

Untersuchung und Strukturierung des keramischen Kompositsystems Bariumstrontiumtitanat und Magnesiumborat

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

Dissertation

von

M.Sc. Kevin Häuser

Tag der mündlichen Prüfung:

28.07.23

Hauptreferent:

Prof. Dr. Michael J. Hoffmann

Koreferent:

Prof. Dr.-Ing. Rolf Jakoby



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Zusammenfassung

Diese Arbeit untersucht das Materialsystem Bariumstrontiumtitanat/Magnesiumborat (BST/MBO), mit einem Fokus auf die Geschehnisse beim Sintervorgang und den dielektrischen Eigenschaften. Hierbei wurden zunächst das Gefüge und die dielektrischen Eigenschaften konventioneller Komposite (homogen vermischt) in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Sintertemperatur untersucht. Auffällig war hierbei die Diffusion von Titan aus dem BST in das MBO an den Grenzschichten der Phasen. Diese Prozesse traten bereits bei der üblichen Verdichtungstemperatur des Komposits von 1050 °C auf. Bei höheren Temperaturen kam es zur Ausbildung einer Titan-reichen Fremdphase. Die dielektrischen Eigenschaften zeigten eine Abnahme der relativen Permittivität, des dielektrischen Verlusts und der Steuerbarkeit mit der Zunahme des MBO Anteils. Proben nahe 70 Vol.-% MBO Anteil besaßen ein sehr gutes Steuerbarkeit/Verlust-Verhältnis. Es wurden zwei verschiedene Strukturierungen des Komposits realisiert. Zum einen wurden geschichtete Strukturen hergestellt, welche bei geringem MBO-Anteil sehr geringe dielektrische Verluste aufweisen. Deren Umsetzung gestaltete sich kompliziert und das Absinken des Verlusts konnte für dickere MBO-Zwischenschichten nicht erreicht werden. Des Weiteren wurde ein BST-Mikronetzwerk durch die Herstellung Core-Shell-strukturierter Sprühgranulate erzeugt. Die Absicht hierbei war die perkolierende Ausbildung dünner BST-Strukturen bei hohem MBO Anteil, so dass die Steuerbarkeit des Komposits gegen die Verluste optimiert wird. Dies gelang mittels eines zweistufigen Sprühgranulierungsprozesses. Die Steuerbarkeit der strukturierten Komposite waren bei vergleichbaren Verlusten denen der unstrukturierten Komposite stark überlegen und bergen somit großes Potential für die Verwendung in steuerbaren elektrischen Bauteilen.

Abstract

This work investigates the material system barium strontium titanate/magnesiumborate, with a particular focus regarding the occurrences during the sintering process and the dielectric properties. Initially, the structural and dielectric properties of conventional composites (homogeneous mixture) were measured dependant on the composition and sintering temperature. Noteworthy in particular was the observed diffusion of titanium from the BST into the MBO, mostly at the interfaces of the two phases. These processes did already occur at 1050 °C, the typical sintering temperature of the composite. At higher temperatures, a titanium-rich secondary phase formed. The dielectric properties featured a decline of relative permittivity, dielectric loss and tunability with increase of MBO as expected, but particularly around 70 Vol.-% MBO the samples showed a very good tunability to loss ratio. Two different structures were realized. First, layered structures were made, which feature low losses with low MBO content. Their realization proved to be difficult and the reduction of losses could not be realized for thicker intermediate layers. Furthermore, a BST micro network was made via fabrication of core-shell structured spray composites. The aim here was to obtain the formation of thin but percolated BST structures with a high overall MBO content, which is supposed to result in a good tunability to loss ratio. This was successfully realized with a two step spray granulation process. The tunability of the structured composites surpassed that of the unstructured ones significantly while featuring similar losses. This composite materials is therefore very suitable for application in tunable electrical devices.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Zielsetzung	1
1 Grundlagen	3
1.1 Dielektrische Werkstoffe	3
1.1.1 Isolatoren im elektrischen Feld	3
1.1.2 Eigenschaften dielektrischer Werkstoffe	5
1.1.3 Ferroelektrika	9
1.1.4 Kompositmodelle	12
1.2 Keramische Prozesstechnik	18
1.2.1 Synthese	18
1.2.2 Pulververarbeitung	19
1.2.3 Sintern	21
1.3 Charakterisierungsmethoden	23
1.3.1 Materialebene	23
1.3.2 Bauteilebene	26
2 Unstrukturierte Komposite	29
2.1 Bariumstrontiumtitanat	29
2.1.1 Stand der Technik	29
2.1.2 Synthese	30
2.1.3 Eigenschaften	31
2.2 Magnesiumborat	36
2.2.1 Stand der Technik	36
2.2.2 Synthese	36
2.2.3 Eigenschaften	37
2.3 Kompositmaterial	40
2.3.1 Stand der Technik	40
2.3.2 Prozessführung	41
2.3.3 Sinterverhalten	41
2.3.4 Dielektrisches Verhalten	48
2.4 Kurzzusammenfassung	55

3 Schichtresonatoren	57
3.1 Funktionsweise und Ziel	57
3.2 Herstellung	58
3.2.1 Sinteranpassung	58
3.2.2 Siebdruckvereinigung	60
3.3 Eigenschaften	61
3.3.1 Proben durch Sinteranpassung	61
3.3.2 Proben durch Siebdruckvereinigung	63
3.4 Kurzzusammenfassung	68
4 Mikronetzwerke	71
4.1 Funktionsweise und Ziel	71
4.2 Modellierung	72
4.2.1 Aufbau	72
4.2.2 Säulenmodell	75
4.2.3 Schichtmodell	78
4.2.4 Core-Shell-Modell	81
4.3 Herstellung	84
4.4 Eigenschaften	86
4.4.1 Selbststrukturierungsmethode	86
4.4.2 Beschichtungsmethode	90
4.5 Kurzzusammenfassung	97
5 Zusammenfassung und Ausblick	99
Literaturverzeichnis	103
Abbildungsverzeichnis	115
Tabellenverzeichnis	118
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	119
A Anhang	121
A.1 Berechnungen	121
A.2 Daten	124
A.3 Betreute studentische Arbeiten	141

A.4 Eigene Publikationen	141
A.5 Danksagung	143

Einleitung und Zielsetzung

Drahtlose Kommunikation ist in der heutigen Welt eine unverzichtbare Technologie. Die zunehmende Einbindung weiterer Anwendungen und Verknüpfung neuer Kommunikationsteilnehmer fordert dabei die stete Weiterentwicklung und Optimierung bestehender Hardware. So stellen die Forderung globaler Verfügbarkeit von hohen mobilen Datenraten und die Einbindung immer weiterer Sensoren und deren Sendern, vor allem auch im Rahmen neuer industrieller Maßstäbe, große Herausforderungen für die bestehende Infrastruktur dar. Um diesen Ansprüchen gerecht werden zu können, ist die Erschließung weiterer Frequenzbänder mittels verbesserter Bauteile notwendig [1].

Solchen Bauteilen, wie beispielsweise Antennen, Filtern und Phasenschiebern, ist gemeinsam, dass die Möglichkeit der Selektion der Resonanzfrequenz oder des Frequenzbandes von großem Vorteil für den modernen Betrieb ist [2]. Gleichzeitig muss eine hohe energetische Effizienz gewährleistet werden, um die Entwicklung von Abwärme zu vermeiden und in mobilen Geräten Energiespeicher nicht unnötig zu belasten. Diese Entwicklung und Optimierung sogenannter steuerbarer Bauteile ist somit für das Voranschreiten der Vernetzung verschiedenster Geräte und Signalgeber von großer Bedeutung.

Die Realisierung dieser steuerbaren Bauteile kann über eine Vielzahl verschiedener Methoden erfolgen, welche alle spezifische Anwendungsgebiete besitzen. So kommen beispielsweise Bauteile auf Basis von Halbleitern, Ferriten, der Mikrosystemtechnik (MEMS), Flüssigkristallen und Ferroelektrika in Frage [3]. Vorteile der Ferroelektrika, welche in dieser Arbeit behandelt werden, sind gegenüber den Alternativen hierbei eine kontinuierliche Steuerbarkeit, hohe Leistungsverträglichkeit, hohe Schaltgeschwindigkeit und geringe Leistungsaufnahme [4].

Eines der wichtigsten ferroelektrischen Materialien stellt Barium(strontium)titanat (BST) dar. Neben seinen hervorragenden piezoelektrischen und optischen Eigenschaften weist es eine hohe Steuerbarkeit und eine einstellbare Curie-Temperatur durch Variation des Strontiumanteils auf [5]. Um seine Eigenschaften darüber hinaus anpassen und verbessern zu können, stehen bereits auf Materialebene eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Verfügung. So können, neben der Wahl des Barium/Strontium Verhältnisses, durch Dotierung, veränderte Prozessbedingungen oder Kompositbildung die Kenngrößen signifikant beeinflusst werden [6–9]. Besonders die Bildung von Kompositen birgt hierbei große Herausforderungen, aber auch großes Potential. So müssen Herstellungs- und Bearbeitungsprozesse angepasst oder neu entwickelt und die Verträglichkeit der Materialien unter den notwendigen Prozessbedingungen gewährleistet werden. Allerdings können mit Keramik/Polymer-Kompositen additive Fertigungsmethoden verwendet werden und Keramik/Keramik-Komposite vermögen Steuerbarkeit zu erhöhen, dielektrische Verluste zu senken und Prozesstemperaturen

zu senken [10, 11]. Magnesiumborat (MBO) ist ein dielektrisches Material, welches neben seinen niedrigen dielektrischen Verlusten eine sinteraktivierende Wirkung auf BST besitzt und deshalb der präferierte Kompositpartner in dieser Arbeit ist [12].

Neben dem Verständnis eventueller Diffusions- und Reaktionsvorgänge während der Temperaturschritte stellt der Einfluss der (Mikro-)Strukturierung der beteiligten Materialien einen weiteren derzeitigen Untersuchungsgegenstand dar. Aufgrund der internen Umverteilung des elektrischen Feldes durch die üblicherweise stark unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften der beteiligten Materialien ist deren potentieller Effekt signifikant [13].

Das Ziel dieser Arbeit ist zunächst die Untersuchung der grundlegenden Eigenschaften des Kompositsystems BST/MBO (Kapitel 2). Hier soll insbesondere verstanden werden, ob und wie chemische Reaktionen zwischen den Materialien unter Temperatureinfluss auftreten. Dies ist von Bedeutung für eventuelle Kosinterprozesse, welche benötigt werden um makroskopische Strukturierungen herzustellen. Auch soll das dielektrische Verhalten in Abhängigkeit des MBO Anteils bestimmt werden, um spätere Einflüsse durch Strukturierungsprozesse einordnen zu können. Das hier erworbene Wissen soll genutzt werden, um verschiedene Strukturierungen der beiden Materialien zu realisieren und zu charakterisieren. Hier soll zunächst mit dem Schichtmodell ein analytisch gelöstes System verwendet werden (Kapitel 3). Schlussendlich sollen, unterstützt von Simulationen, komplexere Strukturierungen zur Optimierung des Steuerbarkeit/Verlusts Verhältnisses entworfen und umgesetzt werden (Kapitel 4).

1 Grundlagen

1.1 Dielektrische Werkstoffe

1.1.1 Isolatoren im elektrischen Feld

Auf alle elektrisch geladenen Objekte in einem elektrischen Feld wirkt eine Kraft, genannt Coulomb-Kraft. Sie zeigt für eine positive Ladung in Richtung des elektrischen Feldes, von positiver Ladung zu negativer Ladung. Werden nun durch elektrische oder andere Kräfte aneinander gebundene Ladungspaare in ein elektrisches Feld gebracht, so wirkt die Coulomb-Kraft auf jede einzelne dieser Ladungen. Im Falle von gegensätzlichen gebundenen Ladungen, wie beispielsweise in einem Wasserstoffatom, führt dies zu einer Trennung der positiven von der negativen Ladung. Es entsteht ein sogenannter elektrischer Dipol, der über sein Dipolmoment \vec{p} charakterisiert ist [14]

$$\vec{p} = q \cdot \vec{d} \quad (1)$$

mit q dem Betrag jeder der beiden Ladungen
 \vec{d} dem Raumvektor von der negativen zur positiven Ladung

Solch ein Dipol erzeugt wiederum ein elektrisches Feld, welches dem äußeren Feld entgegengerichtet ist [14]

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3(\vec{p} \cdot \hat{r})\hat{r} - \vec{p}}{r^3} \quad (2)$$

mit \vec{r} dem Vektor vom Mittelpunkt des Dipols zur beobachteten Position
 $\hat{r} = \vec{r}/|\vec{r}|$ der Einheitsvektor in Richtung \vec{r}
 $r = |\vec{r}|$
 ϵ_0 der Permittivität des Vakuums

Es ist ersichtlich, dass durch die $1/r^3$ Abhängigkeit das elektrische Feld eines Dipols lokaler wirkt als das einer freien Ladung, welche eine $1/r^2$ Abhängigkeit aufweist.

Wird nun Materie im elektrischen Feld betrachtet, so bildet sich eine große Vielzahl an Dipolen aus und die mikroskopische Betrachtung wird unpraktisch. Stattdessen wird die dazugehörige makroskopische Größe der Polarisation betrachtet [14]

$$\vec{P} = \frac{\sum^V \vec{p}}{V} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} \quad (3)$$

mit V dem betrachteten Volumen
 χ_e der elektrischen Suszeptibilität
 ϵ_r der relative Permittivität des Materials
 \vec{E} dem die Polarisierung hervorrufenden externen elektrischen Feld

Für die Polarisierung ist hierbei die Ausrichtung der Dipole entscheidend. Bei isotroper Dipolverteilung liegt makroskopisch keine Polarisierung vor.

Es gibt hierbei verschiedene Mechanismen über die Dipole im Material entstehen können [14]. Sie unterscheiden sich in ihren mikroskopischen Ursachen, der damit verbundenen Zeitskala der Ladungstrennung und damit den möglichen Anregungsfrequenzen einer Wechselspannung. Eine visuelle Darstellung ihrer Charakteristika ist in Abbildung 1 gegeben.

- **Elektronenpolarisation:** Dieser Polarisierungsvorgang beruht auf der Beweglichkeit der Elektronen um einen Atomkern. In einem elektrischen Feld verschiebt sich der Ladungsschwerpunkt der Elektronenwolke gegenüber dem positiv geladenen Atomkern und führt damit zu einer Dipolbildung. Da die Elektronenbeweglichkeit sehr hoch ist, ist die Zeitskala der Elektronenpolarisation etwa 10^{-15} s.
- **Ionenpolarisation:** Hierbei verschieben sich Ionen innerhalb eines Kristallgitters gegeneinander. Bei Mehrfachladung eines Ions an einer beweglichen Gitterposition kann der Beitrag dieses Vorgangs zur Gesamtpolarisierbarkeit eines Materials erheblich sein, vor allem wenn sich die unmittelbare Umgebung des Ions beinahe elektrisch neutral verhält und damit besonders große Beweglichkeit gewährleistet. Aufgrund der geringeren Beweglichkeit der Gitterionen im Vergleich zu den Elektronen um ein Atom findet die Ionenpolarisation auf einer Zeitskala von etwa 10^{-12} s statt.
- **Orientierungspolarisation:** Bei der Orientierungspolarisation findet eine Ausrichtung der Moleküle oder der permanenten Kristalldipole eines Materials statt. Ihr Anteil an der Gesamtpolarisierbarkeit ist dementsprechend stark von der vorhandenen Polarität des Materials abhängig und entsprechend beispielsweise bei H_2O sehr groß. Der Zeitrahmen dieses Vorgangs bewegt sich um die 10^{-10} s.
- **Raumladungspolarisation:** In vielen Werkstoffen sind innerhalb des Gefüges unterschiedliche Leitfähigkeiten gegeben (beispielsweise unterschiedliche Materialien oder Korngrenzen). Dies kann zum Aufstauen von lokalen Ladungen an diesen Grenzflächen führen, was wiederum eine Polarisierung zur Folge hat. Da dieser Vorgang in der Regel sehr langsam ist (circa 100-10 000 s) ist er für höherfrequente Wechselspannungen, wie sie in dieser Arbeit vorkommen, von untergeordneter Bedeutung.

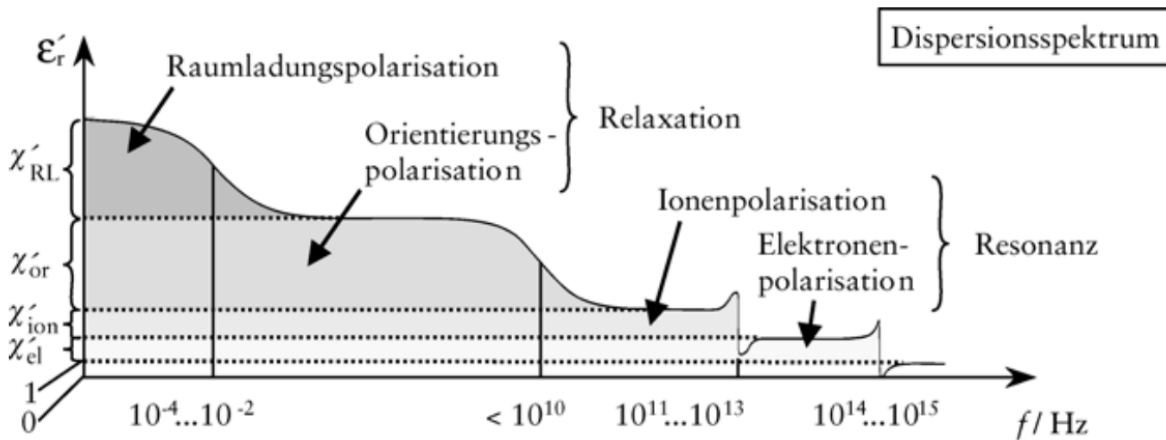


Abbildung 1: Allgemeine Frequenzabhängigkeit der Permittivität eines Werkstoffes. Die Gesamtpolarisierbarkeit $\chi_e = \epsilon_r - 1$ eines Materials setzt sich additiv aus den Einzelbeiträgen der verschiedenen Polarisationsmechanismen zusammen. Mit zunehmender Frequenz werden immer weniger hiervon angesprochen und die Polarisierbarkeit sinkt. Da in dieser Arbeit hauptsächlich mit einer Wechselspannung im zweistelligen Megahertz-Bereich gearbeitet wurde, sind vor allem Orientierungs-, Ionen- und Elektronenpolarisation von Bedeutung [15].

1.1.2 Eigenschaften dielektrischer Werkstoffe

Für die Bewertung dielektrischer Werkstoffe im Rahmen dieser Arbeit sind drei Größen von besonderer Bedeutung, nämlich die relative Permittivität, im Folgenden als *Permittivität* bezeichnet, die ein Maß für die Polarisierbarkeit des Materials ist, der *dielektrische Verlust*, welcher das Verhältnis von gespeicherter zu dissipierter Energie angibt und die *Steuerbarkeit*, die die Empfindlichkeit der Permittivität gegenüber eines externen elektrischen Feldes angibt. Aus diesen Größen lassen sich Kenngrößen für die insgesamt Leistungsfähigkeit des Materials errechnen. In dieser Arbeit sind hier besonders die *Materialgüte* und der *Commutation Quality Factor* relevant. Alle diese Größen werden im Folgenden erklärt.

Die **Permittivität** ϵ_r eines Werkstoffes ist, wie in Gleichung 3 zu erkennen, das Verhältnis von externem elektrischen Feld und Polarisation eines Werkstoffes. Diese Polarisation wird von verschiedenen Mechanismen verursacht, die in Kapitel 1.1.1 erklärt und in Abbildung 1 veranschaulicht sind. Sie ist dimensionslos und für elektrische Anwendungen von großer Bedeutung, da sie es erlaubt, durch die Induktion oder Orientierung von Dipolen Energie in Materie zu speichern. Sie ist damit proportional zur Kapazität eines Plattenkondensators [14]

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (4)$$

1 GRUNDLAGEN

mit A der Fläche der kleineren Kondensatorplatte
 d dem Abstand zwischen den parallelen Kondensatorplatten

Mittels dieser Kapazität kann die Impedanz, also der Wechselspannungswiderstand eines idealen Kondensators berechnet werden [14]

$$\mathcal{I}_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (5)$$

Hieraus folgt für die Kapazität eines realen Kondensators bei Vernachlässigung der seriellen Induktivität [14]

$$C = \frac{1}{\omega \operatorname{Im}(\mathcal{I})} \quad (6)$$

mit $\operatorname{Im}(\mathcal{I})$ dem Imaginärteil der Impedanz

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Beweglichkeit verschiedener Ladungen in Materie nimmt die Permittivität werkstoffabhängig sehr verschiedene Werte an.

Neben der oben aufgezeigten Frequenzabhängigkeit weist die Permittivität noch andere Abhängigkeiten auf. Insbesondere kann eine starke Temperaturabhängigkeit gegeben sein, aber auch eine Abhängigkeit von elektrischen und magnetischen Feldern.

Da alle Polarisationsmechanismen mit einer gewissen Zeitskala assoziiert sind, hinkt die Polarisation einem anregenden Wechselfeld im Allgemeinen hinterher. Dementsprechend ist die Permittivität prinzipiell komplexwertig [14]

$$\epsilon_r = \epsilon'_r + i\epsilon''_r \quad (7)$$

Beim Einsetzen eines neuen Polarisationsmechanismus verhält sich dieser nahe der Grenzfrequenz wie ein getriebener Oszillator, entsprechend ist hier der Imaginärteil der Permittivität besonders groß (vergleiche Abbildung 2).

Der **dielektrische Verlust $\tan \delta$** eines Werkstoffes charakterisiert das Verhältnis von dissipierter zu in Polarisation gespeicherter Energie. Ein hoher dielektrischer Verlust ist daher für Bauteile meistens nachteilig, da er zu hoher Wärmebildung und zu erhöhter Energieaufnahme im Betrieb führt. Oft wird auch der Kehrwert des Verlustfaktors, der **Gütefaktor $Q = 1/\tan \delta$** verwendet.

Für ein Material ohne freie Ladungsträger charakterisiert das Verhältnis von Real- zu Imaginärteil (eingeführt in Gleichung 7) der Impedanz den dielektrischen Verlust. Der Verlustwinkel δ ist hierbei der Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung. Bei gegebener Impedanz eines Aufbaus kann der dielektrische Verlust wie folgt berechnet werden [14]

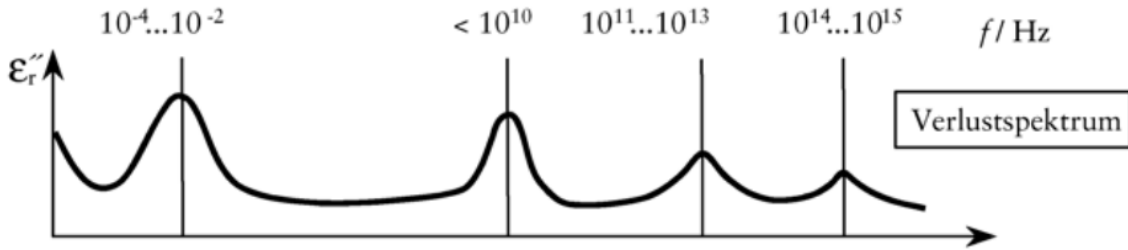


Abbildung 2: Beispiel des frequenzabhängigen Imaginärteils der Permittivität. Er steigt besonders beim Einsetzen eines neuen Polarisationsmechanismus an. Im Allgemeinen ist er von vielen Faktoren und der genauen Materialbeschaffenheit abhängig. Der Quotient aus dem Imaginärteil und dem Realteil der Permittivität bildet den dielektrischen Verlust. [15]

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = \frac{Re(\mathcal{I})}{Im(\mathcal{I})} \quad (8)$$

mit $Re(\mathcal{I})$ dem Realteil der Impedanz
 $Im(\mathcal{I})$ dem Imaginärteil der Impedanz

Wie auch die Permittivität, setzt sich der Verlustfaktor aus verschiedenen Einzelmechanismen zusammen. Übergeordnet lassen sich diese in intrinsische und extrinsische Bestandteile zerlegen. Intrinsische Verlustmechanismen sind hierbei solche, die auch bei einem perfekten Einkristall auftreten würden, während extrinsische Verluste durch die Struktur realer Materialien verursacht werden.

Die *intrinsischen Verluste* entstehen durch die Interaktion der vergleichsweise niederenergetischen Photonen des elektrischen Feldes mit den hochenergetischen thermischen Phononen des Kristallgitters. Sie sind abhängig von der Frequenz, der Temperatur und der Permittivität des Materials [16]. Nennenswert ist neben den in allen Materialien auftretenden drei- und vier-Quanten-Prozessen hierbei der Quasi-Debye-Prozess, der mit der Asymmetrie des Kristallgitters skaliert und somit vor allem in polarisierten Medien auftritt. Da er des Weiteren auch von der Frequenz, nicht aber von der Temperatur abhängt, kann sein Anteil am gesamten intrinsischen Verlust sehr unterschiedlich ausfallen. *Extrinsische Verlustmechanismen* beruhen auf Irregularitäten im Gitter des Kristalls. So zählen zu ihnen der Einfluss von etwaigen Kristallit- und Korngrenzen in polykristallinen Materialien und vor allem die Wirkung geladener Defekte. Wenn eine Wechselspannung an das Material angelegt wird, führt dies zum gleichmäßigen Schwingen aller geladener Defekte. Hieraus folgt die Ausbildung einer akustischen Welle, deren Dämpfung im Material zu signifikanter Wärmebildung führen kann. Abhängig von den Dimensionen des Bauteils und der Frequenz der Wechselspannung kommt es bei bestimmten Frequenzen zur Resonanz der Anregung mit der Eigenfrequenz. Dies führt in Materialien mit hoher Defektdichte zum großen Anstieg des dielektrischen Verlusts bei diesen Frequenzen.

Die (elektrische) **Steuerbarkeit** $\tau(\mathbf{E})$ gibt an, wie stark die Permittivität eines Materials durch ein elektrisches Feld E abgesenkt werden kann. Es gibt hierbei zwei verschiedene Definitionen, zum einen die *absolute Steuerbarkeit*

$$\tau_a(E_0) = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(E_0)} \quad (9)$$

und die *relative Steuerbarkeit*

$$\tau_r(E_0) = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(E_0)}{\epsilon(0)} = \frac{\tau_a(E_0) - 1}{\tau_a(E_0)} \quad (10)$$

Aufgrund ihrer höheren Anschaulichkeit und Gebräuchlichkeit wird in dieser Arbeit fortan die relative Steuerbarkeit $\tau_r(E_0)$ verwendet und zur Vereinfachung ab jetzt als $\tau(E_0)$ bezeichnet.

Das dielektrische Verhalten eines Werkstoffes mit einem Steuerbarkeitswert ungleich null wird als nicht-linear bezeichnet, da die Polarisierung hier nicht linear zum äußeren elektrischen Feld verläuft. Die Steuerbarkeit eines Werkstoffes hängt stark von der Permittivität ab, so dass für steuerfähige Anwendungen meistens hochpermittive oder aber sehr spannungsresistente Materialien in Betracht kommen [16].

Die **Materialgüte** (MQF), nicht zu verwechseln mit dem Gütefaktor (dem Inversen des dielektrischen Verlusts), ist das Verhältnis aus Steuerbarkeit bei einer gewissen Steuerspannung und dem dielektrischen Verlust. Während es bei der Verwendung des dielektrischen Verlusts hier gewisse Inkonsistenzen gibt, wird in dieser Arbeit stets der Verlust im ungesteuerten Zustand verwendet

$$MQF(E_{max}) = \frac{\tau(E_{max})}{\tan \delta_0} \quad (11)$$

mit E_{max} der höchsten vermessenen Steuerfeldstärke

$\tan \delta_0$ dem dielektrischen Verlust ohne Steuerspannung

Sie bietet somit ein einfach zu bestimmendes Maß für die Performance eines Materials, beachtet allerdings nicht eine eventuelle Änderung des Verlusts mit angelegter Steuerspannung.

Hierfür dient der **Commutation Quality Factor** (CQF). Er bezieht sowohl den dielektrischen Verlust ohne Steuerspannung als auch unter Steuerlast mit ein und ist somit ein gutes Maß für das Verhalten des Werkstoffes unter wechselnder Steuerlast [17]

$$CQF(E_{max}) = \frac{\tau(E_{max})^2}{(1 - \tau(E_{max})) \cdot \tan \delta_0 \cdot \tan \delta_{max}} \quad (12)$$

mit $\tan \delta_{max}$ dem dielektrischen Verlust bei der höchsten vermessenen Steuerfeldstärke

1.1.3 Ferroelektrika

Die **Ferroelektrika** bilden eine Unterklasse der dielektrischen Werkstoffe. Sie zeichnen sich durch die spontane Ausbildung lokaler polarisierter Gebiete und dem damit einhergehenden hysteresepprägten Polarisationsverhalten aus (siehe Abbildung 3 links) [18]. Zum einen ist das Verhalten zwischen externem elektrischen Feld und Polarisation des Materials im Gegensatz zu den meisten Materialien nicht linear. Zum anderen weist das Material selbst bei anfänglicher Isotropie der lokal polarisierten Gebiete nach extern hervorgerufener Polarisierung nach Wegnahme der externen Anregung eine verbleibende Polarisation auf. Diese wird remanente Polarisation genannt. Die Bezeichnung 'Ferroelektrika' stammt von den sich ähnlich verhaltenden, aber früher entdeckten Ferromagnetika ab.

Ferroelektrika besitzen in der Regel sehr hohe Permittivitäten und Steuerbarkeiten, im Vergleich zu anderen dielektrischen Werkstoffen aber auch hohe dielektrische Verluste. Ferroelektrika weisen des Weiteren stets piezoelektrische (mechanisch-elektrische Wechselwirkung) und pyroelektrische (thermisch-elektrische Wechselwirkung) Eigenschaften auf.

Besonders das piezoelektrische Verhalten kann großen Einfluss auf die Eigenschaften eines ferroelektrischen Bauteils besitzen. Wie in Abschnitt 1.1.2 bei den extrinsischen Verlustmechanismen beschrieben, kommt es beim Anlegen einer Wechselspannung an einen dielektrischen Werkstoff zu akustischen Schwingungen, welche die Verluste des Materials stark erhöhen können. Neben den dort erwähnten geladenen Defekten werden diese Schwingungen auch durch die Piezoelektrizität eines Materials und die induzierte Polarisation (*Elektrostriktion*) des selbigen verursacht. Im Falle ferro- und damit piezoelektrischer Materialien kann dieser Effekt um ein Vielfaches stärker sein und somit den Verlust des Bauteils maßgeblich beeinflussen [19].

