hydrophil zu hydrophob, wie Abbildung 4.30 anhand von Benetzungsuntersuchungen belegt.

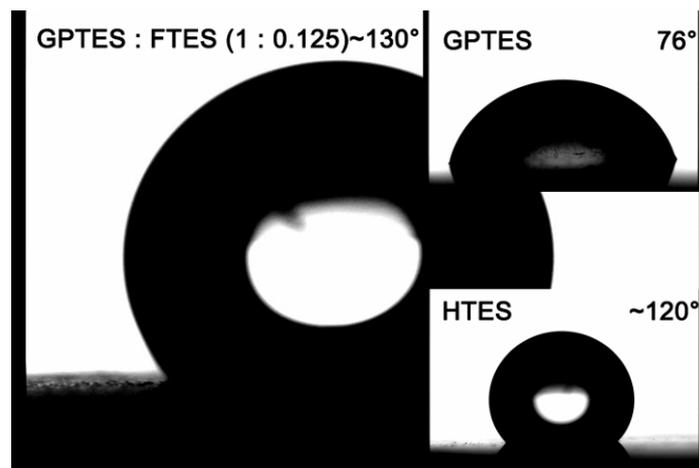


Abbildung 4.30: Goniometeraufnahme eines Wassertropfens auf der Kompositschicht; die Oberflächeneigenschaften wechseln von hydrophil (GPTES) zu mehr und mehr hydrophob durch die Verwendung von längeren unpolaren Seitenketten (HTES) oder fluorierten Seitenketten (GPTES + FTES)

So steigt der Kontaktwinkel von Wasser von 76° auf bis zu 130° für das System mit Fluorgruppen. Diese hier vorgestellte Variation ermöglichte moderate dielektrische Verlustfaktoren auch unter feuchten Bedingungen bei gleichzeitiger Bewahrung der hohen Dielektrizitätskonstante. Tabelle 4-8 fasst die mit der Matrixoptimierung erzielten Ergebnisse zusammen. Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse zur Optimierung der Feuchteempfindlichkeit des auf Sol Gel Prozessen basierenden Matrixsystems wurden bereits in [Lehnert ('10)] detailliert veröffentlicht. Aufgrund der verbesserten Eigenschaften wird im weiteren Verlauf der Arbeit nur noch das optimierte metalloxidische Netzwerk mit fluorierten Seitenketten (GPTES:FTES; 1: 0,125 mol) untersucht.

Tabelle 4-8: Zusammenfassung der durch die Optimierung der verwendeten Alkoxide erzielten Reduzierung der Feuchteempfindlichkeit der dielektrischen Eigenschaften für mit 80 wt.-% BaTiO₃ Partikeln gefüllte Komposite

Matrixsystem	Schichtdicke / μm	Relative Feuchte	ϵ_r	$\tan \delta$
GPTES:Ti-butoxid	$8,0 \pm 1,5$	27 % RF	90 ± 8	$0,047 \pm 0,002$
GPTES:Ti-butoxid	$8,0 \pm 1,5$	85 % RF	106 ± 2	$0,121 \pm 0,003$
HTES:Ti-butoxid	$14,5 \pm 1,5$	27 % RF	45 ± 5	$0,012 \pm 0,001$
HTES:Ti-butoxid	$14,5 \pm 1,5$	85 % RF	47 ± 4	$0,023 \pm 0,002$
GPTES:FTES:Ti-butoxid	$5,9 \pm 0,5$	27 % RF	85 ± 5	$0,026 \pm 0,001$
GPTES:FTES:Ti-butoxid	$5,9 \pm 0,5$	85 % RF	101 ± 2	$0,064 \pm 0,003$

4.6.2.3. Variation des Füllgrades

In den beiden vielversprechenden Systemen (Cyanoharzmatrix CR-S und optimiertes Metalloxidnetzwerk) wurde der Füllgrad der BaTiO₃ Partikel (Inframat 300) variiert. Für das Metalloxidische Netzwerk wurde der Volumenanteil der Partikel aus dem nominell im Ansatz eingesetzten Gewichtsanteil und einer geschätzten Matrixdichte von $\rho_m = 1,4 \text{ g/cm}^3$ berechnet. Abbildung 4.31 zeigt den Zusammenhang zwischen Füllgrad v_{fe} und erzielter Komposit-DK ϵ_c .

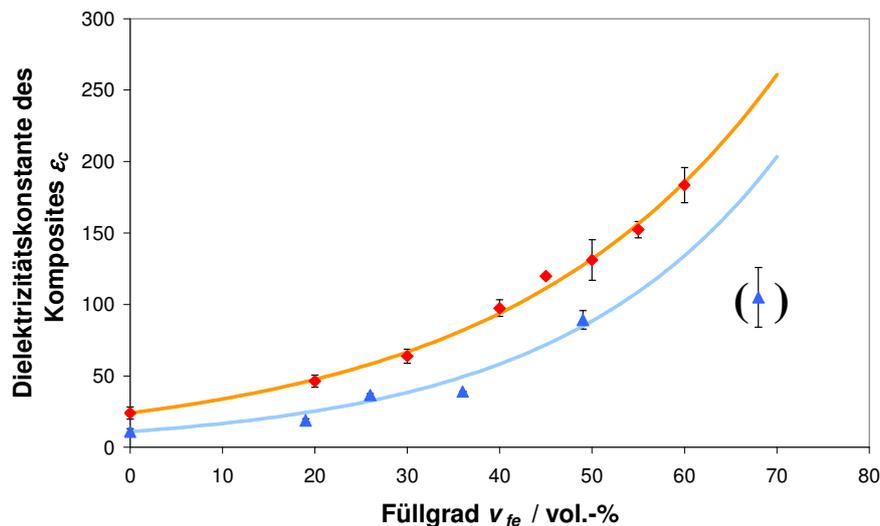


Abbildung 4.31: Gemessene Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Komposites vom Füllgrad mit „Inframat 300“ Partikeln für die zwei Matrixsysteme: Cyanoharzsystem (CR-S) bei 23 % RF (♦) mit logarithmischer Mischungsregel (orange Linie); optimiertes metalloxidisches Netzwerk bei ca. 70-80 % RF (▲) mit logarithmischer Mischungsregel (blaue Linie)

Die Dielektrizitätskonstante der Komposite steigt mit zunehmendem Partikelanteil an. Mit den separat gemessenen Dielektrizitätskonstanten der Matrix (CR-S: $\epsilon_m = 24 \pm 4$ bei 23 % RF; optimiertes metalloxidisches Netzwerk: $\epsilon_m = 11 \pm 2$ bei 70 - 80 % RF) konnte die logarithmische Mischungsregel (Gleichung 2-2) an die experimentellen Daten gefittet werden. Als Fitparameter ergab sich eine Dielektrizitätskonstante für die Partikel „Inframat 300“ von $\epsilon_{fe} = 725$ für die Cyanoharzmatrix bzw. $\epsilon_{fe} = 710$ für eine hauptsächlich anorganische Matrix nach der Methode der kleinsten Quadrate. Diese Werte stimmen sowohl untereinander als auch mit der in Kapitel 4.5.2.1 gemessenen Dielektrizitätskonstante für Inframat 300 $\epsilon_{fe} = 720 \pm 360$ überein. Diese gute Übereinstimmung bestätigt die hervorragende Eignung der zur dielektrischen Partikelcharakterisierung in dieser Arbeit entwickelten Messstruktur.

Die experimentellen Daten liegen sehr dicht an der theoretisch vorhergesagten Kurve, mit Ausnahme des letzten Datenpunkts für das metalloxidische Netzwerk (68 vol.-%). Diese Abweichung kann durch die maximal erreichbare Packungsdichte von Partikeln erklärt werden. In keramischen Grünkörpern, ebenso wie in Kompositen, können irregulär angeordnete sphärische monomodale Partikel nur bis zu einer maximalen Dichte von ca. 64 vol.-% verdichtet werden [Farr ('09)]. Für das Komposit mit dem höchsten Gewichtsanteil liegt der berechnete Volumenanteil, $v_{fe}(90 \text{ wt.-%}) = 68 \text{ vol.-%}$, jedoch oberhalb dieses Maximums und der reale Füllfaktor ist daher geringer. Demzufolge ist der eingesetzte Matrixmaterialanteil zu gering um alle Partikelzwischenräume zu füllen. Mit Luft gefüllte Poren entstehen, welche durch die geringe Dielektrizitätskonstante von Luft $\epsilon_{Luft} \approx 1$ die Komposit-DK verringern [Calame ('06)]. Mit dem real geringeren Füllgrad und den Poren können daher zwei Gründe für eine niedrigere Dielektrizitätskonstante im Vergleich zur von der theoretischen Mischungsregel vorhergesagten Kurve ausgemacht werden.

4.6.2.4. Variation des Füllers

Wie bereits in Kapitel 4.5.2.1 dargestellt, variiert die Dielektrizitätskonstante von Bariumtitanatpartikeln mit ihrer Größe. Dieses Kapitel behandelt daher den Einfluss des Füllmaterials auf die dielektrischen Eigenschaften in hochgefüllten Kompositen mit einer Cyanoharzmatrix. Tabelle 4-9 gibt die dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von den verwendeten Partikeln wieder.

Tabelle 4-9: Vergleich der dielektrischen Eigenschaften für mit 60 vol.-% BaTiO₃ Partikeln gefüllte Cyanoharzkomposite, bei 23 % RF mit den in Kapitel 4.5.2.1 bestimmten Partikel-DK Werten

Partikelbezeichnung	Rauheit R_a / nm	Komposit-DK ϵ_c	$\tan \delta$	Partikel-DK ϵ_{fe}
Inframat 100	41 ± 2	123 ± 5	0,030 ± 0,001	370 ± 225
Inframat 300	73 ± 1	183 ± 12	0,017 ± 0,001	720 ± 360
Inframat 700	231 ± 1	193 ± 25	0,024 ± 0,001	770 ± 360

Mit der Verwendung von größeren Partikeln, z. B. „Inframat 700“, lässt sich die Dielektrizitätskonstante der Komposite zwar geringfügig verbessern. Nachteilig hierbei ist allerdings die deutlich höhere Rauheit der Schicht für größere Partikel. Dünne glatte Schichten mit Dicken im Bereich weniger μm sind für diese Partikel aufgrund ihrer Größe nicht mehr realisierbar. Die kleineren Partikel „Inframat 100“ würden zwar geringe Vorteile in der Schichtqualität mit sich bringen, an ihnen kann jedoch deutlich der Einfluss der Dielektrizitätskonstante der Partikel auf die Komposit-DK nachvollzogen werden. So führt ihre geringe Dielektrizitätskonstante auch zu einer klar niedrigeren Komposit-DK.

4.6.2.5. Diskussion der Ergebnisse für *dielektrische* Komposite

Über eine konsequente Optimierung der bekannten Einflussfaktoren (Matrix-DK ϵ_m , Partikel-DK ϵ_{fe} und Füllgrad v_{fe}) konnte in dieser Arbeit ein 0-3 Konnektivität Komposit präsentiert werden, der die bisher, nach bestem Wissen, höchste Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_c = 193 \pm 25$ bei 23 % RF) für ein Keramik/Polymer Komposit bei einem gleichzeitig für den industriellen Einsatz ausreichend niedrigen dielektrischen Verlustfaktor ($\tan \delta = 0,024 \pm 0,001$) aufweist. Bei näherer Betrachtung des Einflusses der Parameter, wie sie z. B. in der Formel von Jayasundere et al. (Gleichung 2-4) beschrieben sind, wird deutlich, dass mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Kompositsystem scheinbar das Optimum des Möglichen für Keramik/Polymer Komposite erreicht wurde. Eine Erhöhung des Volumenanteils v_{fe} der Hoch-DK Partikel (Abbildung 4.32; $\epsilon_{fe} = 1000$; $\epsilon_m = 10$) würde zwar zu einem überproportionalen Anstieg der Dielektrizitätskonstante des Komposites führen, jedoch lassen sich erfahrungsgemäß beliebig angeordnete sphärische Partikel in keramischen Formgebungsprozessen ebenso wie in Kompositen nur bis zu einem Volumenanteil von ca. 64 vol.-% packen. Der rote Bereich in Abbildung 4.32 ist daher experimentell mit monomodaler Partikelgrößenverteilung nicht erreichbar, so dass für diesen Parameter nahezu das Maximum realisiert werden konnte.

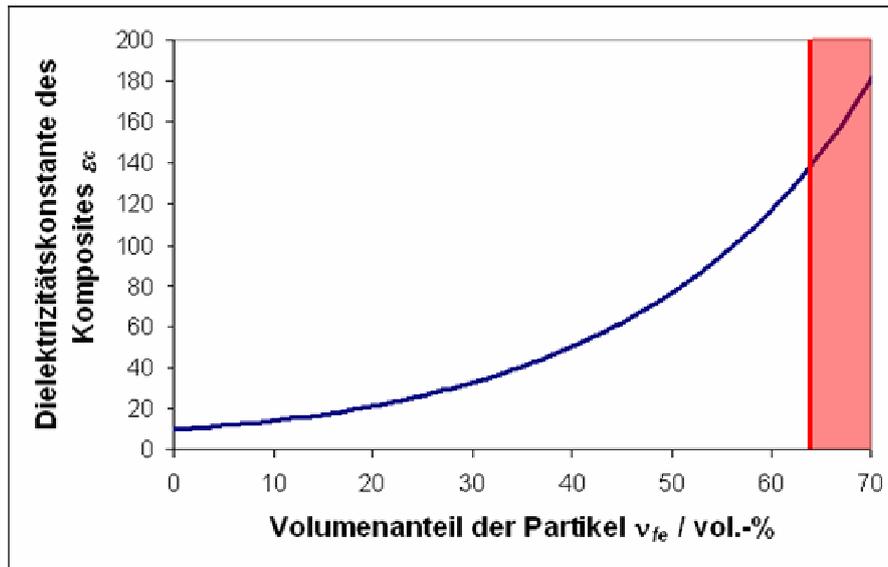


Abbildung 4.32: Beispielhafte Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Komposites vom eingesetzten Volumenanteil der keramischen Partikel ($\epsilon_{fe} = 1000$; $\epsilon_m = 10$)

Eine ähnliche Schlussfolgerung kann aus einer Variation der Dielektrizitätskonstante der keramischen Partikel ϵ_{fe} gezogen werden (Abbildung 4.33; $v_{fe} = 50$ vol.-%; $\epsilon_m = 10$). Der grün markierte Bereich stellt hier den für BaTiO₃ Keramiken veröffentlichten Wertebereich für Dielektrizitätskonstanten dar (Kapitel 2.1.1.5). Offensichtlich ist mit Bariumtitanat bereits das optimale Material für ein Hoch-DK Komposit gefunden. Die Dielektrizitätskonstante des Komposites wächst für Partikel-DK größer $\epsilon_{fe} = 1000$ nur noch geringfügig an und demnach bringt eine Suche nach einem Material mit noch höherer Dielektrizitätskonstante keine weitere Verbesserung der dielektrischen Compositeigenschaften. Da die Dielektrizitätskonstante, wie in Kapitel 4.5.2.1 gesehen, von der Partikelgröße abhängt, konnte mit der Wahl des Pulvers „Inframat 300“ das im Sinne einer Herstellung dünner glatter Schichten technisch realistische Maximum für die Partikel-DK verwirklicht werden.

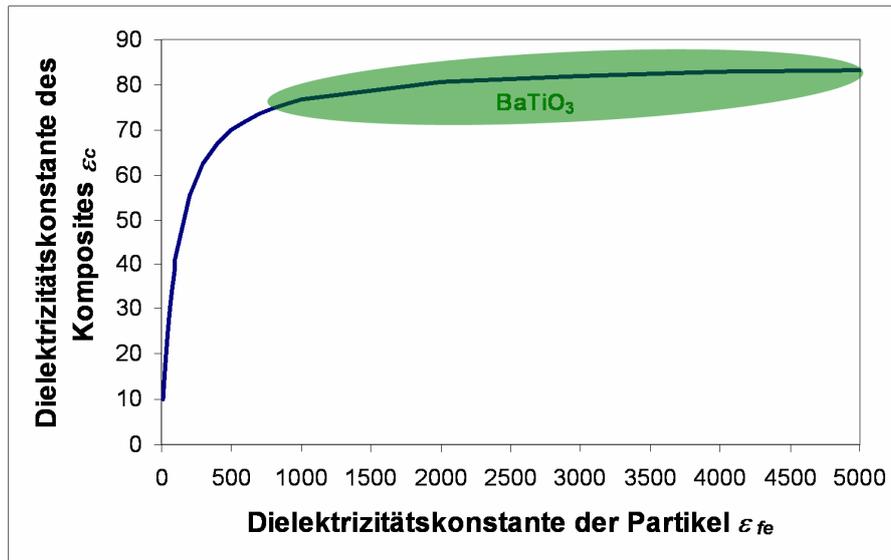


Abbildung 4.33: Beispielhafte Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Komposites von der der eingesetzten Partikel ($v_{fe} = 50$ vol.-%; $\epsilon_m = 10$)

Im Gegensatz dazu zeigt eine Variation der Matrix (Dielektrizitätskonstante der Matrix ϵ_m), dass dieser partikelunabhängige Parameter das größte Optimierungspotential für Hoch-DK Komposite aufweist (Gleichung 2-4).