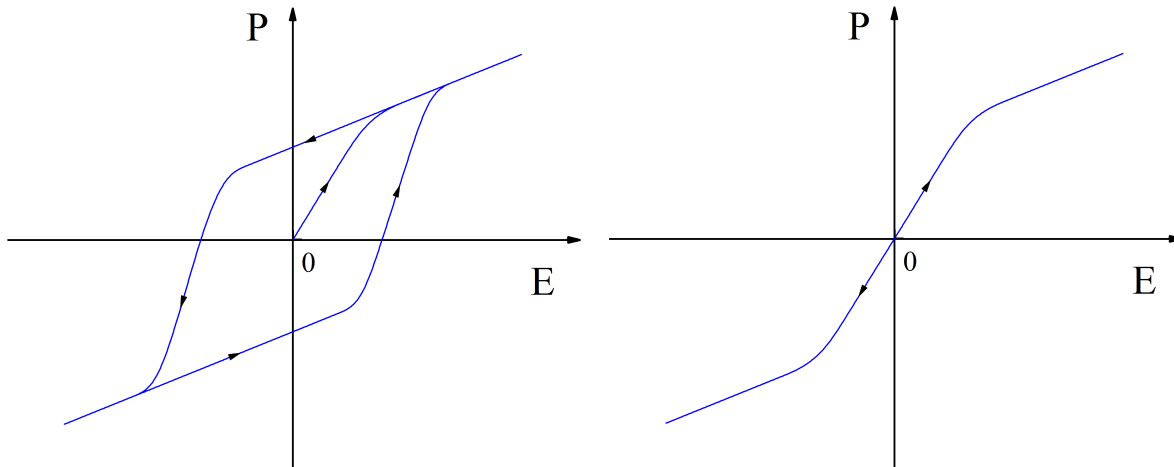


Abbildung 3: Polarisationsverhalten eines Ferroelektrikums (links) und eines Paraelektrikums (rechts). Während sich die resultierende Polarisation für große externe Feldstärken nicht signifikant unterscheidet, weist ein Ferroelektrikum ein hysteresebehaftetes Verhalten und somit auch eine remanente Polarisation auf (links), während ein Paraelektrikum jeder anregender Feldstärke stets einen festen Polarisationswert zuordnet. Abbildung nach [15]

Dieser internen Strukturierung von Ferroelektrika wirkt stets die thermische Störung entgegen. Ab einer gewissen materialabhängigen Temperatur, der sogenannten **Curie-Temperatur T_C** geht die Struktur verloren und das Material geht in einem Phasenübergang in ein sogenanntes **Paraelektrikum** über - es bewahrt weitgehend die hohe Permittivität, dielektrischen Verluste und Steuerbarkeit seines ferroelektrischen Zustandes, verliert allerdings die spontane Polarisierung und damit sein hysteresebehaftetes Polarisationsverhalten (siehe Abbildung 3 rechts) [20]. Dies ist bei vielen dielektrischen Anwendungen wünschenswert, da somit bei einer gewissen Steuerfeldstärke nur eine zugeordnete Permittivität existiert und das Material somit kein Gedächtnis aufweist. Ein gegenteiliges Beispiel stellt Ferroelectric Random Access Memory (FRAM) dar, ein Speichersystem auf der Basis des Hystereseffekts nach einer Polung des Materials.

Der Phasenübergang eines Ferroelektrikums zu einem Paraelektrikum an seiner Curie-Temperatur geht hierbei bei vielen betroffenen Materialien mit einer Umwandlung des Kristallgitters einher, in der Regel in ein zentrosymmetrisches Kristallsystem. Durch dessen Anisotropie weist die paraelektrische Phase im ungesteuerten Zustand dann auch keine Piezoelektrizität und damit auch keine oder nur sehr schwache akustische Resonanzen im Verlustspektrum auf. Im stark gesteuerten Zustand tauchen diese allerdings durch die induzierte Polarisation (Elektrostriktion) wieder auf.

Die Permittivität eines Materials nimmt am Curie-Punkt ein Maximum an - thermische Störung und spontanes Polarisationsbestreben sind im Gleichgewicht, so dass eine externe polarisierende Anregung weniger interne Kräfte zu überwinden hat als bei anderen Temperaturen. Bei weiterer

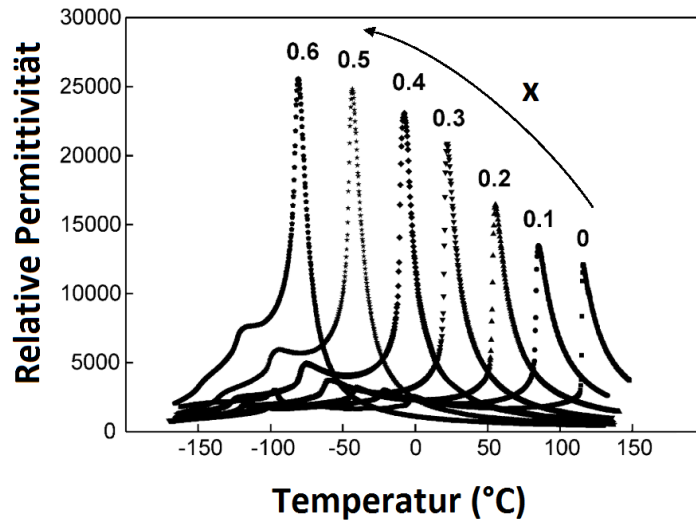


Abbildung 4: Verlauf der relativen Permittivität von bei 1450 °C gesintertem $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ [5].

Temperaturerhöhung nimmt die thermische Störung zu und die Permittivität nimmt gemäß dem Curie-Weiss-Gesetz ab [15]:

$$\chi_e(T) = \frac{C}{T - T_C} \quad (13)$$

mit C der materialspezifischen Curie-Konstanten

Ein Beispiel eines solchen Permittivitätsverlaufs ist in Abbildung 4 zu sehen. Es handelt sich hierbei um eine Messung von **Barium-Strontium-Titanat** ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, kurz **BST**), einem sehr gängigen ferroelektrischen Werkstoff. Er weist eine hohe Permittivität und Steuerbarkeit und vergleichsweise geringe Verluste auf [21]. Wie in der Grafik ersichtlich, kann hier der Curie-Punkt der gewünschten Arbeitstemperatur über Variation des Strontiumanteils angepasst werden. Der Curie-Punkt von reinem BaTiO_3 liegt bei 120 °C [5], während undotiertes SrTiO_3 keine klare Curie-Temperatur aufweist [22], weswegen Zugaben von $x > 0,7$ unüblich sind.

In der paraelektrischen Phase liegt ein BST-Kristall in der Perowskit-Struktur vor, einer kubischen Struktur mit der Raumgruppe $Pmna$ [23, 24]. Beim Unterschreiten des Curie-Punktes geht das kubische Gitter in ein tetragonales über, wie in Abbildung 5 zu sehen ist. Eine Besonderheit von Bariumtitanat und BST ist hierbei der verhältnismäßig starke Größenunterschied des B-Position-Ions zum A-Position-Ion (siehe Tabelle 1). Dieser führt zur Ausbildung eines verhältnismäßig flachen Potentialtopfes für das Titan-Ion, welcher wesentlich zur hohen Permittivität des Materials

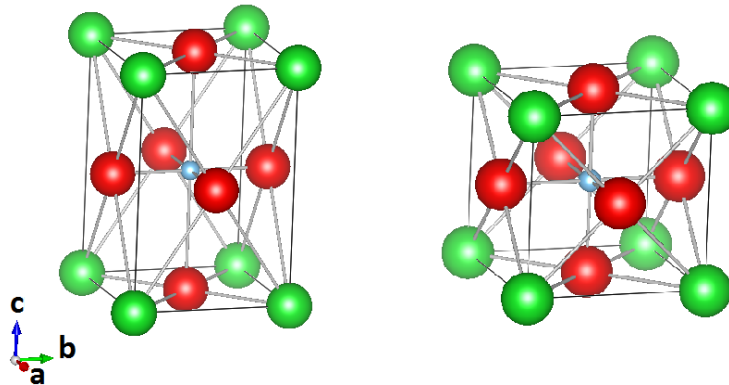


Abbildung 5: Einheitszellen von $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ unterhalb (links, tetragonales Gitter) und oberhalb (rechts, pseudokubisches Gitter) der Curie-Temperatur. Grün steht für die Ba/Sr-Ionen, blau für das Ti-Ion und rot für die Sauerstoff-Ionen.

Tabelle 1: Übersicht über die Ionengrößen in BST. Zu beachten ist vor allem der Größenunterschied zwischen A- und B-Position-Ionen [26]

Ion	Gitterposition	Größe (Å)
Barium (2+)	A-Position	1,49
Strontium (2+)	A-Position	1,32
Titan (4+)	B-Position	0,75
Sauerstoff (2-)	C-Position	1,26

beiträgt. In der tetragonalen Phase sind die stabilen Positionen des Titan-Ions die Mittelpunkte der beiden Sauerstoff-Oktaeder, wodurch es zu den starken ferroelektrischen Eigenschaften kommt. Die oktaedrisch angeordneten Sauerstoff-Ionen sind schließlich in rot dargestellt.

Bei weiterem Absenken der Temperatur durchläuft das Material weitere Phasenumwandlungen, die aufgrund der tiefen Übergangstemperaturen für die hiesigen Anwendungen allerdings wenig Relevanz besitzen und deswegen nicht weiter behandelt werden [25].

Weitere Eigenschaften werden bei den Ergebnissen zu reinen BST-Proben in Kapitel 2.1.3 diskutiert.

1.1.4 Kompositmodelle

Eine bedeutende Möglichkeit zur Modifikation von ferro- und paraelektrischen Werkstoffen stellt die Kompositbildung mit dielektrischen Materialien dar. Diese dielektrischen Materialien weisen in der Regel hohe Güten, chemische Stabilität und idealerweise noch sinterassistierende Eigenschaften bezüglich des eingesetzten Ferroelektrikums auf. Während für BST eine große Zahl solcher Additive untersucht wurde [9, 27–31], sticht vor allem $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (ab hier *MBO*) aufgrund seiner sehr hohen

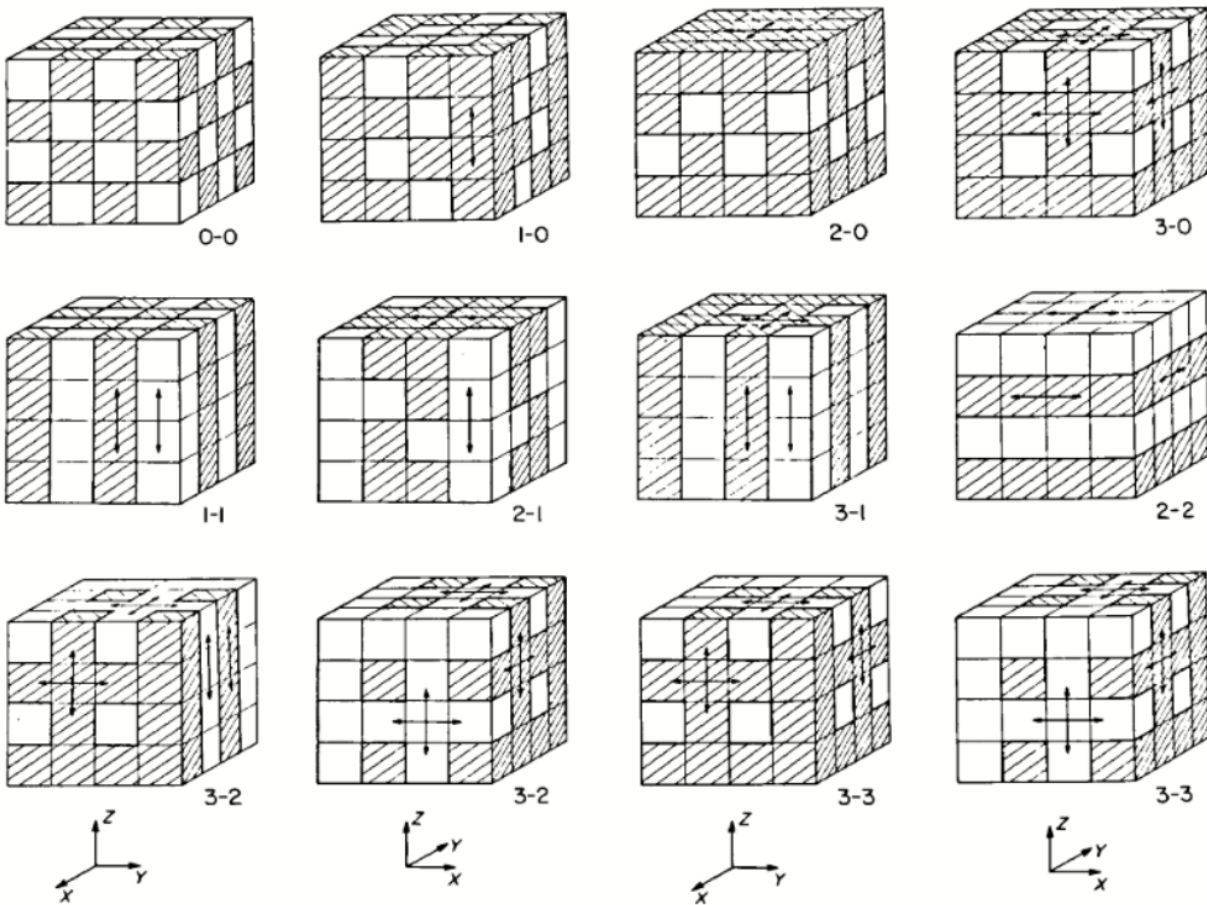


Abbildung 6: Übersicht über die Benennung von Kompositstrukturen aufgrund ihrer Perkulationsdimension nach Newnham [34]. Die erste Zahl gibt die durchdringenden Dimensionen der schraffierten Phase an, die zweite die der weißen. So ist beispielsweise die 3-1 Struktur eine Säulenstruktur, in der die weiße Phase das Gefüge nur in der Z-Dimension durchdringt, die schraffierte Phase das Gefüge aber in allen 3 Dimensionen.

dielektrischen Güte [32] und seines vorteilhaften Einflusses auf die Sinter Eigenschaften von BST heraus [12, 33].

Aufgrund der großen Zahl möglicher Anordnungen zweier Materialien in einem dreidimensionalen Körper ist eine standardisierte Nomenklatur zur Einordnung unabdinglich. Durchgesetzt hat sich hier die von Newnham [34] eingeführte Bezeichnung. Sie beruht darauf, in wie vielen Dimensionen die jeweiligen Materialien die Struktur perkolieren, also durchdringen. In Abbildung 6 sind die Einordnung verschiedener Strukturen dargestellt. Während einige dieser Komposite schwer realisierbar sind (beispielsweise die 0-0 Struktur), ist diese Benennung vor allem aufgrund der hohen Relevanz der Perkolation für die resultierenden Eigenschaften des Komposits vorteilhaft.

Zur Vorhersage und Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften von paraelektrisch/dielektrischen

Kompositen existieren verschiedene Modelle. Prominent sind vor allem die ursprünglich von Tagantsev et al. [16] entwickelten Modelle für Säulenmodell (3-1 Struktur), Schichtmodell (2-2 Struktur) und Partikelmodell (3-0 Struktur), letzteres allerdings nur als sehr einfache Näherung für geringe Anteile der Füllphase. Die Auswahl der ersten beiden Modelle erfolgte aufgrund ihrer hohen Symmetrie und daraus resultierenden analytischen Lösbarkeit bei Behandlung als verschaltete Bauteile (Parallelschaltung für Säulenmodell, Reihenschaltung für Schichtmodell). Das Partikelmodell gestaltet sich in der Analyse schwieriger, kommt jedoch der realen Struktur eines einfach und homogen gemischten Materialsystems am nächsten und besitzt damit hohe Relevanz für die praktische Anwendung. Dementsprechend wurde es kurz darauf weiterentwickelt, mit der Absicht, den gesamten Zusammensetzungsbereich gut beschreiben zu können. Basierend auf dem sogenannten *Modified Effective Medium Approach*, kurz *MEMA*, einer modifizierten Variante eines zuvor entwickelten Ansatzes von Bruggeman et al. [35] für lineare Dielektrika, geben Sherman et al. [13] eine Formulierung für die gesamte Zusammensetzungsreihe partikulärer nicht-linearer Komposite. Eine Übersicht über die resultierenden Modelle für die drei Kompositstrukturen ist in Tabelle 2 gegeben und in Abbildung 7 veranschaulicht. Offensichtlich ist hierbei die Analogie zur Parallelschaltung für das Säulenmodell, welches sich bezüglich Permittivität linear verhält und erst bei sehr hohem dielektrischen Anteil seinen Verlust ändert. Selbige Analogie gilt für Schichtmodell und Reihenschaltung, in der der außerordentlich starke Einfluss eines in Reihe geschalteten Kondensators mit geringer Kapazität und geringem Verlust sichtbar ist.

Das vorhergesagte Verhalten des Partikelmodells ist komplexer und weist stark perkolative Eigenschaften auf, also starke Abhängigkeit in einem kleinen Parameterbereich, hier besonders nahe 70 Vol.-% Dielektrikumsanteil. Dies ist damit zu erklären, dass in dreidimensionalen Strukturen die Perkolationschwelle, also der Grenzwert, ab dem das Gefüge stochastisch nicht mehr von beiden Anteilen durchdrungen wird, rechnerisch bei rund 67 Vol.-% liegt [36, 37].

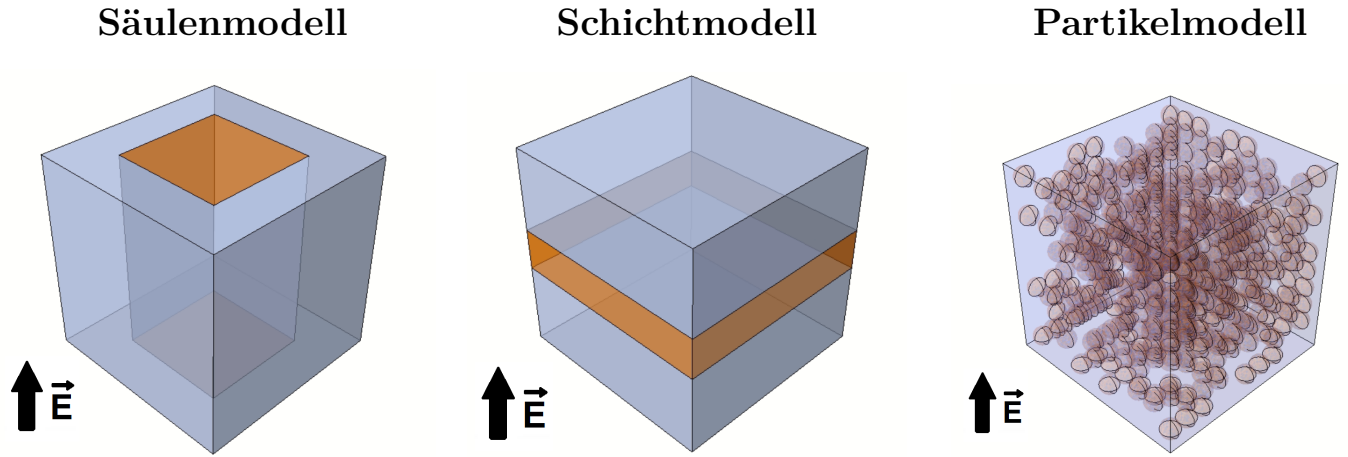
Es ist hierbei darauf hinzuweisen, dass Permittivität und dielektrischer Verlust gut modelliert werden können, die Vorhersage der Steuerbarkeit sich allerdings schwieriger gestaltet. Eine Möglichkeit besteht darin, die resultierenden Permittivitäten der Modelle mit gesteuerter Permittivität des Paraelektrikums mit einander zu verrechnen

$$\tau_{\text{Säulen/Schichten/MEMA}} = \frac{\epsilon_{NT} - \epsilon_T}{\epsilon_{NT}} \quad (14)$$

mit ϵ_{NT} der modellierten Permittivität mit ungesteuertem Paraelektrikum
 ϵ_T der modellierten Permittivität mit gesteuertem Paraelektrikum

Die so berechnete Steuerbarkeit vernachlässigt allerdings die Umverteilung des elektrischen Feldes in

Tabelle 2: Übersicht über die Berechnungsmodelle der dielektrischen Eigenschaften von Säulen-, Schicht- und Partikelstrukturen in Abhängigkeit des dielektrischen Anteils nach Sherman et al. [13]. In den Beispielbildern ist das Dielektrikum orange und das Ferro-/Paraelektrikum in blau gezeigt.



Permittivität:

$$\epsilon_{comp}(q) = (1 - q)\epsilon_f + q\epsilon_d \qquad \frac{1}{\epsilon_{comp}(q)} = \frac{1 - q}{\epsilon_f} + \frac{q}{\epsilon_d} \qquad \epsilon_{comp}(q) = \frac{(a + \sqrt{8\epsilon_d\epsilon_f + a^2})}{4}$$

Dielektrischer Verlust:

$$\tan \delta_{comp}(q) = \frac{(1 - q)\epsilon_f \tan \delta_f + q\epsilon_d \tan \delta_d}{(1 - q)\epsilon_f + q\epsilon_d} \qquad \tan \delta_{comp}(q) = \frac{(1 - q)\epsilon_d \tan \delta_f + q\epsilon_f \tan \delta_d}{(1 - q)\epsilon_d + q\epsilon_f} \qquad \tan \delta_{comp}(q) = \frac{1}{\epsilon_{comp}(q)} \frac{qc_d^2 \epsilon_d \tan \delta_d + (1 - q)c_f^2 \epsilon_f \tan \delta_f}{1 - 2qb_d^2 - 2(1 - q)b_f^2}$$

1 GRUNDLAGEN

mit q	dem Anteil des Dielektrikums
ϵ_{comp}	der Permittivität des Komposits
ϵ_f	der Permittivität des Ferro-/Paraelektrikums
ϵ_d	der Permittivität des Dielektrikums
$\tan \delta_{comp}$	dem dielektrischen Verlust des Komposits
$\tan \delta_f$	dem dielektrischen Verlust des Ferro-/Paraelektrikums
$\tan \delta_d$	dem dielektrischen Verlust des Dielektrikums
a	$= (3q - 1)\epsilon_d + (2 - 3q)\epsilon_f$
$c_f(q)$	$= 3\epsilon_{comp}(q)/(\epsilon_f + 2\epsilon_{comp})$
$c_d(q)$	$= 3\epsilon_{comp}(q)/(\epsilon_d + 2\epsilon_{comp})$
$b_f(q)$	$= [\epsilon_f - \epsilon_{comp}(q)]/(\epsilon_f + 2\epsilon_{comp})$
$b_d(q)$	$= [\epsilon_d - \epsilon_{comp}(q)]/(\epsilon_d + 2\epsilon_{comp})$

der Probe aufgrund der Strukturierung und nimmt stattdessen gleichmäßige Steuerung des gesamten Paraelektrikums an. Eine solche Strukturierung ist beispielsweise die Ausbildung unterschiedlich breiter Paraelektrikumkanäle, welche durch beschichtete Granulate hergestellt werden könnte.

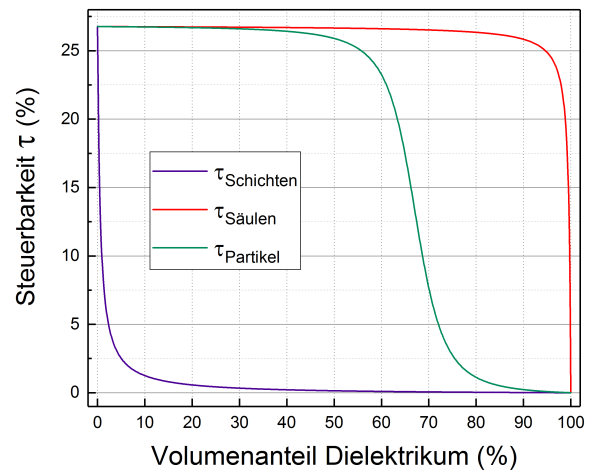
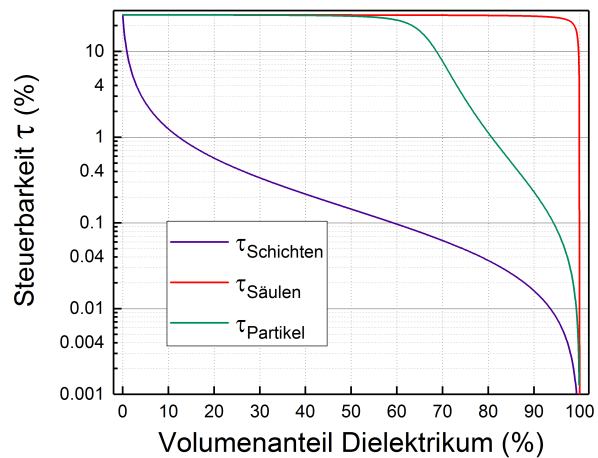
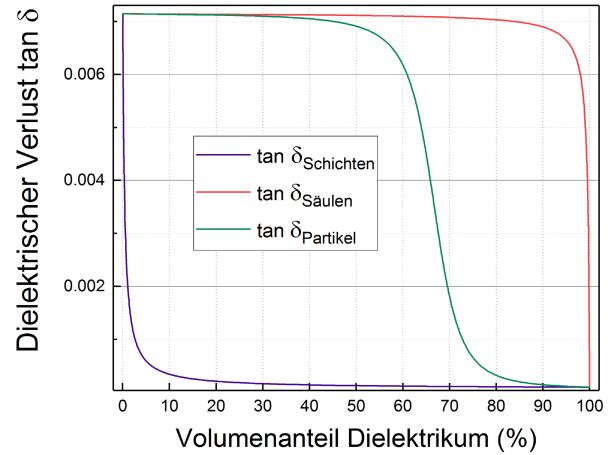
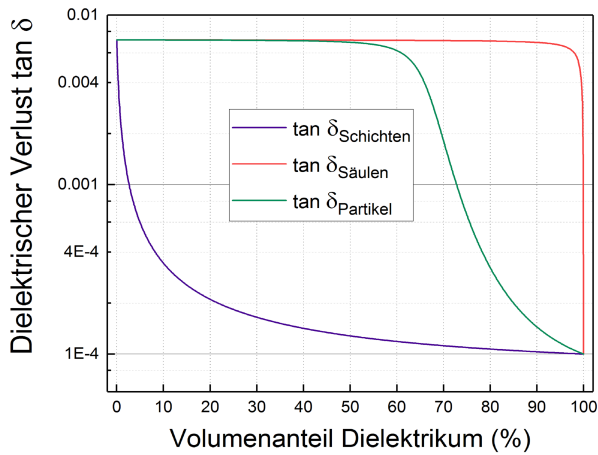
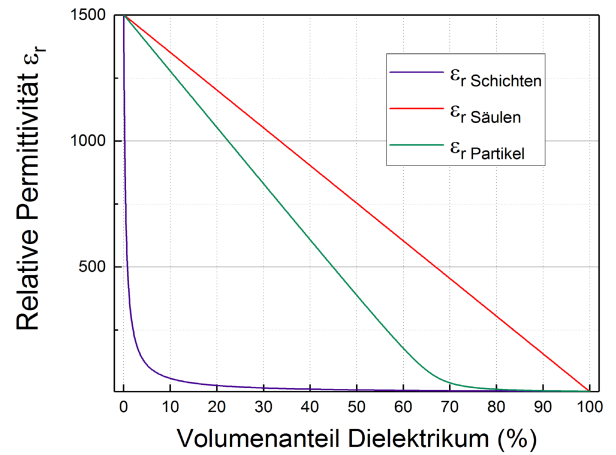
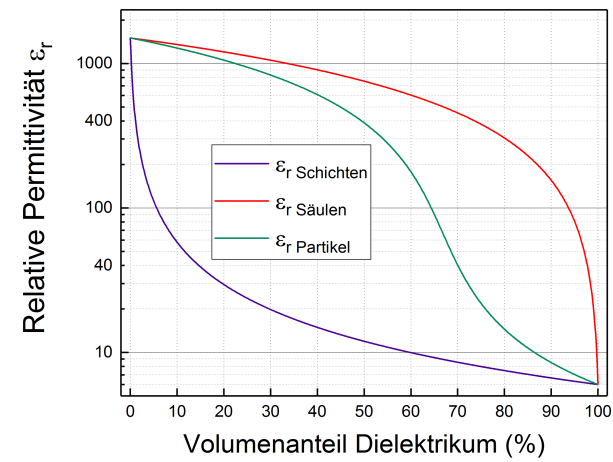


Abbildung 7: Verhalten von Permittivität, dielektrischem Verlust und Steuerbarkeit in Abhängigkeit des Anteils an Dielektrikum laut Modellen aus Tabelle 2. In der linken Spalte ist der Verlauf logarithmisch und in der rechten Spalte linear aufgetragen [38].

1.2 Keramische Prozesstechnik

Im Folgenden werden die wichtigsten Prozesse und Mechanismen der verwendeten Verfahren vorgestellt. Diese sind ausgesprochen vielfältig und werden dementsprechend nur in einem für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen Maß vorgestellt. Es wird stattdessen an den entsprechenden Stellen auf weiterführende Literatur verwiesen.

1.2.1 Synthese

Alle in dieser Arbeit verwendeten Materialien wurden eigens synthetisiert. Dies gewährt neben der Reproduzierbarkeit auch die Möglichkeit der gezielten Modifikation auf Zusammensetzungsebene. Als grundsätzliches Syntheseprinzip wurde stets die Festkörpersynthese genutzt. Dies bedeutet eine chemische Reaktion auf Basis von thermisch angeregten Diffusionsprozessen. Diese verhalten sich gemäß dem zweiten Fick'schen Gesetz [39]

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (15)$$

- mit c der Konzentration der diffundierenden Spezies
- D dem Diffusionskoeffizienten
- x der Raumrichtung, in welcher die Diffusion stattfindet

Bei Lösung dieser Gleichung für eine diskrete Anfangsverteilung folgt eine exponentielle Verteilung der Konzentration. Daher ist es für das Erreichen eines homogenen Produkts von großer Bedeutung, dass die notwendigen Diffusionswege durch homogene Mischung feiner Partikel minimiert werden. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit durch zwei Wege sichergestellt, namentlich das *Mischoxid-Verfahren* und die *Sol-Gel-Route*.

Eine **Mischoxid-Synthese** stellt das klassisch keramische Verfahren für die oben dargestellte Herausforderung dar. Die Ausgangsmaterialien werden zusammen gegeben und miteinander vermahlen, wodurch die Partikel zerkleinert und gut gemischt werden. Dies geschieht in der Regel in einem Lösungsmittel, welches nach der Vermischung beispielsweise durch Rotationsverdampfen entfernt wird. Die resultierende Edukt-Mischung wird dann kalziniert und somit das gewünschte Produkt synthetisiert.

Die **Sol-Gel-Synthese** nutzt für die Homogenisierung der Ausgangspulver die Lösung der Edukte in einem Lösungsmittel. Um die Reaktionspartner in Kontakt zu bringen und dort zu stabilisieren, beziehungsweise eine Entmischung zu vermeiden, wird eine Vernetzung initiiert. Dies geschieht üblicherweise durch Hydrolyse und Kondensation, also die Ausbildung von -OH-Gruppen an den

beteiligten Edukt-Partikeln und deren Vernetzen unter Abgabe von H_2O [40]. Beim in dieser Arbeit verwendeten modifizierten Sol-Gel-Prozess wird das Sol bereits eingetrocknet. Besonders geeignet ist hierfür der Sprühtrocknungsprozess, bei dem das Sol in sehr feine Tröpfchen verteilt in einen vorgeheizten Kessel eingesprüht wird. Somit erfolgt eine Trocknung ohne Agglomeration einzelner Eduktteile und es wird eine sehr gute Homogenisierung des Precursors gewährleistet. Hiernach wird das Precursor-Pulver wie gehabt kalziniert.