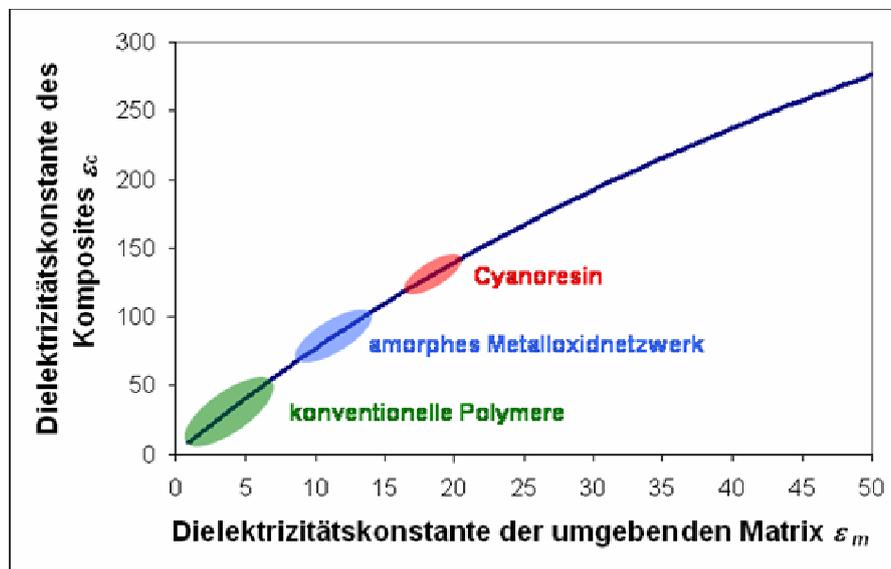


Abbildung 4.34: Beispielhafte Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Komposites von der Dielektrizitätskonstante der Matrix ($\epsilon_{fe} = 1000$; $v_{fe} = 50$ vol.-%)

Abbildung 4.34 ($\epsilon_{fe} = 1000$; $v_{fe} = 50$ vol.-%) verdeutlicht anschaulich, dass Komposite, die konventionelle organische Polymere als Matrixsystem (z. B. Maleinatharz) verwenden, nur eine sehr limitierte Dielektrizitätskonstante verglichen mit der von gesinterten Bariumtitanatkeramiken

erzielen können (ϵ_r für BaTiO₃ Keramiken > 1000). Mit dem Cyanoharz CR-S wurde ein Polymer mit sehr hoher Dielektrizitätskonstante als Matrixmaterial eingesetzt. Eine weitere Steigerung der Matrix-DK durch die Verwendung eines anorganischen amorphen Metalloxidnetzwerkes wurde nicht erreicht. Die erreichte Dielektrizitätskonstante reiht sich dennoch im oberen Teil der verfügbaren Dielektrizitätskonstanten für niedrigtemperaturprozessierbare Matrizen ein. Daher bestünde allein für den Einflussparameter Matrix-DK die Möglichkeit einer weitergehenden Optimierung, wenn auch eine intensive Literaturrecherche zu dem Ergebnis kam, dass mit dem hier vorgestellten Cyanoharz CR-S vermutlich das nichtferroelektrische, kommerziell erhältliche Polymer mit der höchsten Dielektrizitätskonstante gefunden werden konnte.

Durch die Aufnahme von Wasser aus der Atmosphäre konnte die Dielektrizitätskonstante der Komposite noch weiter gesteigert werden, jedoch mit dem Nachteil deutlich höherer dielektrischer Verluste über das absorbierte Wasser an sich bzw. im absorbierten Wasser gelöste Ionen. Diese nachteilige Feuchteempfindlichkeit konnte durch gezielte Adaptierung der eingesetzten Precursoren für das metalloxidische Netzwerksystem minimiert werden, wengleich der erreichte Wert für die Dielektrizitätskonstante in diesem feuchteunempfindlichen System unter der der Cyanoharzkomposite bleibt. Um die sehr hohe Dielektrizitätskonstante im feuchteempfindlichen Cyanoharzkomposit industriell in der gedruckten Elektronik nutzen zu können, müsste daher eine Art Passivierungsschicht aufgebracht werden. Für den Einsatz als in Epoxidharz eingebetteter Kondensator in der Leiterplattentechnologie sollte die Feuchteempfindlichkeit keinen Nachteil darstellen.

4.6.3. Ferroelektrische Eigenschaften der Komposite

4.6.3.1. Variation der Matrix

In Tabelle 4-10 sind die mit der in Kapitel 4.1 beschriebenen modifizierten PUND Methode gemessenen ferroelektrischen Polarisierungen von mit 50 vol.-% „Inframat 300“ Partikeln gefüllten Kompositen für alle in dieser Arbeit untersuchten Matrixsysteme angeführt.

Tabelle 4-10: Vergleich der ferroelektrischen Eigenschaften für verschiedene Matrixsysteme in einem mit 50 vol.-% „Inframat 300“ Partikeln gefüllten Komposit bei 9 % RF

Matrixsystem	Matrix-DK ϵ_m	ferroelektrische Polarisation des Komposites $P_{fe} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $E_{app} = 30 \text{ V}/\mu\text{m}, \text{RF} = 9 \%$
Maleinatharz MK 223	$3,4 \pm 1$	$0,52 \pm 0,19$
Cyanoharz CR-S	20 ± 3	$1,04 \pm 0,08$
metalloxidisches Netzwerk (GPTES : FTES : Ti-butoxid)	13 ± 1	$1,03 \pm 0,18$

Es zeigt sich, dass für die polaren Matrixsysteme, MON und Cyanoharz, höhere Polarisierungen bei gleichem angelegtem elektrischem Feld E_{app} im Komposit möglich sind als für solche mit dem unpolaren Maleinatharz als Matrix. Wie bereits durch die FEM Simulationen aus Kapitel 4.3.2.1 vorhergesagt, steigt das mittlere am Partikel anliegende Feld in einem 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Komposit mit der Dielektrizitätskonstante der Matrix ϵ_m an. In den polaren Systemen überschreitet das anliegende elektrische Feld E_p die Koerzitivfeldstärke für einen größeren Anteil der Partikel und es können mehr Partikelbereiche polarisiert werden. Neben dem Einfluss auf das im Mittel am Partikel anliegende Feld, wirkt sich die Dielektrizitätskonstante der Matrix auch auf die Abschirmung der in den Partikeln erzeugten ferroelektrischen Polarisation aus, wie die FEM Simulationen in Kapitel 4.3.3.1 zeigen. Eine niedrigere Matrix-DK schirmt die Partikelpolarisation stärker von den Messelektroden ab, vgl. FEM Simulation in Abbildung 4.12. Tabelle 4-11 gibt die mit dem in dieser Arbeit entwickelten FEM Modell simulierten Werte für den Wirkfaktor der Partikelpolarisation, sowie für die Abschirmung des äußeren elektrischen Feldes im Fall eines mit 50 vol.-% „Inframat 300“ beladenen Komposites wieder. Hierbei wurde die unbekannte Leitfähigkeit der Matrizen im Komposit σ_m vernachlässigt.

Tabelle 4-11: Simulierte Werte für die Wirkfaktoren mit Partikel-DK $\epsilon_{fe} = 717$, Füllgrad $v_{fe} = 50$ vol.-%, Matrixleitfähigkeit $\sigma_m = 0$ S/m

Matrixsystem	Matrix-DK ϵ_m	Wirkfaktor der Partikelpolarisation WF / %	Reduzierung des äußeren Feldes / %
Maleinatharz MK 223	$3,4 \pm 0,1$	0,01	0,02
Cyanoharz CR-S	20 ± 3	0,08	0,16
metalloxidisches Netzwerk (GPTES : FTES : Ti-butoxid)	13 ± 1	0,04	0,08

Für die sehr polare Cyanoharzmatrix könnte folglich ein ca. achtmal höheres elektrisches Feld am Partikel angenommen werden als für unpolare Standardpolymere. Des Weiteren erhöht sich die an den Elektroden sichtbare Polarisation laut Simulation ebenfalls um einen Faktor 8. Eine höhere Matrix-DK führt dementsprechend aus zweierlei Gründen zu einer höheren ferroelektrischen Polarisation P_{fe} im Komposit. Dieser Trend konnte experimentell bestätigt werden, wengleich der Unterschied zwischen den verschiedenen Kompositsystemen den Simulationen aus Kapitel 4.3.3 zufolge höher ausfallen müsste. Das gleichgute Abschneiden der beiden polaren Matrixsysteme in Tabelle 4-10, Cyanoharz und metalloxidisches Netzwerk, kann auf die erhöhte Leitfähigkeit des metalloxidischen Netzwerkes (siehe $\tan \delta$ Werte aus Tabelle 4-1) zurückgeführt werden. Wie die FEM Simulationen aus Kapitel 4.3 zeigen, kann eine höhere Matrixleitfähigkeit ebenfalls sowohl zu einer Erhöhung des mittleren elektrischen Feldes am Partikel als auch zu einer beträchtlichen Erhöhung des Wirkfaktors führen, was den Effekt der höheren Matrix-DK des Cyanoharzes ausgleichen könnte.

4.6.3.2. Feldstärkeabhängigkeit

Abbildung 4.35 zeigt den Zusammenhang der ferroelektrischen Polarisation der Komposite P_{fe} von dem an ihnen anliegenden äußeren elektrischen Feld E_{app} bei 9 % RF.

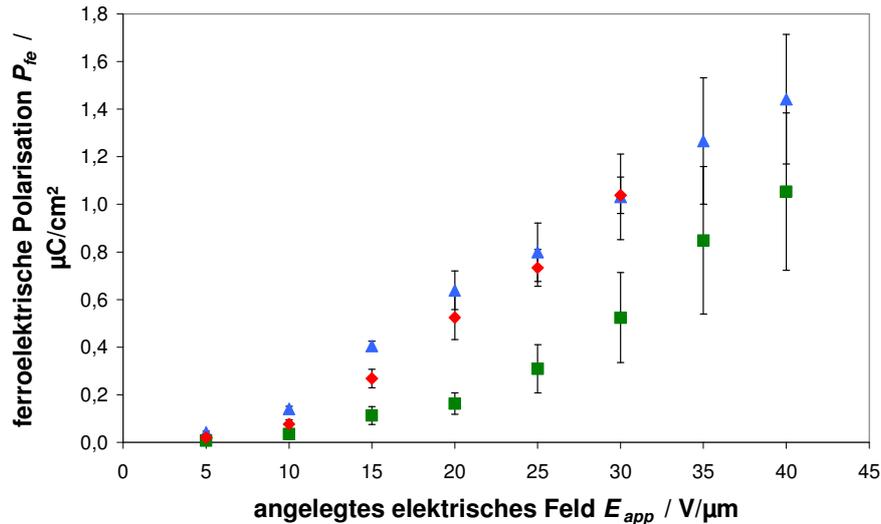


Abbildung 4.35: Gemessene Abhängigkeit der ferroelektrischen Polarisation von mit 50 vol.-% BaTiO₃ Partikeln gefüllten Kompositen: (■) Maleinatharzmatrix; (♦) Cyanoharzmatrix CR-S; (▲) Metalloxidische Matrix; gemessen bei einer Luftfeuchte von 9 % RF

Die ferroelektrische Polarisation der Komposite P_{fe} steigt ab einer matrixabhängigen Schwelle (ca. 10 V/ μ m für die polaren Systeme, Cyanoharzmatrix und anorganische Matrix, und ca. 20 V/ μ m für das unpolare Maleinatharzsystem) nahezu linear mit dem angelegten elektrischen Feld für alle Matrixsysteme an. Die matrixabhängige Schwelle aus Abbildung 4.35 kann ähnlich wie im letzten Kapitel auf die unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften der Matrizen zurückgeführt werden. Es konnte eine maximale ferroelektrische Polarisation des Komposites $P_{fe} = 1,4 \pm 0,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei einem maximalen äußeren elektrischen Feld $E_{app} = 40 \text{ V}/\mu\text{m}$ für das Kompositensystem mit amorpher metalloxidischer Matrix erreicht werden. In Abbildung 4.35 fällt überdies auf, dass es selbst bei sehr hohen angelegten elektrischen Feldern nicht zu einer Sättigung der ferroelektrischen Polarisation kommt, wie sie für Einkristalle bzw. Keramiken typisch ist. Die gemessene Polarisation der Komposite steigt immer weiter mit höher werdendem anliegendem elektrischem Feld an. Aufgrund der diffusen Feldverteilung im Komposit (vgl. Abbildung 4.7) scheint es immer noch Partikelbereiche im Komposit zu geben, die einem elektrischen Feld unterhalb ihrer Koerzitivfeldstärke ausgesetzt waren und bei einer Felderhöhung ihre Polarisation hinzuschalten können. Höhere elektrische Felder konnten nicht an die Komposite angelegt werden, da sie zu einem elektrischen Durchschlag aufgrund der erhöhten elektrischen Felder in den Partikelzwischenräumen führten. Die Tatsache, dass der Einbau von Hoch-DK Partikeln zu deutlich erhöhten elektrischen Feldern im Partikelzwischenraum führen kann, wurde bereits durch die in Abbildung 4.7 gezeigten FEM Simulationen der elektrischen Feldverteilung angedeutet.

4.6.3.3. Feuchteempfindlichkeit

Auch für die ferroelektrischen Eigenschaften wurde der Einfluss der relativen Feuchte in der umgebenden Atmosphäre am Beispiel des feuchteempfindlichsten Systems, Cyanoharzsystem, untersucht. Abbildung 4.36 gibt den gefundenen Zusammenhang für ein mit 50 vol.-% „Inframat 300“ Partikeln gefülltes Komposit wieder.

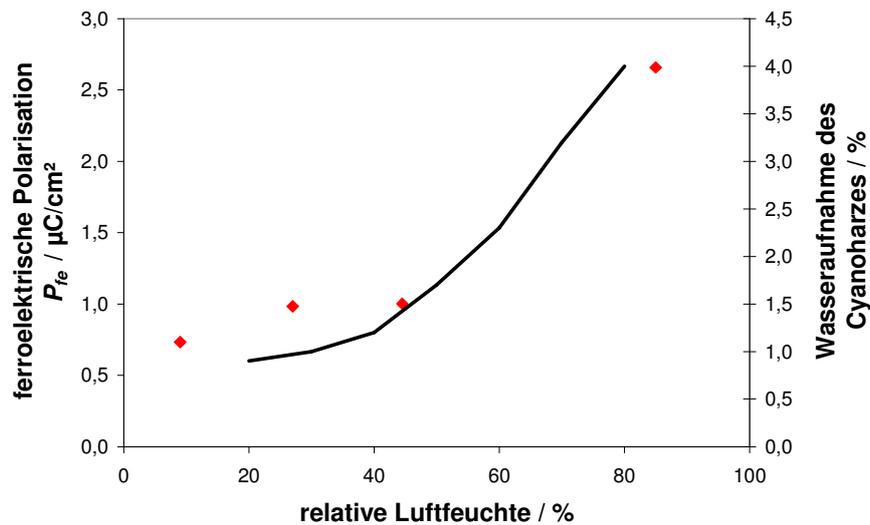


Abbildung 4.36: (♦) Gemessene Abhängigkeit der ferroelektrischen Polarisation eines mit 50 vol.-% BaTiO₃ Partikeln gefüllten Cyanoharzkomposites (CR-S) bei einem angelegten elektrischen Feld $E_{app} = 25 \text{ V}/\mu\text{m}$ von der relativen Feuchte; (schwarze Linie) Wasseraufnahme des reinen Polymers laut Herstellerangabe

Es zeigt sich erneut ein signifikanter Einfluss der Umgebungsfeuchte auf die Eigenschaften des Komposites. So steigt die gemessene ferroelektrische Polarisation in beträchtlichem Maße für höhere Luftfeuchten an. Als Grund für diesen Anstieg kann das vom Komposit absorbierte Wasser angesehen werden, was durch den Verlauf der Wasserabsorption laut Hersteller im reinen Cyanoharz (schwarze Linie) untermauert wird. Im Komposit aufgenommenes Wasser beeinflusst die ferroelektrischen Eigenschaften auf mehrfache Weise. Zum einen steigert es die Dielektrizitätskonstante des die Partikel umgebenden Mediums, da Wasser über eine höhere Dielektrizitätskonstante im Vergleich zum Polymer verfügt. Diese Erhöhung der Matrix-DK führt nach den Ausführungen in Kapitel 4.6.3.1 aus zweierlei Gründen zu einer Steigerung der ferroelektrischen Polarisation im Komposit. Darüber hinaus beeinflusst das absorbierte Wasser die Leitfähigkeit der Matrix σ_m , über Eigendissoziation oder in ihm gelöste Ionen. Wie die FEM Simulationen aus Kapitel vorhersagen, hat eine höhere Matrixleitfähigkeit ebenfalls eine Zunahme sowohl des im Mittel am Partikel wirkenden elektrischen Feldes E_p (Abbildung 4.10) als auch der an den Elektroden sichtbaren ferroelektrischen Polarisation (Abbildung 4.14) zur Folge. Über diese Effekte

kann der starke Anstieg der gemessenen ferroelektrischen Polarisation für eine höhere Luftfeuchtigkeit erklärt werden.

4.6.3.4. Füllgradabhängigkeit

Für das polare Cyanoharzmatrixsystem ist die gemessene Abhängigkeit der ferroelektrischen Polarisation des Komposites vom Füllgrad der „Inframat 300“ BaTiO₃ Partikel bei einem angelegten äußeren elektrischen Feld $E_{app} = 25 \text{ V}/\mu\text{m}$ in Abbildung 4.37 dargestellt.