Detaillierte Ausführungen zu keramischer Materialsynthese sind in [40–43] zu finden.

In dieser Arbeit fand die Kalzinierung der Pulver in einem Rohofen CTF1600 (Heraeus, Hanau) und die Sprühtrocknung in einem Mobile Minor HI (GEA Niro, Soeborg) statt.

1.2.2 Pulververarbeitung

Die synthetisierten Ausgangsmaterialien können nun für die gewünschten Anwendungen vorbereitet, verarbeitet und in Form gebracht werden. Dies bedeutet in der Regel eine weitere Mahlung, da die Kalzinierung der Synthese zur starken Vergrößerung und Aggregatbildung der Partikel führt. Hiernach kann entweder eine Granulierung zur Verbesserung der Rieselfähigkeit für darauffolgende Pressformgebung, oder Verarbeitung in eine Paste oder Tinte für Druckprozesse stattfinden.

Mahlung

Da die Partikelgröße sowohl die weitere Verarbeitung beeinflusst, als auch durch ihren Einfluss auf den späteren Sintervorgang einen direkten Einfluss auf die Bauteileigenschaften besitzt, ist die Auswahl des Mahlprozesses und seiner Parameter entscheidend. Es stehen für die Vermahlung eine große Vielzahl an möglichen Prozessen und Geräten zur Verfügung. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich eine *Planetenkugelmühle* und eine *Rührwerkskugelmühle* genutzt.

Eine **Planetenkugelmühle** generiert ihren Energieeintrag aus zwei überlagerten Rotationsantrieben. Zum einen rotieren die mit Mahlkugeln, Produkt und Lösungsmittel gefüllten Mahlbecher um den Mittelpunkt einer Drehscheibe, zum anderen um ihre eigene Achse. Dies ermöglicht eine einfache Handhabung und bietet durch die Wahl geeigneter Mahlbecher und -kugeln eine hohe Flexibilität bezüglich Menge, Ausgangs- und Zielgröße des Mahlguts. Während Planetenkugelmühlen industriell schwierig einzusetzen sind, entspricht ihre Ausgangspartikelgrößenverteilung in etwa dem, was größerskalig erreicht werden kann. Die geringste erreichbare Partikelgröße ist stark vom Material und der Wahl der Mahlkugelgröße abhängig, beläuft sich aber auf grob $1\ \mu m$ Durchmesser. Die in dieser Arbeit verwendete Mühle war eine Pulverisette 5 (Fritsch, Idar-Oberstein).

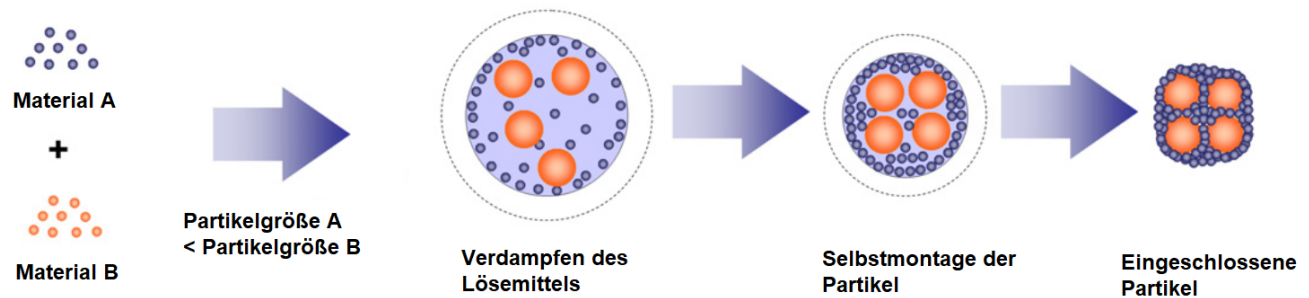


Abbildung 8: Bei der Trocknung des Lösemittels im Sprühtrocknungsvorgang einer zweiphasigen Suspension mit unterschiedlichen Partikelgrößen kommt es aufgrund der Bewegung des evaporierenden Lösemittels zu einer Anlagerung der kleinen Partikel an die größeren Partikel [44].

Rührwerkskugelmöhlen bringen ihre Energie durch ein gesondertes Rührwerk ein. Es befindet sich in der Mitte einer Mahlkammer, welche durch ein feines Sieb vom Rest des Materialtransportsystems abgetrennt ist. Durch den hohen Energieeintrag aufgrund der großen Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührwerks können hierbei sehr geringe Partikelgrößen im zweistelligen Nanometerbereich erreicht werden. Dies wird mit einer hohen Empfindlichkeit gegenüber inhomogener Ausgangspartikelverteilung erkauft, welche zu einer Verstopfung des Trennsystems führen können. Somit kann eine Vormahlung notwendig sein, um einen reibungslosen Mahlvorgang zu gewährleisten. Die in dieser Arbeit verwendete Mühle war eine MicroCer©(NETZSCH-Feinmahltechnik, Selb).

Granulierung

Einen weiteren bedeutenden Schritt auf dem Weg zu einem keramischen Bauteil stellt die Granulierung dar. Hierbei werden aus dem feingemahlten Pulver gezielt Agglomerate gebildet, welche bessere Schütteeigenschaften besitzen. Dies ist relevant für eine spätere Pressformgebung, bei der eine möglichst homogene Schüttdichte in der Pressmatrize zu gleichmäßigeren Grünkörpern (gepresste Rohlinge) und damit auch Sinterkörpern führt.

Die Granulierung fand im Rahmen dieser Arbeit über einen weiteren Sprühtrocknungsprozess statt. Hierbei wird das gemahlene Pulver zusammen mit Bindehilfsmitteln, welche die Granulate zusammenhalten und Presshilfsmitteln, welche die Reibung in der Pressmatrize und zwischen den Partikeln verringern, in einem Lösungsmittel suspendiert und über ein Zentrifugalzerstäuberrad sprühgetrocknet. Dies führt zur Bildung kugelförmiger, etwa 10 µm großer Granalien, welche gute Presseigenschaften aufweisen.

Durch gezielte Anpassung des Sprühtrocknungsvorgangs und der Ausgangssuspension kann hierbei auch eine Strukturierung über reine Granulierung hinaus erreicht werden. So führen Nandiyanto et al. [44] eine Reihe von Strukturen auf, welche hierdurch hergestellt werden können, darunter

umschlossenes Granulat, welches auch in dieser Arbeit zur Anwendung kommt und im Folgenden als **Core-Shell** strukturiert bezeichnet wird. Diese Strukturen werden erreicht indem eine Suspension aus zwei Materialien mit unterschiedlichen Partikelgrößen gesprüht wird. Aufgrund der Bewegung des Lösemittels bei der Trocknung an den großen Partikeln kommt es hierbei zu einer Anlagerung der kleineren Partikel um die Größeren (veranschaulicht in Abbildung 8).

Pressformgebung

Die Herstellung eines Grünkörpers erfolgt, sofern nicht anders angegeben, mittels uniaxialem Pressen. Hierbei wird das zuvor granuliertes Pulver in eine Pressmatrize gegeben und entlang einer Achse gepresst. Sofern nicht anders angegeben, wurde dieser Vorgang bei 150 MPa durchgeführt. Da durch das anisotrope Pressen ein starker Druck- und damit Dichtegradient im Presskörper auftritt, ist die Verwendung eines hochwertigen Granulats entscheidend. Die Dichte des Presslings bezüglich der theoretischen Dichte (TD) des verwendeten Materials beläuft sich nach diesem Vorgang auf etwa 60 %TD. Hiernach ist die Probe bereit für den Sinterschritt.

Siebdruck

Als Alternative zur oben dargestellten Pressformgebung wurde in dieser Arbeit der Siebdruck genutzt. Hierbei wird das gemahlene Pulver in einem Lösungsmittel mit einem Dispergator und einem Binder dispergiert und homogenisiert. Die resultierende Paste kann genutzt werden, um mittels Druck durch ein strukturiertes Sieb definierte Strukturen auf ein Substrat aufzubringen, aber auch um bestehende Proben weiter zu bedrucken, um so mehrschichtige Strukturen zu erstellen. Dies ermöglicht die Herstellung makroskopisch heterogener Komposite, da die internen mechanischen Spannungen, die beim Sintervorgang eines solchen normalerweise auftreten würden, teilweise umgangen werden können.

Der in dieser Arbeit verwendete Siebdrucker war ein M2 (EKRA Automatisierungssysteme GmbH, Bönningheim).

1.2.3 Sintern

Das Sintern bezeichnet den Prozess der thermisch angeregten Verdichtung einer Probe. Dieser geht mit einer Veränderung der Mikrostruktur einher, da bei Abwesenheit von äußerem Druck oder einer chemischen Reaktion die Oberflächenkrümmung der Einzelpartikel die primäre Triebkraft des Sintervorgangs darstellt. Durch die Minimierung freier Oberflächen in der Probe wandert Material nach innen und Poren nach außen - die Dichte der Probe erhöht sich. Während bereits bei 30 % der Schmelztemperatur des Materials Atome an Defekten im Material mobil werden (Hüttig-Temperatur), entsprechen üblicherweise die Aktivierungsenergien für das Einsetzen der notwendigen

Diffusionsprozesse 50 % (Tammann-Temperatur) bis 80 % der Schmelztemperatur des Materials [45].

Der Gesamtmateriestrom beruht hierbei auf drei verschiedenen Diffusionsmechanismen. Alle drei teilen den gleichen prinzipiellen Mechanismus, nämlich die Migration von Atomen in energetisch günstigere Leerstellen. Die Natur dieser Leerstellen oder Defekte unterscheidet sich jedoch je nach Mechanismus:

- Die **Volumen- oder Gitterdiffusion** ist die Migration von Defekten (besonders Fehlstellen im Kristallgitter) oder Zwischenraumatomen innerhalb des Kristallgitters. Im Falle der Fehlstellendiffusion wird die Fehlstelle durch ein nahegelegenes und für die Gitterposition geeignetes Atom besetzt, die Fehlstelle wandert somit entgegen dem Materiestrom. Die Zwischenraumdiffusion steht nur sehr kleinen Ionen zur Verfügung, welche eine Zwischenraumposition im Gitter besetzen können. Dieser Prozess ist damit selektiv bezüglich der Spezies und kann somit zu ungleichmäßiger Umverteilung der Elemente in der Probe führen.
- Die **Korngrenzendiffusion** bezeichnet explizit die Vorgänge im Korngrenzbereich. Diese stellen die Grenzregion um die kristallinen Körner dar, sind daher sehr defektreich und migrieren dementsprechend stark. Sie ist somit besonders im Falle polykristalliner Werkstoffe relevant und skaliert stark mit der Korngröße des Materials, da eine kleinere Korngröße zu einer größeren Gesamtoberfläche führt.
- Die **Oberflächendiffusion** ist die Diffusion entlang der Oberfläche des Materials. Hier stehen beliebig viele Fehlstellen zur Verfügung, dementsprechend stark ist hier die Migration. Allerdings agiert die Oberflächendiffusion aufgrund ihrer Bindung an die Oberfläche quasi zweidimensional, wodurch sie keinen Einfluss auf die Verdichtung der Probe besitzt. Stattdessen spielt sie eine wichtige Rolle beim Kornwachstum und der Sinterhalsbildung.
- Die **Gasphasendiffusion** ist der Transport von Masse abseits des Kontaktbereichs der Körner. Hierbei verdampft Masse und kondensiert an einem anderen. Aufgrund der Asymmetrie der Energielevel der verfügbaren Kondensationspositionen kann es hierbei zu einem effektiven Massetransport kommen.

Für eine ausführliche Behandlung von Sinterkinetik, -theorie und -prozessen wird auf [45–47] verwiesen.

1.3 Charakterisierungsmethoden

1.3.1 Materialebene

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie beruht auf der Beugung elektromagnetischer Wellen an der Gitterstruktur eines kristallinen Materials. Diese Beugung ist maximal wenn die Wellenlänge und die Größe der beugenden Strukturen in etwa gleich groß sind. Da sich die Gitterebenen in kristallinen Stoffen in der Größenordnung von 1 nm befinden, sind dies optimale Bedingungen für die Verwendung von Röntgenstrahlen.

Verschiedene Strukturen besitzen hierbei charakteristische Beugungsspektren, wodurch mittels XRD die Materialien und Phasen in einer Probe identifiziert werden können. Auch ermöglicht die Analyse des Beugungsspektrums für geringe Kristallitgrößen diese mittels der Scherrer-Gleichung über die Breite der Reflexe abzuschätzen [48]

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos(\theta)} \quad (16)$$

mit L	der Kristallitgröße
K	dem Scherrer-Formfaktor (≈ 1)
λ	der Wellenlänge der Röntgenstrahlen
$\Delta(2\theta)$	der Halbwertsbreite des analysierten Reflexes
θ	der Winkel des analysierten Reflexes

In dieser Arbeit wurde ein D8 Diffraktometer (Bruker, Billerica) mit einer HTK 1200N Heizkammer (Anton Paar, Graz) genutzt. Diese ermöglicht in-situ Versuche bezüglich Phasenveränderung bei vorgegebenen Temperaturen. Gemessen wurde in einem Winkelbereich von $2\theta = 15^\circ$ bis 80° in $0,02^\circ$ Schritten mit einer Messzeit von 2s pro Schritt.

Thermogravimetrie mit dynamischer Differenzkalorimetrie (TG-DSC)

Diese zwei Verfahren dienen der Analyse von Reaktionen und Phasenübergängen einer Probe unter Temperatureinwirkung. Bei der Thermogravimetrie wird die Massenveränderung der Probe in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Dies gestattet das exakte Erfassen von abgasendem Material, inklusive der Temperatur, bei der die Reaktion oder der Phasenübergang stattfinden.

Die dynamische Differenzkalorimetrie erfasst parallel via Wärmeflussmessung das energetische Verhalten der Probe im Vergleich zu einer Referenzprobe. Somit kann zwischen exo- und endothermen Vorgängen unterschieden werden. Da die beiden Verfahren simultan durchgeführt werden können, bieten sie eine gute Datengrundlage für die Beurteilung von jeglichen Beobachtungen.

In dieser Arbeit wurde ein STA 449C Jupiter (Netzsch, Selb) mit Aluminiumoxidziegeln genutzt. Die jeweiligen Temperaturprogramme wurden unter Durchfluss von synthetischer Luft ausgeführt.

Dilatometer

Die Dilatometrie ist eine Messmethode zur Analyse des Schwindungs- beziehungsweise Sinterverhaltens einer Probe. Ein Grünkörper wird hierbei in einer Dimension unter leichtem Druck in eine Schubstange eingesetzt und in einen Ofen eingebracht. Beim Fahren eines Temperaturprogramms kann nun die Ausdehnungsänderung der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden. Dies ermöglicht neben der Anfertigung eines idealen Sinterprogramms auch eine Analyse makroskopisch relevanter Phasenübergänge im Material.

In dieser Arbeit wurde ein Dilatometer 402C (Netzsch, Selb) verwendet. Die Druckkraft der Schubstange belief sich stets auf 50 cN und der Probenkörper hatte stets einen Durchmesser von 5mm. Das Temperaturprofil war jeweils vom Probenmaterial abhängig und wird bei den Messungen darum mitangegeben.

Induktiv gekoppelte optische Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Die ICP-OES ist ein Analysewerkzeug, um die Zusammensetzung einer Probe auf atomarer Ebene zu bestimmen. Die Probe wird hierbei in ein Plasma gegeben, wodurch es in seine Einzelatome zersetzt wird. Des Weiteren führt der Plasmastrom zu einem konstanten Verlust von Elektronen in den Atomen. Die darauffolgenden Rekombinationen führen zu charakteristischen Emissionsspektren, mittels derer die atomare Zusammensetzung quantitativ bestimmt werden kann.

Die ICP-OES-Messungen wurden vom IAM-AWP unter Verwendung geeigneter Kalibrierlösungen durchgeführt, das eingesetzte Gerät war ein iCAP 7600 DUO (ThermoFisher Scientific, Waltham). Der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt wurde davor jeweils separat durch Trägergas-Heißextraktion mittels eines TC600 und CS600 (LECO, St. Joseph) bestimmt.

Laserbeugung

Die Laserbeugung ist ein Messverfahren, mit dem die Partikelgrößenverteilung einer Pulverprobe bestimmt werden kann. Das Pulver wird hierbei in einem Lösungsmittel dispergiert und von einem oder mehreren Laserstrahlen mit Wellenlängen im oder nahe dem sichtbaren Spektrum durchleuchtet. Diese Strahlen werden an den Partikeln gebeugt und die Analyse des Beugungsmusters gestattet die Auswertung der Partikelgrößenverteilung.

Für die Berechnung der Partikelgrößen werden je nach Situation die Fraunhofer-Beugung oder die Mie-Beugung genutzt. Die Fraunhofer-Beugung kann hierbei für Partikel, die deutlich größer sind als die Wellenlänge der verwendeten Laser, verwendet werden. Sobald die Partikelgrößen in den

Bereich der Wellenlänge kommt, muss die Mie-Beugung verwendet werden, welche Kenntnis über den Brechungsindex der Pulvermaterialien und Lösungsmittel voraussetzt.

Falls das Probenpulver zu Agglomeration neigt, ist eine externe oder interne Ultraschallbehandlung möglich, um das Pulver für die Messung zu deagglomerieren.

In dieser Arbeit wurde ein Laser-Streulichtspektrometers LA-950 (Horiba, Kyoto) verwendet. Es ist mit Lichtquellen der Wellenlängen 650 nm und 405 nm ausgestattet. Als Brechungsindizes wurden 2,41 für BST [49] und 1,67 für MBO [50] angenommen.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie dient der Untersuchung der Struktur und Oberfläche einer Probe. Sie beruht auf der Wechselwirkung der Probe mit Elektronen, deren kurze Wellenlänge bei hohen Beschleunigungsspannungen von etwa 10 kV eine Auflösung im Bereich von wenigen Nanometern gewährt [51].

Die verschiedenen Wechselwirkungsprozesse der Probe mit den Elektronen können hierbei genutzt werden, um mittels verschiedener Detektoren unterschiedliche Informationen über die Probe zu erhalten. Besondere Relevanz in dieser Arbeit besitzt zum einen der *InLens* Detektor, welcher geometrisch direkt im anregenden Elektronenstrahl sitzt und energiearme, oberflächennahe Sekundärelektronen detektiert. Aus dieser Geometrie folgt eine sehr hohe Ortsauflösung und geringe Signaltiefe, wodurch eine optimale Auflösung erreicht werden kann. Strukturell werden so besonders Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit der Probe gewonnen.

Auf einem anderen Mechanismus beruht der *AsB* (angular selective backscattered electrons) Detektor. Dieser registriert die energiereicheren Rückstreuielektronen, deren Streuung durch die Atomkerne verursacht wird. Ihre Intensität ist somit stark von der Ordnungszahl abhängig und ermöglicht eine gute Differenzierung zwischen verschiedenen schweren Elementen.

REM-Bilder ermöglichen des Weiteren eine Strukturanalyse mittels Bildauswertung. Hierbei können durch Verarbeitung mehrerer Ausschnitte oder Vergrößerungen Aussagen über Korngrößenverteilung und Zusammensetzung der Probe gemacht werden.

Das in dieser Arbeit verwendete REM war ein Supra 55 (Zeiss, Oberkochen). Um eine Aufladung und daraus resultierende Verfälschung der Bildgebung zu vermeiden, wurden die Proben vor der Analyse mit einer Gold/Palladium-Legierung besputtert. Als Bildauswertesoftware wurde ImageJ genutzt.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Energie-dispersive Röntgenspektroskopie ist eine Analysemethode für die Beurteilung der örtlichen Verteilung der Elemente in einer Probe, oft in Kombination mit einem REM-Aufbau. Sie

beruht auf der charakteristischen Röntgenemission eines Elements. Die Anregung der Elemente erfolgt hierbei beispielsweise durch den Elektronenstrahl des REMs. Die von den angeregten oder herausgestoßenen Elektronen hinterlassenen Positionen werden durch andere Elektronen besetzt und die charakteristischen Wellenlängen werden emittiert. Mit Hilfe eines geeigneten Detektors kann hierbei eine hohe Auflösung erreicht werden, wodurch die Erstellung eines Linien- oder Kartenabbilds der Elementverteilung möglich ist. Das EDX mit dem die Daten in dieser Arbeit aufgenommen wurden, ist ein Ultim Extreme (Oxford Instruments, Abingdon, Großbritannien). Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 10 keV durchgeführt.

Time-of-Flight sekundäre Ionenmassen Spektrometrie (ToF-SIMS)

Die ToF-SIMS ist ebenfalls eine Methode zur Analyse der elementaren Zusammensetzung. Hierbei wird Probenmaterial durch einen Ionenstrahl aus der Probe herausgelöst und zu einem Detektor hin beschleunigt. Die Herauslösung der Ionen aus der Probe erfolgt hierbei nur sehr oberflächennah. Aus der Flugzeit kann die Ionenmasse berechnet werden.

ToF-SIMS Messungen besitzen eine sehr hohe Massenauflösung, was die Unterscheidung verschiedener Elemente sehr deutlich macht. Des Weiteren agieren sie auf einer einzelnen Atomlage der Oberfläche und können bei orts aufgelösten Messungen Genauigkeiten im niedrigen dreistelligen Nanometerbereich erzielen [52]. Der verwendete ToF-SIMS Aufbau (ION-TOF GmbH, Münster) ist mit einer Bi primären Ionen Quelle ausgerüstet und wurde bei 25kV im gepulsten Modus verwendet.

1.3.2 Bauteilebene

Niederfrequenzcharakterisierung mittels LCR-Messgerät (NF-Messung)

Zur schnellen elektrischen Charakterisierung der fertigen Bauteile wurde ein LCR-Meter genutzt. Dieses verfügt über eine Wechselspannungsquelle und misst den durch die Probe fließenden Strom. Bei Angabe eines Schaltungsmodells (hierbei stets eine ideale Kapazität in Reihe zu einem parasitären Widerstand) kann somit durch Zerlegung der resultierenden Impedanz ein kapazitiver und ein resistiver Anteil bestimmt werden. Mittels der Geometrie der Probe folgt schlussendlich die Permittivität und der dielektrische Verlust aus Gleichung 4, Gleichung 6 und Gleichung 8.

Um die Proben kontaktieren zu können, wurden diese mit einer PM5 Lämpmaschine (Logitech, Lausanne) auf eine definierte Höhe geläpft, falls nicht anders angegeben auf 0,5 mm. Danach wurden sie mittels Siebdruck mit einer TC7306A Silberpaste (Heraeus, Hanau) bedruckt. Diese wurde in einem Kammerofen bei 850 °C für 30 min gesintert. Das für diese Messungen verwendete Gerät war ein E4980A (Keysight, Santa Rosa). Die Messungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei 100 kHz und 1 V Wechselspannungsamplitude durchgeführt.

Hochfrequenzcharakterisierung (HF-Messung)

Die prinzipielle Messmethodik der Hochfrequenzmessungen ist dieselbe wie die der Niederfrequenzmessungen. Da allerdings bei der HF-Messung auch die Steuerbarkeit bestimmt werden sollte, musste ein Bandpassfilter zugeschaltet werden, um zwischen Probe und Messgerät die Steuerspannung abzutrennen. Dies geschah mittels eines Bias-Tees. Alternativ stand ein Aufbau ohne Steuerspannung, aber mit Temperaturregulierung zur Verfügung, so dass die Temperaturabhängigkeit des Materials vermessen werden konnte.

Die HF-Messungen wurden an der TU Darmstadt durchgeführt. Das Messgerät war ein E4991B (Keysight, Santa Rosa). Die Messungen wurden bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt, der Standardvergleichswert der Frequenz ist allerdings 13,56 MHz. Die AC Amplitude war 1 V und die maximale DC Steuerspannung 1,1 kV.

2 Unstrukturierte Komposite

2.1 Bariumstrontiumtitanat

2.1.1 Stand der Technik

BST ist als Modifikation von reinem Bariumtitanat, welches bereits seit über 60 Jahren im Fokus der Forschung und seit geraumer Zeit in intensiver kommerzieller Nutzung steht, ein etablierter Werkstoff [53]. Er kann aufgrund seiner einfachen Herstellung, hoher Permittivität, vergleichsweise geringen dielektrischen Verlusten und hoher Steuerbarkeit in einer Vielzahl von Anwendungen verwendet werden. Zu diesen zählen unter anderem der Einsatz als Multilagenkondensator, Varaktor, FRAM, Phasenschieber, Filter und Antennen [54–57]. Die möglichen Syntheserouten sind so vielfältig wie die Anwendungen und reichen von konventionellen Mischoxidverfahren über Sol-Gel basierte Verfahren bis hin zur Sprühpyrolyse [58–62].

Zur weiteren Anpassung der Materialeigenschaften sind mehrere Modifikationen bekannt und in Verwendung. Neben der bereits in Kapitel 1.1.3 erläuterten Abhängigkeit der Curie-Temperatur vom Sr/Ba-Verhältnis, spielen vor allem Mikrostruktur und Dotierung eine maßgebliche Rolle. So ist der Einfluss der Korngröße auf die dielektrischen Eigenschaften gut untersucht [8, 63–66]. Es wurde hierbei ein Maximum der Permittivität für Korngrößen um die $0,8\ \mu\text{m}$ festgestellt. Ein ähnliches Verhalten wurde für den dielektrischen Verlust beobachtet, allerdings mit einem Minimalwert für $1,3\ \mu\text{m}$ [67]. Besonders für kleiner werdende Körner wurde hier eine rapide Zunahme des Verlusts beobachtet. Auch eine Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Korngröße wurde beobachtet, welche bei Korngrößen unter $0,5\ \mu\text{m}$ einsetzt, dort allerdings starke Auswirkungen hat. Auch eine starke Aufweichung des ferro-/paraelektrischen Übergangs für kleinere Partikel wurde beobachtet [68].

Der Grund dieses großen Einflusses der Korngröße auf die dielektrischen Eigenschaften liegt in den Korngrenzen [65]. Zum einen schränken diese die Mobilität der dielektrischen Domänen(um)bildung ein, was zu einer Verringerung der dielektrischen Eigenschaften mit kleineren Körnern führt. Zum anderen wird durch ein engeres Zusammenrücken der Korngrenzen und das Ausbilden von internen Stress (und damit eine stärkere Polarisierbarkeit) mit kleineren Körnern auch eine Verstärkung der dielektrischen Eigenschaften bewirkt [8]. Da die Stärke dieser Effekte von der Korngröße abhängt, führt ihre Überlagerung zu dem beobachteten Verhalten der dielektrischen Eigenschaften mit einem Maximalwert über die Korngröße.

Der Einfluss verschiedener Dotierungen ist ebenfalls seit längerem Gegenstand der Forschung. Verschiedene Übergangsmetalle wie Magnesium, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel wurden auf ihre Auswirkungen auf die dielektrischen Eigenschaften untersucht [69–71]. Es wurde beobachtet,

dass diese zwar die dielektrischen Verluste markant senken, aber ebenso die Steuerbarkeit. Eine Gegendotierung mittels Flour schwächte nachweislich beide Einflüsse ab, allerdings mit einem insgesamten Performancegewinn mit erhöhter Permittivität, niedrigeren Verlusten und teilweise erhöhten Steuerbarkeiten. Besonders eine Kupfer-Flour-Kodotierung zeigte einen solchen starken positiven Einfluss [6, 7].

Eine mit Magnesiumoxid (MgO) dotierte Probe wies ebenfalls ein starkes Absenken der Curie-Temperatur und eine Reduzierung der Tetragonalität der BST Einheitszelle auf. Dies führte zu einem Absinken der Permittivität, der Steuerbarkeit und des dielektrischen Verlusts bei konstanter Messtemperatur [9, 27]. Eine Dampf-dotierung mittels Boroxid konnte eine Steigerung der Permittivität und eine leichte Erhöhung der Curie-Temperatur nachweisen. Die Autoren vermuteten hier eine Besetzung von Zwischengitterpositionen durch das Bor, was zu ausgeprägterer Tetragonalität der BST-Zelle führt [30].

2.1.2 Synthese

Das in dieser Arbeit verwendete BST in der Stöchiometrie $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ wurde mittels einer modifizierten Acetat-basierten Sol-Gel Synthese hergestellt. Hierfür wurden Barium- und Strontiumacetat stöchiometrisch in einen wasserfreien Reaktor gegeben (siehe Tabelle 3 für exakte Einwaagen) und in Essigsäure über Nacht unter Rühren gelöst. Dies fand unter Stickstoffdurchfluss und bei Raumtemperatur statt. Nach 12 h wurde Titanisopropanolat zugegeben und die Lösung wurde für zehn weitere Minuten gerührt. Danach wurde mittels einer Millipore-Reinstwasseranlage gefiltertes Wasser zugegeben. Das Sol wurde dann durch einen PTFE Membranfilter mit $1\ \mu\text{m}$ Porengröße gepumpt.

Hiernach folgte eine Sprühtrocknung bei einem Stickstoffdurchfluss von etwa $50\ \text{m}^3\ \text{h}^{-1}$ mit einer Gaseingangstemperatur von $250\ ^\circ\text{C}$ und einer Gasaustrittstemperatur von etwa $115\ ^\circ\text{C}$. Die Sprühdrehrate belief sich hierbei auf $50\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$ mit einer Geschwindigkeit des Zerstäuberrads von etwa $16\ 000\ \text{U}\ \text{min}^{-1}$.

Der Turmanteil (Grobfraktion) und Zyklonanteil (Feinanfraktion) wurde hiernach zusammengegeben, was etwa 250 g ergab, und in einem Rohofen kalziniert. Der Kalzinierungsschritt lief hierbei bei einer Heizrate von $5\ \text{K}\ \text{min}^{-1}$ auf $1100\ ^\circ\text{C}$. Hier wurde die Temperatur für zwei Stunden gehalten und danach mit einer maximalen Abkühlrate von $5\ \text{K}\ \text{min}^{-1}$ wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltene Menge BST nach der Kalzinierung belief sich auf etwa 130 g. Die weitere Behandlung unterschied sich je nach Anwendungszweck.

Tabelle 3: Eduktübersicht für die Sol-Gel basierte $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ Synthese

Material	Summenformel	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Lieferant
Bariumacetat	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	255,42	0,42	107,8	Merck
Strontiumacetat	$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	214,72	0,28	60,3	Alfa Aesar
Essigsäure	CH_3COOH	60,05	30,00	1801,5	Merck
Titan-Isopropoxid	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	284,22	0,70	199,8	Sigma Aldrich
Wasser (deionisiert)	H_2O	18,02	181,69	3274,0	Millipore

Zur Charakterisierung des Reinstoffes wurde das Pulver (135 g) in der Rührwerkskugelmühle mit 325 g Isopropanol und 60 mL $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ Yttrium-stabilisierten Zirkoniumoxid Mahlkugeln bei einer Geschwindigkeit des Rührwerks von 3000 U min^{-1} vermahlen. Dieser Mahlvorgang wurde beendet, sobald der d_{50} -Wert des Pulvers 100 nm unterschritt. Dies wurde durch Messungen mittels Laserbeugung überprüft.

Das gemahlene Pulver wurde dann mit Isopropanol auf einen Pulveranteil von 17 Masse-% bezüglich der Gesamtmasse verdünnt und mit je 0,5 Masse-% Bindemittel Zusoplast G 63 und Presshilfsmittel KB1010 (beide Zschimmer & Schwarz, Lahnstein) bezüglich des Pulveranteils versetzt.

Hierauf folgte die Sprühgranulierung mit einer Gaseingangstemperatur von 180°C , einer Gasaustrittstemperatur von 115°C und einer Sprühdrate von 10 mL min^{-1} . Die anderen Parameter entsprechen denen der Sprühtrocknung zuvor.

Das granuliertes Pulver wurde mit einem Sieb mit $200 \mu\text{m}$ Maschenweite gesiebt und der Rückstand verworfen. Aus dem Granulat wurden mittels uniaxialer Pressformgebung bei 150 MPa Grünkörperscheiben gepresst. Diese wurden in einem Aluminiumoxid-Tiegel auf einem Sinterbett aus ungemahlenem und kalziniertem BST gesintert. Der Sinterschritt wurde mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} bei 1370°C für zwei Stunden ausgeführt. Die Proben wurden dann mit einer maximalen Abkühlrate von 10 K min^{-1} heruntergekühlt.

2.1.3 Eigenschaften

Zur Prozesskontrolle und als Vergleichsmöglichkeit mit anderen Proben wurden die Eigenschaften des hergestellten BST untersucht. Nach der Mahlung des BST wurde eine XRD-Messung durchgeführt, um die Phasenreinheit des Materials zu überprüfen. Diese ist in Abbildung 9 zu sehen. Alle sichtbaren Peaks können der angestrebten BST-Phase zugeordnet werden, mit Ausnahme eines kleinen ZrO_2 Peaks bei $2\theta = 29^\circ$, welcher vom Abrieb der Mahlkugeln stammt, sich aber zu nahe am Untergrundrauschen befindet um ihn quantitativ auszuwerten.

Ein Bild des Gefüges der gesinterten Probe ist in Abbildung 10 zu sehen. Die großen Körner

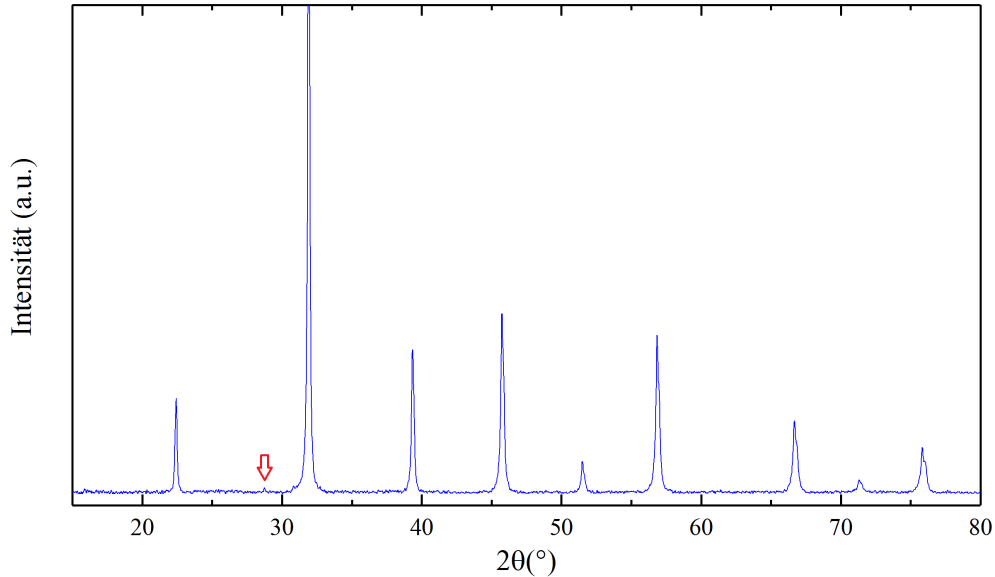


Abbildung 9: XRD-Messung des BST-Pulvers nach dem Mahlschritt. Nur der kleine Peak bei etwa $2\theta = 29^\circ$ (markiert mit rotem Pfeil) entspricht nicht dem erwarteten Spektrum für $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$. Er lässt sich ZrO_2 zuordnen und entstammt somit höchstwahrscheinlich dem Abrieb der Mahlkugeln. Aufgrund seines geringen Anteils wird das BST als weitgehend reinphasig betrachtet.

sind hier durchschnittlich $5,7 \mu\text{m}^2$ (entspricht einem Äquivalentdurchmesser von $2,8 \mu\text{m}$) groß. Der Durchschnitt der geometrisch bestimmten Dichten des Batches lag bei $95,4\% \text{TD}$, ausgehend von einer theoretischen Dichte von $5,69 \text{ g cm}^{-3}$ [7].

In Abbildung 11 ist die dilatometrische Messung des Verdichtungsverhalten des BST-Granulats gezeigt. Die Verdichtung des BST findet erst bei hohen Temperaturen statt und schwächt erst merkbar bei Temperaturen nahe 1370°C ab.

Die Hochfrequenzcharakterisierung des reinen BST ist in Abbildung 12 aufgeführt. In Abbildung 12a ist die Abhängigkeit der Permittivität einer BST-Probe von der externen Steuerfeldstärke aufgezeigt. Aufgrund des breiten Potentialtopfes des B-Ions weist BST besonders nahe des Curie-Punktes eine hohe Steuerbarkeit auf, so sind es hier etwa $42,2\%$ bei $1,1 \text{ kV mm}^{-1}$. Es sei darauf hingewiesen, dass eine Steuerung mit $2,2 \text{ kV mm}^{-1}$, wie bei späteren Messungen verwendet, nicht möglich war, da es gelegentlich bereits zu starken Leckströmen und Durchschlägen kam, welche den Messaufbau gefährdet hätten. Dieses Verhalten ist teilweise durch die Restporosität, vor allem aber durch die großen Körner zu erklären, welche die Durchschlagsfestigkeit des Materials signifikant herabsetzen können [73]. Sichtbar ist neben der hohen Steuerbarkeit ein kleiner Unterschied der Permittivitätswerte bei 0 kV mm^{-1} zwischen dem Lade- und Entladevorgang. Dies liegt daran, dass es sich bei BST um ein sogenanntes Relaxor-Ferroelektrikum handelt [74], ein Ferroelektrikum, welches Polarisationsdomänen im Bereich von Nanometern anstelle von Mikrometern aufweist, signifikant

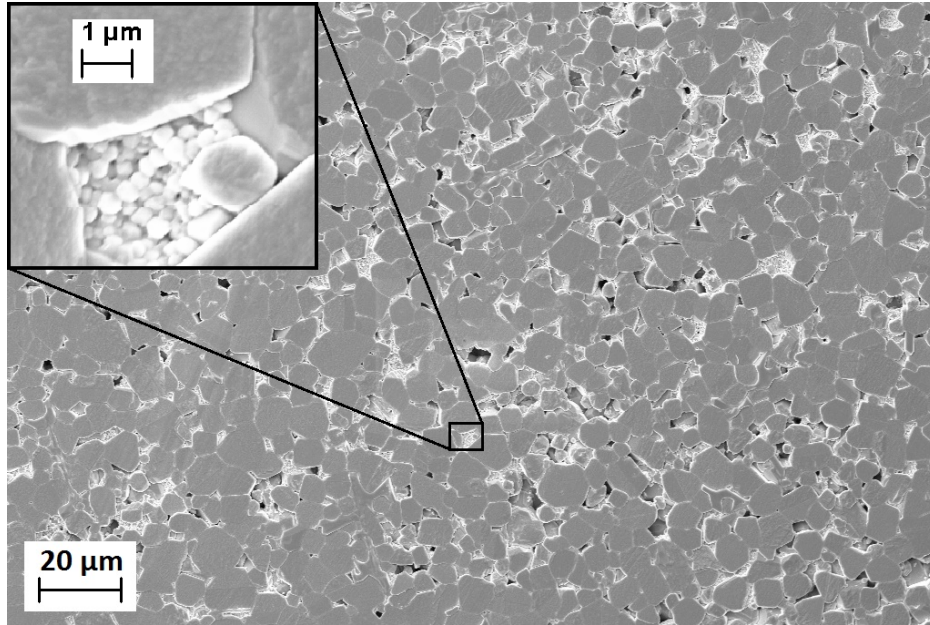


Abbildung 10: Mittels InLens-Detektor aufgenommenes REM-Bild des gesinterten BST-Pellets. Auffällig ist vor allem das abnormale Kornwachstum. Dieses Phänomen wurde bereits bei Strontiumtitanat beobachtet, wo es durch die Ausbildung von zwei verschiedenen Korngrenztypen erklärt wurde [72].

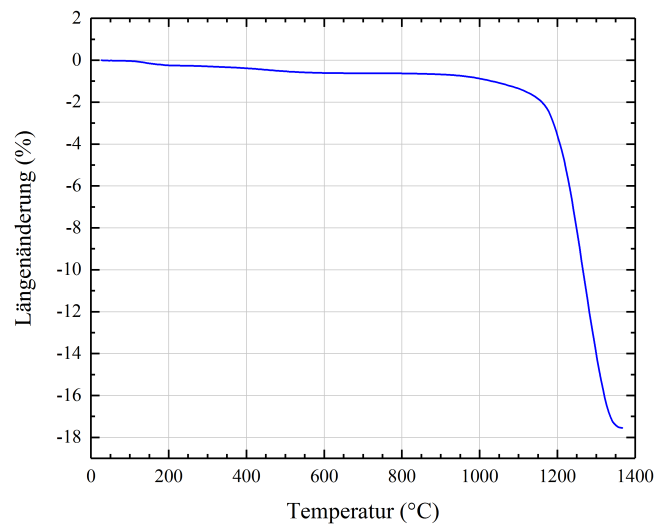
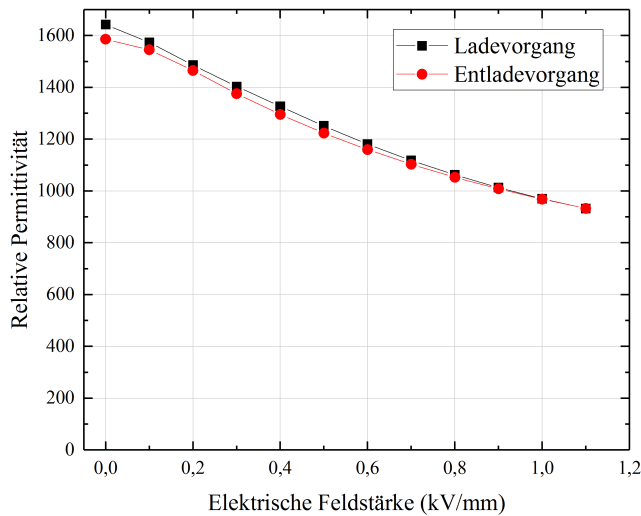
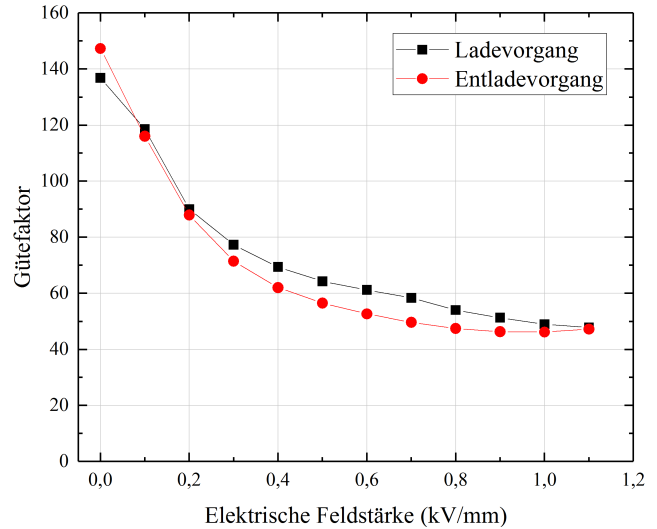


Abbildung 11: Dilatometer-Messung des BST-Granulats. Die mittels Interpolation bestimmte Onset-Temperatur beträgt 1184 °C. Ab etwa 1370 °C flacht die Verdichtung merklich ab. Im Anhang in Abbildung 47a ist der gesamte Verlauf in Zeitabhängigkeit dargestellt.



(a) Verhalten der Permittivität im externen Feld. Es ist bei einer Steuerfeldstärke von $1,1 \text{ kV mm}^{-1}$ etwa eine Steuerbarkeit von 42 % zu sehen. Die Probe wurde bei Raumtemperatur (23°C) und damit nur etwa 20 K von ihrem Curie-Punkt gemessen - ein geringer Rest Remanenz ist am Unterschied der Permittivitäten von Lade- und Entladevorgang zu erkennen.



(b) Verhalten des Gütefaktors im externem Feld. Wie in den Ausführungen zum dielektrischen Verlust in Kapitel 1.1.2 erläutert, treten durch die hervorgerufene Elektrostriktion bei angelegter Steuerspannung zusätzliche Quasi-Debye-Verluste auf, wodurch der Gütefaktor sinkt.

Abbildung 12: Abhängigkeit der dielektrische Eigenschaften von reinem BST ($x = 0,4$) von der externen Steuerfeldstärke bei 13,56 MHz.

höhere Permittivitätswerte zeigt und einen weniger scharf ausgeprägten Phasenübergang von Ferro- zu Paraelektrikum besitzt als bei anderen Ferroelektrika. Somit nähern sich seine Eigenschaften nahe dem Curie-Punkt bereits dem anderen Phasenzustand an und eine geringe Hysterese wird sichtbar [75].

Der Verlauf des Gütefaktors im externen Feld, zu sehen in Abbildung 12b, ist aufgrund der eintretenden Elektrostriktion ebenfalls stark feldabhängig. Dies kann im Anwendungsfall Schwierigkeiten mit sich bringen, da geringe Gütefaktoren zu Wärmebildung und Energieverlust führen. Aufgrund dieser Feldabhängigkeit beträgt die Materialgüte des BST bei $1,1 \text{ kV mm}^{-1}$ respektable 58,8, da hier nur der ungesteuerte Q-Faktor miteinfließt. Der CQF-Wert beträgt allerdings nur 2044, was dem niedrigen Q-Faktor unter Steuerspannung geschuldet ist. Auch führt die Elektrostriktion zu starker Frequenzabhängigkeit, welche in Abbildung 13 zu sehen ist. Besonders das starke Resonanzverhalten der Güte fällt auf. Neben den starken Resonanzen, welche erst unter angelegter Steuerspannung auftreten, sticht vor allem die prinzipielle Absenkung des Gütefaktors unter Steuerspannung hervor.

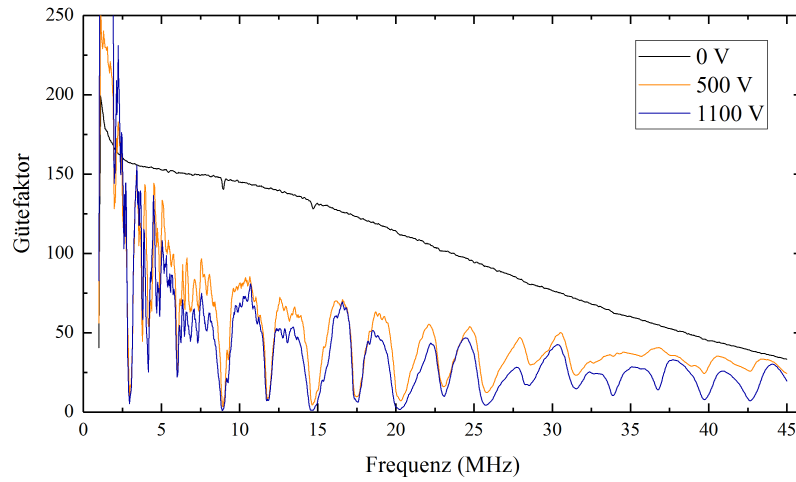


Abbildung 13: Abhängigkeit des Gütefaktors von reinem BST ($x = 0,4$) von der Frequenz der Wechselspannung. Der signifikante Einfluss der Steuerspannung auf die Wechselspannungseigenschaften des Materials ist gut zu sehen - neben den starken Resonanzen tritt vor allem eine generelle Absenkung des Gütefaktors auf.

2.2 Magnesiumborat

2.2.1 Stand der Technik

$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, in der Mineralogie auch als *Kotoit* bekannt, sticht vor allem durch seine hohe mechanische Festigkeit, seine hohe dielektrische Güte und mit seltenen Erden dotiert seine thermolumineszenten Eigenschaften hervor [32, 76, 77]. Die verwandte Form $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, mineralogisch *Suanit*, die der erstgenannten in vielen Eigenschaften ähnelt [78], weist für dielektrische Komposite etwas schwächere Eigenschaften auf, vor allem eine geringere dielektrische Güte [32], weswegen im Folgenden mit der Abkürzung MBO, falls nicht weiter spezifiziert, die Form $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ gemeint ist.

Im Bereich der dielektrischen Anwendungen wird es vor allem aufgrund dieser hohen Güte verwendet. So berichten Došler et al. [32] an den Resonanzfrequenzen von etwa 12 GHz, abhängig von den Sinterbedingungen, von Gütefaktoren zwischen 5 000 und 13 000. Die Permittivität lag, ebenfalls abhängig von den Sinterbedingungen, zwischen 6,8 und 7,4. Die Sintertemperaturen lagen hier bei 1200 °C und 1300 °C.

Die Herstellung von MBO wird üblicherweise durch die Mischoxidroute aus Magnesiumoxid und Borsäure realisiert [32, 77], aber auch andere Methoden wie Fällungsreaktionen sind bekannt [76].

2.2.2 Synthese

Das in dieser Arbeit verwendete MBO wurde mittels Mischoxidsynthese aus Magnesiumoxid und Borsäure hergestellt. Hierfür wurden die Edukte stöchiometrisch in einer Planetenkugelmühle mit 750 g Yttrium-stabilisierten ZrO_2 Mahlkugeln mit $\varnothing = 3$ mm pro 500 mL Mahlbecher für vier Stunden bei 200 U min^{-1} mit Wasser vermahlen (siehe Tabelle 4 für exakte Einwaagen). Nach der Mahlung wurden die Mahlkugeln abgesiebt, das Wasser abrotiert und die Mischung über Nacht getrocknet.

Hiernach wurde eine Kalzinierung bei 1200 °C mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} durchgeführt. Die Temperatur wurde für zwei Stunden gehalten und danach mit einer maximalen Abkühlrate von 5 K min^{-1} wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die weitere Behandlung unterschied sich je nach Anwendungszweck.

Für die direkte Charakterisierung wurde die Granulatherstellung analog zur der des BST durchgeführt (vergleiche Kapitel 2.1.2), bis auf, dass der Granulierung keine Additive hinzugegeben wurden und dass die maximale Sintertemperatur 1200 °C betrug.

Tabelle 4: Eduktübersicht für die Mischoxidsynthese von MBO pro 500 mL Mahlbecher

Material	Summenformel	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Lieferant
Magnesiumoxid	MgO	40,30	0,75	30,2	Merck
Borsäure	H ₃ BO ₃	61,83	0,50	30,9	Alfa Aesar
Wasser	H ₂ O	18,02	8,32	150,0	Millipore

Tabelle 5: Ergebnisse der Niederfrequenzcharakterisierung des reinen MBOs bei 100 kHz.

Permittivität	Dielektrischer Verlust
7,1 ± 0,1	0,000010 ± 0,000003

2.2.3 Eigenschaften

Das hergestellte MBO wurde, wie das BST, hinsichtlich Phasenzusammensetzung, Sinterverhalten und dielektrischen Eigenschaften untersucht. Nach der Mahlung in der Rührwerkskugelmühle des MBO wurde eine XRD-Aufnahme durchgeführt, um die Phasenreinheit des Materials zu überprüfen. Diese ist in Abbildung 14 zu sehen. Als einzige Fremdphase kann die andere Magnesiumboratphase, Mg₂B₂O₅, identifiziert werden. Aufgrund seiner Ähnlichkeit zu Mg₃B₂O₆ wurde davon ausgegangen, dass dieses die Eigenschaften des Materials nicht signifikant ändert.

In Abbildung 15 ist eine REM-Aufnahme des MBO-Gefüges zu sehen. Auffällig ist vor allem die geringe Porosität, welche deswegen mittels Bildanalyse auch nicht bestimmt werden konnte. Dies bestätigte sich in der Messung der geometrisch bestimmten Dichten des Batches, welche im Durchschnitt bei 98,6 %TD lag, ausgehend von einer theoretischen Dichte von 3,09 g cm⁻³ [32].

In Abbildung 16 ist das Verdichtungsverhalten des MBO-Granulats gezeigt. Es fällt auf, dass das MBO bei geringeren Temperaturen verdichtet als das BST, so setzt eine signifikante lineare Schwindung schon bei 1050 °C ein. Des Weiteren läuft die Verdichtung langsamer ab - im Gegensatz zum BST findet in der zweistündigen Haltezeit noch eine signifikante Verdichtung statt Abbildung 47b, so dass die finale Schwindung 14,15 % beträgt. Dass diese immer noch unter der des BST liegt, die relative Dichte aber über der BST-Probe, lässt sich durch den Unterschied in den Gründichten erklären, welche beim MBO bei durchschnittlich 66,7 %TD lag und beim BST bei 54,2 %TD.

Aufgrund der hohen dielektrischen Güte ließ sich das MBO nicht mit hoher Genauigkeit bei 13,56 MHz dielektrisch charakterisieren. Es wurde stattdessen eine Niederfrequenz-Messung bei 100 kHz durchgeführt, dessen Ergebnisse in Tabelle 5 aufgeführt sind.

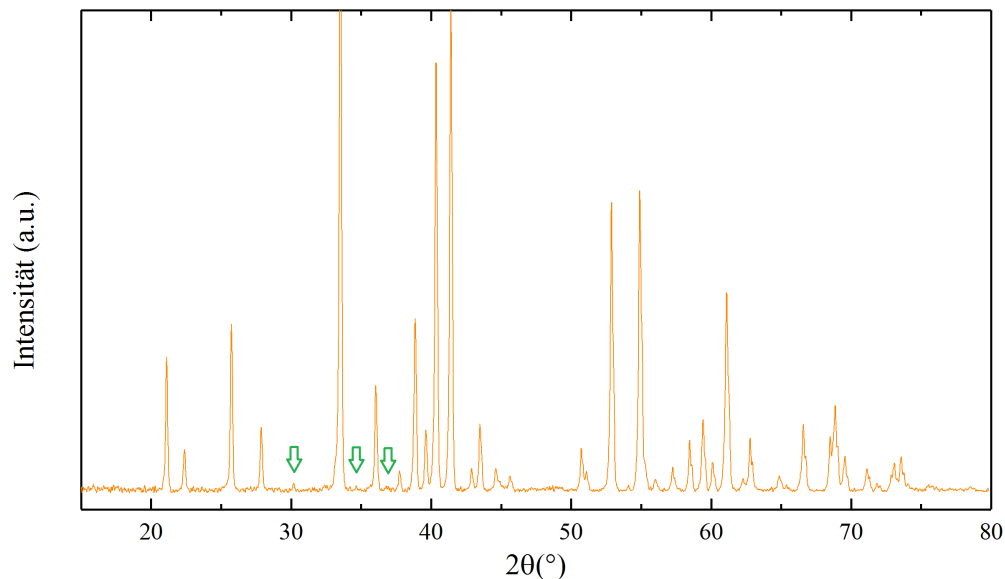


Abbildung 14: XRD-Messung des MBO-Pulvers nach dem Mahlschritt. Neben der erwünschten Phase lässt sich $Mg_2B_2O_5$ identifizieren (die größten Peaks sind mit grünen Pfeilen markiert). Da sowohl ihr Anteil an der Mischung sehr gering ist als auch ihre Eigenschaften mit denen der erwünschten Phase ähnlich, wurde das Material als weitgehend reinphasig betrachtet.

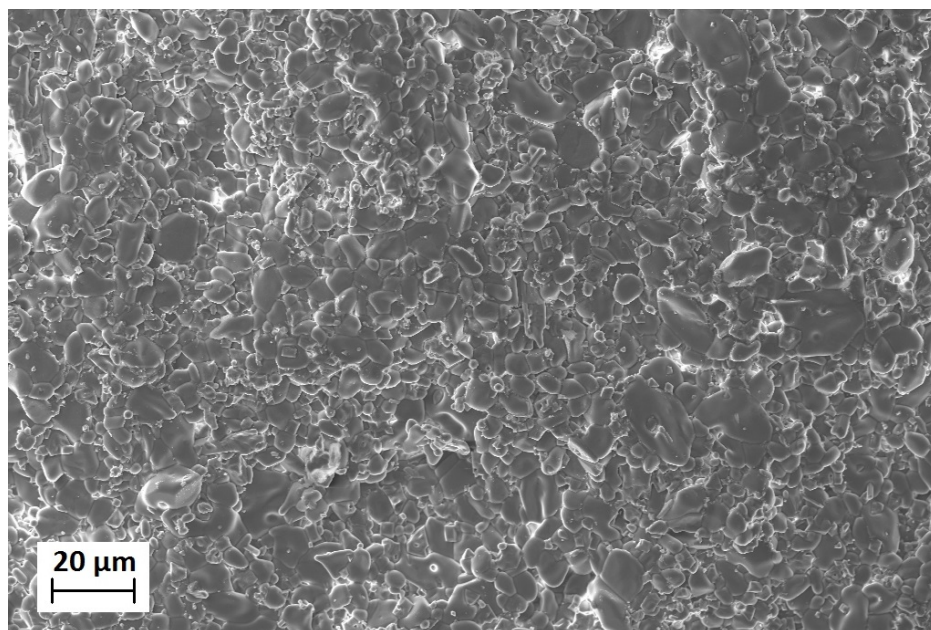


Abbildung 15: Mittels InLens-Detektor aufgenommenes REM-Bild des gesinterten MBO-Pellets. Das Gefüge ist sehr dicht und zeigt eine geringe Porosität.

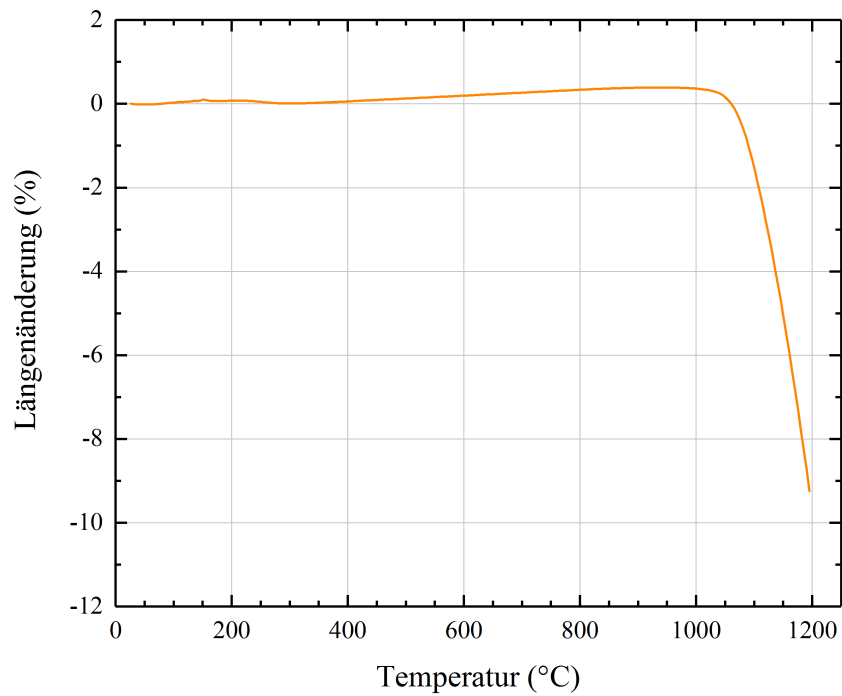


Abbildung 16: Dilatometer-Messung des MBO-Granulats. Die mittels Interpolation bestimmte Onset-Temperatur beträgt 1075 °C. Es findet eine nahezu vollständige Verdichtung bereits bei einer Maximaltemperatur von 1200 °C statt. Diese findet teilweise in der Haltezeit statt und ist deswegen hier nicht sichtbar - die finale Längenänderung betrug 14,15 %. Im Anhang in Abbildung 47b ist der gesamte Verlauf in Zeitabhängigkeit dargestellt.

2.3 Kompositmaterial

2.3.1 Stand der Technik

Um die sehr attraktiven ferro- oder paraelektrischen Eigenschaften von BST zu nutzen, aber dabei nicht den signifikanten Preis hoher dielektrischer Verluste und hoher Sintertemperaturen in Kauf nehmen zu müssen, wird BST oder Bariumtitanat in vielen Fällen als Teil eines Kompositmaterials verwendet. Wie in Kapitel 1.1.4 erläutert, ermöglicht eine Kompositbildung für die Eigenschaften einen Kompromiss zwischen den Eigenschaften des Ferro- oder Paraelektrikums und denen des Partnermaterials. Des Weiteren können aber auch andere synergetische Effekte auftreten, wie beispielsweise eine Absenkung der Sintertemperatur durch gegenseitige Beeinflussung der Korngrenzen oder eutektische Kombinationen.

Gegenwärtig sind eine Vielzahl an Kombinationen untersucht und in Anwendung. So sind Systeme mit einer anderen Keramik, wie beispielsweise MgO [11, 27, 79, 80] oder $\text{MgTiO}_3/\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ [28, 29, 81] etabliert. Diese Magnesiumoxid-Keramiken bieten sehr hohe dielektrische Güten von über 10^4 [82, 83]. MgO ist beim Sintervorgang chemisch stabil, es finden also keine ungewollten Reaktionen im Komposit statt. Dies steht in Verbindung mit dessen hoher individueller Sintertemperatur von etwa 2600°C [80], welche allerdings auch die Herstellung einer dichten Keramik mit konventionellen Methoden erschweren. Die Sintertemperatur der Magnesiumtitanate liegt mit etwa 1400°C [84] tiefer als die von MgO, allerdings immer noch höher als die des BST.

Dielektrisch führen diese Komposite erwartungsgemäß zu einem Kompromiss der dielektrischen Eigenschaften, mit höherer Güte und geringerer Permittivität und Steuerbarkeit im Vergleich zu reinem BST.

Eine neuere Variante der Magnesium-basierten Dielektrika stellen die Magnesiumborate (MBO, siehe Kapitel 2.2.1) dar. Sie führen in Kompositen ebenfalls zu erwartungsgemäß veränderten dielektrischen Eigenschaften, haben darüber hinaus aber auch einen synergetischen Effekt auf die gemeinsame Sintertemperatur. Zhang et al. [12, 33] erreichten mit einer Sintertemperatur von 1100°C Dichten von über 94%TD.