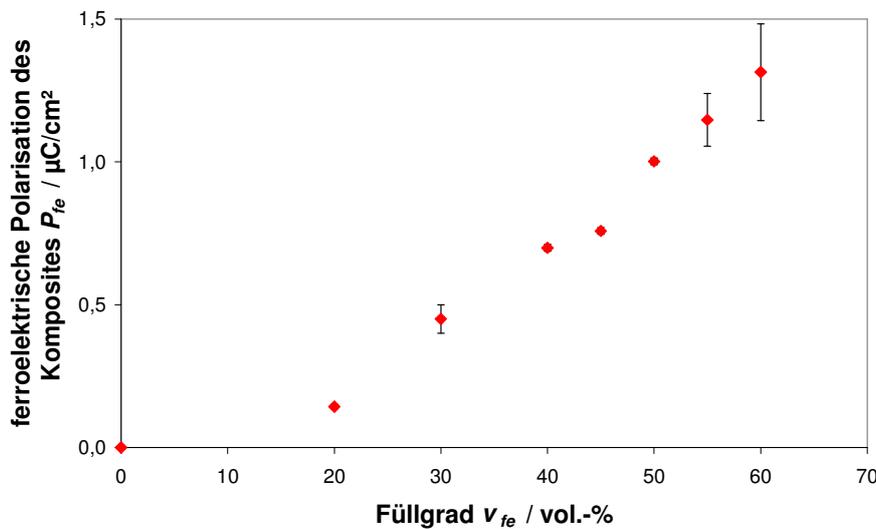


Abbildung 4.37: Gemessene Abhängigkeit der ferroelektrischen Polarisation vom Volumenanteil des ferroelektrischen Füllers in Cyanoharz CR-S bei $E_{app} = 25 \text{ V}/\mu\text{m}$ und 44,5 % RF (♦)

Für niedrige BaTiO₃ Füllgrade ist die ferroelektrische Polarisation des Komposites sehr klein, um dann ab einem Füllgrad $v_{fe} \approx 20 \text{ vol.-%}$ nahezu linear mit dem eingearbeiteten Volumenanteil anzusteigen. Diese lineare Erhöhung gründet auf drei sich überlagernden Effekten. Zum einen liegt bei höherem BaTiO₃ Anteil mehr ferroelektrisches Material im Komposit vor, so dass natürlicherweise eine höhere Polarisation möglich wird. Zum anderen führt, wie anhand von Simulationen und analytischen Formeln bereits gezeigt, ein höherer Füllgrad zu einem im Mittel höheren elektrischen Feld am Partikel E_p , wodurch mehr Partikelbereiche einem ihre Koerzitivfeldstärke übersteigenden elektrischen Feld ausgesetzt sind. Als letzter Effekt tritt hier wiederum die Abschirmung der Partikelpolarisation von den Metallelektroden durch die umgebende dielektrische Matrix auf. Die FEM Simulationen aus Kapitel 4.3.3.2 belegen, dass die dielektrische Abschirmung der Partikelpolarisation mit zunehmendem Partikelgehalt geringer wird und somit höhere Kompositpolarisationen möglich werden. Über alle diese beschriebenen Effekte gemittelt scheint sich den

Experimenten nach ein linearer Anstieg der ferroelektrischen Polarisation mit dem Partikelfüllgrad zu ergeben, wie in Abbildung 4.37 dargestellt.

4.6.3.5. Diskussion der Ergebnisse für *ferroelektrische* Komposite

Aufweisen der Einflussgrößen auf die ferroelektrische Polarisation eines Komposites

Da die ferroelektrische Polarisation von Keramik/Polymer Kompositen im Gegensatz zu dielektrischen Anwendungen bisher noch nicht Ziel wissenschaftlicher Untersuchungen war, konnten in dieser Arbeit erstmalig sowohl experimentell als auch über FEM Simulationen die Einflussgrößen auf die ferroelektrische Polarisation solcher Kompositensysteme identifiziert werden. Demnach wird die ferroelektrische Polarisation in einem Komposit P_{fe} primär von folgenden Parametern bestimmt:

- mittlere ferroelektrische Polarisation der Partikel im Komposit:

$$P_{par} = AS(E_{c,par}, E_p(\epsilon_m/\epsilon_{fe}, \sigma_m, \nu_{fe}, E_{app})) \cdot OP \cdot P_{par,S} \quad 4-8$$

mit AS = Anteil der geschalteten Partikel und OP = Abschwächungsfaktor aufgrund zufälliger kristallographischer Orientierung der Partikel

- Wirkung dieser Partikelpolarisation $WF(\epsilon_m/\epsilon_{fe}, \nu_{fe}, \sigma_m)$

Diese direkten Einflussgrößen stehen ihrerseits wiederum in einem funktionellen Zusammenhang mit den Materialkonstanten der beteiligten Komponenten (Dielektrizitätskonstante von Matrix $\epsilon_m(RF)$ und Partikel ϵ_{fe} , Füllgrad der Partikel ν_{fe} und Matrixleitfähigkeit $\sigma_m(RF)$ sowie Sättigungspolarisation der Partikel $P_{par,S}$ und Koerzitivfeldstärke der Partikel $E_{c,par}$) und dem äußeren angelegten elektrischen Feld E_{app} .

Vorhersage einer Art Mischungsregel für ferroelektrische Polarisationen in Kompositen

Für eine theoretische Vorhersage der ferroelektrischen Polarisation eines 0-3 Konnektivität Komposites P_{fe} kann somit vereinfacht folgende Funktion angesetzt werden:

$$P_{fe} = WF \cdot AS \cdot OP \cdot P_{par,S} \quad 4-9$$

mit

$$WF = \mathbf{f}(\varepsilon_m/\varepsilon_{fe}, \nu_{fe}, \sigma_m),$$

$$AS = \mathbf{f}(E_p, E_{c,par}),$$

$$E_p = \mathbf{f}(\varepsilon_m/\varepsilon_{fe}, \nu_{fe}, E_{app}, \sigma_m),$$

$$\varepsilon_{fe} = \mathbf{f}(c/a \vee d_{SSA}),$$

$$\varepsilon_m = \mathbf{f}(RF),$$

$$P_{par,S} = \mathbf{f}(c/a),$$

$$\sigma_m = \mathbf{f}(RF, \text{Ladungsträgerdichte bzw. -beweglichkeit})$$

$$\text{und } E_{C,par} = \mathbf{f}(d_{SSA}, c/a).$$

Wobei in diesen Formeln die experimentell zugänglichen Größen rot markiert und funktionelle Zusammenhänge, die entweder aus literaturbekannten Formeln oder den in dieser Arbeit entwickelten FEM Modellen bzw. gemachten Experimenten extrahiert werden können, grün markiert sind. Zu einer vollständigen Vorhersage fehlt somit vor allem der experimentelle Zugang zur real im Komposit in der Partikelumgebung vorliegenden Leitfähigkeit. Prinzipiell könnte hierfür die am reinen Matrixmaterial gemessene Matrixleitfähigkeit σ_m eingesetzt werden. Neben einer starken Empfindlichkeit dieser Matrixleitfähigkeit gegenüber absorbiertem Wasser bzw. gelösten Ionen führt allerdings vor allen Dingen die reale Kompositstruktur zu schwer durchschaubaren komplexen Leitungsmechanismen bzw. -wegen, die eine Abschätzung des Leitfähigkeitswertes erschweren. Des Weiteren bleibt die funktionelle Abhängigkeit zwischen den strukturellen Partikeleigenschaften, wie Partikelgröße d_{SSA} und Gitterkonstantenverhältnis c/a , und der Koerzitivfeldstärke der Partikel $E_{c,par}$ unbekannt, wengleich ein genereller Zusammenhang dieser Größen in dieser Arbeit erstmals experimentell begründet werden konnte.

Maximierung der ferroelektrischen Polarisation von Kompositen P_{fe}

Zur Maximierung der ferroelektrischen Polarisation eines Komposites P_{fe} konnten anhand der in dieser Arbeit gemachten Simulationen und Experimente folgende Optimierungsschritte ausgemacht werden:

1. Optimierung des Matrixmaterials hinsichtlich einer maximalen Dielektrizitätskonstante ε_m , um einen besseren Zugang des angelegten elektrischen Feldes zu den Partikeln und eine geringere Abschirmung der Polarisation zu ermöglichen: Mit der Wahl des Hoch-DK Polymers Cyanoharz CR-S konnte eine sehr hohe Matrix-DK realisiert werden, so dass in diesem Schritt nur geringes Potential für eine weitere Optimierung gesehen wird.

2. Maximierung des Füllgrades der funktionellen ferroelektrischen Partikel v_{fe} , um ebenfalls den Zugang und die Abschirmung der Polarisierung zu verbessern: Da in Kompositstrukturen Partikel nur bis zu einem maximalen Füllgrad von 60 - 64 % gepackt werden können, wurde hier das Optimierungspotential im monomodalen Fall ausgeschöpft.
3. Optimierung der Partikel hinsichtlich einer niedrigen Dielektrizitätskonstante ϵ_{fe} für besseren Zugang des elektrischen Feldes und geringere Abschirmung, einer hohen Sättigungspolarisation $P_{par,s}$ und niedrigen Koerzitivfeldstärke $E_{c,par}$: Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, unterscheidet sich sowohl die Dielektrizitätskonstante als auch die Sättigungspolarisation und die Koerzitivfeldstärke von kristallinen BaTiO₃ Partikeln von den Werten für makroskopische Einkristalle. Dennoch können unter der Annahme eines ähnlichen Größeneffektes auch für andere ferroelektrische Materialien im Rahmen einer Optimierung des Partikelmaterials die Keramik- bzw. Einkristallwerte verschiedener Materialien zum Vergleich herangezogen werden. Aufgrund seiner hohen remanenten Polarisierung bei gleichzeitig sehr niedriger Koerzitivfeldstärke (siehe Kapitel 2.1.1.5) wurde Bariumtitanat auch als Füllmaterial für den Einsatz in ferroelektrischen Kompositen ausgesucht. Wie die Simulationen und Experimente dieser Arbeit jedoch gezeigt haben, ist die sehr hohe Dielektrizitätskonstante von Bariumtitanat nachteilig. Ferroelektrische Materialien mit sehr niedriger Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_{fe} < 100$), vor allem Lithiumniobat bzw. Lithiumtantalat, könnten daher eine bessere Materialalternative darstellen. Allerdings verfügen diese Materialien über eine deutlich höhere Koerzitivfeldstärke im Vergleich zu Bariumtitanat (z. B. stöchiometrischer LiNbO₃-Einkristall $E_c \approx 4 \text{ V}/\mu\text{m}$, LiNbO₃-Einkristall aus kongruenter Schmelze $E_c = 21 \text{ V}/\mu\text{m}$), so dass der Vorteil eines höheren elektrischen Feldes am Partikel durch die hohe Koerzitivfeldstärke des Materials egalisiert werden könnte. Ein weiteres praktisches Problem dieser Materialien ist die schlechte kommerzielle Verfügbarkeit bzw. fehlende Syntheseerfahrung in der wissenschaftlichen Literatur von stöchiometrischen Partikeln mit einer geeigneten Partikelgröße. Bariumtitanat hingegen ist aufgrund seiner extensiven Nutzung vor allem zur Herstellung dielektrischer Keramik-kondensatoren in vielfältiger Form kommerziell verfügbar bzw. über Synthesen zugänglich.

Mit den hier aufgezeigten Optimierungsschritten ließen sich unter Verwendung von BaTiO₃ Partikeln für den Fall niedriger Luftfeuchtigkeit ferroelektrische Kompositpolarisationen erzielen, die in etwa bei 10 % des für Bariumtitanatkeramiken veröffentlichten Wertes für die remanente Polarisierung [Deshpande ('05)] liegen. Jedoch wurden diese Werte im Kompositfall bei einem

deutlich höheren anliegenden äußeren elektrischen Feld gemessen. Dieses zum Schalten benötigte elektrische Feld liegt dennoch deutlich unterhalb der Koerzitivfeldstärke von organischen ferroelektrischen Polymeren. Für ein trockenes isolierendes Komposit wurde damit vermutlich das Potential zur Maximierung der ferroelektrischen Kompositpolarisation ausgereizt. Der beträchtliche Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die erzielbare ferroelektrische Polarisation, vornehmlich aufgrund einer Leitfähigkeitserhöhung in der Partikelumgebung durch Dissoziation oder gelöste Metallionen (z. B. Barium aus den Partikeln), wurde bereits in Kapitel 4.6.3.3 ausführlich erläutert. Obwohl eine solche höhere Matrixleitfähigkeit zwar zu einer deutlichen Steigerung der Polarisationswerte führen würde, werden stark isolierende Matrixmaterialien bevorzugt, um den ohmschen Stromfluss durch den ferroelektrischen Kondensator zu minimieren und damit das Auslesen der ferroelektrischen Polarisierung zu erleichtern.

4.6.3.6. Stabilität der ferroelektrischen Polarisation im Komposit

Neben der Höhe der ferroelektrischen Polarisation P_{fe} ist für den Einsatz eines ferroelektrischen Komposites in einem Speicherelement vor allem auch die zeitliche Stabilität dieser eingeschriebenen Information (kodiert in der Polarisationsrichtung) wichtig. Abbildung 4.38 stellt daher den zeitlichen Verlauf der ferroelektrischen Polarisation, das sogenannte Retentionverhalten, für verschiedene Kompositssysteme dar.

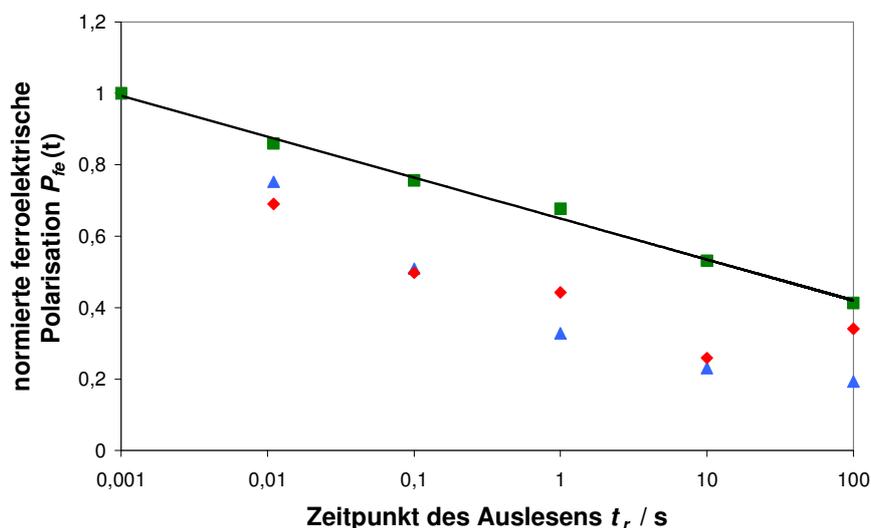


Abbildung 4.38: Zeitlicher Verlauf der Polarisation auf dem ferroelektrischen Speicher $P_{fe}(t)$ für die drei vorgestellten Matrixsysteme: (■) Maleinatharzkomposit mit $v_{fe} = 60$ vol.-% bei $E_{app} = 20$ V/ μ m und 25 % RF, linearer Fit (durchgezogene Linie), (♦) Cyanoharzkomposit mit $v_{fe} = 60$ vol.-% bei $E_{app} = 20$ V/ μ m und 20 % RF, (▲) Metalloxidisches Netzwerk (HTES:Ti-butoxid) mit $v_{fe} = 80$ wt.-% bei $E_{app} = 25$ V/ μ m und 70 - 80 % RF

Es wird deutlich, dass die in ein Keramik/Polymer Komposit, bestehend aus ferroelektrischen Partikeln in einer dielektrischen Matrix, geschriebene ferroelektrische Polarisierung zeitlich nicht stabil ist. Vielmehr fällt sie über zwei unterschiedliche Verfallstypen wieder auf den Ausgangszustand (ferroelektrische Polarisierung $P_{fe} = 0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) zurück. Für das Cyanoharzsystem fällt die eingeschriebene Polarisierung sehr schnell auf ca. 30 % der Ursprungspolarisierung ab und scheint danach deutlicher langsamer zu zerfallen. Ein ähnlicher Verlauf zeigt sich für das größtenteils anorganische Kompositssystem. Für das unpolare Maleinatharzkomposit ist ein über den Logarithmus der Zeit gesehen linearer Abfall der auf dem Komposit verbleibenden ferroelektrischen Polarisierung zu erkennen.

Während der Polarisierungsverlust für dünne keramische Schichten schon untersucht wurde, konnte ein solches Retentionverhalten in dieser Arbeit erstmals an einem Keramik/Polymer Komposit gezeigt werden. Als Ursache für das beobachtete Zurückschalten der Polarisierung kann das Depolarisationsfeld im ferroelektrischen Partikel ausgemacht werden. Wie bereits die Feldsimulationen der FEM Modelle in Kapitel 4.3.4 vorhersagen, bildet sich in den Partikeln aufgrund ihrer ferroelektrischen Polarisierung ein der Polarisierung entgegenwirkendes Depolarisationsfeld aus. Die von der ferroelektrischen Polarisierung des Partikels stammenden Oberflächenladungen an der Partikel-Matrix Grenzfläche werden von der dielektrischen Matrix nicht ausreichend kompensiert. Die auf der Metallelektrode befindlichen Gegenladungen werden soweit abgeschirmt, dass netto eine Restladung auf der Partikeloberfläche bestehen bleibt. Diese Restladung erzeugt dann ein dem ursprünglich polarisierenden äußeren Feld entgegengesetztes elektrisches Depolarisationsfeld, welches versucht einzelne Partikelbereiche zurückzuschalten. Es liegt eine Art selbstregulierender Prozess vor. Das Umschalten einzelner Partikelbereiche reduziert die Polarisierung der Partikel und damit das Depolarisationsfeld, so dass die die Depolarisierung antreibende Kraft abnimmt.

Der Verlauf dieser Entladung des ferroelektrischen Kondensators, wie in Abbildung 4.38 gezeigt, unterscheidet sich signifikant von bekannten Entladungsvorgängen für dielektrische Kondensatoren ($\log P \sim t$). In diesem rein dielektrischen Fall wird die Polarisierung durch die Bildung dielektrischer Dipole im Material erzeugt. Werden jetzt gekoppelte permanente Dipole angenommen, so konnte anhand eines theoretischen Modells gezeigt werden, dass in diesem Fall der Entladungsvorgang über eine sogenannte gedehnte Exponentialfunktion ($\log P \sim \log t$) abläuft [Kühn ('06)]. Ein ähnlicher funktioneller Zusammenhang wurde für das Retentionverhalten von verschiedenen dünnen ferroelektrischen Schichten gefunden [Benedetto ('94); Kim ('05)] und ergibt sich in ähnlicher Form auch für das Cyanoharzkompositssystem in dieser Arbeit. Aber auch der für die anderen Komposite dieser Arbeit gefundene lineare Abfall der Polarisierung über den Logarithmus der Zeit ist in der Literatur für dünne Schichten beschrieben [Shimada ('97); Lee ('07)]. Stellt sich

ein solcher linearer Abfall der Polarisation über dem Logarithmus der Zeit ein, so kann über einen Fit der Zeitpunkt bestimmt werden, zu dem noch 10 % der ursprünglich auf dem Komposit vorhandenen ferroelektrischen Polarisation übrig ist. Dieser Zeitpunkt wird im Folgenden für Vergleichszwecke als Speicherzeit t_s bezeichnet.

Abhängigkeit der Speicherzeit t_s vom angelegten elektrischen Feld

Abbildung 4.39 zeigt die Abhängigkeit der Speicherzeit t_s vom angelegten elektrischen Feld E_{app} für ein Maleinatharzkomposit mit 60 vol.-% „Inframat 300“ BaTiO₃ Partikeln.

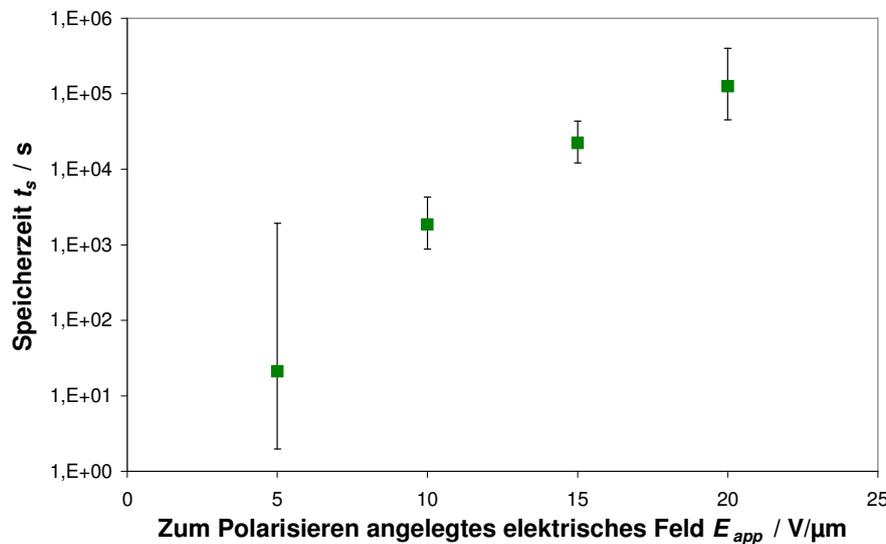


Abbildung 4.39: Abhängigkeit der Speicherzeit t_s vom angelegten elektrischen Feld E_{app} , das zum Polarisieren verwendet wurde, für ein mit 60 vol.-% BaTiO₃ Partikeln gefülltes und auf der Maleinatharzmatrix basierendes Komposit gemessen bei 25 % RF

Es zeigt sich, dass je höher das angelegte elektrische Feld ist, mit dem die Polarisation geschrieben wird, desto stabiler ist die eingeschriebene Polarisation. Dieses Messergebnis kann auf zwei mögliche Gründe zurückgeführt werden. Zum einen werden bei einem höheren elektrischen Feld mehr Partikelbereiche im Komposit geschaltet, so dass diese geschalteten Partikelbereiche aufgrund ihrer eigenen Oberflächenladungen einen stabilisierenden Einfluss auf benachbarte geschaltete Partikel haben könnten. Zum anderen könnte ein höheres externes Feld dazu führen, dass bereits in der Matrix vorhandene oder über die hohe Spannung von den Elektroden injizierte Ladungsträger schneller zur Partikel-Matrix-Grenzfläche beschleunigt werden und dort angekommen die ferroelektrischen Oberflächenladungen kompensieren können. Ein ähnlicher Zusammenhang der Speicherdauer vom angelegten Schaltfeld wurde von Jenkins et al. für dünne PZT-Schichten veröffentlicht [Jenkins ('98)].

Abhängigkeit der Speicherzeit t_s von der Matrixleitfähigkeit

Die FEM Simulationen in Kapitel 4.3.4.3 sagen voraus, dass das Depolarisationsfeld in den Partikeln durch eine Leitfähigkeit in der Matrix abgemindert werden kann. Abbildung 4.40 zeigt daher die Abhängigkeit der Speicherzeit t_s von der Ionenkonzentration in den Porenzwischenräumen einer über centrifugal casting (Kapitel 3.1) hergestellten partikulären Schicht.

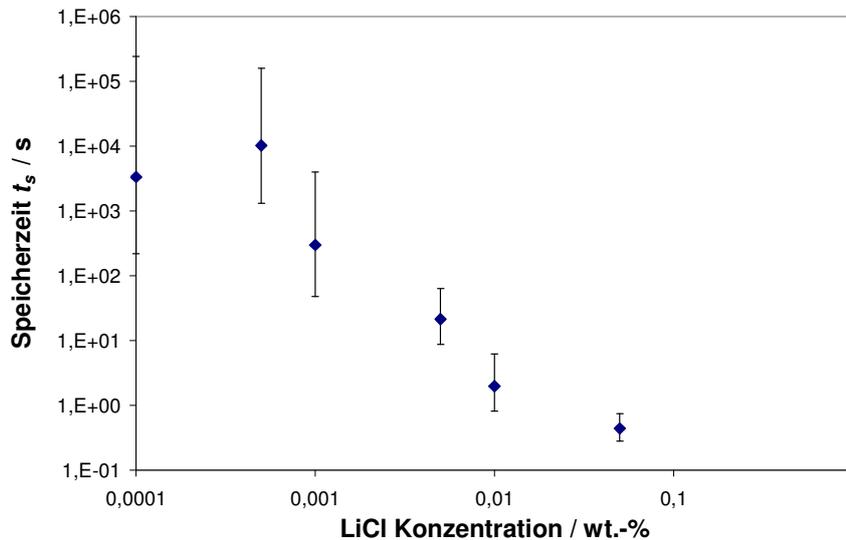


Abbildung 4.40: Zusammenhang der Speicherzeit t_s und der Li-Ionen Konzentration in der die Poren füllenden Lösung einer über centrifugal casting hergestellten partikulären Schicht bei $E_{app} = 20 \text{ V}/\mu\text{m}$

Der beobachtete Zusammenhang zwischen Speicherzeit und Ionenkonzentration steht im Widerspruch zu den auf den FEM Simulationen basierenden Erwartungen. Während die Simulationen einen Rückgang des Depolarisationsfeldes und damit eine Erhöhung der Stabilität voraussagen, sinkt die Speicherdauer im Experiment mit zunehmender Leitfähigkeit in der Partikelumgebung rapide ab. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass in die Simulationen eine homogene elektronische Leitfähigkeit über den kompletten Matrixbereich eingesetzt wurde, wohingegen im Experiment eine ionische Leitfähigkeit nur in den für Flüssigkeit zugänglichen Poren einer partikulären Schicht herrscht. Es stellt sich daher die Frage, ob alle Bereiche, vor allem die Partikelgrenzflächen, für die Ionen zur Kompensation der ferroelektrischen Oberflächenladungen zugänglich sind. Da der Mechanismus des Polarisationsverlustes im Gegensatz zum Auslöser, dem Depolarisationsfeld, in der Literatur bisher nicht bekannt ist [Lou ('09)], leisten diese erstmaligen Messungen einer solchen Abhängigkeit einen entscheidenden Beitrag zur Klärung des Depolarisationsmechanismus. Ein vollständiges Verständnis über die Abläufe während des Depolarisationsvorgangs konnte in dieser Arbeit nicht erreicht werden, aber mit dem angelegten

elektrischen Feld und vor allem mit der Ionenkonzentration der Partikelumgebung konnten erste wichtige Einflussfaktoren aufgezeigt werden.

4.6.4. Druckbarkeit der Komposite

Während organische Polymere zu den Standardmaterialien in der gedruckten Elektronik gehören, muss die Eignung des auf Sol Gel Prozessen basierenden Matrixsystems für eine industrielle Fertigung über Prozesse der gedruckten Elektronik erst bewiesen werden. Abbildung 4.41 präsentiert daher beispielhaft einen komplett über Druckprozesse hergestellten ferroelektrischen Kondensator bestehend aus Silberelektroden und einem Komposit basierend auf dem Silan GPTES und mit einem Partikelfüllgrad $v_{fe} = 50$ vol.-%. Generell zeigt sich eine moderate Druckqualität, mit einer leicht besseren Benetzung der dielektrischen Kompositschicht auf dem PET Substrat als auf der Silberbottomelektrode.

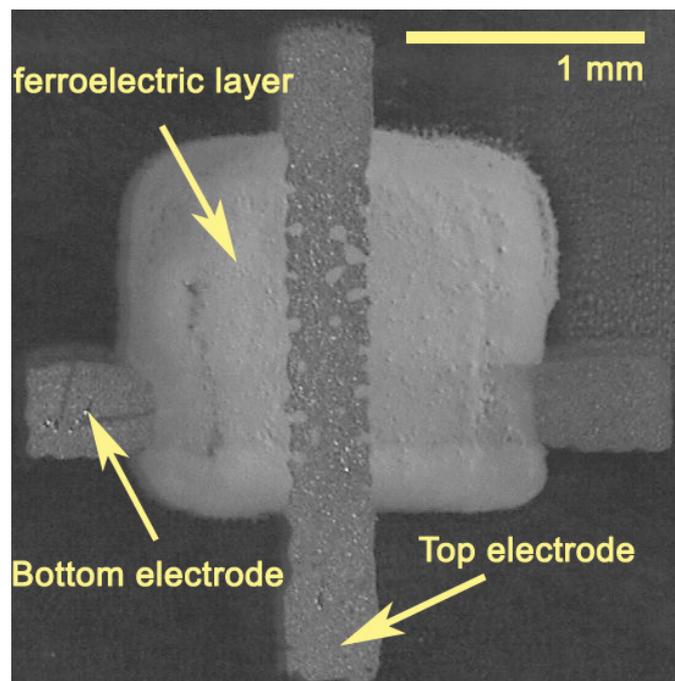


Abbildung 4.41: Komplett gedruckte Kondensatorstruktur. Die Silberelektroden und die dielektrische Schicht basierend auf BaTiO_3 Partikeln und dem Silan GPTES wurde über Tiefdruck auf PET Folie hergestellt. Um die Bedeckung der Kanten zu demonstrieren, wurde der Kondensator mit Metallspitzen in den mit Pfeilen gekennzeichneten Bereichen kontaktiert. Die Schnittfläche zwischen Top- und Bottomelektrode bildet die aktive Kondensatorstruktur.

Obwohl die Rauheit der gedruckten Kompositschicht sichtbar höher als bei über Rotationsbeschichtung hergestellten Schichten ist, konnten homogene Schichten ohne Pinholes erzielt werden. Trotz einer fehlerhaften Benetzung der Silbertinte auf dem Komposit, wie an den

zurückbleibenden Pinholes in der Topelektrode zu erkennen ist, war die Überdeckung des Schichtrandes ausreichend, um einen durchgängigen elektrischen Pfad über die Topelektrode zu ermöglichen. Ein Aufrollen des PET Substrates bis zu einem Radius von 1,5 cm war möglich, ohne dass Risse oder ein Schaden an dem Kondensator entstand, was auf die exzellente Flexibilität des größtenteils anorganischen Komposites hinweist. Für Komposite basierend auf der Cyanoharzmatrix ergab sich eine verbesserte Druckqualität hinsichtlich Schichtraueheit und Benetzung der Silbertinte zur Topelektrodenherstellung. Tabelle 4-12 vergleicht die dielektrischen Eigenschaften von komplett gedruckten Kondensatoren mit über Rotationsbeschichtung hergestellten Schichten für die zwei vielversprechenden Hoch-DK Kompositsysteme, Cyanoharzmatrix bzw. auf Sol Gel Prozessen basierender Matrix.

Tabelle 4-12: Vergleich der dielektrischen Eigenschaften eines komplett gedruckten Kondensators mit einem über Rotationsbeschichtung hergestellten Komposit bei niedriger Luftfeuchte (~ 30 % RF) für zwei der in dieser Arbeit entwickelte Kompositsysteme mit 50 vol.-% BaTiO₃ Partikeln

Matrixsystem	Herstellungsverfahren	ϵ_r	$\tan \delta$
metalloxidisches Netzwerk (GPTES: Ti-butoxid 4:1 mol)	Rotationsbeschichtung	90 ± 8	$0,047 \pm 0,002$
metalloxidisches Netzwerk (GPTES: Ti-butoxid 4:1 mol)	Tiefdruckverfahren	90 ± 32	$0,037 \pm 0,005$
Cyanoharz CR-S	Rotationsbeschichtung	134 ± 27	$0,029 \pm 0,001$
Cyanoharz CR-S	Tiefdruckverfahren	149 ± 30	$0,023 \pm 0,001$

Die dielektrischen Eigenschaften von über Tiefdruckverfahren hergestellten Schichten weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit denen über Rotationsbeschichtung hergestellten Schichten auf, was die Verwendung der simpleren Rotationsbeschichtung für Optimierungsschritte legitimiert. Es konnten daher in dieser Arbeit druckbare dielektrische Komposite mit Dielektrizitätskonstanten entwickelt werden, die die bisherigen druckbaren Lösungen übertreffen. In [Lehnert ('10)] konnte mit dem vorgestellten metalloxidischen Netzwerksystem zum ersten Mal die Eignung von Sol Gel Verfahren zur Herstellung von druckbaren dielektrischen Schichten demonstriert werden. Ein auf dieser Entwicklung basierendes Komposit konnte bereits von unserem Forschungspartner in Finnland, VTT, als Gatedielektrikum in einem komplett gedruckten Transistors eingesetzt werden [Ojanperä ('10)].

5. Zusammenfassender Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedenartige Keramik/Polymer Komposite hergestellt und bezüglich ihrer *dielektrischen* und *ferroelektrischen* Eigenschaften charakterisiert. Hierzu wurden zum einen organische Polymere, ein unpolares Polymer und ein Hoch-DK Polymer, und zum anderen ein größtenteils anorganisches amorphes Netzwerk basierend auf Sol Gel Prozessen als dielektrische Matrix für BaTiO₃ Partikel eingesetzt. Die Frage, ob sich partikuläre Strukturen, wie solche Komposite, überhaupt durch elektrische Felder ferroelektrisch polarisieren lassen, konnte erstmalig mit Hilfe einer modifizierten PUND Methode experimentell bejaht werden (Kapitel 4.1). Die dringende Notwendigkeit eines korrigierenden Messaufbaus zur ferroelektrischen Charakterisierung von partikulären Strukturen, wie er in dieser Arbeit vorgestellt wurde, konnte eindrucksvoll anhand einer porösen Schicht bestehend aus BaTiO₃ Partikel aufgezeigt werden. Um solche partikuläre Strukturen ferroelektrisch zu polarisieren, werden jedoch um Größenordnungen höhere elektrische Felder als für Keramiken bzw. Einkristalle benötigt, da die dielektrische Matrix des Komposites das im Mittel am ferroelektrischen Partikel anliegende elektrische Feld erheblich abschirmt. Diese Tatsache konnte anschaulich anhand von FEM Simulationen bestätigt werden (Kapitel 4.3.1). Mit den FEM Modellen dieser Arbeit konnte weiterhin der Einfluss der funktionellen Eigenschaften der im Komposit eingesetzten Materialien auf dieses im Mittel am Partikel anliegende elektrische Feld (Kapitel 4.3.2) sowie auf die maximal mögliche ferroelektrische Polarisation eines Komposites (Kapitel 4.3.3) simuliert werden. Es zeigt sich, dass die maximal mögliche ferroelektrische Polarisation eines Komposites im Verhältnis zur ferroelektrischen Polarisation der einzelnen Partikel P_{par} aufgrund der abschirmenden Wirkung der dielektrischen Matrix um einen Wirkfaktor WF reduziert ist. Des Weiteren deuten die Simulationen auf die Existenz eines depolarisierenden elektrischen Feldes (Depolarisationsfeld) in den Partikeln hin, welches durch nicht ausreichend kompensierte ferroelektrische Ladungen an der Partikeloberfläche aufgebaut wird (Kapitel 4.3.4).