Auch BST-Polymer-Komposite sind bereits vielfach untersucht worden. So zeigen BST/Polymethylmethacrylat (PMMA)-Komposite besonders im Hochfrequenzbereich geringere Verluste als reines BST [85]. Vor allem bieten sie aber die Möglichkeit, additive Verfahren zur Herstellung elektrischer Bauteile zu verwenden, so zum Beispiel durch Tintenstrahldruck. Dieser ermöglicht die Fertigung von Bauteilen mit dielektrischen Lagen von unter $1\ \mu\text{m}$ Dicke [10], wodurch hohe spezifische Kapazitäten zu erreichen sind. Auch können flexible Substrate eingesetzt werden, welche neuartige Designs von beispielsweise Antennen ermöglichen [86]. Dadurch, dass diese Komposite nicht hoch gesintert werden können, ist ihre Verarbeitung flexibel und günstig, allerdings bieten sie dafür üblicherweise

signifikant niedrigere Permittivitäten und nahezu keine Steuerbarkeiten im Vergleich zu gesinterten keramische Komposite. Ausnahmen hiervon wurden durch sehr hohe BST-Anteile [87] oder sehr dünne Schichten und dadurch sehr hohe elektrische Feldstärken erreicht [88].

2.3.2 Prozessführung

Zur Herstellung homogener Kompositpulver wurden BST- und MBO-Pulver in verschiedenen Zusammensetzungen bei 70 g Gesamtpulvermenge in einer Planetenkugelmühle mit 750 g Yttriumstabilisierten ZrO_2 Mahlkugeln $\varnothing = 3$ mm pro 500 mL Mahlbecher für vier Stunden bei 200 U min^{-1} mit Isopropanol vermahlen. Es wurden hierbei Zusammensetzungen über den gesamten Zusammensetzungsraum angestrebt. Es wurde hierbei nach den Volumenanteilen kategorisiert und die Einwaagen somit entsprechend den Dichten $\rho_{BST} = 5,69 \text{ g cm}^{-3}$ [7] und $\rho_{MBO} = 3,09 \text{ g cm}^{-3}$ [32] ausgelegt. Nach der Mahlung wurden die Mahlkugeln abgesiebt, das Isopropanol rotationsverdampft und die Mischung über Nacht getrocknet.

Für die dielektrische Charakterisierung wurde die Granulatherstellung und die Formgebung analog zur der des BST durchgeführt (vergleiche Kapitel 2.1.2), bis auf die Sinter Temperatur, die bei $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ lag.

2.3.3 Sinterverhalten

Das Sinterverhalten der Komposite wurde ausführlich untersucht, um Möglichkeiten und Grenzen der späteren Strukturierung aufzuzeigen. In Abbildung 17 sind das Verdichtungsverhalten von reinem BST, MBO und drei verschiedenen nominellen Kompositzusammensetzungen in der Aufheizphase gezeigt. Es kann beobachtet werden, dass der Beginn der Verdichtung bei allen Kompositen bereits knapp über $900 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt. Alle Komposite weisen bei $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ eine lineare Schwindung von über 10 % auf, während die von BST und MBO weniger als 2 % beträgt. Es liegt eine beidseitig sinterverstärkende Wirkung der Materialien vor. Die 4:6 BST:MBO Mischung weist ab dem Einsetzen der Verdichtung an jeder Temperatur eine mindestens 5 % höhere Verdichtung als die 1:9 und die 9:1 Mischungen auf. Die Mischung mit 10 Vol.-% MBO ist wiederum der mit 90 Vol.-% MBO voraus, was dem prinzipiell früheren Sintern des MBO im Vergleich zu BST zugeschrieben werden kann. Des Weiteren ist auffällig, dass während alle anderen Zusammensetzungen bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1370 \text{ }^\circ\text{C}$ für reines BST) entweder ihre Verdichtung noch fortsetzen (reines MBO und BST:MBO 9:1) oder deutlich verlangsamen (reines BST und BST:MBO 1:9), die BST:MBO 4:6 Mischung nach einer deutlichen Verlangsamung um etwa $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ bei weiterer Temperaturerhöhung weiter verdichtet. Zur Untersuchung dieser Unstetigkeit wurden die Dilatometriedaten dieser Probe mit einer DSC-Messung verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 zu sehen. Die grüne Linie gibt hierbei die

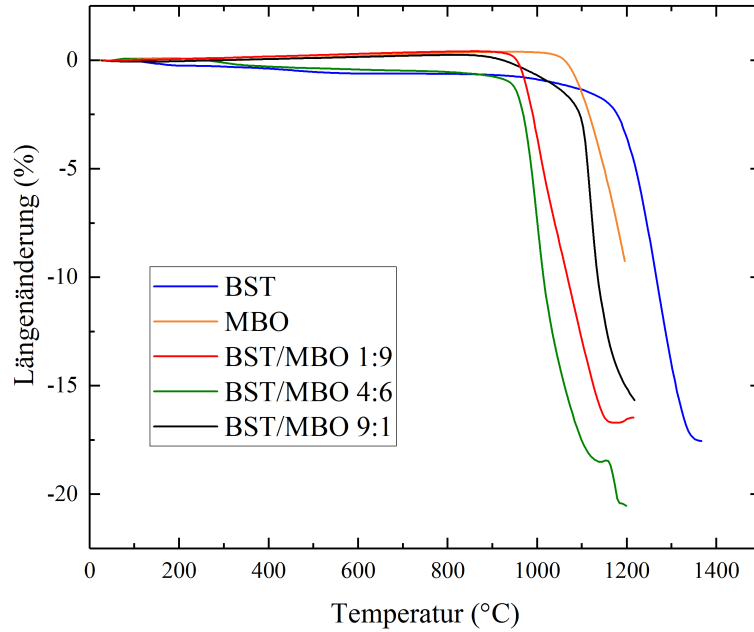


Abbildung 17: Vergleich der Dilatometer-Messungen von BST, MBO und drei verschiedenen Kompositen. Das Verdichtungsverhalten von reinem BST (blau) und MBO (orange) wurden in den Kapiteln 2.1.3 und 2.2.3 bereits diskutiert. Auffällig sind die Verdichtung aller Komposite bei niedrigeren Temperaturen im Vergleich zu beiden Reinstoffen, so beträgt der interpolierte Onset des 4:6 Komposits 947 °C. Des Weiteren ist der sinterverstärkende Effekt für Mischungen ähnlicher Anteile stärker als für die Randwerte [89].

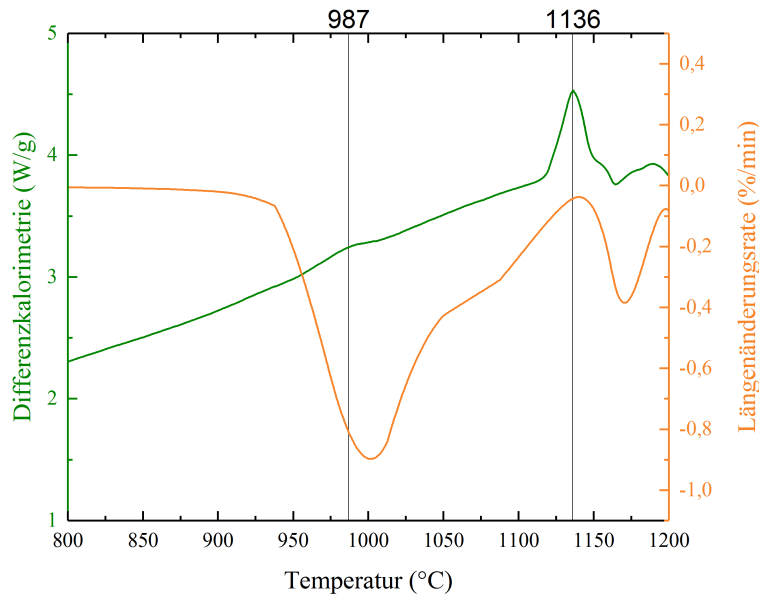


Abbildung 18: Gegenüberstellung der DSC und Dilatometerergebnisse für ein nominelles BST:MBO 4:6 Komposit. In grün ist die spezifische Energieaufnahme des Probenmaterials gezeigt, in orange die Ableitung der linearen Schwindung. Es können zwei Peaks erkannt werden, einer bei etwa 987 °C, welcher dem Einsetzen der Verdichtung zugeordnet werden kann. Der zweite, stark endotherme Peak bei 1136 °C leitet eine weitere Verdichtungsphase ein [89].

spezifische Energieaufnahme der Probe an. Zum Vergleich ist die Ableitung der in Abbildung 17 aufgeführten Längenänderung in orange gezeigt. In den DSC-Daten können mehrere Peaks erkannt werden. Ein schwacher, sehr breiter Peak bei etwa 987 °C stimmt mit der Hauptverdichtung der Probe überein und kann dementsprechend als Aktivierungsenergie des Sintervorgangs interpretiert werden. Ein zweiter, starker Peak bei 1136 °C läutet die zweite Verdichtungsphase ein. Er ist stark endotherm und im Gegensatz zu dem ersten Peak scharf; sein FWHM beträgt etwa 18 °C. Dies deutet auf eine Phasenumwandlung hin.

Zur Analyse dieses Vorgangs wurde eine in-situ XRD Messung an dieser Probe durchgeführt. Die Probe wurde von Raumtemperatur bis 1200 °C erhitzt und währenddessen mehrmals gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 dargestellt. Es kann beobachtet werden, dass die Probe bei 25 °C vor dem Heizvorgang aus BST und MBO (und geringen Mengen Mg₂B₂O₅, siehe Kapitel 2.2.3) besteht. Beim Aufheizvorgang dehnt sich das Material aus, wodurch eine Verschiebung aller Peaks stattfindet. Bis 1120 °C ist keine deutliche Veränderung der relativen Peakpositionen zu erkennen. Bei 1130 °C schwächen sich allerdings die MBO Peaks signifikant ab. Auch wird ein neuer Peak bei etwa 2θ = 36° sichtbar. Hier noch sehr schwach ausgeprägt, lässt sich dieser ab 1200 °C klar Mg₂TiO₄ zuordnen. Ein Vergleich der Ausgangsprobe und der Probe bei 1200 °C ist im Anhang in Abbildung 48 gezeigt. Um die Bildung einer Schmelzphase zu untersuchen, wurden Untersuchungen zu Proben durchgeführt, welche auf einem Sinterbett gesintert wurden. ICP-OES Messungen und geometrische Messungen sind im Anhang unter Tabelle 18, Abbildung 50a und Abbildung 50b gelistet. Hieraus ergibt sich ein Ausfließen von Material ab etwa 1100 °C. Beim Abkühlvorgang der in-situ XRD Messung fällt ab etwa 900 °C eine Teilung der BST Peaks auf, welche auch beim vollständigen Abkühlen auf Raumtemperatur bestehen bleibt. Eine Überlagerung des Spektrums vor und nach dem Temperaturprogramm ist im Anhang in Abbildung 49 gezeigt. Die Peakpositionen des BSTs vor dem Heizvorgang entsprechen hierbei den kleineren der geteilten Peaks nach dem Temperaturzyklus, es liegt also ein zweiter Anteil mit größeren Gitterkonstanten vor. Dies könnte durch den Verlust von Titan-Ionen des BSTs und den damit verbundenen Sauerstoff-Leerstellen erklärt werden.



Die zweite dieser Möglichkeiten findet in der Literatur im System BST/MgO mit höheren Sinteremperaturen bereits Erwähnung [27]. Auch wurde in einem System aus Kalzium-dotiertem

BST und MgO die Bildung von MgTiO_3 bei einer Sintertemperatur von 1340°C beobachtet [90]. Alternativ denkbar wäre die Interdiffusion von Bor auf Zwischenraumpositionen innerhalb des BST. Dies wurde von Qi et al. [30] beobachtet. Durch die Dotierung von Bariumtitanat mittels Boroxid wurde hier eine Ausdehnung der BT Zelle erreicht.

Auch eine Umverteilung der Sr-Ba-Balance würde zu einer Ausdehnung eines Teils der BST-Zelle führen (spinodale Entmischung), da das Bariumion größer ist als das Strontiumion (vergleiche Tabelle 1).

Um herauszufinden, welche Vorgänge in der Realität auftreten und ob diese Mechanismen unter Umständen schon bei tieferen Sintertemperaturen zu finden sind, wurde ein EDX-Linienprofil über die Grenze zwischen einem BST- und einem MBO-Bereich eines regulär bei 1050°C gesinterten BST:MBO 4:6 Komposits aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 zu sehen. Aufgeführt sind die atomaren Anteile der verschiedenen Elemente über die Distanz, der REM-Ausschnitt ist oben rechts zu sehen. Von einer Interpretation der Übergangsregion (mittig, in grau markiert) wird aufgrund der Anregungsbirne des EDX-Geräts abgesehen. Bei der Betrachtung des BST- und des MBO-Bereichs fällt vor allem die Anwesenheit von Titan im MBO auf. Eine vergleichbare Gegendiffusion von Magnesium kann nicht detektiert werden.

Zur Bestätigung dieser Ergebnisse wurde eine ToF-SIMS Messung an einem $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ Ausschnitt einer gleichen Probe durchgeführt. In Abbildung 21 sind verschiedene Elementkartierungen derselben Stelle zu sehen, die Elementspektren sind im Anhang unter Abbildung 52 geführt. Die ersten drei Karten (Abbildung 21 a, b, c) stellen jeweils die Überlagerung von Barium, Strontium und Titan mit Magnesium dar. Bei genauer Betrachtung kann beobachtet werden, dass lediglich in Abbildung 21 c, also der Überlagerung von Magnesium und Titan signifikante Vermischung auftritt. In der vierten Karte, Abbildung 21 d, sind Strontium, Titan und Barium überlagert. Da diese alle zur BST-Phase gehören, sollte keine der Farben ohne Vermischung auftreten. Zu beobachten ist aber ein Auftreten von reinem Grün, also Titan außerhalb des BST. Auffällig ist hierbei das gruppierte Auftreten der Interdiffusion, was den Verdacht auf das Vorliegen in einer Fremdphase erhärtet.

Die Detektion dieser titanreichen Gebiete ist mittels REM möglich. In Abbildung 22 ist eine Elektronenmikroskopaufnahme des bei 1050°C für 2 h gesinterten BST:MBO 4:6 Komposits gezeigt. Auf der linken Seite kann hierbei das Original des mittels AsB-Detektor aufgenommenen Bildes gesehen werden, auf der rechten Seite eine kolorierte Überlagerung zwecks besserer Erkennbarkeit der verschiedenen Phasen. Während für diese Aufnahme ein Bereich mit stark überproportionaler Anwesenheit der Fremdphase gewählt wurde, ist dennoch die klare Agglomeration des interdiffundierten Titans hiermit gut zu erklären.

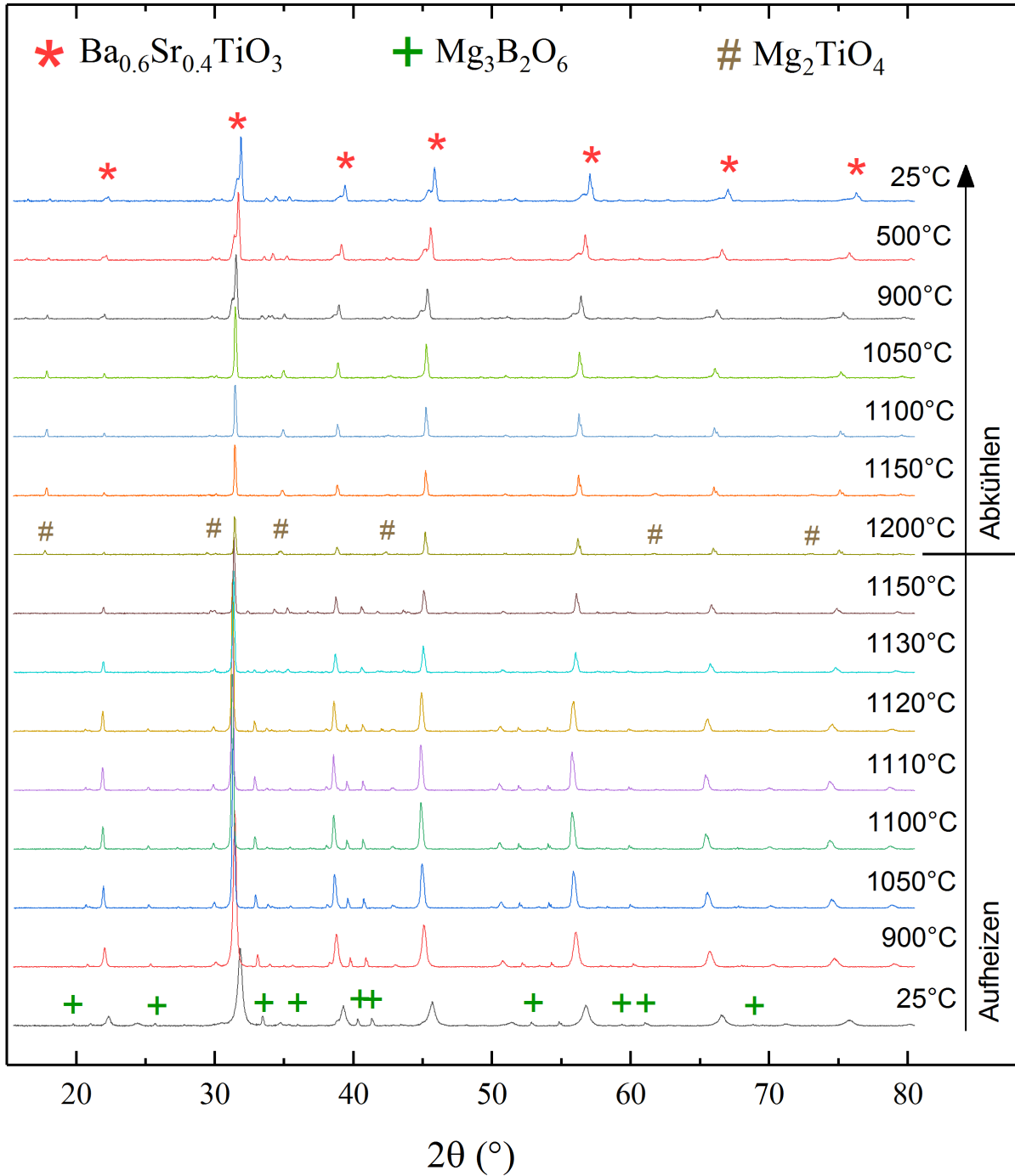


Abbildung 19: In-situ XRD-Messung des BST:MBO 4:6 Komposits. Das Temperaturprogramm wurde bei den rechts genannten Temperaturen pausiert um die Spektren aufzunehmen. Der Übersicht halber sind alle Peaks nur an einzelnen Messungen markiert.

Vor Beginn des Aufheizvorgangs sind in der Probe BST, MBO (beide Phasen, siehe Kapitel 2.2.3) und SiO (Probenträger, nicht markiert) zu erkennen. Beim Aufheizen findet durch die Ausdehnung des Materials eine Verschiebung aller Peaks statt. Ab 1130 °C verschwinden die MBO-Peaks und Mg_2TiO_4 Peaks treten in Erscheinung. Beim Abkühlvorgang ist ab etwa 900 °C eine Zweiteilung der BST-Peaks zu erkennen [89].

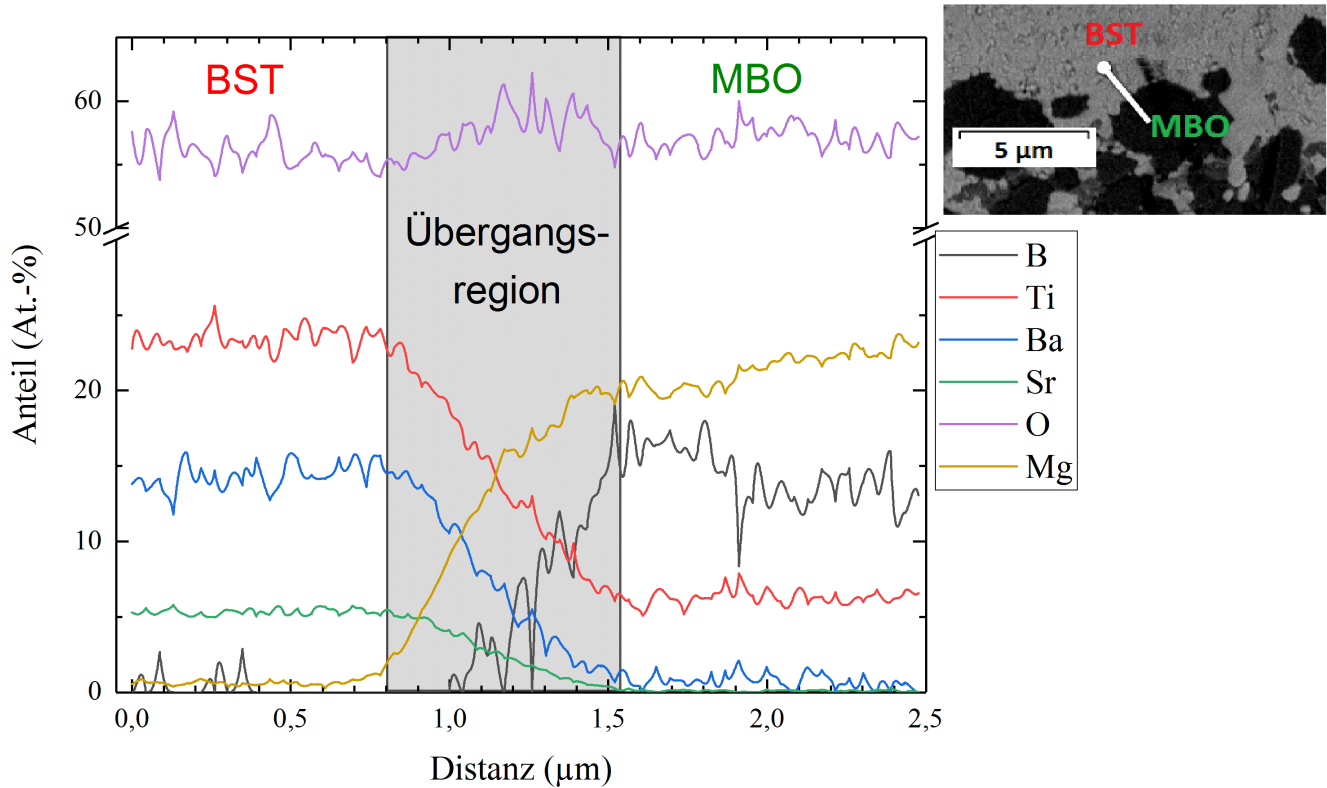


Abbildung 20: EDX-Linienprofil über eine Grenze zwischen einer BST- und einer MBO-Region mit dazugehörigem REM-Bild. Die betrachtete Probe ist ein bei 1050 °C für 2 h gesintertes BST:MBO 4:6 Komposit. Aufgrund der endlichen Anregungsbirne des EDX wird von einer Interpretation der Übergangsregion abgesehen. Erkennbar ist vor allem die Anwesenheit von Titan in der MBO-Region, welche nicht stöchiometrisch durch entgegengesetzte Magnesiummigration ausgeglichen ist [89].

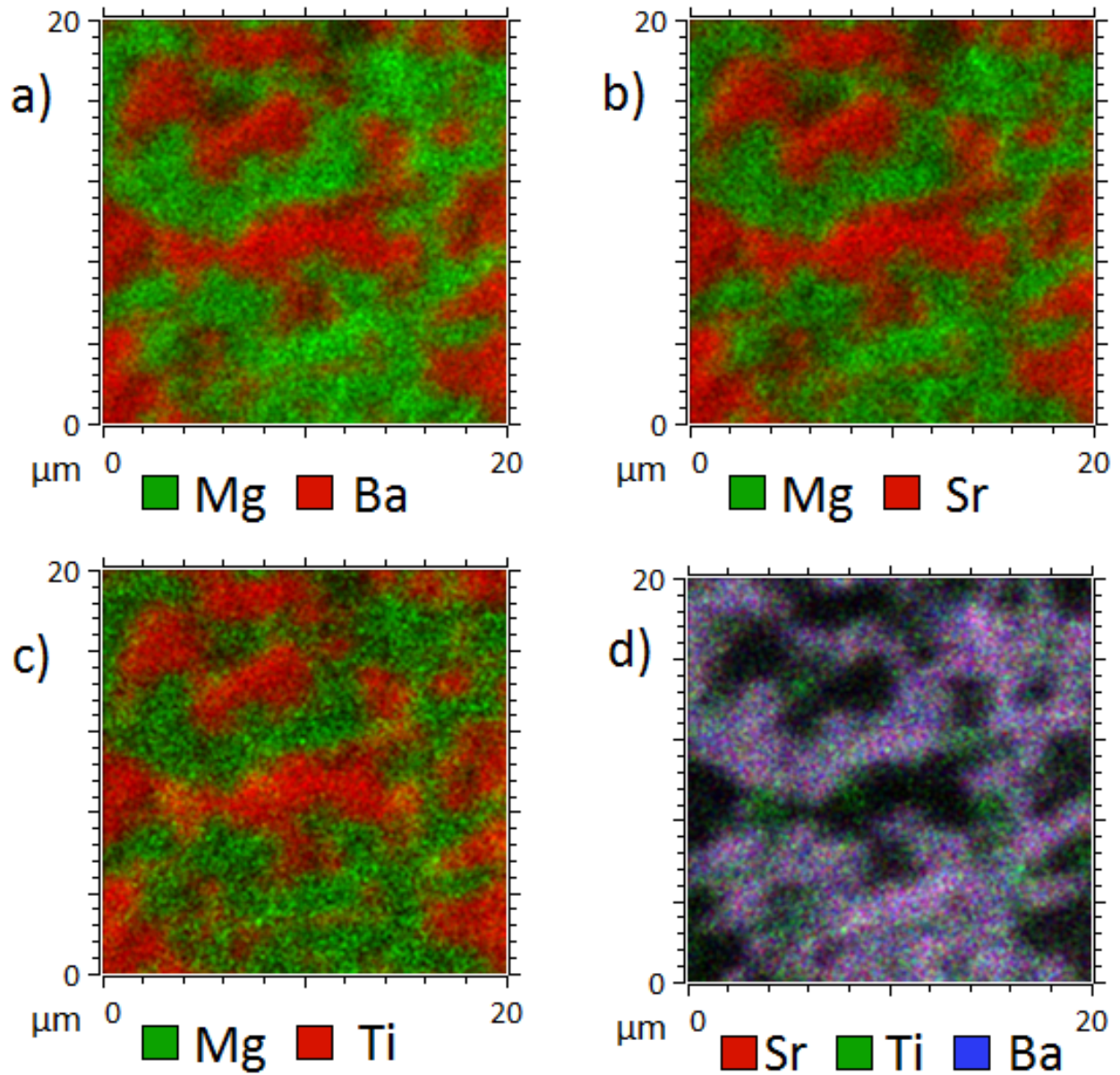
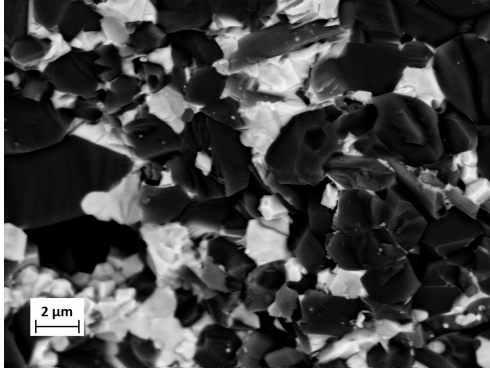
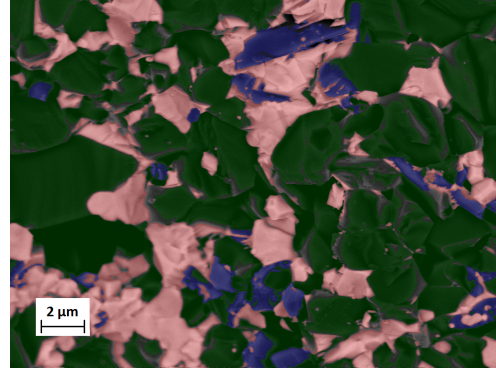


Abbildung 21: ToF-SIMS Kartierung eines bei 1050 °C für 2 h gesinterten BST:MBO 4:6 Komposits. In a, b und c ist die Überlagerung von Magnesium mit Barium, Strontium und Titan gezeigt. Bei genauer Beobachtung fällt eine Mischung von Mg und Ti (resultierend in gelber Farbe) in c auf. In d ist die Überlagerung von Strontium, Titan und Barium aufgeführt. Auffällig ist die Mischung von Titan mit Magnesium außerhalb der BST-Phase [89].



(a) REM-Bild ohne Überlagerung. In Schwarz ist hierbei das MBO, in Weiß das BST zu sehen. Es kann aber auch eine dritte, graue Phase identifiziert werden. Aufgrund der vorherigen Untersuchungen ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um Mg_2TiO_4 handelt.



(b) Selbige Aufnahme, farbüberlagert zur besseren Erkennbarkeit der verschiedenen Graustufen. Das BST ist rot dargestellt, das MBO grün und die Zwischenphase blau. Für diese Aufnahme wurde ein Ausschnitt mit stark überproportionalem Auftreten der Fremdphase gewählt.

Abbildung 22: Elektronenmikroskopaufnahme mittels AsB-Detektor des bei 1050°C für 2 h gesinterten BST:MBO 4:6 Komposits [89].

2.3.4 Dielektrisches Verhalten

Um Aussagen über den Einfluss des Mischungsverhältnisses auf die dielektrischen Eigenschaften treffen zu können, wurde eine Probenreihe über den gesamten Zusammensetzungsbereich hergestellt. Die mittels geometrischer Messungen und Bildauswertung bestimmte Daten dieser Proben sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Beispiele für die hierbei verwendeten Aufnahmen sind in Abbildung 23 gezeigt. Ein Beispiel für den Ablauf der Bildauswertung ist im Anhang in Abbildung 51 gegeben. Die Proben wurden wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben hergestellt, die Komposite also bei 1050°C und das reine MBO bei 1200°C gesintert. Diese konstante Sintertemperatur führt für die verschiedenen Kompositzusammensetzungen zu geringfügig unterschiedlichen Dichten, allerdings führt sie auch zu vergleichbaren Korndurchmessern, welche einen deutlich stärkeren Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften besitzen (vergleiche Kapitel 2.1.1). Auf einen Vergleich mit reinem BST wurde an dieser Stelle verzichtet, da durch die stark unterschiedlichen Sinterbedingungen eine Vergleichbarkeit nicht hergestellt werden konnte.

Die Dichte der Proben beträgt, bis auf die 17,8 Vol.-% MBO Probe, stets über 90 %TD. Somit ist die Porosität ausreichend gering, um die Hochspannungsfestigkeit der Proben zu gewährleisten. Die Gleichmäßigkeit der Längendicke der Proben ist ebenfalls von Bedeutung, da eine große Abweichung hier zu einem Fehler der berechneten elektrischen Feldstärke führen würde. Der bestimmte Äquivalentdurchmesser der BST-Körner lässt keinen eindeutigen Trend erkennen und unterliegt nur leichten Schwankungen.

Tabelle 6: Tabelle mit Eigenschaften der hergestellten Proben. Der MBO-Anteil und der Äquivalentdurchmesser sind der Bildanalyse entnommen, während die Höhe und die Dichte geometrisch bestimmt wurden.

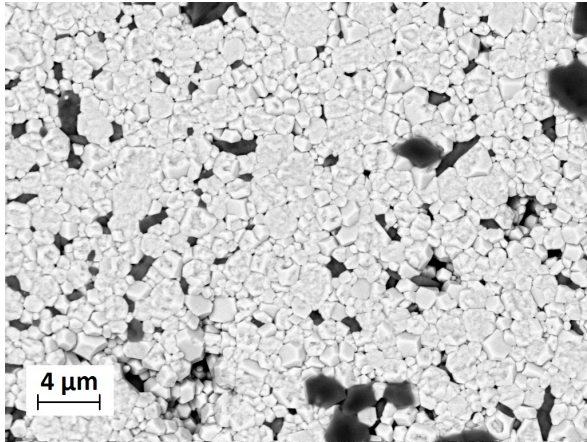
MBO Anteil (Vol.-%)	Höhe (mm)	Dichte (% TD)	Äquivalentdurchmesser der BST Körner (μm)
$17,78 \pm 0,17$	$0,47 \pm 0,04$	$88,1 \pm 0,2$	$0,99 \pm 0,08$
$21,99 \pm 0,33$	$0,47 \pm 0,03$	$93,8 \pm 1,0$	$0,81 \pm 0,17$
$32,05 \pm 0,45$	$0,47 \pm 0,03$	$94,2 \pm 0,1$	$1,01 \pm 0,03$
$41,93 \pm 1,92$	$0,46 \pm 0,03$	$95,4 \pm 0,2$	$1,03 \pm 0,03$
$47,07 \pm 0,71$	$0,46 \pm 0,03$	$97,5 \pm 0,2$	$1,02 \pm 0,02$
$54,52 \pm 2,96$	$0,49 \pm 0,04$	$95,5 \pm 0,1$	$1,02 \pm 0,02$
$69,75 \pm 0,37$	$0,47 \pm 0,04$	$95,8 \pm 0,1$	$1,04 \pm 0,03$
$75,00 \pm 1,48$	$0,47 \pm 0,03$	$93,6 \pm 0,4$	$0,98 \pm 0,09$
$79,68 \pm 3,15$	$0,46 \pm 0,03$	$91,3 \pm 0,7$	Nicht bestimmbar
$100,00 \pm 0,00$	$0,50 \pm 0,05$	$97,2 \pm 0,2$	Nicht bestimmbar

Die dielektrischen Messergebnisse dieser Proben sind in Abbildung 24 gezeigt. Bestimmt wurden hierbei die Permittivität und der dielektrische Verlust über Temperatur, Frequenz und angelegter Spannung, alle weiteren Größen sind hieraus berechnet oder abgeleitet. Die gemessenen Werte sind in blau dargestellt, zu Vergleichszwecken sind die Modellvorhersagen des MEMA-Modells [13, 16] in orangenen Linien dargestellt. Die Vorhersagen für die Steuerbarkeit und die daraus berechnete Materialgüte sind hierbei mit den Werten für ein vollständig gesteuertes Paraelektrikum berechnet und dementsprechend kritisch zu betrachten (vergleiche Kapitel 1.1.4).

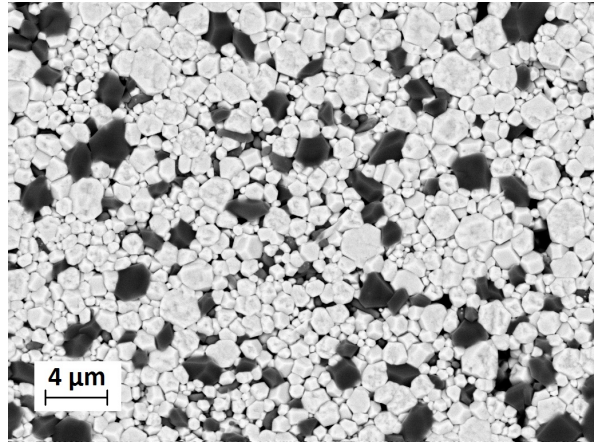
Die Messungen wurden bei 13,56 MHz durchgeführt, mit Ausnahme der Verlustmessung des reinen MBOs, da hier die Präzision der HF-Messung nicht ausreichend war. Diese wurde bei 100 kHz bestimmt und ist dementsprechend nur begrenzt vergleichbar.

Die Verläufe der Permittivität, des dielektrischen Verlusts und der Steuerbarkeit (Abbildung 24a, 24b und 24c) werden alle gut durch das MEMA-Modell beschrieben, mit den größten Abweichungen im Bereich zwischen 40 Vol.-% MBO und 60 Vol.-% MBO. Hier neigen diese Eigenschaften eher zu schwächerer Ausprägung der paraelektrischen Eigenschaften, was durch die Passivierung gewisser BST-Anteile durch Verlust ihrer polarisierbarer Titan-Ionen durch Interdiffusion erklärt werden kann (vergleiche Kapitel 2.3.3). Da in diesem Zusammensetzungsbereich die größte Zahl an Kontaktflächen zwischen beiden Materialien auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass der Effekt hier maximale Ausprägung besitzt.

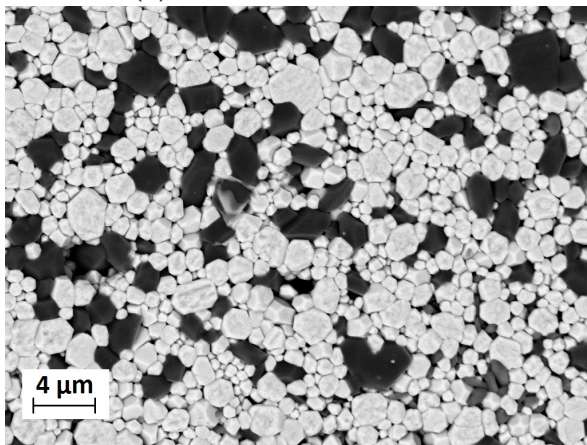
2 UNSTRUKTURIERTE KOMPOSITE



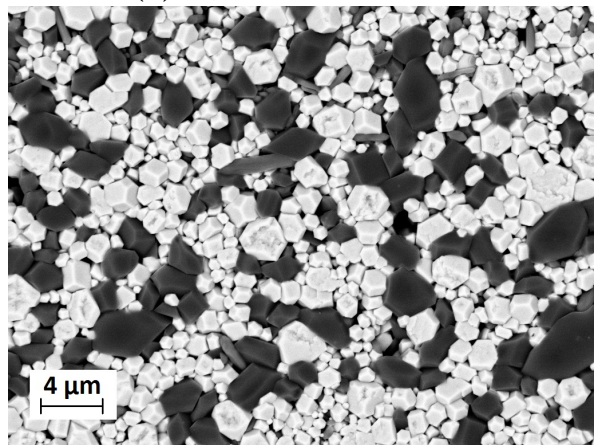
(a) 17,8 Vol.-% MBO Anteil



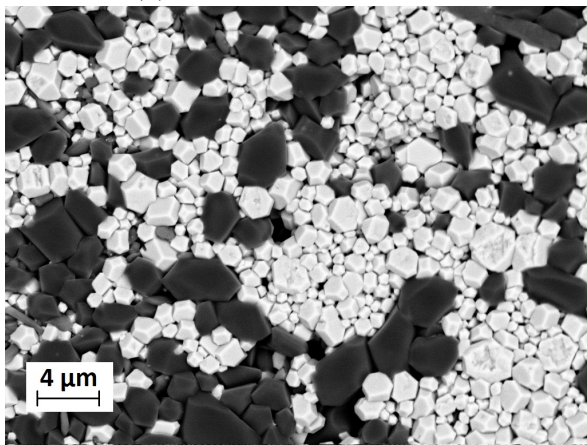
(b) 22,0 Vol.-% MBO Anteil



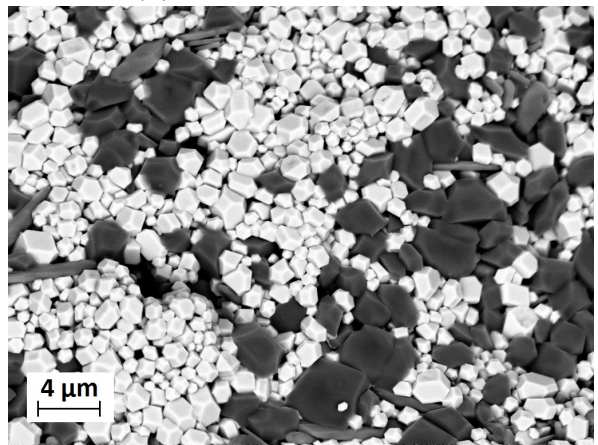
(c) 32,1 Vol.-% MBO Anteil



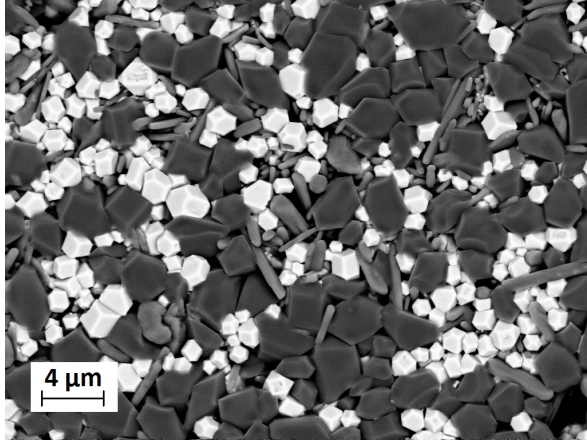
(d) 41,9 Vol.-% MBO Anteil



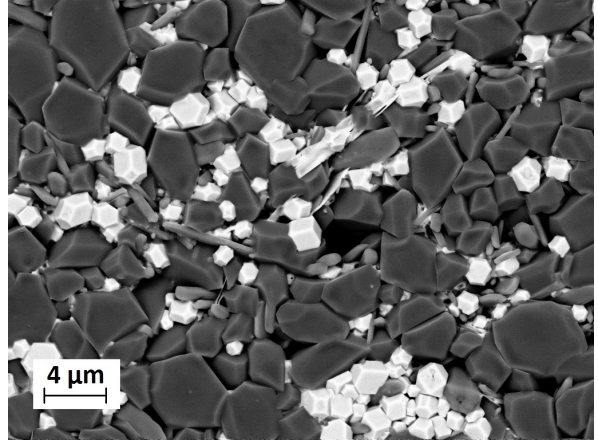
(e) 47,1 Vol.-% MBO Anteil



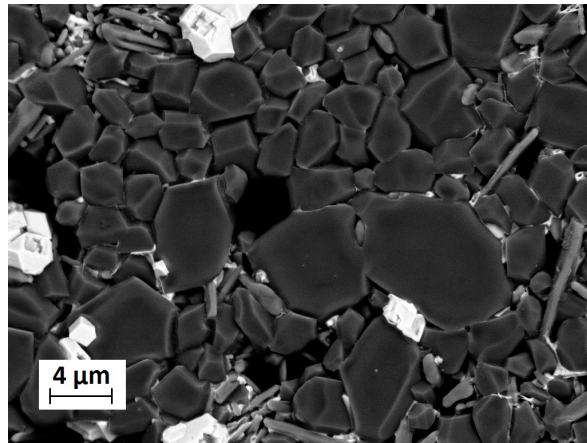
(f) 54,5 Vol.-% MBO Anteil



(g) 69,8 Vol.-% MBO Anteil



(h) 75,0 Vol.-% MBO Anteil



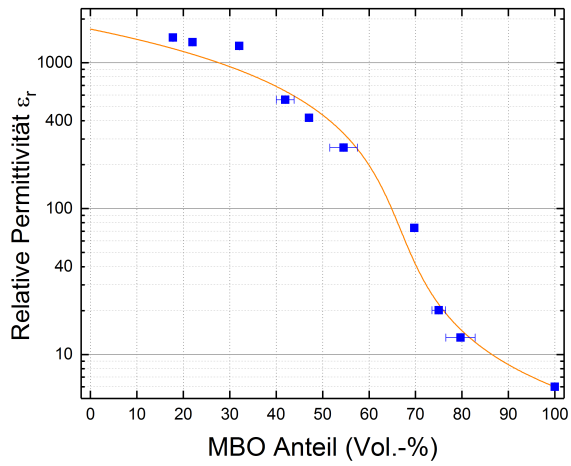
(i) 79,7 Vol.-% MBO Anteil

Abbildung 23: Elektronenmikroskopaufnahmen mittels AsB-Detektor der bei 1050 °C für 2 h gesinterten BST:MBO Komposite aller für die dielektrische Charakterisierung hergestellter Zusammensetzungen [89].

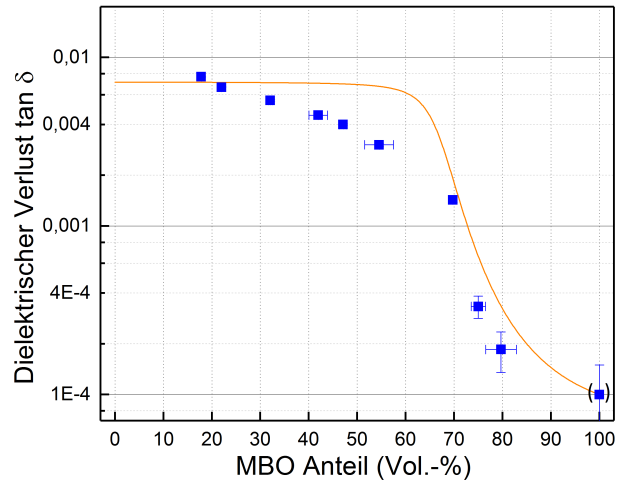
Durch Betrachtung des Verhaltens von Materialgüte und CQF (Abbildung 24d und 24e) fällt allerdings auf, dass dieser Effekt Zusammensetzungen in diesem Verhältnis keineswegs für steuerbare Anwendungen unbrauchbar macht. Beide Größen nehmen, getrieben durch das frühe Absinken des dielektrischen Verlusts, bei circa 60 Vol.-% ihre Maxima an. Diese Zusammensetzungen besitzen dementsprechend das beste Verhältnis von Steuerbarkeit zu Verlust, sowohl im ungesteuerten als auch im gesteuerten Zustand. Hiernach folgt ein drastischer Abfall der Steuerbarkeit durch das Erreichen der Perkolationschwelle, was auch zum Absinken der Materialgüte und des CQF führt. Die Bestimmung der Curie-Temperatur erfolgte über Ermittlung des Maximums des Permittivitäts/ Temperatur-Verlaufs (beispielhaft gezeigt im Anhang in Abbildung 55). Aufgrund der Relaxoreigenschaften von BST und besonders BST/MBO Kompositen (vergleiche Kapitel 2.1.3) ist dieses Vorgehen recht ungenau. Dennoch kann eine klare Tendenz ab etwa 45 Vol.-% MBO Anteil erkannt werden, bei der die Curie-Temperatur stark absinkt. Über 60 Vol.-% MBO liegt sie unterhalb des Temperaturbereichs des Kühlaufbaus. Eine Passivierung von BST-Bereichen könnte auch hier verantwortlich sein, da durch weniger zusammenhängendes aktives Material eine spontane Polarisierung erschwert wird und somit geringere thermische Energien genügen, um diese zu stören.

Eine weitere Auffälligkeit der Komposite ist in dem Verhalten der Güte in Abhängigkeit der Frequenz zu sehen. In Abbildung 25 sind die entsprechenden Daten für die reine BST-Probe, der 17,8 Vol.-% MBO-Probe und der 54,5 Vol.-% MBO Probe gegenübergestellt. Während die Lage der Resonanzen selbst mittels der Geometrie der Probe beeinflusst werden kann, fällt im Vergleich mit der reinen BST-Probe auf, dass neben der prinzipiell höheren Güte vor allem ein signifikanter Rückgang der Zahl der Resonanzen beobachtet werden kann. Während zwischen den beiden Kompositen keine qualitative Änderung mehr auftritt, führt die Zugabe von weiterem MBO neben dem Anstieg des Gütefaktors zu weiterer Abschwächung der verbleibenden Resonanzen.

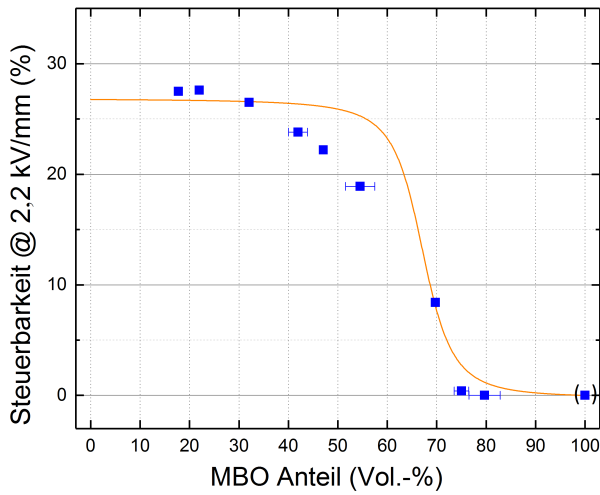
Eine ausreichende Erklärung dieses Effekts konnte noch nicht erbracht werden. Während eine Mischung des BST-Gefüges mit einer zweiten Phase, welche keine piezoelektrischen oder elektrostriktiven Eigenschaften zeigt, eine Resonanzschwingung dämpfen könnte, wird dieses Phänomen in weiteren Projekten untersucht werden.



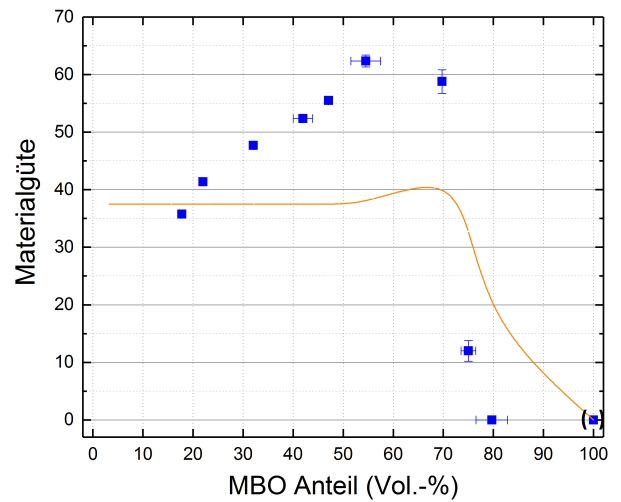
(a) Verlauf der Permittivität



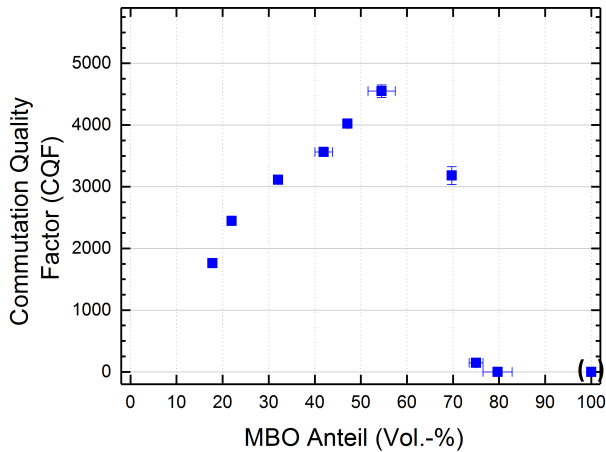
(b) Verlauf des dielektrischen Verlusts



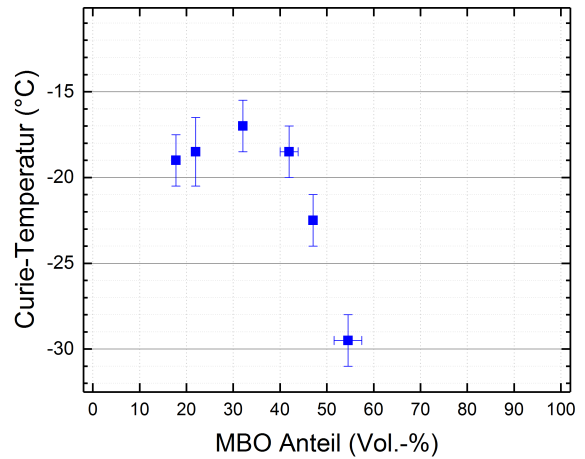
(c) Verlauf der Steuerbarkeit



(d) Verlauf der Materialgüte



(e) Verlauf des CQF



(f) Verlauf der Curie-Temperatur

Abbildung 24: Dielektrische Daten der Zusammensetzungsreihe, bis auf die 100 Vol.-% MBO Probe wurden alle bei 13,56 MHz gemessen. Die reine MBO-Probe wurde bei 100 kHz vermessen. Die Messergebnisse sind in blau dargestellt, während die MEMA-Modellvorhersagen in orange gekennzeichnet sind. Eine tabellarische Auflistung der Messwerte ist im Anhang in Tabelle 19 gegeben [89].

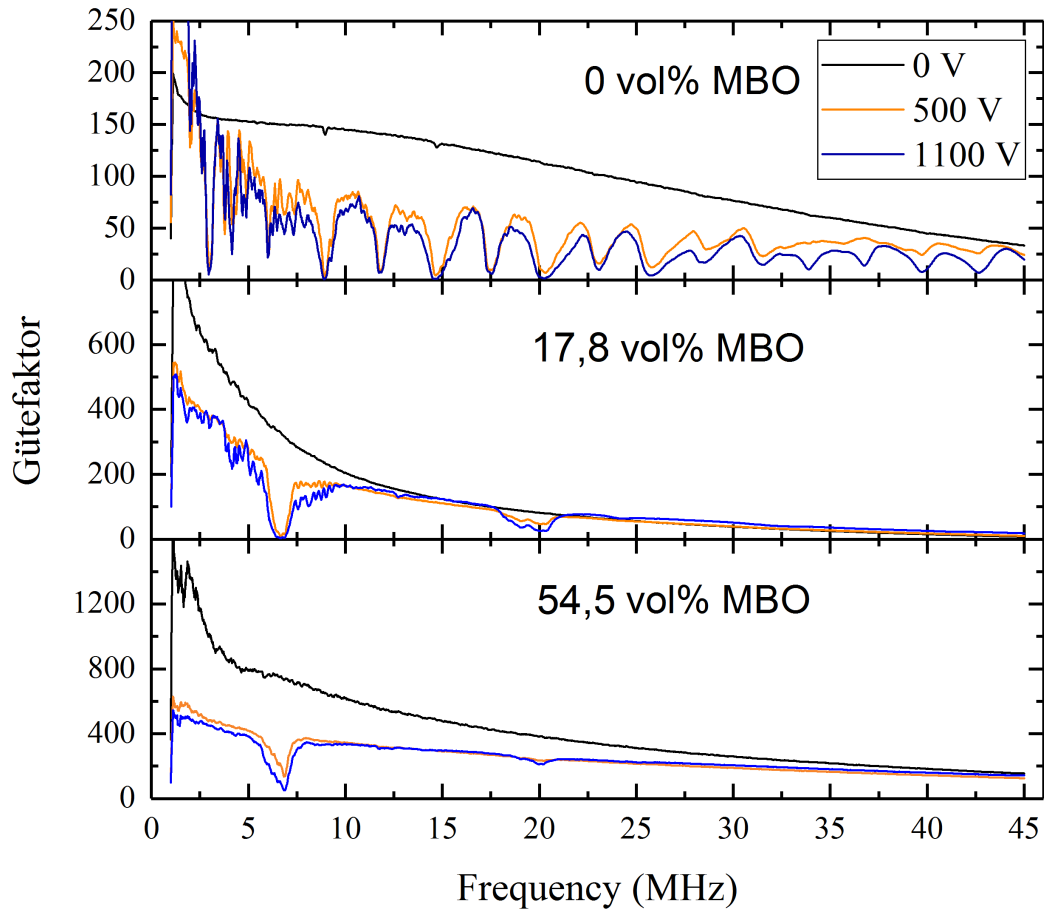


Abbildung 25: Verhalten des Gütefaktors in Abhängigkeit der Messfrequenz für reines BST (oben), ein BST/MBO Komposit mit 17,8 Vol.-% MBO (Mitte) und 54,5 Vol.-% MBO (unten). Es ist, neben dem generellen Anstieg des Gütefaktors, eine starke Unterdrückung der akkustischen Resonanzen im Verlauf zu erkennen.

2.4 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurden konventionelle stochastische Komposite aus BST und MBO untersucht. Nach der Herstellung der Einzelmaterialien wurden diese zunächst auf ihre Eigenschaften untersucht. Hierbei wurden die Unterschiede der beiden Materialien hinsichtlich Verdichtungsverhalten und dielektrischen Eigenschaften deutlich. So läuft die thermische Verdichtung von BST zwischen 1184 °C und 1370 °C ab, die des MBOs zwischen 1075 °C und 1200 °C. Dielektrisch weist BST bei Raumtemperatur und einer Messfrequenz von 13,56 MHz eine hohe Permittivität von etwa 1600 und einen Gütefaktor von 140 auf, welcher allerdings beim Anlegen einer Steuerspannung stark abnimmt. Mit einer Steuerspannung von 1,1 kV mm⁻¹ kann eine Steuerbarkeit von 42 % erzielt werden. MBO hingegen konnte bei dieser Frequenz lediglich das Ausbleiben einer Steuerbarkeit nachgewiesen werden. Mittels Niederfrequenzcharakterisierung bei 100 kHz konnte eine Permittivität von 7,1 und ein dielektrischer Verlust von 0,00001 gemessen werden.

Aus diesen beiden gegensätzlichen Materialien wurden durch Mischmahlung konventionelle Komposite gebildet, um zu untersuchen, wie und ob diese chemisch und dielektrisch interagieren. Dilatometermessungen zeigten eine Verdichtung bei tieferen Temperaturen als für die reinen Materialien auf, wobei etwa gleiche Anteile von BST und MBO zu den niedrigsten Verdichtungs-temperaturen führten. So verdichtete eine BST/MBO 4:6 Mischung bereits zwischen 947 °C und 1120 °C. Eine strukturelle Untersuchung mittels XRD, EDX, REM und ToF-SIMS ergab eine Interdiffusion von Titan aus dem BST in das MBO nahe den Grenzschichten. Ab 1130 °C führt diese Interdiffusion zu einer detektierbaren chemischen Reaktion, aus welcher Mg₂TiO₄ hervorgeht. Die dielektrische Hochfrequenz-Charakterisierung von bei 1050 °C gesinterter Proben verschiedener Zusammensetzung ergab einen Verlauf, welcher mit Modellen aus der Literatur weitgehend gut beschrieben werden konnte. Abweichung waren im mittleren Zusammensetzungsbereich auffällig, in dem alle dielektrischen Eigenschaften abgeschwächt waren, was allerdings in einer Zunahme der Materialgüte und des CQF resultierte. Proben nahe 60 Vol.-% wiesen die höchsten Materialgüte und CQF auf. Die Spannungsfestigkeit der Proben wurde nicht gezielt untersucht, allerdings konnten die Komposite bei 2,2 kV mm⁻¹ untersucht werden - eine Feldstärke, die bei reinem BST bereits zum Durchschlag führte. Des Weiteren wurde ein signifikanter Abfall der Curie-Temperatur ab mittleren Zusammensetzungen beobachtet.

3 Schichtresonatoren

3.1 Funktionsweise und Ziel

Bei Betrachtung des vorhergesagten Verhaltens verschiedener Kompositstrukturen (siehe Abbildung 7) fällt auf, dass für Schichtstrukturen (2-2 Strukturen), beziehungsweise Reihenschaltungen entlang des elektrischen Feldes, bereits geringe Zugaben einer zweiten Phase signifikanten Einfluss auf die Compositeigenschaften besitzen. Während mit der Absenkung des dielektrischen Verlusts somit auch eine Absenkung der Permittivität und Steuerbarkeit einhergeht, kann durch geringfügige strukturelle Einflussnahme ein großer Effekt erzielt werden. Dies ist insbesondere aufgrund der potentiellen Heterogenität eines solchen Komposits interessant: Während mit Säulenstrukturen generell kein großer Effekt erzielt werden kann, bedingt das Partikelmodell eine intensive Durchmischung der beiden Phasen, was Einfluss auf andere Eigenschaften haben kann, beispielsweise Curie-Temperatur oder Resonanzverhalten im elektrischen Feld (siehe Kapitel 2.3.4). Im Schichtmodell kann davon ausgegangen werden, dass solche Effekte nicht oder zumindest in abgeschwächter Form auftreten, da die Gesamtkontaktfläche zwischen den Werkstoffen gegenüber einem partikulären Mischsystem deutlich reduziert ist. Dies ermöglicht den Einsatz in dielektrischen Resonatoren, bei denen die reinen paraelektrischen Eigenschaften erwünscht sind und lediglich die hohen dielektrischen Verluste abgesenkt werden sollen. Solche Resonatoren könnten beispielsweise als Temperatursensoren zum Einsatz kommen. Hierbei würde nach einer Anregung durch ein externes Signal Energie gespeichert und langsam wieder abgestrahlt. Da die Resonanzfrequenz des Resonators von der Permittivität abhängt

$$\omega_0 \propto \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \quad (18)$$

und die Permittivität von der Temperatur (siehe Gleichung 13), könnte somit, idealerweise knapp über der Curie-Temperatur, mittels der Frequenz des passiven Antwortsignals eine Temperaturbestimmung erfolgen. Diese würde keine Energieversorgung am Ort des Resonators benötigen und könnte bei der Verwendung entsprechender Keramiken eine Möglichkeit darstellen, in sonst nur schwer zugänglichen Hochtemperaturumgebungen zu agieren [91].

Dieses Konzept wurde bereits mehrfach unter Beweis gestellt [92, 93]. Ein Problem besteht aber weiterhin in der Vereinigung von hoher Messpräzision, welche ein paraelektrisches Verhalten erfordert und geringen dielektrischen Verlusten, welche ein dielektrisches Verhalten begünstigen. Da BST/MBO Komposite diesen Ansprüchen potentiell genügen können, wurden Schichtkomposite hergestellt und dielektrisch charakterisiert, um deren Eignung für diese Anwendung zu untersuchen.

3.2 Herstellung

Während Schichtkomposite potentielle Vorteile gegenüber Mischsystemen bieten können (siehe Kapitel 3.1), sind bei ihrer Herstellung einige Schwierigkeiten zu überwinden. Da es sich um eine heterogene Kompositstruktur handelt, muss bei einem bereits geschichteten Grünkörper aus BST und MBO mit einer Delamination gerechnet werden, da sich deren individuelles Verdichtungsverhalten unterscheiden (siehe Abbildung 17) und bei dieser Strukturierung nicht mit einem gleichmäßigen sinterverstärkenden Effekt gerechnet werden kann. Auch müsste hier, trotz der verringerten Kontaktfläche, aufgrund der hohen Sintertemperatur des BSTs mit einer intensiven chemischen Reaktion gerechnet werden (siehe Kapitel 2.3.3).