Beide im Komposit eingesetzten Komponenten, Matrix und Partikel, wurden hinreichend bezüglich ihrer funktionellen Eigenschaften untersucht. Vor allem bei der funktionellen Charakterisierung der Partikel konnten hierbei neue Erkenntnisse erlangt werden. Während die gemessene Abnahme der Dielektrizitätskonstante mit kleiner werdenden Partikeln den literaturbekannten Zusammenhang bestätigte (Kapitel 4.5.2.1), konnte in dieser Arbeit eine Messstruktur vorgestellt werden, die in Kombination mit der in Kapitel 4.1 entwickelten Messmethode für partikuläre Systeme erstmalig einen direkten Vergleich der ferroelektrischen Eigenschaften von verschiedenartigen Partikeln im Kollektiv erlaubt (Kapitel 4.5.2.2). Darüber hinaus konnte mit dieser Methode direkt die Existenz

von Ferroelektrizität in BaTiO₃ Nanopartikeln mit mittleren Durchmessern von 40 nm und größer nachgewiesen werden. Bisher beschränkte sich die Beantwortung auf die Frage nach der Existenz von Ferroelektrizität in kleinen Partikeln alleinig auf die Bestimmung der kristallographischen Phase, aus der dann indirekt auf ferroelektrisches Verhalten geschlossen wurde. Die vorgestellte Messmethode eröffnet damit die Möglichkeit mit interessanten neuen Ergebnissen zur viel-diskutierten Frage nach dem Größeneffekt der Ferroelektrizität beizutragen.

Die im Rahmen dieser Arbeit aus den untersuchten Komponenten hergestellten Kompositsysteme wurden zum einen auf ihre *dielektrischen* (Kapitel 4.6.2) und zum anderen auf ihre *ferroelektrischen* Eigenschaften (Kapitel 4.6.3) hin untersucht. Für den *dielektrischen* Anwendungsfall konnten die literaturbekannten Einflussfaktoren experimentell bestätigt und durch eine gezielte Optimierung der eingesetzten Komponenten hinsichtlich dieser Einflussfaktoren die mit $\epsilon_c = 183 \pm 12$ nach bestem Wissen bisher höchste Dielektrizitätskonstante für ein industriell einsetzbares (bezüglich dielektrischem Verlustwinkel und erzielbarer Schichtqualität) 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Komposit erreicht werden. Die beobachtete nachteilige Feuchteempfindlichkeit solcher Hoch-DK Komposite konnte mit Hilfe einer gezielten Optimierung der Precursoren für das metalloxidische Matrixsystem deutlich reduziert werden, wengleich dieser Matrixsystemtyp aufgrund seiner geringeren Matrix-DK zu etwas geringeren Dielektrizitätskonstanten im Komposit führte. Für einen Einsatz als eingebettete Kondensatoren in der Leiterplattentechnologie bieten die vorgestellten *dielektrischen* Komposite aufgrund ihrer simplen, kostengünstigen Herstellung eine vielversprechende Alternative zu den deutlich komplexeren CoreShell-Metall/Polymer Kompositen bzw. bimodalen Keramik/Polymer Kompositen bei vergleichbaren bis besseren dielektrischen Eigenschaften. Des Weiteren prädestinieren sie die erzielten sehr hohen Dielektrizitätskonstanten im Vergleich zu anderen druckbaren Systemen für eine Anwendung als Hoch-DK Schicht in preiswerten gedruckten Elektronikbauteilen (z. B. als Kondensator mit hoher Energiedichte in gedruckten Schaltungen, als dielektrische Schicht in gedruckten Transistorlogiken, in Elektrolumineszenz-Folien für gedruckte Displays, etc.). Die Eignung der vorgestellten Kompositsysteme für einen solchen Einsatz in der gedruckten Elektronik konnte anhand von komplett gedruckten Kondensatoren demonstriert werden (Kapitel 4.6.4).

Im *ferroelektrischen* Anwendungsfall wurden in dieser Arbeit die verschiedenen Einflussfaktoren auf die ferroelektrische Polarisierung von Kompositen aufgezeigt. Mit Hilfe der gefundenen Einflussfaktoren konnte ein erster Ansatz für eine Mischungsregel der ferroelektrischen Polarisierung in einer dielektrischen Matrix aufgestellt werden. Die durch Optimierung der eingesetzten Komponenten maximal erreichte ferroelektrische Polarisierung beträgt jedoch nur etwa 10 % des für Keramiken veröffentlichten Wertes bei deutlich höheren anliegenden elektrischen Feldern.

Sowohl im *dielektrischen* und *ferroelektrischen* Fall konnte gezeigt werden, dass für eine weitere Optimierung der Eigenschaften vermutlich allein eine Erhöhung der Matrix-DK eine weitere sinnvolle Steigerung ermöglichen könnte. Da allerdings mit dem organischen Hoch-DK Polymer Cyanoharz CR-S das nach Recherche organische nichtferroelektrische Polymer mit der höchsten Dielektrizitätskonstante eingesetzt wurde, könnten hier die maximalen Werte für monomodale 0-3 Konnektivität Keramik/Polymer Komposite bereits erreicht worden sein. Andererseits eröffnet die in dieser Arbeit demonstrierte Eignung einer anorganischen, auf Sol Gel Prozessen basierenden Matrix für solche Komposite ein weites Baukastensystem verfügbarer Alkoxide für intensive auf diese Arbeit aufbauende Untersuchungen mit dem Ziel einer Erhöhung der Matrix-DK. Für das *ferroelektrische* Komposit wäre darüber hinaus der Einsatz eines ferroelektrischen Niedrig-DK Materials als Füllmaterial interessant, wenn es gleichzeitig über eine niedrige Koerzitivfeldstärke verfügt.

Über die Messung der ferroelektrischen Polarisation an Kompositen hinaus konnte in dieser Arbeit zum ersten Mal experimentell gezeigt werden, dass die in ein solches Komposit eingeschriebene ferroelektrische Polarisation im Gegensatz zur Situation in Keramiken bzw. Einkristallen zeitlich nicht stabil ist (Kapitel 4.6.3.6). Als Grund für den zeitlichen Verlust der Polarisation konnte das in den FEM Modellen aus Kapitel 4.3.4 bereits diskutierte Depolarisationsfeld in den Partikeln ausgemacht werden. Mit dem angelegten elektrischen Feld und der ionischen Leitfähigkeit der Partikelumgebung konnten erste Einflussfaktoren auf die Stabilität der Polarisation aufgezeigt werden. Diese können weitergehenden Studien bezüglich des Retentionverhaltens von Kompositen als Ausgangsbasis dienen. Eine Verhinderung der Depolarisation der Komposite wäre über eine Kompensation der an der Partikeloberfläche entstehenden ferroelektrischen Ladungen möglich. Für diese Kompensation sind verschiedene zukünftige Ansätze denkbar. Erste Versuche diese Ladungen durch ferroelektrische Gegenladungen eines ferroelektrischen Polymers abzusättigen wurden bereits gemeinsam mit Partnern aus der Industrie untersucht. Eine weitere Möglichkeit zur Kompensation dieser Oberflächenladungen stellen bewegliche Ladungsträger im Komposit dar. Wie die FEM Simulationen zeigen, würde bereits eine geringe Leitfähigkeit in der dielektrischen Matrix ausreichen, um das Depolarisationsfeld im Partikel verschwinden zu lassen. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit stehen jedoch im Widerspruch zu dieser Simulation, wengleich hier berücksichtigt werden muss, dass die im Experiment erzielte ionische Leitfähigkeit in den Poren einer partikulären Schicht nicht mit einer homogenen elektronischen Leitfähigkeit über das komplette Matrixmaterial gleich gesetzt werden kann. Die Ergebnisse dieser Arbeit bieten damit erste Ansätze zur vollständigen Aufklärung des Depolarisationsvorgangs in Kompositen, wie sie Ziel anschließender Arbeiten sein könnte.

Die in dieser Arbeit erzielte Speicherdauer für *ferroelektrische* Komposite reicht für eine kommerzielle Anwendung in gedruckten FeRAM Datenspeichern nur bedingt aus. Aufgrund der niedrigeren Schaltspannungen im Vergleich zu kommerziell eingesetzten ferroelektrischen Polymeren wäre zum Beispiel ein Einsatz in Anwendungen denkbar, die einen geringen Anspruch an lange Speicherdauern haben, z. B. in intelligenten Spielkarten. Unabhängig von der erzielbaren Stabilität der eingeschriebenen Polarisation bieten sich die entwickelten *ferroelektrischen* Komposite als elektrisch abstimmbare Kondensatoren (engl. tunable capacitors) zur Frequenzanpassung bzw. -veränderung in der drahtlosen Kommunikationstechnik (z. B. in gedruckten Antennen) an.

Anhang

Probenverzeichnis

Tabelle 5-1: Zusammenfassung aller in dieser Arbeit beschriebenen Kompositproben (CR-S = Cyanoharz CR-S; CR-M = Cyanoharz CR-M; MK223 = Maleinatharz MK 223; GPTES = metalloxidisches Netzwerk mit GPTES:Ti-butoxid; HTES = metalloxidisches Netzwerk mit HTES:Ti-butoxid; FTES = metalloxidisches Netzwerk mit GPTES:FTES:Ti-butoxid)

Probenbezeichnung	Matrixansatz	Anteil Partikel	Partikelbezeichnung	Beschichtungsverfahren	Bottomelektrode	Topelektrode
I300Z1	Luft	~50 vol.-%	Inframat 300	Centrifugal Casting	Al-Substrat	Gold
I300Z2-1	Luft	~50 vol.-%	Inframat 300	Centrifugal Casting	Al-Substrat	Gold
CR-S2	CR-S	0 vol.-%	-	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I300NM2	CR-S	20 vol.-%	Inframat 300	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I300NM3	CR-S	30 vol.-%	Inframat 300	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I300NM6	CR-S	40 vol.-%	Inframat 300	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I300NM7	CR-S	45 vol.-%	Inframat 300	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I300NM8	CR-S	50 vol.-%	Inframat 300	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I300NM9	CR-S	55 vol.-%	Inframat 300	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I300NM10	CR-S	60 vol.-%	Inframat 300	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I100CS1	CR-S	60 vol.-%	Inframat 100	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I700CS1	CR-S	60 vol.-%	Inframat 700	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I100NM2	CR-M	29 vol.-%	Inframat 100	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I300NM2'	CR-M	29 vol.-%	Inframat 300	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I700M1	CR-M	29 vol.-%	Inframat 700	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
BT89M4	CR-M	29 vol.-%	INM BT-89	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
BT90M4	CR-M	29 vol.-%	INM BT-90	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
BT91M4	CR-M	29 vol.-%	INM BT-91	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
MK223-2	MK 223	0 vol.-%	-	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
CR-M1	CR-M	0 vol.-%	-	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
SOL2-1	FTES	0 vol.-%	-	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I300MK15	MK 223	50 vol.-%	Inframat 300	Spin Coating	Gold auf Si	Gold
I300MK5	MK 223	60 vol.-%	Inframat 300	Ziehrahmen	Al	Gold
I300ST35-1	GPTES	80 wt.-%	Inframat 300	Spin Coating	Al-Substrat	Gold
I300ST45-1	FTES	80 wt.-%	Inframat 300	Spin Coating	Al-Substrat	Gold

I300ST52-1	FTES	80 wt.-%	Inframat 300	Spin Coating	Al-Substrat	Gold
I300ST34-2	HTES	80 wt.-%	Inframat 300	Spin Coating	Al-Substrat	Gold
I300ST47-2	FTES	50 wt.-%	Inframat 300	Spin Coating	Al-Substrat	Gold
I300ST49-1	FTES	60 wt.-%	Inframat 300	Spin Coating	Al-Substrat	Gold
I101-2	FTES	70 wt.-%	Inframat 300	Spin Coating	Al-Substrat	Gold
I300ST48-1	FTES	90 wt.-%	Inframat 300	Spin Coating	Al-Substrat	Gold
I300SP1-1	GPTES	80 wt.-%	Inframat 300	Tiefdruck	Silbertinte	Silbertinte
-	CR-S	50 vol.-%	Inframat 300	Tiefdruck	Silbertinte	Silbertinte

Röntgendiffraktogramme der verschiedenen Pulver

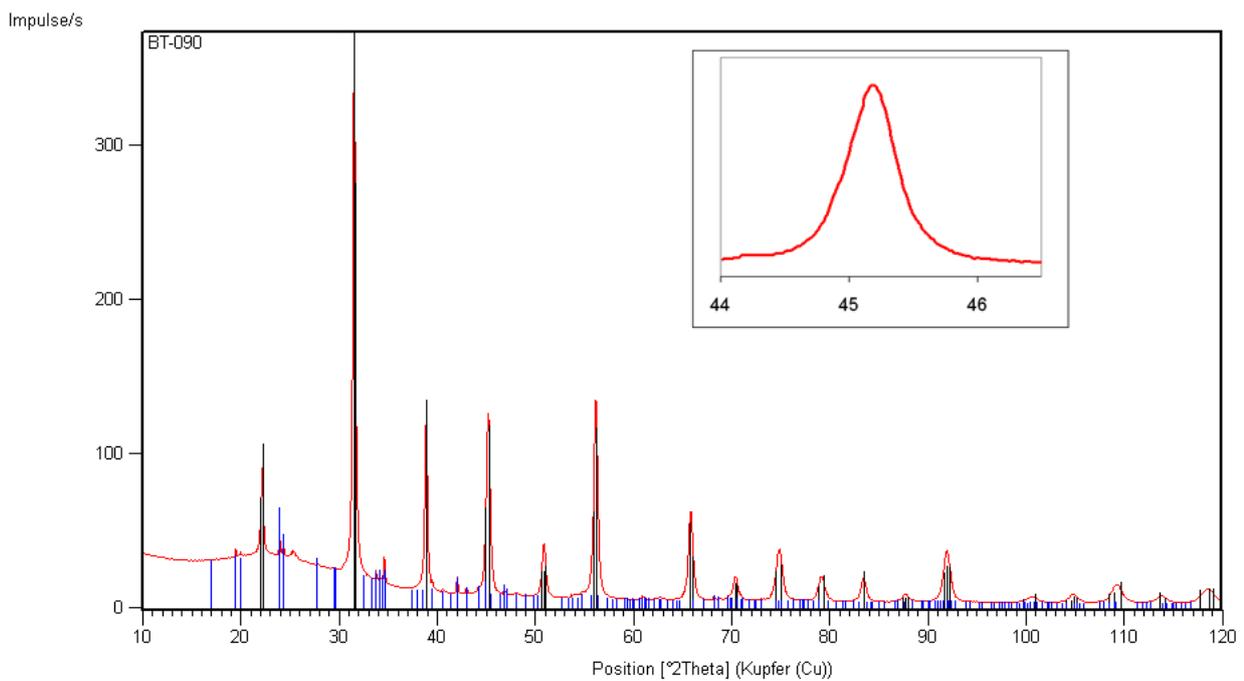


Abbildung 5.1: Röntgendiffraktogramm des Pulvers INM BT-90 (hydrothermale Synthese $d_{SSA} = 38$ nm)

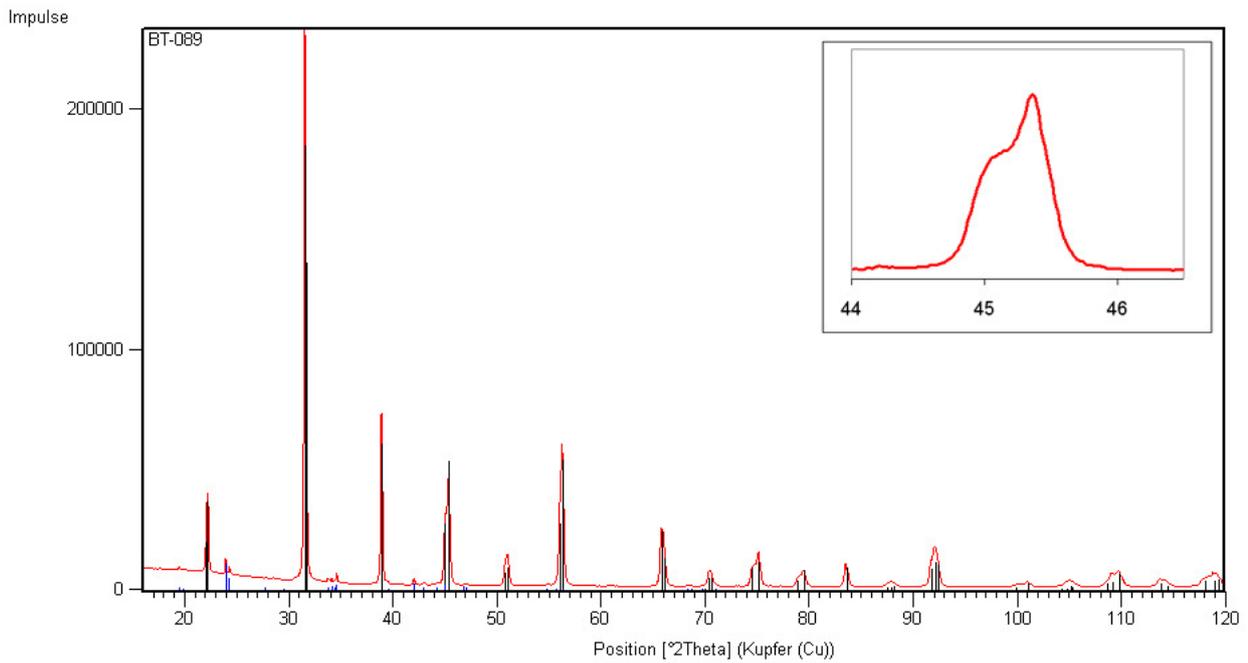


Abbildung 5.2: Röntgendiffraktogramm des Pulvers INM BT-89 (hydrothermale Synthese $d_{SSA} = 113$ nm)

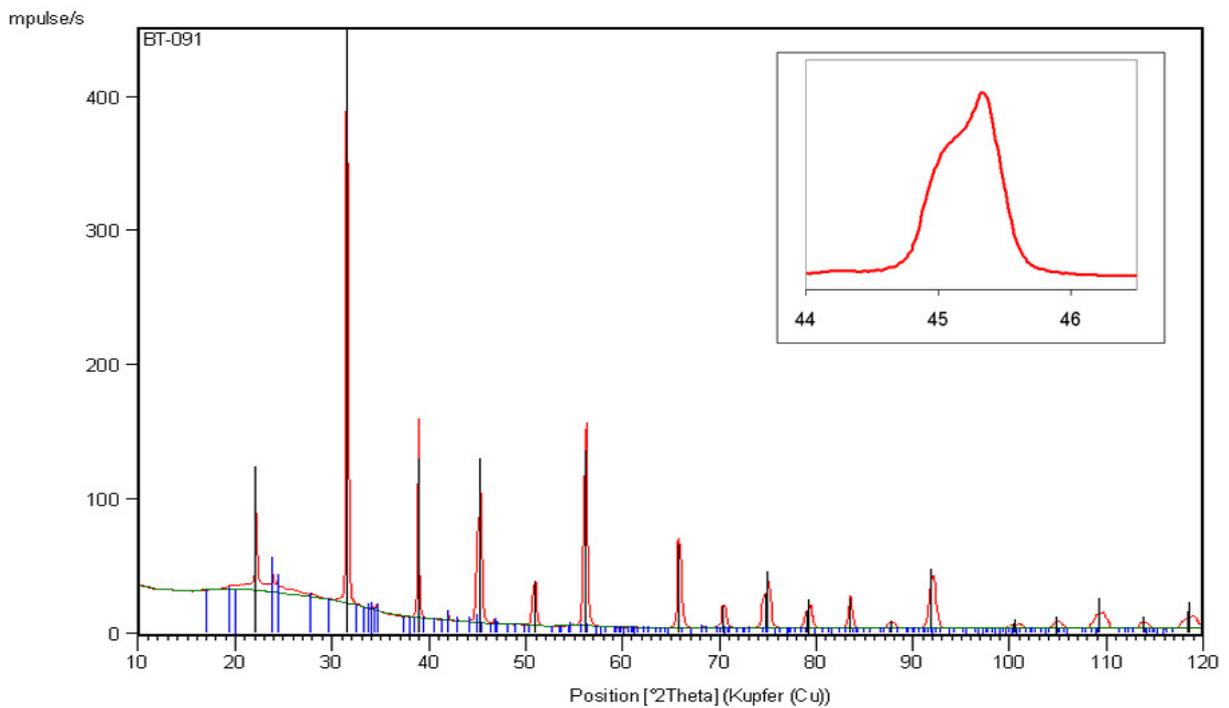


Abbildung 5.3: Röntgendiffraktogramm des Pulvers INM BT-91 (hydrothermale Synthese $d_{SSA} = 144$ nm)

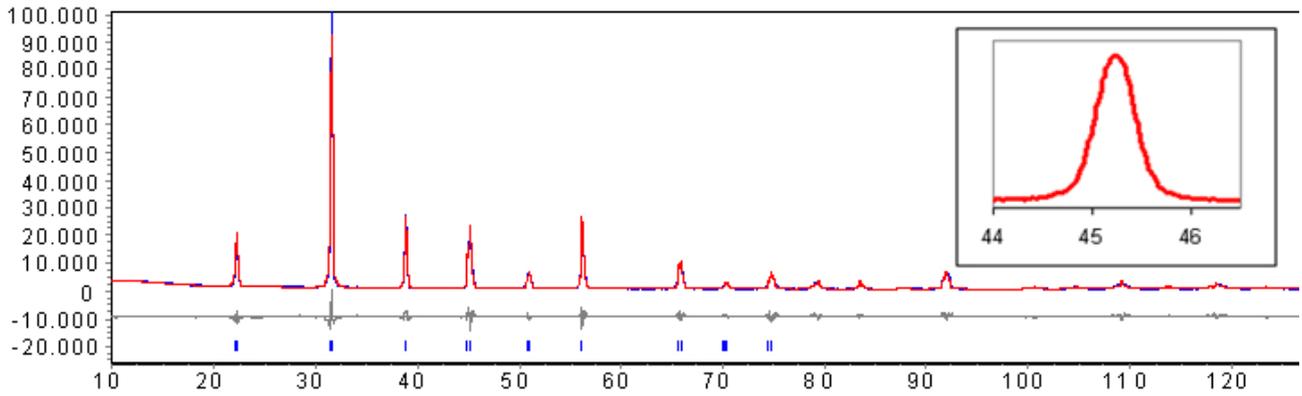


Abbildung 5.4: Röntgendiffraktogramm des Pulvers Inframat 100 (kommerzielles Pulver $d_{SSA} = 110$ nm)

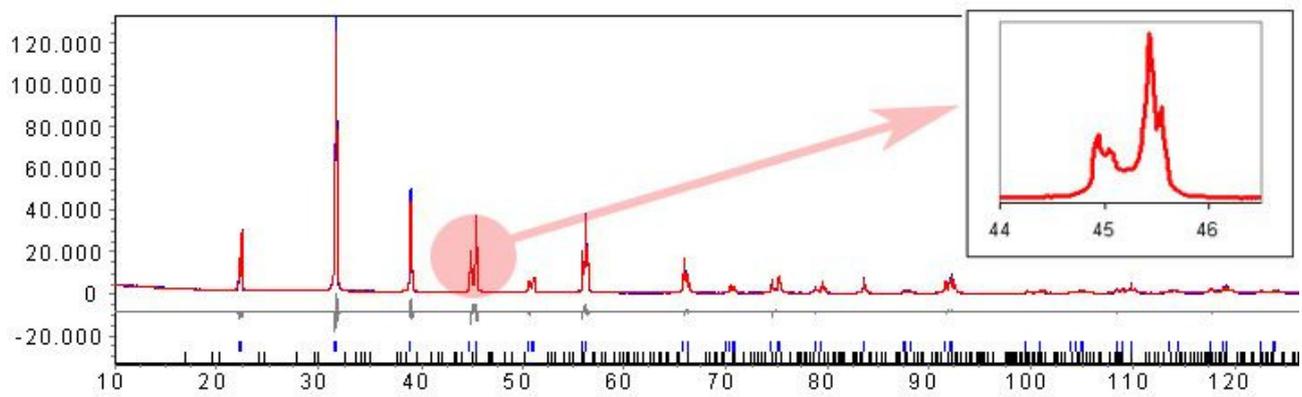


Abbildung 5.5: Röntgendiffraktogramm des Pulvers Inframat 300 (kommerzielles Pulver $d_{SSA} = 290$ nm)

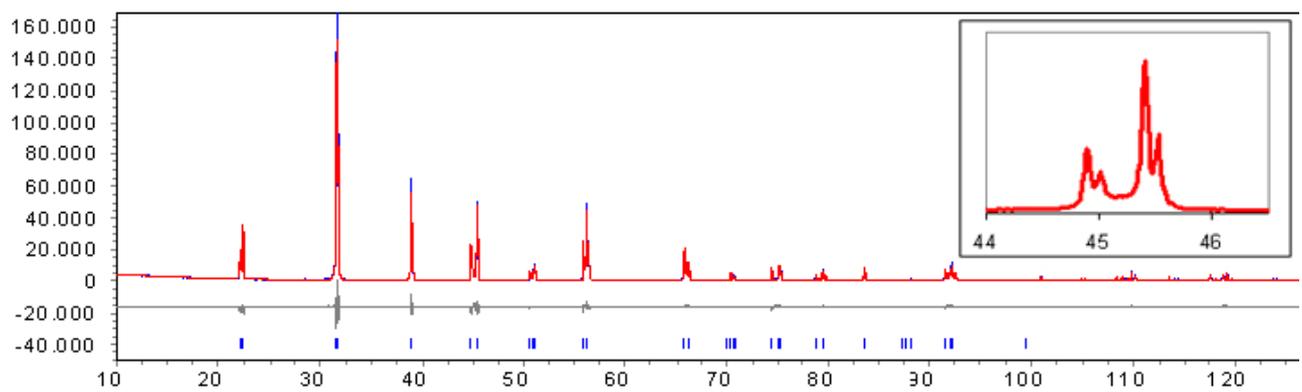


Abbildung 5.6: Röntgendiffraktogramm des Pulvers Inframat 700 (kommerzielles Pulver $d_{SSA} = 565$ nm)

Literaturverzeichnis

- [Agoris ('01)] D. P. Agoris, I. Vitellas, O. S. Gefle, S. M. Lebedev and Y. P. Pokholkov "The barrier effect in three-layer solid dielectrics in quasi-uniform electric field" Journal of Physics D: Applied Physics **34** (2001) [24] 3485-3491
- [Ahmad ('08)] G. Ahmad, M. B. Dickerson, Y. Cai, S. E. Jones, E. M. Ernst, J. P. Vernon, M. S. Haluska, Y. Fang, J. Wang, G. Subramanyam, R. R. Naik and K. H. Sandhage "Rapid bioenabled formation of ferroelectric BaTiO₃ at room temperature from an aqueous salt solution at near neutral pH" Journal of the American Chemical Society **130** (2008) [1] 4-5
- [Alexe ('00)] M. Alexe, C. Harnagea and D. Hesse "Nano-Engineering für nichtflüchtige ferroelektrische Speicher" Physikalische Blätter **56** (2000) [10] 1-4
- [Alexe ('04)] M. Alexe, C. Harnagea and D. Hesse "Non-conventional micro- And nanopatterning techniques for electroceramics" Journal of Electroceramics **12** (2004) [1-2] 69-88
- [Andersson ('11)] H. Andersson, A. Rusu, A. Manuilskiy, S. Haller, S. Ayöz and H. E. Nilsson "System of nano-silver inkjet printed memory cards and PC card reader and programmer" Microelectronics Journal **42** (2011) [1] 21-27
- [Asiaie ('96)] R. Asiaie, W. Zhu, S. A. Akbar and P. K. Dutta "Characterization of submicron particles of tetragonal BaTiO₃" Chemistry of Materials **8** (1996) [1] 226-234
- [Bai ('00)] Y. Bai, Z. Y. Cheng, V. Bharti, H. S. Xu and Q. M. Zhang "High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites" Applied Physics Letters **76** (2000) [25] 3804-3806
- [Bann ('05)] D. Bann "Die moderne Druckproduktion: Ein Leitfaden" (2005) München, Stiebner Verlag.
- [Barrow ('97)] D. A. Barrow, T. E. Petroff, R. P. Tandon and M. Sayer "Characterization of thick lead zirconate titanate films fabricated using a new sol gel based process" Journal of Applied Physics **81** (1997) [2] 876-881
- [Begg ('94)] B. D. Begg, E. R. Vance and J. Nowotny "Effect of particle size on the room-temperature crystal structure of barium titanate" Journal of the American Ceramic Society **77** (1994) [12] 3186-3192
- [Bell ('08)] A. J. Bell "Ferroelectrics: The role of ceramic science and engineering" Journal of the European Ceramic Society **28** (2008) [7] 1307-1317

- [Benedetto ('94)] J. M. Benedetto, R. A. Moore and F. B. McLean "Effects of operating conditions on the fast-decay component of the retained polarization in lead zirconate titanate thin films" Journal of Applied Physics **75** (1994) [1] 460-466
- [Berggren ('07)] M. Berggren, D. Nilsson and N. D. Robinson "Organic materials for printed electronics" Nature Materials **6** (2007) [1] 3-5
- [Böttger ('04)] U. Böttger "Dielectric Properties of Polar Oxides". Polar Oxides: Properties, Characterization, and Imaging. R. Waser, U. Böttger and S. Tiedke (2004). Berlin, Wiley-VCH.
- [Böttger ('05)] U. Böttger and S. R. Summerfelt "Ferroelectric Random Access Memories". Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials & Novel Devices. R. Waser (2005). Wiley-VCH. **1**.
- [Brinker ('90)] C. J. Brinker and G. W. Scherer "Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" (1990) San Diego, Academic Press.
- [Brunauer ('38)] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller "Adsorption of gases in multimolecular layers" Journal of the American Chemical Society **60** (1938) [2] 309-319
- [Cai ('09)] Q. J. Cai, Y. Gan, M. B. Chan-Park, H. B. Yang, Z. S. Lu, C. M. Li, J. Guo and Z. L. Dong "Solution-processable barium titanate and strontium titanate nanoparticle dielectrics for low-voltage organic thin-film transistors" Chemistry of Materials **21** (2009) [14] 3153-3161
- [Calame ('06)] J. P. Calame "Finite difference simulations of permittivity and electric field statistics in ceramic-polymer composites for capacitor applications" Journal of Applied Physics **99** (2006) [8]
- [Chan ('95)] H. L. W. Chan, Y. Chen and C. L. Choy "Poling study of PZT/P(VDF-TrFE) copolymer 0-3 composites" Integrated Ferroelectrics **9** (1995) [1-3] 207-214
- [Chandra ('05)] P. Chandra, M. Dawber, P. B. Littlewood and J. F. Scott "Scaling of the coercive field with thickness in thin-film ferroelectrics" Ferroelectrics (2005).
- [Chiang ('02)] C. K. Chiang and R. Popielarz "Polymer composites with high dielectric constant" Ferroelectrics **275** (2002) 1-9
- [Cho ('08)] J. H. Cho, J. Lee, Y. Xia, B. Kim, Y. He, M. J. Renn, T. P. Lodge and C. Daniel Frisbie "Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic" Nature Materials (2008)

- [Cho ('04)] S. D. Cho, J. Y. Lee, J. G. Hyun and K. W. Paik "Study on epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films (ECFs) for organic substrate applications" Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology **110** (2004) [3] 233-239
- [Cho ('05)] S. D. Cho, S. Y. Lee, J. G. Hyun and K. W. Paik "Comparison of theoretical predictions and experimental values of the dielectric constant of epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films" Journal of Materials Science: Materials in Electronics **16** (2005) [2] 77-84
- [Chon ('10)] J. Chon, S. Ye, K. J. Cha, S. C. Lee, Y. S. Koo, J. H. Jung and Y. K. Kwon "High-k dielectric sol-gel hybrid materials containing barium titanate nanoparticles" Chemistry of Materials **22** (2010) [19] 5445-5452
- [Chou ('85)] T. W. Chou, A. Kelly and A. Okura "Fibre-reinforced metal-matrix composites" Composites **16** (1985) [3] 187-206
- [Clark ('99)] I. J. Clark, T. Takeuchi, N. Ohtori and D. C. Sinclair "Hydrothermal synthesis and characterisation of BaTiO₃ fine powders: Precursors, polymorphism and properties" Journal of Materials Chemistry **9** (1999) [1] 83-91
- [Damjanovic ('98)] D. Damjanovic "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics" Reports on Progress in Physics **61** (1998) [11] 1267-1324
- [Dang ('03)] Z. M. Dang, Y. H. Lin and C. W. Nan "Novel Ferroelectric Polymer Composites with High Dielectric Constants" Advanced Materials **15** (2003) [19] 1625-1629
- [Dang ('08)] Z. M. Dang, Y. F. Yu, H. P. Xu and J. Bai "Study on microstructure and dielectric property of the BaTiO₃/epoxy resin composites" Composites Science and Technology **68** (2008) [1] 171-177
- [Das-Gupta ('88)] D. K. Das-Gupta and K. Doughty "Polymer-ceramic composite materials with high dielectric constants" Thin Solid Films **158** (1988) [1] 93-105
- [Dawber ('05)] M. Dawber, K. M. Rabe and J. F. Scott "Physics of thin-film ferroelectric oxides" Reviews of Modern Physics **77** (2005) [4] 1083-1130
- [Deshpande ('05)] S. B. Deshpande, P. D. Godbole, Y. B. Kholam and H. S. Potdar "Characterization of barium titanate: BaTiO₃ (BT) ceramics prepared from sol-gel derived BT powders" Journal of Electroceramics **15** (2005) [2] 103-108