Für dieses Problem wurden zwei potentielle Lösungsansätze verfolgt. Zum einen wurde versucht, die Materialien aufeinander anzupassen, um ein identisches Verdichtungsverhalten zu erreichen und dabei eine chemische Reaktion zu verhindern. Bedingt durch den starken Einfluss des Dielektrikums auf die dielektrischen Eigenschaften in einer Schichtstruktur, kann hierbei auf den verlustsenkenden Effekt der Interdiffusion verzichtet werden (siehe Kapitel 2.3.4).

Der andere Ansatz verzichtet auf die gemeinsame Sinterung. Dies bedeutet konkret eine getrennte Herstellung zweier Pellets des Materials mit der hohen Sintertemperatur (in dieser Arbeit BST). Danach wurde der Siebdruck genutzt, um die Mittelschicht aus MBO aufzubringen und die äußeren Pellets miteinander zu verbinden. Während dies die Komplexität des Prozesses erhöht, kann als Kosintertemperatur die Verdichtungstemperatur des MBO verwendet werden.

3.2.1 Sinteranpassung

Als Methoden zur Beeinflussung des Sinterverhaltens wurden Kompositbildung und Dotierung in Betracht gezogen. Wie in Abbildung 17 zu sehen ist, besitzen die verschiedenen Kompositzusammensetzungen deutlich geringere Sintertemperaturen als die Reinmaterialien. Nichtsdestotrotz unterschieden sie sich untereinander zu stark, um eine Delaminierung während des Sintervorgangs zu vermeiden.

Eine interessante Möglichkeit stellt die Dotierung des BST dar, da ein sinterverstärkender Effekt verschiedener Dotierungen bei BST bekannt ist [6, 7], was eine Anpassung an das Sinterverhalten von MBO ermöglichen könnte.

Bei der Untersuchung verschiedener Dotierungen wurde hierbei eine gute Übereinstimmung der Sinterkurven von Kupfer-Flour kodotiertem BST in der Stöchiometrie $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ti}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}\text{F}_{0,09}$ und MBO festgestellt (gezeigt in Abbildung 26). Das δ ist hierbei nicht genauer bekannt und beruht auf dem notwendigen Ladungsausgleich in den BST-Zellen.

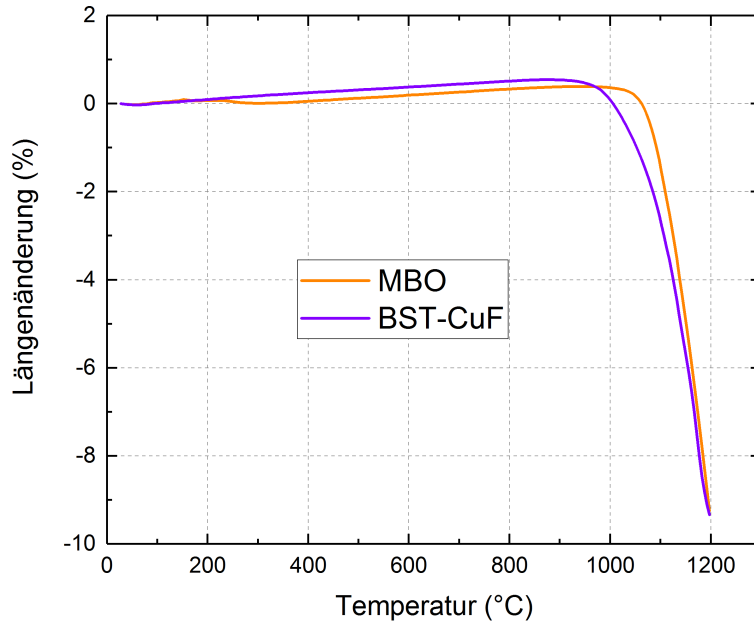


Abbildung 26: Vergleich der Dilatometerergebnisse von reinem MBO und Kupfer-Flour kodotiertem BST. Während die onset-Temperatur des dotierten BST mit 1016 °C etwas niedriger liegt als die des MBO mit 1075 °C, überlagern sich die Verdichtungskurven beinahe optimal.

Die Herstellung des dotierten BSTs fand hierbei entsprechend Kapitel 2.1.2 statt, mit den folgenden zwei Abweichungen nach [7] (genaue Angaben in Tabelle 7):

- Zugabe von Trifluoressigsäure mit der Essigsäure für den Flouranteil
- Zugabe von in Wasser gelöstem Kupferacetat (2 Masse-%-ige Lösung) mit dem destillierten Wasser

Tabelle 7: Übersicht über die Zusatzedukte für die Synthese des CuF-kodotierten BSTs

Material	Summenformel	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Lieferant
Trifluoressigsäure	CF_3COOH	114,022	0,021	2,40	Merck
Kupferacetat	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	199,64	0,007	1,40	Merck

Der Rest der Synthese und die Granulierung beider Pulver entspricht ansonsten dem beschriebenen Vorgehen aus den Kapiteln 2.1.2 und 2.2.2.

Diese beiden Granulate wurden nun in der Pressmatrize im gewünschten Verhältnis im Muster CuF-BST/MBO/CuF-BST geschichtet (es fand also kein Bedruckungsvorgang statt), gemeinsam bei 150 MPa verdichtet und mit dem etablierten Sinterprogramm des reinen MBO (2 h bei 1200 °C mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ hoch und einer maximalen Abkühlrate von 10 K min⁻¹) gesintert.

3.2.2 Siebdruckvereinigung

Als außenliegendes Material wurde für die getrennte Verarbeitung reines BST verwendet und gemäß 2.1.2 granuliert, gepresst und gesintert. Das MBO wurde nach der Mahlung in der Rührwerkskugelmühle zu einer Siebdruckpaste verarbeitet. Hierfür wurde die Pulvermischung im Dispergiermedium mit dem Dispergator in einem Dissolver (Dispermat CA, VMA-Getzmann GmbH, Reichshof) für eine Stunde bei 2000 U min^{-1} vermischt. Danach wurde der Binder hinzugegeben und die Paste für weitere 30 min im Dissolver gerührt. Am Ende wurde die Paste in einem Dreiwalzwerk homogenisiert. Die Einwaagen und genauen Bezeichnungen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Übersicht über die Zusammensetzung der MBO-Siebdruckpaste

Material	Funktion	Anteil (Vol.-%)	m (g)	Lieferant
MBO	Aktivmaterial	30	35,0	-
Terpineol	Dispergiermedium	63	22,2	Sigma-Aldrich
Hypermer KD 1	Dispergator	2	0,6	Uniquema
Ethylcellulose	Bindemittel	5	1,5	Sigma-Aldrich

Um die gesinterten BST-Pellets gut bedrucken zu können und um eine gleichmäßige Mittelschicht zu erhalten, wurden sie auf 0,5 mm Höhe geläpft. Der Druckvorgang erfolgte mit einem Sieb mit 400 Maschen pro Zoll und $18 \mu\text{m}$ Drahtdicke. Nach dem Druck wurde entweder ein zweites BST-Pellet auf der Druckschicht zentriert und unter einem Druck von 5 kPa bei 80°C getrocknet und danach unter dem gleichen Druck bei verschiedenen Temperaturen gesintert (siehe Kapitel 3.3). Alternativ wurde die Druckschicht ohne zweites Pellet oder Druck bei gleichen Bedingungen getrocknet und der Druckvorgang wiederholt, um eine höhere MBO-Schicht zu erhalten.

3.3 Eigenschaften

3.3.1 Proben durch Sinteranpassung

In Abbildung 27 sind eine Lichtmikroskopaufnahme, ein REM-Bild und EDX-Elementkarten einer bei 1200 °C für 2 h gesinterten BST-CuF/MBO/BST-CuF Struktur gezeigt. Die REM und EDX Aufnahmen wurden an der Grenzschicht zwischen BST-CuF und MBO aufgenommen. Die Probe wurde für die Analyse in einer Epoxy-Matrix eingebettet und angeschliffen, weswegen Kohlenstoff in der EDX Aufnahme vorgefunden werden kann.

In der Lichtmikroskopaufnahme ist die prägnant stärkere Verdichtung des BST-CuF an der Grenzschicht zur MBO-Schicht auffällig, was eine nach wie vor bestehende sinterassistierende Wirkung des MBO auf das BST-CuF nahe legt. Während bei dieser Probe keine Delaminierung auftrat, erschwerte diese Eigenschaft die reproduzierbare Probenfertigung erheblich.

In den REM und EDX-Aufnahmen ist eine etwa 100 µm dicke Zwischenschicht zu sehen. Besonders in den EDX-Karten ist die starke Durchmischung der Phasen zu erkennen. Aufgrund der Anwesenheit der Einbettmasse ist eine Aussage zur eventuellen Ausbildung einer neuen Phase nicht möglich. Allerdings waren die Proben ohne Einbettung zu fragil, um Schiffe anzufertigen.

Aufgrund der geringen Haftfestigkeit zwischen den Schichten war ein Lappen der fertigen Komposite nicht möglich. Dies verhinderte eine Aufbringung gleichmäßiger Elektroden und damit eine elektrische Charakterisierung. Aufgrund dieser Schwierigkeit wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

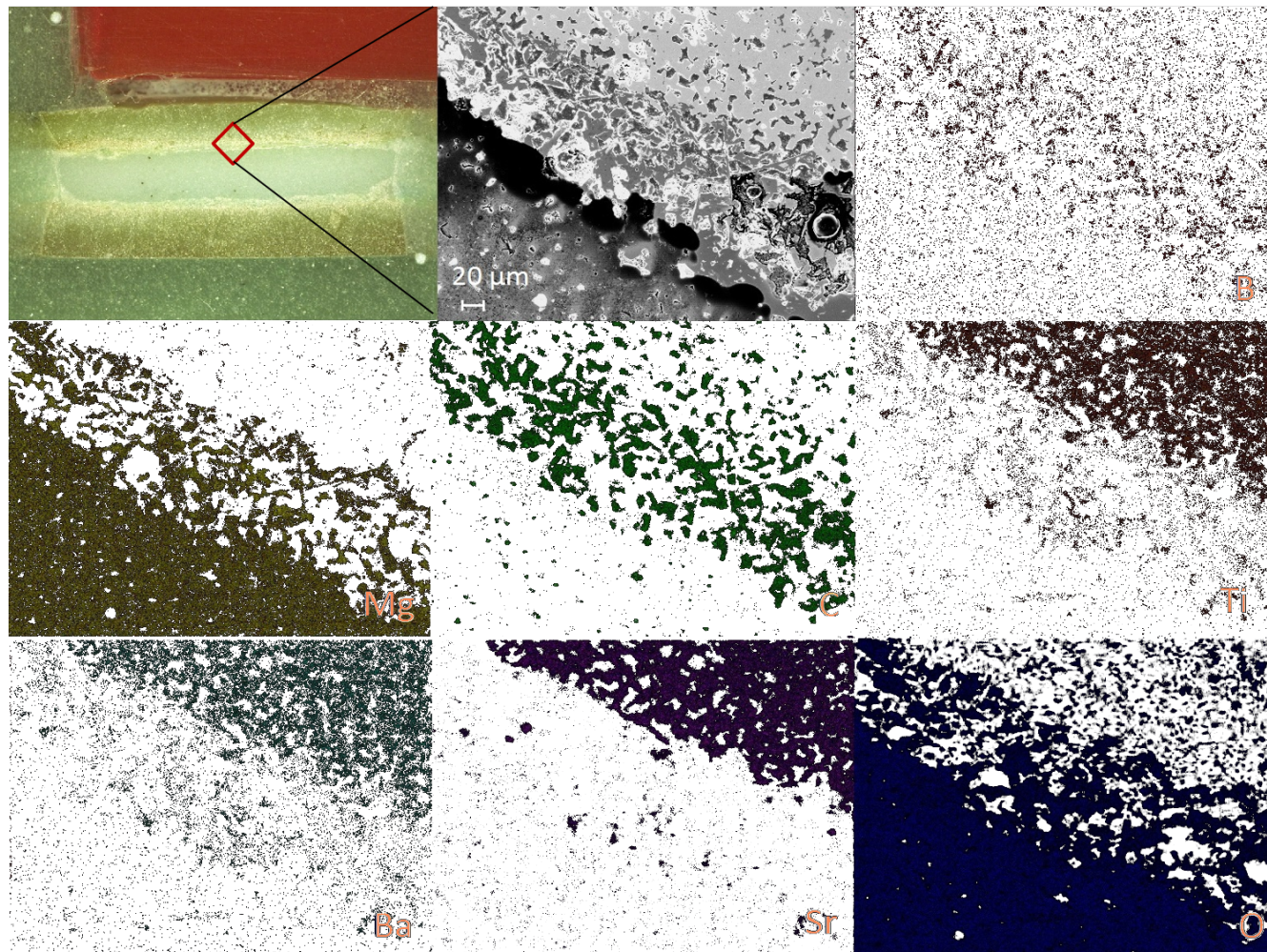
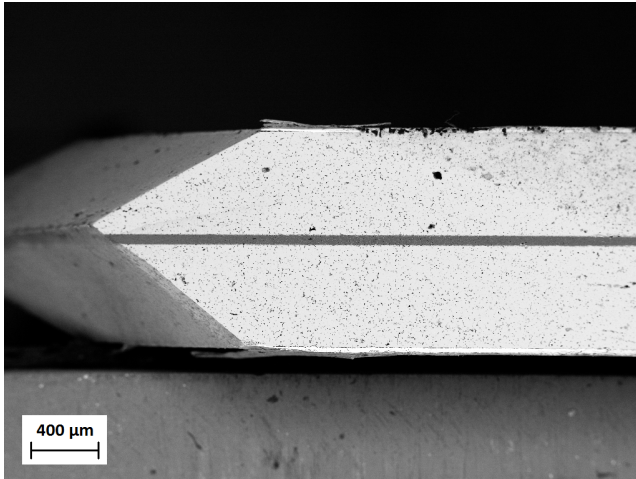
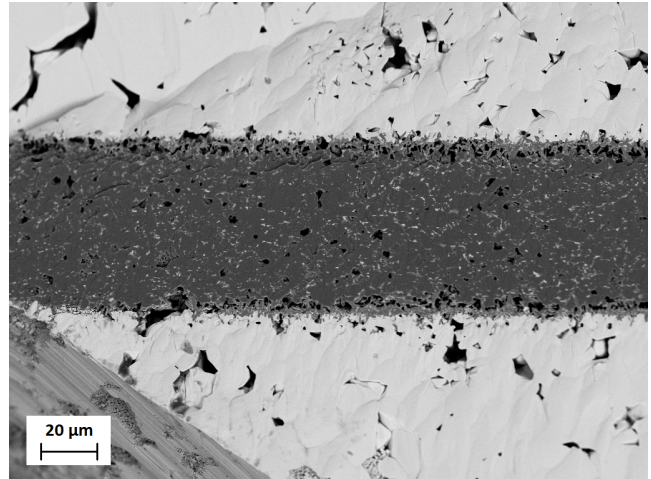


Abbildung 27: REM und EDX-Aufnahmen einer gemeinsam bei 1200 °C gesinterten BST-CuF/MBO/BST-CuF Struktur. Während die strukturelle Integrität der Probe beim Sintervorgang erhalten werden konnte, ist eine stark ausgeprägte Zwischenschicht zu erkennen [94].



(a) Ansicht des gesamten Komposits an der geschliffenen und ionengeätzten Kante. Die Gleichmäßigkeit der Mittelschicht ist erkennbar, sowohl bezüglich Parallelität der Schichten als auch hinsichtlich Ausfüllung des Mittelraums (keine Blasenbildung oder Ähnliches).



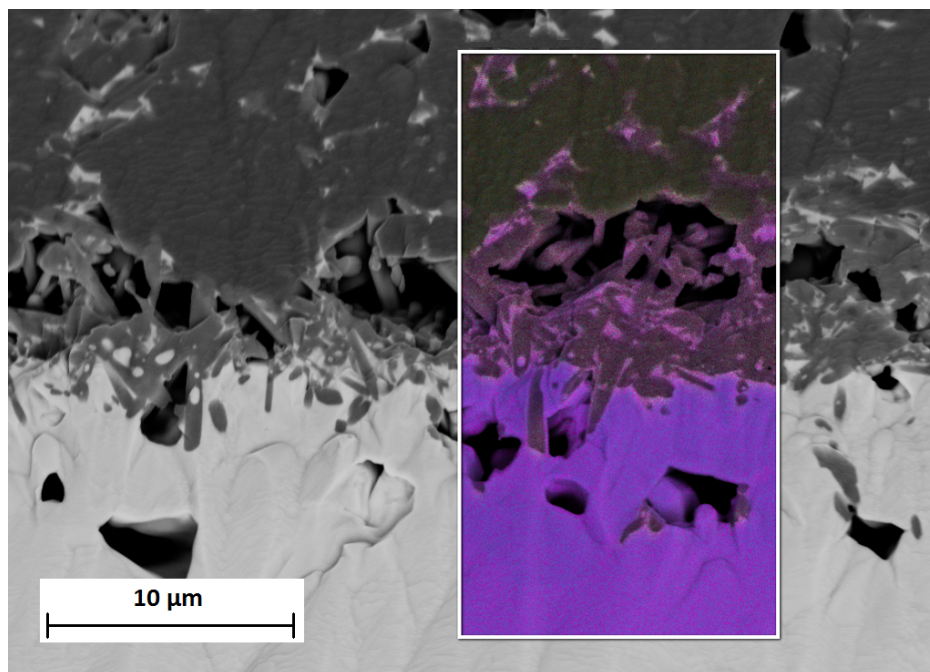
(b) Nahaufnahme der Mittelschicht an der selben Stelle. Während Spuren einer weißen Phase in der Mittelschicht erkennbar sind, können diese während des Schleif- und Ätzzvorgangs dorthin gelangt sein. Deutlich erkennbar ist eine signifikante Restporosität der Mittelschicht. Auch kann erneut die Bildung einer Zwischenschicht beobachtet werden, wenn auch von deutlich geringeren Ausmaßen als bei den mittels Sinteranpassung hergestellten Proben.

Abbildung 28: REM-Aufnahmen eines dreifach bedruckten, unter einem Druck von 5 kPa bei 1100 °C gesinterten, 4,5 Vol.-% MBO Schichtkomposits.

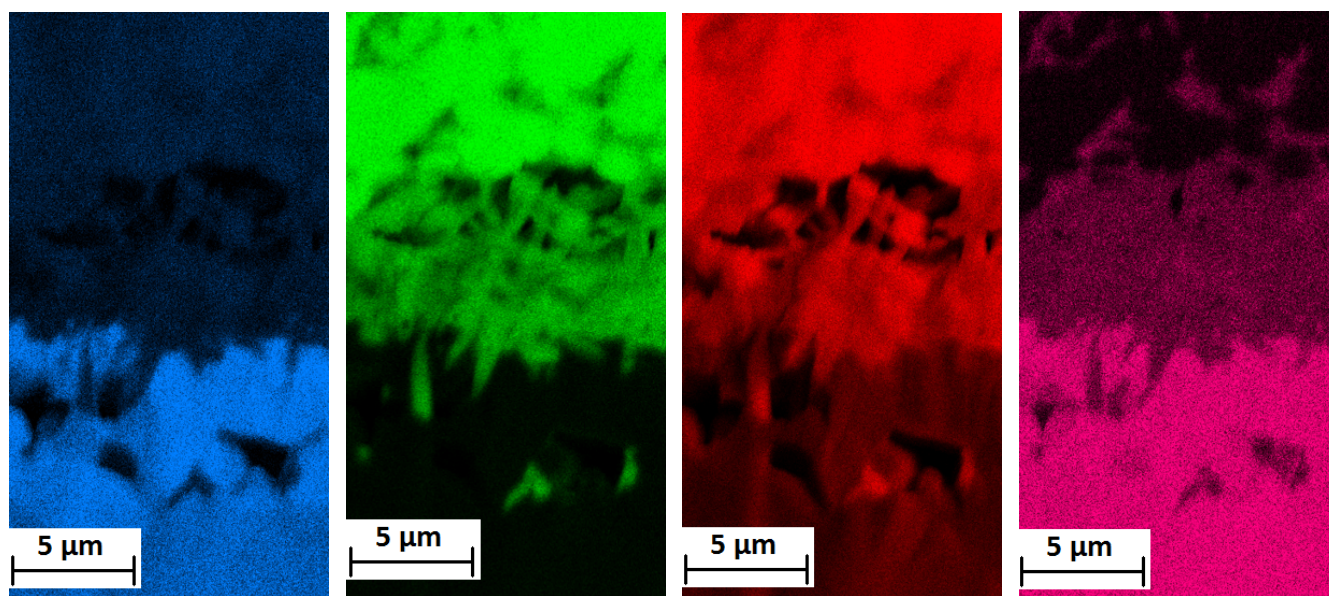
3.3.2 Proben durch Siebdruckvereinigung

Mittels der in Kapitel 3.2.2 unter dem Punkt **Siebdruckvereinigung** präsentierten Methode wurden Schichtkomposite zwischen 1,2 Vol.-% MBO und 5,4 Vol.-% MBO hergestellt (Gesamtanteil am finalen Schichtkomposit). In Abbildung 28 ist eine REM-Aufnahme eines Schliffes einer unter einem Druck von 5 kPa bei 1100 °C gesinterten Probe mit 4,50 Vol.-% Mittelschicht gezeigt. Erkennbar ist die Parallelität der Schichten, welche auch eine Aufbringung von Elektroden gestattete (in den Aufnahmen bereits geschehen). Generell lässt sich gegenüber der Probe in Abbildung 27 eine deutlich höhere Formtreue der Struktur feststellen. An den Grenzflächen zwischen BST und MBO ist erneut die Bildung einer Zwischenschicht zu sehen, wenn auch deutlich geringeren Ausmaßes als bei den mittels Sinteranpassung hergestellten Proben. Lichtmikroskopaufnahmen zweier Komposite sind im Anhang in Abbildung 53 zu finden.

Eine EDX-Aufnahme dieser Zwischenschicht ist in Abbildung 29 zu sehen. Es kann vor allem die bereits in Kapitel 2.3.3 beobachtete Migration von Titanionen in den Grenzbereich des MBO beobachtet werden. Aufgrund der für das MBO suboptimalen Sinterbedingungen (vergleiche Kapitel 2.2.3) kann eine relativ hohe Porosität in der Mittelschicht in den REM-Bildern gesehen werden.



(a) REM-Bild und Ausschnittsmarkierung des EDX-Scans.



(b) Sr-Verteilungsdaten

(c) Mg-Verteilungsdaten

(d) O-Verteilungsdaten

(e) Ti-Verteilungsdaten

Abbildung 29: EDX-Scan über die etwa 3 μm dicke Zwischenschicht der in Abbildung 28 gezeigten Probe. Erneut kann die bereits in Abbildung 20 nachgewiesene Titanmigration in das benachbarte MBO beobachtet werden (Zu sehen an der drei- statt zweistufigen Farbverteilung in der Ti-Karte).

Um die Auswirkungen der Zwischenschicht gegen eine bessere Verdichtung des MBOs abwägen zu können, wurde der Einfluss der Kosintertemperatur auf die dielektrischen Verluste der Proben untersucht. In Abbildung 30 sind die Daten für Proben, die bei Temperaturen zwischen 850 °C und 1150 °C gesintert wurden, abgebildet. Wie bei Betrachtung von Abbildung 19 und Abbildung 16 zu erwarten, wird die verbesserte Verdichtung des MBO über 1100 °C durch das Einsetzen der Reaktion zwischen BST und MBO mehr als ausgeglichen. Eine Probe bei 1200 °C konnte aufgrund eben dieser Reaktion nicht mehr bedruckt und gemessen werden. Die geringsten dielektrischen Verluste weist die Probe bei 1100 °C auf. Da die Gleichmäßigkeit der Schichtdicken gewissen Schwankungen unterlag, wurden die Ergebnisse hinsichtlich der unterschiedlichen MBO-Anteile mit der Formel für die Schichtmodelle aus Tabelle 2 und den Werten aus Tabelle 11 renormiert. Für alle Proben wurden 3 Druckschichten aufgetragen, die realen Volumenanteile des MBO sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die Bestimmung erfolgte über Höhenmessungen (da für die vorliegende Geometrie der Höhenanteil dem Volumenanteil entspricht). Da ein eindeutiger Einfluss der Kosintertemperatur auf die dielektrischen Verluste offensichtlich ist, wurde im Weiteren eine Kosintertemperatur von 1100 °C für alle Proben verwendet.

Um den realen Einfluss des MBO-Anteils auf die dielektrischen Eigenschaften mit der Theorie vergleichen zu können (siehe Kapitel 1.1.4), wurden Komposite mit unterschiedlichen MBO-Anteilen bei einer Kosintertemperatur von 1100 °C und einer Haltezeit von 2 h hergestellt. In Abbildung 31 sind Permittivität und dielektrische Verluste der vier Proben zwischen 1,2 Vol.-% MBO (1 Druckschicht) und 5,4 Vol.-% MBO (5 Druckschichten) gezeigt. Die Messdaten sind hierbei in blauen Punkten und die MEMA Modelle nach Sherman et al. [13] in orangenen Linien dargestellt. Da die Daten durch die Modelle unzureichend beschrieben werden, wurden anstelle eines Anpassungsvorgangs als Randwerte die Daten der Reinstoffe BST und MBO gewählt.

In Abbildung 31a ist die Permittivität der Schichtkomposite über dem MBO-Anteil aufgetragen. Die Daten liegen in der aus den Werten von BST und MBO erwarteten Größenordnung, zeigen aber bei zunehmendem MBO-Anteil eine geringere Abnahme als erwartet. Erklärt werden könnte diese Entwicklung durch den bereits in Kapitel 2.3.4 aufgezeigten Effekt, bei dem die dielektrischen Eigenschaften des Komposits aufgrund der Titanmigration aus dem BST besonders bei hoher Kontaktfläche abgeschwächt werden. Da die Grenzfläche bei Schichtkompositen konstant ist, könnte der Effekt relativ betrachtet bei geringeren MBO-Anteilen stärker ins Gewicht fallen, wodurch die Permittivität von Kompositen mit hohem Dielektrikumsanteil höher wäre als erwartet.

Abbildung 31b zeigt die Entwicklung des dielektrischen Verlusts mit steigendem MBO-Anteil. Auffällig ist hier das Maximum des Verlusts bei der 3,9 Vol.-% MBO-Probe, anstelle des erwarteten monotonen Abfalls mit steigendem MBO Anteil. Während auch hier ein überproportionaler Effekt

der Ti-Migration für geringe MBO-Anteile vermutet werden kann, sollte nichtsdestotrotz eine Erhöhung des MBO-Anteils mit einem Absinken des dielektrischen Verlusts einhergehen. Unter Umständen wird dieser Effekt von einem verluststeigernden Effekt durch das Aufbringen mehrerer Schichten überlagert, da die Einzelschicht (MBO-Anteil von 1,2 Vol.-%) die geringsten Verluste aller Proben aufweist.

Ob die Verluste durch eine Zwischenschicht am MBO oder eine Veränderung des MBO und nicht des BSTs zu erklären sind, wurde durch die Vermessung der einzelnen Bestandteile der Komposite untersucht. Diese ist in Tabelle 9 gezeigt. Hierbei wurde eine qualitative Messung (Bestimmung der Größenordnung) des dielektrischen Verlusts an drei Proben durchgeführt - einer Probe aus reinem BST, einer aus reinem MBO und einem Schichtkomposit, bei dem eine BST-Schicht nachträglich delaminiert wurde. Die BST- und MBO-Proben wurden bei ihren jeweiligen optimalen Sinterbedingungen hergestellt (Aufheizrate von 5 K min^{-1} , 1370 °C Maximaltemperatur für BST, 1200 °C Maximaltemperatur für MBO, zwei Stunden Haltezeit, maximalen Abkühlrate von 10 K min^{-1}). Die Komposite wurden wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben hergestellt und auf Grund der Ergebnisse in Abbildung 30 bei 5 K min^{-1} Aufheizrate, 1100 °C Maximaltemperatur und zwei Stunden Haltezeit und 10 K min^{-1} maximaler Abkühlrate kogesintert. Bei dem Komposit wurden die separierte BST-Schicht und das MBO/BST Komposit mit Elektroden bedruckt und separat vermessen.

Der MBO-Volumenanteil des Komposits wurde bei dieser Untersuchung nicht vermessen, aber betrug in etwa 33 Vol.-%. Aus Tabelle 2 beziehungsweise Abbildung 7 kann entnommen werden, dass, für die Kombination aus MBO und BST Schicht (4. Probe), ein starker Abfall des dielektrischen Verlusts erwartet werden kann. Dieser Verdacht wurde durch die Messung nicht bestätigt, da der Verlust dieses Komposits den des reinen BSTs sowohl als alleinstehende Probe, als auch als Abspaltung des Komposits übersteigt. Somit ist das Ausbleiben der verlustsenkenden Wirkung des MBOs in oder an der MBO-Schicht zu suchen und nicht (oder nur sehr geringfügig) in einer Veränderung des BSTs.

Tabelle 9: Dielektrischer Verlust verschiedener Teile der Siebdruckvereinigung-Schichtkomposite. Hierbei wurde zusätzlich ein MBO-Pellet zwischen die BST Pellets eingeklebt, so dass der Verbleib des Großteils des MBOs beim Auftrennen auf der gewünschten Seite sicher gestellt werden konnte. Des Weiteren können somit die gleichen Sinterbedingungen für alle MBO-Schichten sichergestellt werden, was sonst nicht möglich gewesen wäre (vergleiche Abbildung 30). Die Sinterbedingungen aller gezeigten BST und MBO Schichten sind somit (jeweils) gleich. Die grauen Balken stellen die Elektroden dar und geben an, welcher Teil vermessen wurde. Die Messungen wurden bei 100 kHz durchgeführt.

		BST	BST
		MBO	MBO
BST	MBO	BST	BST
Gemessene Bestandteile:			
reines BST	reines MBO	BST Schicht eines zuvor kogesinterten Schichtkomposits	BST und MBO Schicht eines zuvor kogesinterten Schichtkomposits
Dielektrischer Verlust:			
0,00106	0,00001	0,00122	0,00212

Tabelle 10: MBO-Anteile der Komposite aus Abbildung 30.

Temperatur (°C)	850	950	1000	1050	1100	1150
Anteil MBO (Vol.-%)	2,37	2,14	1,92	2,54	1,75	2,25

Tabelle 11: Als Modellparameter für die Schichtkomposite wurden, aufgrund der starken Schwankungen der NF-Messungen, die bei 13,56 MHz gemessenen Werte der reinen Materialien genutzt.