- [Devaraju ('05)] N. G. Devaraju, E. S. Kim and B. I. Lee "The synthesis and dielectric study of BaTiO₃/polyimide nanocomposite films" Microelectronic Engineering **82** (2005) [1] 71-83
- [Devonshire ('49)] A. F. Devonshire "XCVI. Theory of barium titanate" Philosophical Magazine Series 7 **40** (1949) [309] 1040-1063
- [Diamant ('57)] H. Diamant, K. Drenck and R. Pepinsky "Bridge for accurate measurement of ferroelectric hysteresis" Review of Scientific Instruments **28** (1957) [1] 30-33
- [Dias ('96)] C. J. Dias and D. K. Das-Gupta "Inorganic ceramic/polymer ferroelectric composite electrets" IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **3** (1996) [5] 706-734
- [Dias ('97)] C. J. Dias, P. Inacio, J. N. Marat-Mendes and D. K. Das-Gupta "Polarization and hysteresis in low resistivity ferroelectric composites" Ferroelectrics **198** (1997) [1-4] 121-130
- [Facchetti ('05)] A. Facchetti, M. H. Yoon and T. J. Marks "Gate dielectrics for organic field-effect transistors: New opportunities for organic electronics" Advanced Materials **17** (2005) [14] 1705-1725
- [Farr ('09)] R. S. Farr and R. D. Groot "Close packing density of polydisperse hard spheres" Journal of Chemical Physics **131** (2009) [24]
- [Feng-Xia ('08)] Y. Feng-Xia, Z. Duan-Ming, D. Zhong-Wei, C. Zhi-Yuan and J. Sheng-Lin "The influence of ferroelectric KTN particles on electric properties of 0-3 ferroelectric composites" Journal of Physics D: Applied Physics **41** (2008) [5]
- [Frey ('96)] M. H. Frey and D. A. Payne "Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate" Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **54** (1996) [5] 3158-3168
- [Furukawa ('76)] T. Furukawa, K. Fujino and E. Fukada "ELECTROMECHANICAL PROPERTIES IN THE COMPOSITES OF EPOXY RESIN AND PZT CERAMICS" Jpn J Appl Phys **15** (1976) [11] 2119-2129
- [Furukawa ('79)] T. Furukawa, K. Ishida and E. Fukada "Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics" Journal of Applied Physics **50** (1979) [7] 4904-4912

- [Gelinck ('05)] G. H. Gelinck, A. W. Marsman, F. J. Touwslager, S. Setayesh, D. M. De Leeuw, R. C. G. Naber and P. W. M. Blom "All-polymer ferroelectric transistors" Applied Physics Letters **87** (2005) [9] 1-3
- [Giacometti ('99)] J. A. Giacometti, C. Wisniewski, W. A. Moura and P. A. Ribeiro "Constant current: A method for obtaining hysteresis loops in ferroelectric materials" Review of Scientific Instruments **70** (1999) [6] 2699-2702
- [Glazer ('84)] A. M. Glazer, P. Groves and D. T. Smith "Automatic sampling circuit for ferroelectric hysteresis loops" Journal of Physics E: Scientific Instruments **17** (1984) [2] 95-97
- [Goswami ('69)] A. K. Goswami "Dielectric properties of unsintered barium titanate" Journal of Applied Physics **40** (1969) [2] 619-624
- [Greenspan ('77)] L. Greenspan "HUMIDITY FIXED POINTS OF BINARY SATURATED AQUEOUS SOLUTIONS" J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem **81 A** (1977) [1] 89-96
- [Gruverman ('98)] A. Gruverman, O. Auciello and H. Tokumoto "Imaging and control of domain structures in ferroelectric thin films via scanning force microscopy" Annual Review of Materials Science **28** (1998) [1] 101-123
- [Gruverman ('06)] A. Gruverman and S. V. Kalinin "Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics" Journal of Materials Science **41** (2006) [1] 107-116
- [Hadik ('09)] N. Hadik, A. Outzourhit, A. Elmansouri, A. Abouelaoualim, A. Oueriagli and E. L. Ameziane "Dielectric behavior of ceramic (BST)/epoxy thick films" Active and Passive Electronic Components **2009** (2009)
- [Haertling ('99)] G. H. Haertling "Ferroelectric ceramics: History and technology" Journal of the American Ceramic Society **82** (1999) [4] 797-818
- [Hellwege ('88)] K.-H. Hellwege "Einführung in die Festkörperphysik" (1988) Berlin, Springer Verlag.
- [Hellwege ('81)] K.-H. Hellwege and A. M. Hellwege, Eds. (1981). Ferroelectrics and Related Substances - Subvolume a: Oxides. Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Springer-Verlag.
- [Hennings ('92)] D. Hennings and S. Schreinemacher "Characterization of hydrothermal barium titanate" Journal of the European Ceramic Society **9** (1992) [1] 41-46

- [Hilder ('09)] M. Hilder, B. Winther-Jensen and N. B. Clark "Paper-based, printed zinc-air battery" Journal of Power Sources **194** (2009) [2] 1135-1141
- [Hoebbel ('98)] D. Hoebbel, M. Nacken and H. Schmidt "A NMR study on the hydrolysis, condensation and epoxide ring-opening reaction in sols and gels of the system glycidoxypropyltrimethoxysilane-water-titaniumtetraethoxide" Journal of Sol-Gel Science and Technology **12** (1998) [3] 169-179
- [Hong ('01)] S. Hong, J. Woo, H. Shin, J. U. Jeon, Y. E. Pak, E. L. Colla, N. Setter, E. Kim and K. No "Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope" Journal of Applied Physics **89** (2001) [2] 1377-1386
- [Hoshina ('06)] T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, S. Wada and M. Yashima "Size and temperature induced phase transition behaviors of barium titanate nanoparticles" Journal of Applied Physics **99** (2006) [5]
- [Hou ('09)] R. Z. Hou, A. Wu and P. M. Vilarinho "Low-temperature hydrothermal deposition of (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ thin films on flexible polymeric substrates for embedded applications" Chemistry of Materials **21** (2009) [7] 1214-1220
- [Huang ('10)] L. Huang, Z. Jia, L. Kymissis and S. O'Brien "High K capacitors and OFET gate dielectrics from self-assembled BaTiO₃ and (Ba,Sr)TiO₃ nanocrystals in the superparaelectric limit" Advanced Functional Materials **20** (2010) [4] 554-560
- [Iijima ('09)] M. Iijima, N. Sato, I. Wuled Lenggoro and H. Kamiya "Surface modification of BaTiO₃ particles by silane coupling agents in different solvents and their effect on dielectric properties of BaTiO₃/epoxy composites" Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **352** (2009) [1-3] 88-93
- [Imanaka ('10)] Y. Imanaka and J. Akedo "Embedded capacitor technology using aerosol deposition" International Journal of Applied Ceramic Technology **7** (2010) [SUPPL. 1]
- [Ivers-Tiffée ('07)] E. Ivers-Tiffée and W. von Münch "Werkstoffe der Elektrotechnik" (2007) Wiesbaden, Teubner Verlag.
- [Jakob ('09)] A. Jakob, M. Bender, T. Knoll, R. Lemor, Q. Zhou, B. P. Zhu, J. X. Han, K. K. Shung, M. Bender, T. Lehnert, M. Koch and M. Veith "Comparison of different piezoelectric materials for GHz acoustic microscopy transducers" Proceedings - IEEE Ultrasonics Symposium (2009), Rome.
- [Jang ('06)] K. W. Jang and K. W. Paik "A study on epoxy/BaTiO₃ embedded capacitor pastes for organic substrates" Proceedings - Electronic Components and Technology Conference (2006), San Diego, CA.

- [Jang ('08)] K. W. Jang and K. W. Paik "Screen printable epoxy/BaTiO₃ embedded capacitor pastes with high dielectric constant for organic substrate applications" Journal of Applied Polymer Science **110** (2008) [2] 798-807
- [Jayasundere ('93)] N. Jayasundere and B. V. Smith "Dielectric constant for binary piezoelectric 0-3 composites" Journal of Applied Physics **73** (1993) [5] 2462-2466
- [Jenkins ('98)] I. G. Jenkins, T. K. Song, S. Madhukar, A. S. Prakash, S. Aggarwal and R. Ramesh "Dynamics of polarization loss in (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ thin film capacitors" Applied Physics Letters **72** (1998) [25] 3300-3302
- [Jeong ('08)] S. Jeong, D. Kim and J. Moon "Ink-jet-printed organic-inorganic hybrid dielectrics for organic thin-film transistors" Journal of Physical Chemistry C **112** (2008) [14] 5245-5249
- [Jungk ('08)] T. Jungk, A. Hoffmann and E. Soergel "New insights into ferroelectric domain imaging with piezoresponse force microscopy". Ferroelectric Crystals for Photonic Applications-Including Nanoscale Fabrication and Characterization Techniques. P. Ferraro, S. Grilli and P. De Natale (2008). Springer Verlag. **91**.
- [Junquera ('03)] J. Junquera and P. Ghosez "Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films" Nature **422** (2003) [6931] 506-509
- [Kang ('09)] S. J. Kang, I. Bae, Y. J. Park, T. H. Park, J. Sung, S. C. Yoon, K. H. Kim, D. H. Choi and C. Park "Non-volatile ferroelectric poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) memory based on a single-crystalline tri-isopropylsilylethynyl pentacene field-effect transistor" Advanced Functional Materials **19** (2009) [10] 1609-1616
- [Kepler ('92)] R. G. Kepler and R. A. Anderson "Ferroelectric polymers" Advances in Physics **41** (1992) [1] 1-57
- [Kim ('05)] D. J. Kim, J. Y. Jo, Y. S. Kim, Y. J. Chang, J. S. Lee, J. G. Yoon, T. K. Song and T. W. Noh "Polarization relaxation induced by a depolarization field in ultrathin ferroelectric BaTiO₃ capacitors" Physical Review Letters **95** (2005) [23] 1-4
- [Kim ('07)] P. Kim, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, J. N. Haddock, B. Kippelen, S. R. Marder and J. W. Perry "Phosphonic acid-modified barium titanate polymer nanocomposites with high permittivity and dielectric strength" Advanced Materials **19** (2007) [7] 1001-1005
- [Kittel ('05)] C. Kittel "Einführung in die Festkörperphysik" (2005) München, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH.

- [Kliem ('08)] H. Kliem, M. Kühn and N. Farag "Electrode effects and coercive fields in nanoscaled ferroelectric films" Ferroelectrics **375** (2008) [1 PART 1] 107-114
- [Kobayashi ('08a)] Y. Kobayashi, A. Kosuge and M. Konno "Fabrication of high concentration barium titanate/polyvinylpyrrolidone nano-composite thin films and their dielectric properties" Applied Surface Science **255** (2008a) [5 PART 2] 2723-2729
- [Kobayashi ('09)] Y. Kobayashi, A. Kurosawa, D. Nagao and M. Konno "Fabrication of barium titanate nanoparticles- polymethylmethacrylate composite films and their dielectric properties" Polymer Engineering and Science **49** (2009) [6] 1069-1075
- [Kobayashi ('10)] Y. Kobayashi, A. Kurosawa, D. Nagao and M. Konno "Fabrication of barium titanate nanoparticles-epoxy resin composite films and their dielectric properties" Polymer Composites **31** (2010) [7] 1179-1183
- [Kobayashi ('08b)] Y. Kobayashi, T. Tanase, T. Tabata, T. Miwa and M. Konno "Fabrication and dielectric properties of the BaTiO₃-polymer nano-composite thin films" Journal of the European Ceramic Society **28** (2008b) [1] 117-122
- [Kohlstedt ('05)] H. Kohlstedt, Y. Mustafa, A. Gerber, A. Petraru, M. Fitsilis, R. Meyer, U. Böttger and R. Waser "Current status and challenges of ferroelectric memory devices" Microelectronic Engineering **80** (2005) [SUPPL.] 296-304
- [Kota ('07)] R. Kota, A. F. Ali, B. I. Lee and M. M. Sychov "Dielectric constant of barium titanate/cyanoethyl ester of polyvinyl alcohol composite in comparison with the existing theoretical models" Microelectronic Engineering **84** (2007) [12] 2853-2858
- [Kühn ('06)] M. Kühn and H. Kliem "Modelling non-exponential polarization relaxations in interacting dipole systems" Physica Status Solidi (B) Basic Research **243** (2006) [12] 2913-2928
- [Lam ('05a)] K. H. Lam, X. Wang and H. L. W. Chan "Piezoelectric and pyroelectric properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃/P(VDF-TrFE) 0-3 composites" Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **36** (2005a) [11] 1595-1599
- [Lam ('05b)] K. S. Lam, Y. Zhou, Y. W. Wong and F. G. Shin "Electrostriction of lead zirconate titanate/polyurethane composites" Journal of Applied Physics **97** (2005b) [10] 1-6

- [Lee ('06)] B. I. Lee, X. Wang, S. J. Kwon, H. Maie, R. Kota, J. H. Hwang, J. G. Park and M. Hu "Synthesis of high tetragonality nanoparticle BaTiO₃" Microelectronic Engineering **83** (2006) [3] 463-470
- [Lee ('07)] C. C. Lee and J. M. Wu "Thickness-dependent retention behaviors and ferroelectric properties of BiFeO₃ thin films on BaPbO₃ electrodes" Applied Physics Letters **91** (2007) [10]
- [Lee ('90)] H. G. Lee and H. G. Kim "Ceramic particle size dependence of dielectric and piezoelectric properties of piezoelectric ceramic-polymer composites" Journal of Applied Physics **67** (1990) [4] 2024-2028
- [Lehnert ('11)] T. Lehnert, J. Adam, R. Drumm, J. Dietz and M. Veith "Ferroelectric Characterization of Isolated BaTiO₃ Particles" Ferroelectrics (2011)
- [Lehnert ('09)] T. Lehnert, J. Adam and M. Veith "Ferroelectric characterization of nondensified particle-based structures" Journal of Applied Physics **106** (2009) [6]
- [Lehnert ('10)] T. Lehnert, P. Herbeck-Engel, J. Adam, G. Klein, T. Kololuoma and M. Veith "Dielectric properties of a printed sol-gel matrix composite" Advanced Engineering Materials **12** (2010) [5] 379-384
- [Li ('97)] X. Li, Z. Peng, W. Fan, X. Wang and K. Guo "Investigation on the properties of dielectric and incomplete molecules of nanocrystalline BaTiO₃ with cubic perovskite structure" Materials Chemistry and Physics **47** (1997) [1] 46-50
- [Ling ('08)] Q. D. Ling, D. J. Liaw, C. Zhu, D. S. H. Chan, E. T. Kang and K. G. Neoh "Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms" Progress in Polymer Science (Oxford) **33** (2008) [10] 917-978
- [Liu ('06)] X. F. Liu, C. X. Xiong, H. J. Sun, L. J. Dong, R. Li and Y. Liu "Piezoelectric and dielectric properties of PZT/PVC and graphite doped with PZT/PVC composites" Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology **127** (2006) [2-3] 261-266
- [Liu ('05)] Y. Liu, K. Varshney and T. Cui "Low-voltage all-polymer field-effect transistor fabricated using an inkjet printing technique" Macromolecular Rapid Communications **26** (2005) [24] 1955-1959
- [Lou ('09)] X. J. Lou "Polarization retention on short, intermediate, and long time scales in ferroelectric thin films" Journal of Applied Physics **105** (2009) [9]

- [Lu ('06)] J. Lu, K. S. Moon, J. Xu and C. P. Wong "Synthesis and dielectric properties of novel high-K polymer composites containing in-situ formed silver nanoparticles for embedded capacitor applications" Journal of Materials Chemistry **16** (2006) [16] 1543-1548
- [Lu ('08a)] J. Lu and C. P. Wong (2008a). Nanoparticle-Based High-k Dielectric Composites: Opportunities and Challenges. Nanopackaging: Nanotechnologies and Electronics Packaging. J. E. Morris. Berlin, Springer Verlag.
- [Lu ('08b)] J. Lu and C. P. Wong "Recent advances in high-k nanocomposite materials for embedded capacitor applications" IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **15** (2008b) [5] 1322-1328
- [Ma ('02)] T. P. Ma and J. P. Han "Why is nonvolatile ferroelectric memory field-effect transistor still elusive?" IEEE Electron Device Letters **23** (2002) [7] 386-388
- [Manohar ('06)] A. A. Manohar and F. Dogan "Dielectric properties of suspensions containing BaTiO₃ particles" Ceramic Transactions **179** (2006) 93-102
- [Mayorga ('91)] G. D. Mayorga, Ed. (1991). Quality Assurance and Quality Control. International Encyclopedia of Composites. New York, VCH Publishers.
- [Mendiola ('85)] J. Mendiola, C. Alemany, B. Jiménez and E. Maurer "Poling of (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ ferroelectric composite" Journal of Materials Science Letters **4** (1985) [11] 1383-1386
- [Naber ('10)] R. C. G. Naber, K. Asadi, P. W. M. Blom, D. M. De Leeuw and B. De Boer "Organic nonvolatile memory devices based on ferroelectricity" Advanced Materials **22** (2010) [9] 933-945
- [Naber ('05)] R. C. G. Naber, B. De Boer, P. W. M. Blom and D. M. De Leeuw "Low-voltage polymer field-effect transistors for nonvolatile memories" Applied Physics Letters **87** (2005) [20] 1-3
- [Nagano ('03)] O. Nagano, Y. Yamazaki, M. Miyoshi, H. Kaneko and T. Matsuda (2003). Eddy current loss measuring sensor, thickness measuring system, thickness measuring method, and recorded medium. UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE GRANTED PATENT.
- [Neff ('62)] H. Neff "Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse" (1962) München, Oldenbourg.

- [Newnham ('78)] R. E. Newnham, D. P. Skinner and L. E. Cross "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites" Materials Research Bulletin **13** (1978) [5] 525-536
- [Ojanperä ('10)] K. Ojanperä, J. Raappana, A. Alastalo, J. Leppäniemi, T. Kololuoma, T. Mattila, T. Munter and K. Tappura "Low-Temperature Solution-Processed ZnO Transistors" Proceedings of LOPE-C (2010), Frankfurt.
- [Ornelas-Arciniega ('98)] G. Ornelas-Arciniega, J. Reyes-Gómez and A. G. Castellanos-Guzmán "A new modification to the Sawyer-Tower ferroelectric hysteresis loop tracer" Journal of the Korean Physical Society **32** (1998) [SUPPL. 1]
- [Paik ('07)] K. W. Paik, J. G. Hyun, S. Lee and K. W. Jang "Epoxy/BaTiO₃ (SrTiO₃) composite films and pastes for high dielectric constant and low tolerance embedded capacitors in organic substrates" ESTC 2006 - 1st Electronics Systemintegration Technology Conference (2007), Dresden, Saxony.
- [Pelaiz-Barranco ('05)] A. Pelaiz-Barranco and P. Marin-Franch "Piezo-, pyro-, ferro-, and dielectric properties of ceramic/polymer composites obtained from two modifications of lead titanate" Journal of Applied Physics **97** (2005) [3] 034104-1-034104-5
- [Petrovsky ('08)] V. Petrovsky, T. Petrovsky, S. Kamlapurkar and F. Dogan "Dielectric constant of barium titanate powders near curie temperature" Journal of the American Ceramic Society **91** (2008) [11] 3590-3592
- [Ploss ('98)] B. Ploss, B. Ploss, F. G. Shin, H. L. W. Chan and C. L. Choy "Separate poling of inclusions and matrix in PT/P(VDF-TrFE) 0-3 composites" IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (1998) 299-302
- [Ploss ('00)] B. Ploss, B. Ploss, F. G. Shin, H. L. W. Chan and C. L. Choy "Pyroelectric activity of ferroelectric PT/PVDF-TRFE" IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **7** (2000) [4] 517-522
- [Poon ('04)] Y. M. Poon and F. G. Shin "A simple explicit formula for the effective dielectric constant of binary 0-3 composites" Journal of Materials Science **39** (2004) [4] 1277-1281
- [Preisler ('08)] S. Preisler and G. Lange "Printable electronics: A survey of the players in the market" Nanotechnology Law and Business **5** (2008) [1] 17-23
- [Pütz ('04)] J. Pütz, N. Al-Dahoudi and M. A. Aegerter "Processing of transparent conducting coatings made with redispersible crystalline nanoparticles" Advanced Engineering Materials **6** (2004) [9] 733-737

- [Qi ('05)] L. Qi, B. I. Lee, S. Chen, W. D. Samuels and G. J. Exarhos "High-dielectric-constant silver-epoxy composites as embedded dielectrics" Advanced Materials **17** (2005) [14] 1777-1781
- [Ramajo ('06)] L. Ramajo, D. Ramajo, D. Santiago, M. Reboledo and M. Castro "BaTiO₃-filled epoxy resin composites: Numerical modelling of dielectric constants" Ferroelectrics (2006).
- [Rao ('02a)] Y. Rao, S. Ogitani, P. Kohl and C. P. Wong "Novel polymer-ceramic nanocomposite based on high dielectric constant epoxy formula for embedded capacitor application" Journal of Applied Polymer Science **83** (2002a) [5] 1084-1090
- [Rao ('02b)] Y. Rao and C. P. Wong "Ultra high dielectric constant epoxy silver composite for embedded capacitor application" Proceedings - Electronic Components and Technology Conference (2002b), San Diego, CA.
- [Rao ('04)] Y. Rao and C. P. Wong "Material Characterization of a High-Dielectric-Constant Polymer-Ceramic Composite for Embedded Capacitor for RF Applications" Journal of Applied Polymer Science **92** (2004) [4] 2228-2231
- [Reece ('10)] T. J. Reece, A. Gerber, H. Kohlstedt and S. Ducharme "Investigation of state retention in metal-ferroelectric-insulator-semiconductor structures based on Langmuir-Blodgett copolymer films" Journal of Applied Physics **108** (2010) [2]
- [Rida ('09)] A. Rida, L. Yang, R. Vyas and M. M. Tentzeris "Conductive inkjet-printed antennas on flexible low-cost paper-based substrates for RFID and WSN applications" IEEE Antennas and Propagation Magazine **51** (2009) [3] 13-23
- [Rost ('78)] A. Rost "Messung dielektrischer Stoffeigenschaften" (1978) Berlin, Akademie-Verlag.
- [Ruediger ('05)] A. Ruediger "Comment on: "Ferroelectricity of single-crystalline, monodisperse lead zirconate titanate nanoparticles of 9 nm in diameter" [Appl. Phys. Lett. 85, 2325 (2004)]" Applied Physics Letters **86** (2005) [25] 1
- [Ruediger ('08)] A. Ruediger and R. Waser "Size effects in nanoscale ferroelectrics" Journal of Alloys and Compounds **449** (2008) [1-2] 2-6
- [Safari ('06)] A. Safari, M. Allahverdi and E. K. Akdogan "Solid freeform fabrication of piezoelectric sensors and actuators" Journal of Materials Science **41** (2006) [1] 177-198

- [Sakamoto ('02)] W. K. Sakamoto, D. H. F. Kanda and D. K. Das-Gupta "Dielectric and pyroelectric properties of a composite of ferroelectric ceramic and polyurethane" Materials Research Innovations **5** (2002) [6] 257-269
- [Satish ('02)] B. Satish, K. Sridevi and M. S. Vijaya "Study of piezoelectric and dielectric properties of ferroelectric PZT-polymer composites prepared by hot-press technique" Journal of Physics D: Applied Physics **35** (2002) [16] 2048-2050
- [Savakus ('81)] H. P. Savakus, K. A. Klicker and R. E. Newnham "PZT-epoxy piezoelectric transducers: A simplified fabrication procedure" Materials Research Bulletin **16** (1981) [6] 677-680
- [Sawyer ('30)] C. B. Sawyer and C. H. Tower "Rochelle salt as a dielectric" Physical Review **35** (1930) [3] 269-273
- [Schlag ('94)] S. Schlag and H.-F. Eicke "Size driven phase transition in nanocrystalline BaTiO₃" Solid State Communications **91** (1994) [11] 883-887
- [Schloss ('03)] L. F. Schloss and P. C. McIntyre "Polarization recovery of fatigued Pb(Zr,Ti)O₃ thin films: Switching current studies" Journal of Applied Physics **93** (2003) [3] 1743-1747
- [Schubert ('03)] D. W. Schubert and T. Dunkel "Spin coating from a molecular point of view: Its concentration regimes, influence of molar mass and distribution" Materials Research Innovations **7** (2003) [5] 314-321
- [Schubert ('05)] U. Schubert and N. Hüsing "Synthesis of Inorganic Materials" (2005) Weinheim, Wiley-VCH.
- [Scott ('08)] J. F. Scott "Ferroelectrics go bananas" Journal of Physics Condensed Matter **20** (2008) [2]
- [Scott ('89)] J. F. Scott, C. A. Araujo, H. B. Meadows, L. D. McMillan and A. Shawabkeh "Radiation effects on ferroelectric thin-film memories: Retention failure mechanisms" Journal of Applied Physics **66** (1989) [3] 1444-1453
- [Scott ('05)] J. F. Scott, F. D. Morrison, M. Miyake, P. Zubko, X. Lou, V. M. Kugler, S. Rios, M. Zhang, T. Tatsuta, O. Tsuji and T. J. Leedham "Recent materials characterizations of [2D] and [3D] thin film ferroelectric structures" Journal of the American Ceramic Society **88** (2005) [7] 1691-1701

- [Sebastian ('10)] M. T. Sebastian and H. Jantunen "Polymer-ceramic composites of 0-3 connectivity for circuits in electronics: A review" International Journal of Applied Ceramic Technology **7** (2010) [4] 415-434
- [Sekitani ('09)] T. Sekitani, K. Zaito, Y. Noguchi, K. Ishibe, M. Takamiya, T. Sakurai and T. Someya "Printed nonvolatile memory for a sheet-type communication system" IEEE Transactions on Electron Devices **56** (2009) [5] 1027-1035
- [Seol ('04)] K. S. Seol, K. Takeuchi and Y. Ohki "Ferroelectricity of single-crystalline, monodisperse lead zirconate titanate nanoparticles of 9 nm in diameter" Applied Physics Letters **85** (2004) [12] 2325-2327
- [Sepéur ('08)] S. Sepéur, N. Laryea, S. Goedicke and F. Gross "Nanotechnologie" (2008), Vincentz Network.
- [Sharma ('94)] R. Sharma, I. P. Singh, A. K. Tripathi and P. K. C. Pillai "Charge-field hysteresis of BaTiO₃: PVDF composites" Journal of Materials Science **29** (1994) [4] 995-998
- [Shen ('07)] Y. Shen, Y. Lin, M. Li and C. W. Nan "High dielectric performance of polymer composite films induced by a percolating interparticle barrier layer" Advanced Materials **19** (2007) [10] 1418-1422
- [Shimada ('97)] Y. Shimada, K. Nakao, A. Inoue, M. Azuma, Y. Uemoto, E. Fujii and T. Otsuki "Temperature effects on charge retention characteristics of integrated SrBi₂(Ta,Nb)₂O₉ capacitors" Applied Physics Letters **71** (1997) [17] 2538-2540
- [Siemens ('11)] Siemens. (2011). "Tiefdruck." 2011, from <http://www.automation.siemens.com/MCMS/MC/DE/MASCHINENBAU/DRUCKMASCHINE/TIEFDRUCKMASCHINE/Seiten/tiefdruckmaschine.aspx>.
- [Sinha ('65)] J. K. Sinha "Modified Sawyer and Tower circuit for the investigation of ferroelectric samples" Journal of Scientific Instruments **42** (1965) [9] 696-698
- [Sun ('06)] W. Sun "Size effect in barium titanate powders synthesized by different hydrothermal methods" Journal of Applied Physics **100** (2006) [8]
- [Takahashi ('05)] A. Takahashi, M. A. Kakimoto, T. A. Tsurumi, J. Hao, L. Li, R. Kikuchi, T. Miwa, T. Oono and S. Yamada "High dielectric ceramic nano particle and polymer composites for embedded capacitor" Journal of Photopolymer Science and Technology **18** (2005) [2] 297-300

- [Tanaka ('98)] M. Tanaka and Y. Makino "Finite size effects in submicron barium titanate particles" Ferroelectrics, Letters Section **24** (1998) [1-2] 13-23
- [Tiefensee ('09)] F. Tiefensee, C. Becker-Willinger, G. Heppe and P. Herbeck-Engel (2009). [DE] Ultraschallwandler mit akustischer Anpassungsschicht für hohe Ultraschallfrequenzen sowie Verfahren zur Herstellung der Anpassungsschicht M. Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., DE Germany. **DE102008014120A1**.
- [Tiefensee ('10)] F. Tiefensee, C. Becker-Willinger, G. Heppe, P. Herbeck-Engel and A. Jakob "Nanocomposite cerium oxide polymer matching layers with adjustable acoustic impedance between 4 MRayl and 7 MRayl" Ultrasonics **50** (2010) 363-366
- [Traynor ('97)] S. D. Traynor, T. D. Hadnagy and L. Kammerdiner "Capacitor test simulation of retention and imprint characteristics for ferroelectric memory operation" Integrated Ferroelectrics **16** (1997) [1-4] 63-76
- [Uchino ('89)] K. Uchino, E. Sadanaga and T. Hirose "Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate" Journal of the American Ceramic Society **72** (1989) [8] 1555-1558
- [Unander ('09)] T. Unander and H. E. Nilsson "Characterization of printed moisture sensors in packaging surveillance applications" IEEE Sensors Journal **9** (2009) [8] 922-928
- [Valasek ('21)] J. Valasek "Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt" Physical Review **17** (1921) [4] 475-481
- [Veith ('11)] M. Veith, M. Bender, T. Lehnert, M. Zimmer and A. Jakob "Novel single-source precursors for the fabrication of PbTiO₃, PbZrO₃ and Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ thin-films by chemical vapor deposition" Dalton Transactions **40** (2011) [5] 1175-1182
- [Veith ('00a)] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, K. Bartz, M. Heintz and V. Huch "Synthesis of a NdAlO₃/Al₂O₃ ceramic-ceramic composite by single-source precursor CVD" Chemistry of Materials **12** (2000a) [2] 271-274
- [Veith ('00b)] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, H. P. Beck, W. Eiser and R. Haberkorn "Sol-gel synthesis of nano-scaled BaTiO₃, BaZrO₃ and BaTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃ oxides via single-source alkoxide precursors and semi-alkoxide routes" Journal of Sol-Gel Science and Technology **17** (2000b) [2] 145-158

- [Viswanath ('97)] R. N. Viswanath and S. Ramasamy "Preparation and ferroelectric phase transition studies of nanocrystalline BaTiO₃" Nanostructured Materials **8** (1997) [2] 155-162
- [Wada ('96)] S. Wada, T. Suzuki and T. Noma "Role of lattice defects in the size effect of barium titanate fine particles: A new model" Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan **104** (1996) [5] 383-392
- [Wada ('03)] S. Wada, H. Yasuno, T. Hoshina, S. M. Nam, H. Kakemoto and T. Tsurumi "Preparation of nm-sized barium titanate fine particles and their powder dielectric properties" Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers **42** (2003) [9 B] 6188-6195
- [Wakino ('93)] K. Wakino, T. Okada, N. Yoshida and K. Tomono "New equation for predicting the dielectric constant of a mixture" Journal of the American Ceramic Society **76** (1993) [10] 2588-2594
- [Wang ('05)] D. Y. Wang and C. Y. Chang "Switching current study: Hysteresis measurement of ferroelectric capacitors using current-voltage measurement method" Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers **44** (2005) [4 A] 1857-1861
- [Wang ('11)] F. J. Wang, W. Li, M. S. Xue, J. P. Yao and J. S. Lu "BaTiO₃-polyethersulfone nanocomposites with high dielectric constant and excellent thermal stability" Composites Part B: Engineering **42** (2011) [1] 87-91
- [Wang ('10)] H. Wang, F. Xiang and K. Li "Ceramic-polymer Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/poly(Methyl Methacrylate) composites with different type composite structures for electronic technology" International Journal of Applied Ceramic Technology **7** (2010) [4] 435-443
- [Wang ('08)] S. F. Wang, Y. R. Wang, K. C. Cheng and Y. P. Hsiao "Characteristics of polyimide/barium titanate composite films" Ceramics International (2008)
- [Wei Lu ('00)] S. Wei Lu, B. I. Lee, Z. Lin Wang and W. D. Samuels "Hydrothermal synthesis and structural characterization of BaTiO₃ nanocrystals" Journal of Crystal Growth **219** (2000) [3] 269-276
- [Won ('08)] J. L. Won and H. K. Seong "Polymer electrolytes based on poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) and cyanoresin" Macromolecular Research **16** (2008) [3] 247-252

- [Wong ('09)] C. P. Wong, K. S. Moon and Y. Li "Nano and Bio Electronics, Photonic and MEMS Packaging" (2009) Berlin, Springer.
- [Xu ('05)] J. Xu and C. P. Wong "Low-loss percolative dielectric composite" Applied Physics Letters **87** (2005) [8] 1-3
- [Xu ('07)] J. Xu and C. P. Wong "High dielectric constant SU8 composite photoresist for embedded capacitors" Journal of Applied Polymer Science **103** (2007) [3] 1523-1528
- [Yamada ('82)] T. Yamada, T. Ueda and T. Kitayama "Piezoelectricity of a high-content lead zirconate titanate/polymer composite" Journal of Applied Physics **53** (1982) [6] 4328-4332
- [Yan ('06)] T. Yan, Z. G. Shen, W. W. Zhang and J. F. Chen "Size dependence on the ferroelectric transition of nanosized BaTiO₃ particles" Materials Chemistry and Physics **98** (2006) [2-3] 450-455
- [Yoon ('03)] D. H. Yoon, J. Zhang and B. I. Lee "Dielectric constant and mixing model of BaTiO₃ composite thick films" Materials Research Bulletin **38** (2003) [5] 765-772
- [Yukawa ('98)] K. Yukawa and K. Wakino "Characterization of the hydrothermally synthesized BaTiO₃" Integrated Ferroelectrics **20** (1998) [1-4] 107-115
- [Yun ('02)] W. S. Yun, J. J. Urban, Q. Gu and H. Park "Ferroelectric Properties of Individual Barium Titanate Nanowires Investigated by Scanned Probe Microscopy" Nano Letters **2** (2002) [5] 447-450
- [Zhu ('02)] W. Zhu, Z. Wang, C. Zhao, O. K. Tan and H. H. Hng "Low temperature processing of nanocrystalline lead zirconate titanate (PZT) thick films and ceramics by a modified sol-gel route" Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers **41** (2002) [11 B] 6969-6975
- [Zirkl ('10)] M. Zirkl, G. Scheipl, B. Stadlober, A. Haase, L. Kuna, J. Magnien, G. Jakopic, J. R. Krenn, A. Sawatdee, P. Bodö and P. Andersson "Fully printed, flexible, large area organic optothermal sensors for human-machine-interfaces" Procedia Engineering (2010), Linz.