	BST	MBO
Permittivität	1300	7
Verlust	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

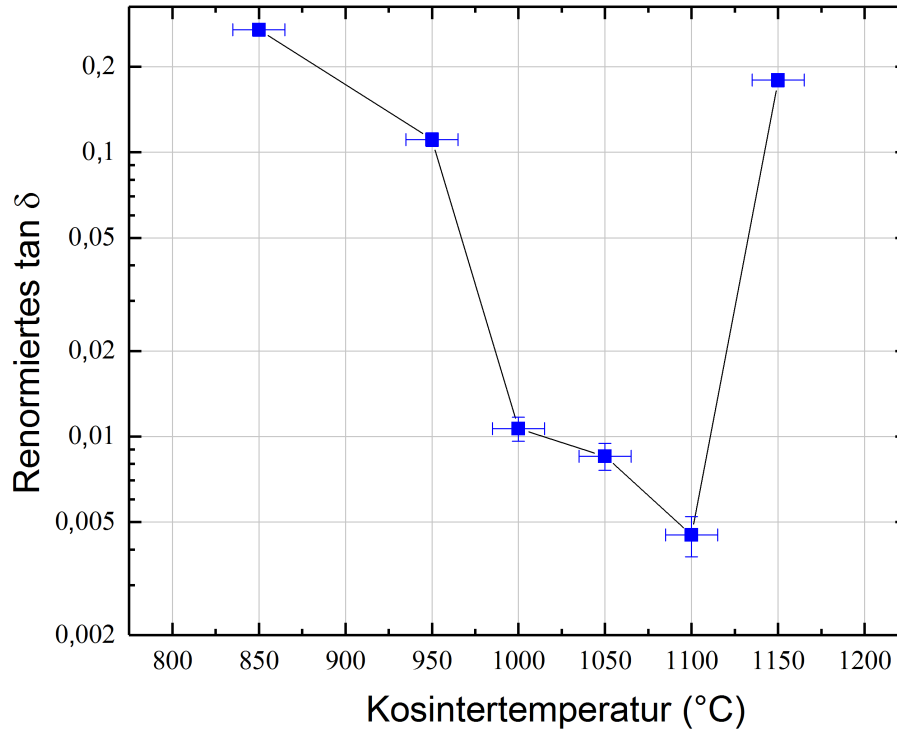
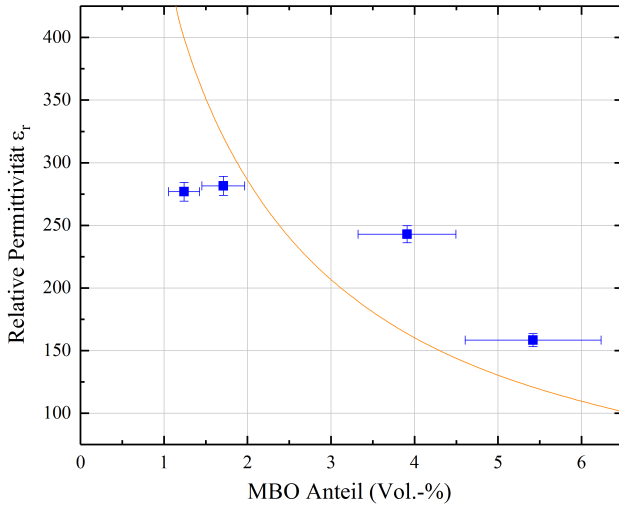


Abbildung 30: Einfluss der Kosintertemperatur auf den dielektrischen Verlust der BST/MBO/BST-Schichtstrukturen, gemessen bei 100 kHz. Die gemessenen Verluste wurde bezüglich ihres MBO Anteil zum Zwecke der Vergleichbarkeit renormiert. Die schwarze Linien dienen nur der Übersichtlichkeit und stellen keine Interpolation dar. Es kann eine eindeutig optimale Sintertemperatur bei 1100 °C festgestellt werden.

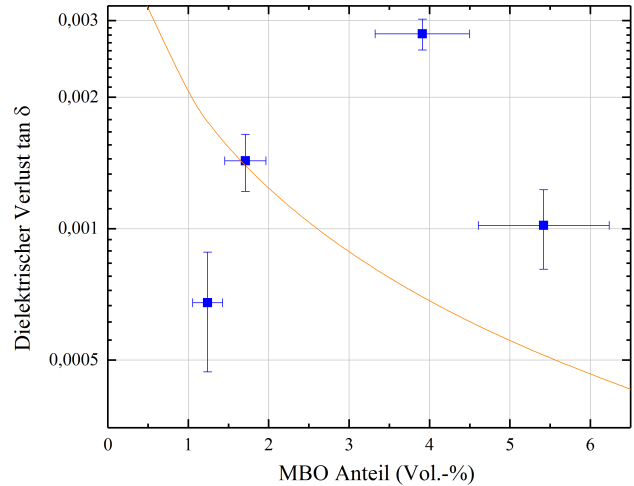
3.4 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurden schichtstrukturierte Komposite aus BST und MBO untersucht. Es wurden hierfür zwei unterschiedliche Herstellungsmöglichkeiten entwickelt. Bei der ersten Methode wurde versucht, die beiden Materialien bezüglich ihrer Verdichtungseigenschaften anzupassen. Dies wurde durch Dotierung des BSTs mit Kupfer und Flour erreicht. Diese Proben wiesen allerdings zu geringe mechanische Stabilität auf, um dielektrisch vermessen zu werden.

Bei der zweiten Methode wurden gesinterte BST-Scheiben durch Siebdruck mit einer MBO-Paste verbunden. Dies ermöglichte die Herstellung stabiler und vermessbarer Proben. Die in Abbildung 19 beobachtete Reaktion zwischen BST und MBO knapp über 1100 °C besaß auch hier Relevanz, da somit die Kosintertemperatur des Komposits hierdurch begrenzt war, was auch durch eine Messung des dielektrischen Verlusts gegenüber der Kosintertemperatur bestätigt werden konnte. Durch derart hergestellte Komposite konnten die Permittivität und die dielektrischen Verluste trotz geringer MBO-Anteile in erwartetem Maße erniedrigt werden. Eine weitere Absenkung der dielektrischen Verluste durch eine Erhöhung des MBO Anteils konnte allerdings nicht wie erwartet erzielt



(a) Permittivität der Schichtkomposite über dem MBO-Anteil



(b) Dielektrischer Verlust der Schichtkomposite über dem MBO-Anteil

Abbildung 31: Vergleich der gemessenen dielektrischen Eigenschaften der Schichtkomposite (blaue Punkte), gemessen bei 100 kHz, mit den erwarteten Werten nach dem Schicht-Modell nach Sherman et al. [13] (orangene Linien). Da ein Anpassen aufgrund der großen Abweichung zwischen Daten und Modell nicht sinnvoll war, wurden für die Modellberechnungen als Grenzwerte gemessene Daten von reinem BST und MBO eingesetzt (siehe Tabelle 11). Eine tabellarische Auflistung der Messwerte ist im Anhang in Tabelle 20 gegeben.

werden. Während keine Zwischenschicht zwischen den gedruckten MBO-Lagen erkannt werden konnte, erhöhte das Aufdrucken weiterer Schichten die Verluste, während sich die Permittivitäten wie erwartet entwickelten. Es wurde somit ein Verfahren zur Herstellung schichtstrukturierter BST/MBO Proben entwickelt, was sich unter Umständen auf andere Materialkombinationen mit unterschiedlichen Sintertemperaturen und Verdichtungsverhalten übertragen lässt. Auch ist die drastische Absenkung der dielektrischen Verluste mit geringen MBO Anteilen erfolgreich verlaufen, auch wenn die Erhöhung des MBO Anteils in diesem Verfahren keine weiteren sichtbaren Vorteile brachte.

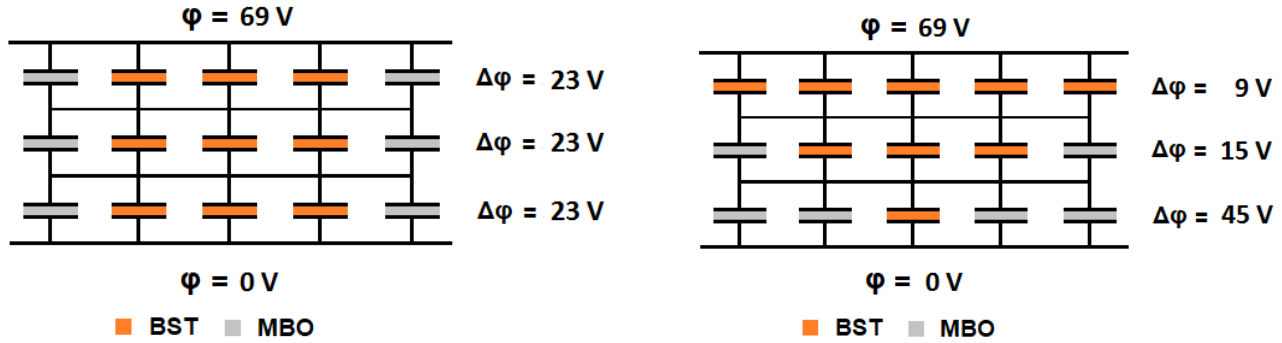
4 Mikronetzwerke

4.1 Funktionsweise und Ziel

Während 3-0 Strukturen, also kolloidale beziehungsweise partikuläre Komposite, bereits in Kapitel 2 behandelt wurden, können auch diese Strukturen strukturell modifiziert werden, um vorteilhafte Eigenschaften zu erhalten. In Abbildung 24d ist veranschaulicht, dass die zusammensetzungs- und damit feldbedingte Abnahme der Steuerbarkeit und des Verlustes nicht proportional sind. Ziel ist es nun, die attraktive Zusammensetzung um 70 Vol.-% MBO zu optimieren.

Die grundlegende Idee ist es hierbei, die Struktur dahingehend zu beeinflussen, dass gezielt eine große Zahl von BST-Engstellen erzeugt wird, um die Steuerbarkeit des Komposits zu erhöhen (siehe Abbildung 32 für die Erklärung des Strukturierungseffekts). Somit soll ein Komposit mit einer hohen Steuerbarkeit und geringen dielektrischen Verlusten realisiert werden. Da der Prozess skalierbar und flexibel sein soll, wird die Struktur mittels des Granulierungsprozesses eingeführt, um bei der Bauteilfabrikation keine additive Fertigung wie in Kapitel 3 zu benötigen. Dementsprechend ist der Sintervorgang dem der unstrukturierten Komposite entsprechend, weswegen die Ergebnisse aus Kapitel 2 für die Gestaltung und das Verständnis des Materials von großer Bedeutung sind.

Während dielektrisch/paraelektrische Komposite durchaus gut untersucht sind (siehe Kapitel 2.3.1), ist die gezielte Strukturierung von 3-0 Kompositen bisher nicht etabliert. Bisherige Arbeiten nutzen vor allem eine Mikrostrukturierung, bei der einzelne Körner des Paraelektrikums nasschemisch mit einer zweiten Phase beschichtet werden [95, 96]. Aufgrund der Feinheit dieser Strukturierung geht dies oftmals mit einem Verlust der Struktur bei konventioneller Sinterung einher. Um hier Abhilfe zu schaffen, werden spezielle Sintermethoden eingesetzt, um das Kornwachstum zu verlangsamen, so etwa Spark-Plasma-Sintering (SPS) [97]. Sofern dielektrische Messungen vorliegen, zeigen diese vor allem ein Absinken der dielektrischen Verluste [97] und eine Verschiebung des Curie-Punktes [98]. Untersuchungen bezüglich der Steuerbarkeit liegen zum Erstellungszeitpunkt dieser Arbeit nicht vor.



(a) In einem regelmäßig strukturierten Komposit (entspricht dem Säulenmodell) hat das MBO keine Auswirkung auf die Steuerbarkeit. Alle Reihen besitzen die gleiche Kapazität und den gleichen Spannungsabfall, es kommt somit zu einer Gesamtsteuerbarkeit von **23%**.

(b) In einem strukturierten Komposit mit Verengung wird der BST-arme Bereich (3. Reihe) besonders stark gesteuert. Es kommt somit zu einer Steuerung der Reihen entsprechend den angegebenen Spannungsabfällen. Mit den Kirchhoff'schen Regeln folgt dann eine Gesamtsteuerbarkeit von rund **34%**.

Abbildung 32: Vergleich der Feldverteilung für zwei unterschiedlich strukturierte Komposite gleicher Zusammensetzung (BST:MBO = 9:6). Die Permittivität von MBO wurde als Null genähert und die Steuerbarkeit von BST als $\tau = 1\% / \frac{1\text{V}}{\text{Reihe}}$, also als linear angenommen. Die Berechnung des Modells ist im Anhang bei Abschnitt A.1 gegeben. Dieser Effekt der internen Feldverteilung ist in der vorliegenden Arbeit essentiell und soll genutzt werden um die Steuerbarkeit von Kompositen gezielt zu erhöhen [99].

4.2 Modellierung

4.2.1 Aufbau

Um den Einfluss des in Abbildung 32 erklärten Strukturierungseffekts bei verschiedenen Zusammensetzungen einschätzen zu können, wurde das Verhalten der Steuerbarkeit in strukturierten Kompositen auf Basis der Finite-Elemente-Methode (FEM) simuliert. Die Simulationen wurden in der ABAQUS Simulationsumgebung (Dassault Systèmes, Vélizy-Villacoublay) durchgeführt.

Grundsätzlich läuft eine Simulation hierbei nach folgenden Schritten ab:

1. **Erstellung eines CAD-Modells:** Aus den beiden Materialien wird eine komplementäre Struktur gebildet und jedes Material mit Eigenschaften versehen.
2. **Einteilung der Struktur:** Das Modell wird in diskrete 3D-Teile zerlegt (meshing, finite elements).
3. **Anlegen der Randbedingungen:** Eine definierte Last wird an gegenüberliegende Grenzflächen angelegt, um eine Reaktion des Systems anzuregen.
4. **Iteration:** Das Verhalten des Modells unter der gegebenen Last wird in mehreren Iterationen nach einem angegebenen Gleichungssystem genähert.

Essentiell für die Realitätsnähe der Simulation ist hierbei die Verwendung eines angemessenen Gleichungssystems. In dieser Arbeit wurde das Gleichungssystem der Wärmeübertragung verwendet. Der Grund hierfür ist die Kongruenz der Differentialgleichungen von Wärmeübertragung und elektrischer Feldverteilung:

$$\vec{q} = -k\nabla T \quad (19)$$

$$\vec{D} = -\epsilon\nabla\varphi = \epsilon\vec{E} \quad (20)$$

mit \vec{q} dem Wärmefluss
 k der Wärmeleitfähigkeit
 ∇T dem Temperaturgradienten
 \vec{D} der dielektrischen Verschiebung/elektrische Flussdichte
 $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ der Permittivität
 $\nabla\varphi = -\vec{E}$ dem Gradienten des elektrischen Potentials

Somit können Permittivität und Wärmeleitfähigkeit analog verwendet werden. Die Randbedingungen werden dementsprechend durch unterschiedliche Temperaturen dargestellt.

Den einzigen signifikanten Unterschied der Systeme stellt die Feldabhängigkeit der Permittivität dar. Eine lokale Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Temperaturgradienten ist in dem Modell nicht enthalten und muss somit ergänzt werden. Dies geschah durch eine Nutzer-Subroutine (UMAT), welche weitere Materialeigenschaften steuern kann. Deren Kernstück besteht aus einer Aussage über den effektiven lokalen Wärmefluss (analog der elektrischen Flussdichte), derart, dass

$$Fluss(i) = (Basiswert * (Steuerung * Gradient(i) - 1)) * Gradient(i) \quad (21)$$

während ohne diese Modifikation standardmäßig

$$Fluss(i) = -Basiswert * Gradient(i) \quad (22)$$

gelten würde. Hierbei steht $Fluss(i)$ für den Wärmefluss (analog zu elektrischer Flussdichte) in der i -ten Raumrichtung. $Basiswert$ bezeichnet den ungesteuerten Fluss pro Gradient (Temperatur- oder Potential-), welcher durch $Gradient(i)$ in der i -ten Raumrichtung angegeben wird. $Steuerung$ gibt an, um welchen Anteil der Basiswert bei vollkommen homogener Feldverteilung reduziert werden würde. Die Steuerbarkeit ist somit als linear zur angelegten Spannung genähert. Der modifizierte Fluss bei voller Aussteuerung ist dementsprechend $(1 - Steuerung) * Basiswert$.

Somit kann nun die gesamte Wärmeleitung (analog die Permittivität) durch das gesamte Modell simuliert werden. Um eine Lösung für die Steuerbarkeit zu erhalten, wird nun die Simulation für eine gegebene Struktur sowohl mit Gleichung 21 als auch mit Gleichung 22 ausgeführt und aus den erhaltenen Permittivitäten mittels Gleichung 10 die Steuerbarkeit errechnet.

Um dieses Simulationsmodell zu überprüfen, wurden sowohl das Säulenmodell als auch das Schichtmodell modelliert und ausgewertet. Das Säulenmodell besitzt hierbei eine analytische Lösung für die Steuerbarkeit, da keine Feldumverteilung entlang des externen elektrischen Feldes erfolgt. Das Modell für die Schichtstruktur beruht auf der Näherungslösung aus Gleichung 14.

Die Parameter, welche für die Simulation verwendet wurden, sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Parameter der im Folgenden durchgeführten Simulationen

	BST	MBO
Permittivität	1300	7
Steuerbarkeit	40 %	0 %

4.2.2 Säulenmodell

Das Säulenmodell ist analytisch das am einfachsten zu verstehende Modell. Es kann als die Parallelschaltung zweier Kondensatoren verstanden werden und es erfolgt keine interne Feldumverteilung parallel zum Potentialgradient (eine Veranschaulichung ist in Tabelle 13 dargestellt). Somit ist mit der Zunahme des MBO Anteils ein linearer Übergang der Permittivität von dem Wert des BST zu dem des MBO zu erwarten und das Säulenmodell sollte als analytische Lösung gelten und somit korrekte Vorhersagen für die Steuerbarkeit liefern. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 34 zu sehen. Neben den Werten von 10 Vol.-% bis 90 Vol.-% MBO Anteil in 10 Vol.-% Schritten wurden aufgrund der dortigen hohen Änderungsrate der Steuerbarkeit zusätzlich Simulationen bei 95 Vol.-% und bei 97 Vol.-% durchgeführt. Es kann keine signifikante Abweichung der Simulationsergebnisse von den MEMA-Modell Ergebnissen beobachtet werden.

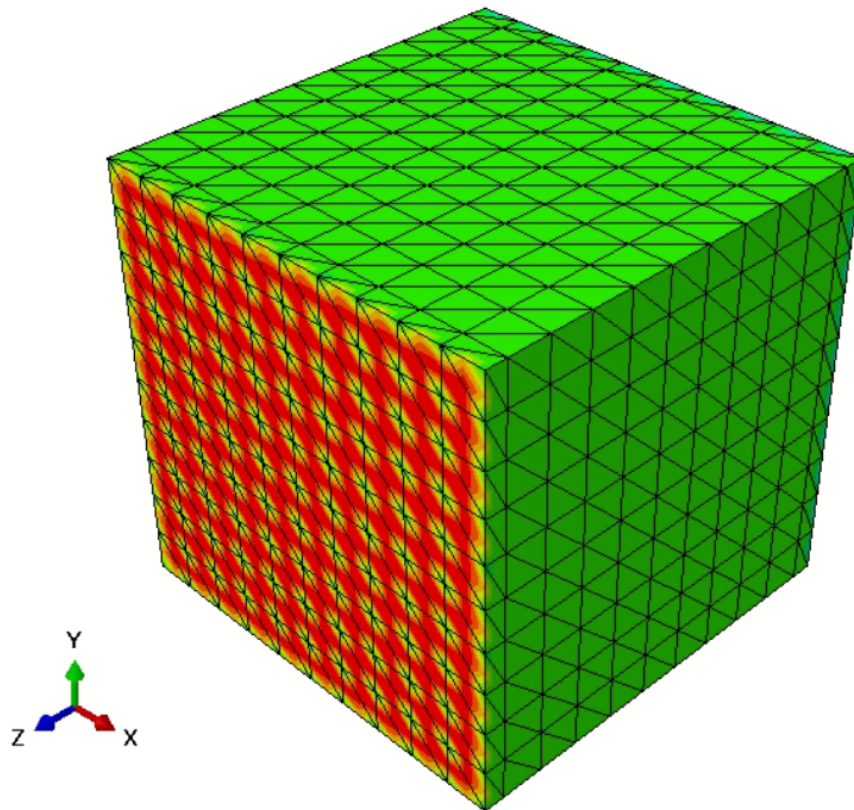
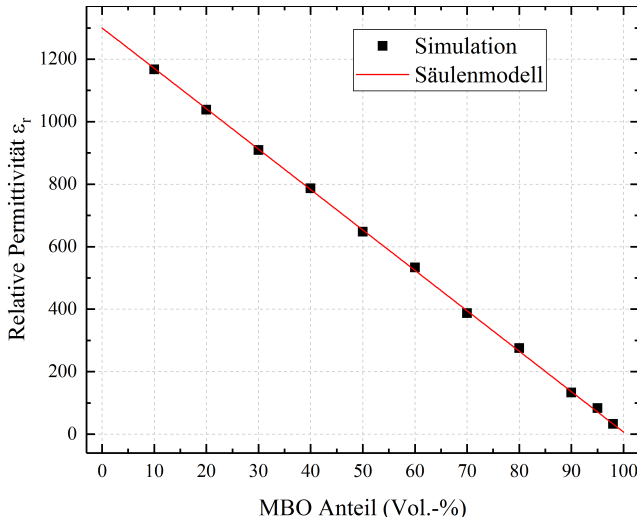
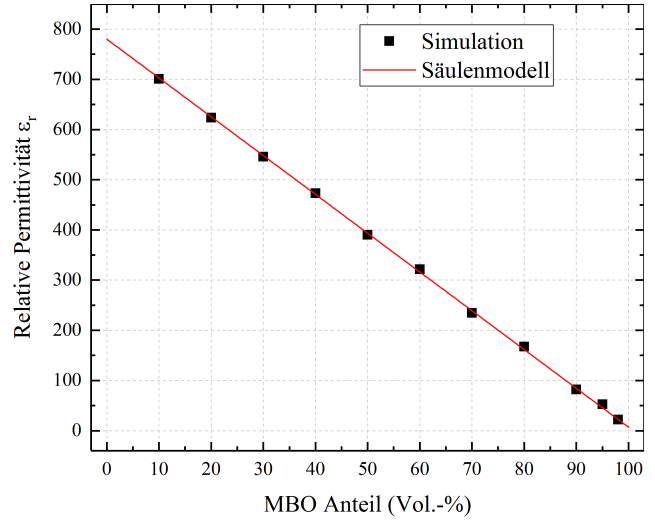


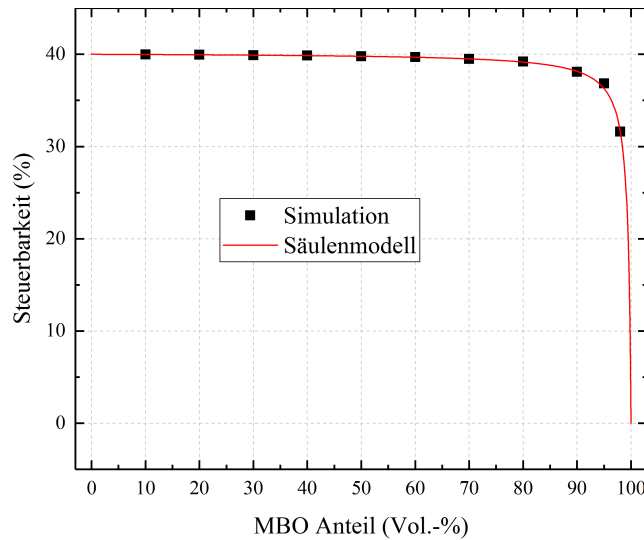
Abbildung 33: Ausrichtung des Feldgradienten. In den gezeigten Modellen verläuft die Temperaturbeziehungsweise Potentialdifferenz entlang der z-Achse, die Äquipotentialflächen sind an den Außenflächen demnach in der x-y-Ebene. Die rote Fläche stellt hier die eine Randbedingung dar, die negative befindet sich auf der entgegengesetzten Seite.



(a) Permittivität des Säulenmodells von BST-MBO Kompositen im ungesteuerten Zustand.



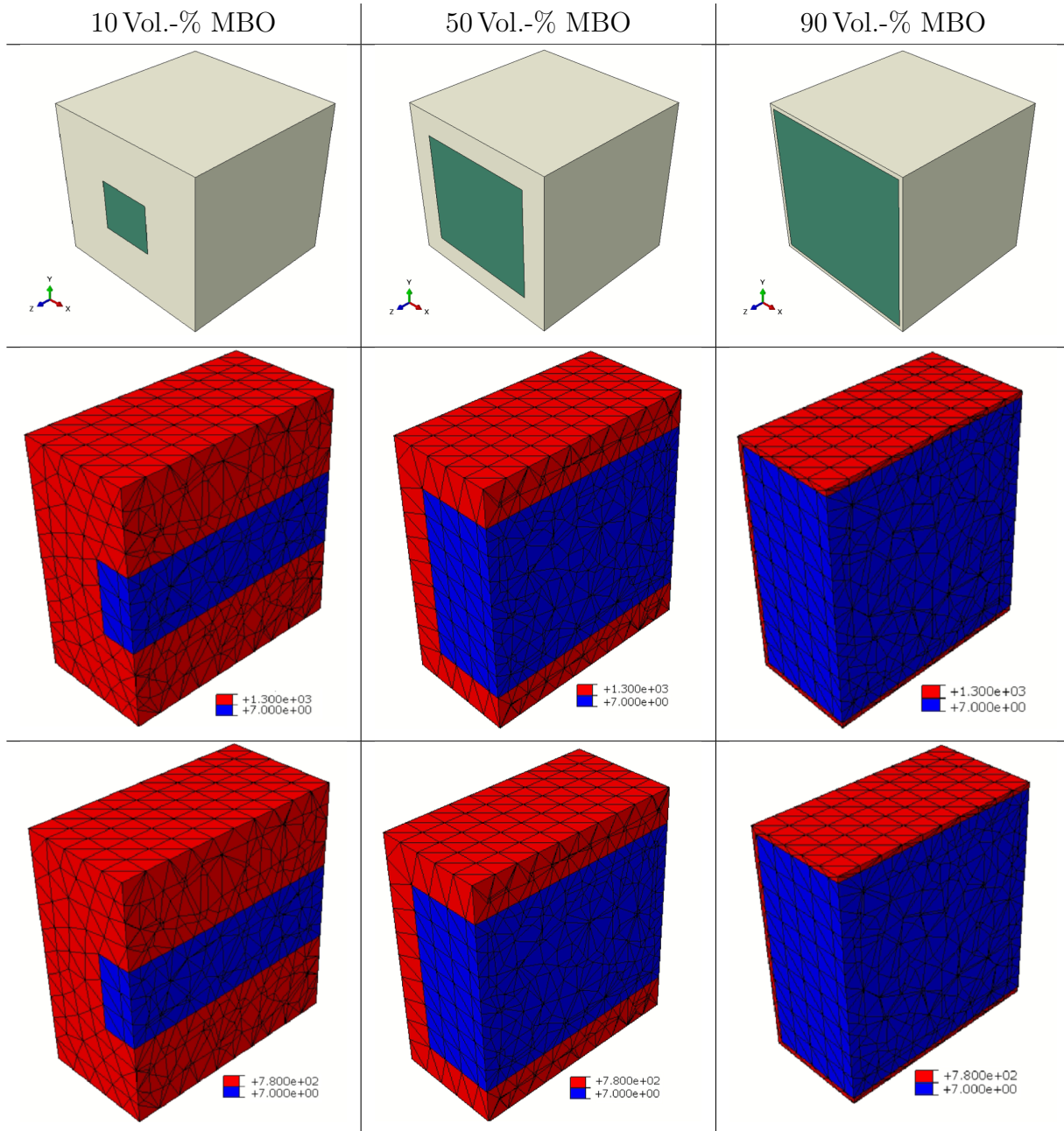
(b) Permittivität des Säulenmodells von BST-MBO Kompositen im gesteuerten Zustand.



(c) Aus Abbildung 34a und Abbildung 34b errechnete Steuerbarkeit des Säulenmodells von BST-MBO Kompositen im gesteuerten Zustand.

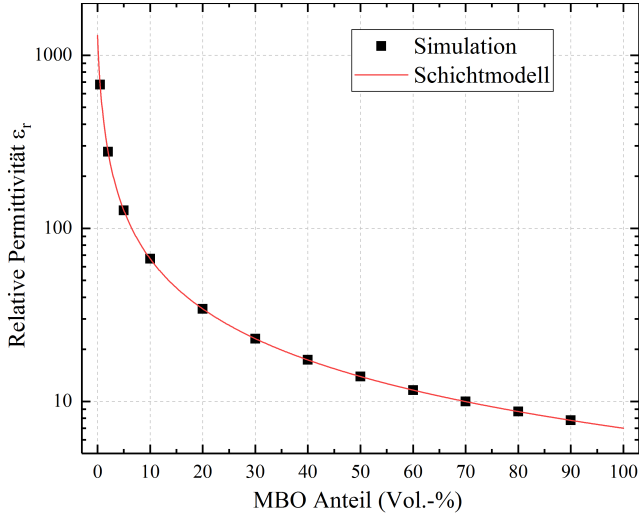
Abbildung 34: Ergebnisse der Simulation des Säulenmodells (schwarze Punkte) im Vergleich mit dem Modell nach Sherman et al. [13] und dem abgeleiteten Säulen-Modell für die Steuerbarkeit (rote Linien, siehe Gleichung 14) [99].

Tabelle 13: Layout (*erste Zeile*), Verteilung der dielektrischen Verschiebung ohne (*zweite Zeile*) und mit Steuerspannung (*dritte Zeile*) für das Säulenmodell für drei Zusammensetzungen. BST ist hierbei in beige, MBO in grün dargestellt. Die Aufteilung der x-y-Ebene ändert sich hierbei nicht entlang der z-Achse. Bei Veränderung des MBO Anteils verändert sich die Ausdehnung des MBO gleichmäßig in der x- und y-Dimension. Zu beachten sind die verschiedenen Skalen für das dargestellte D-Feld: die Zusammensetzung ist hierbei für die Stärke des D-Felds im BST nicht relevant, im gesteuerten Zustand sinkt es dafür mit exakt der vorgegebene Steuerbarkeit von BST [99].

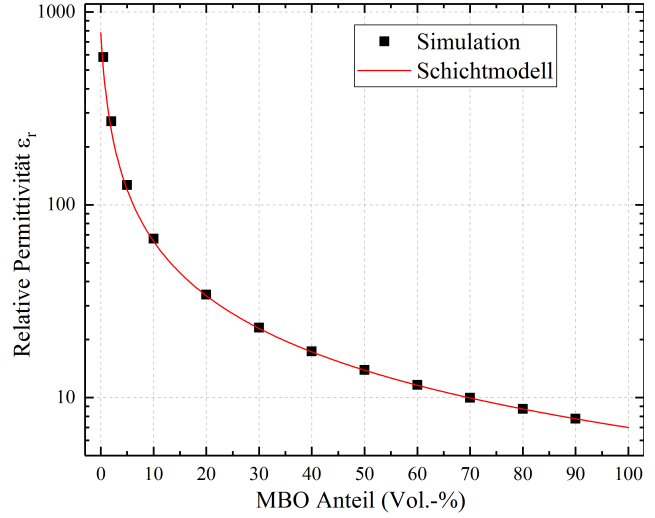


4.2.3 Schichtmodell

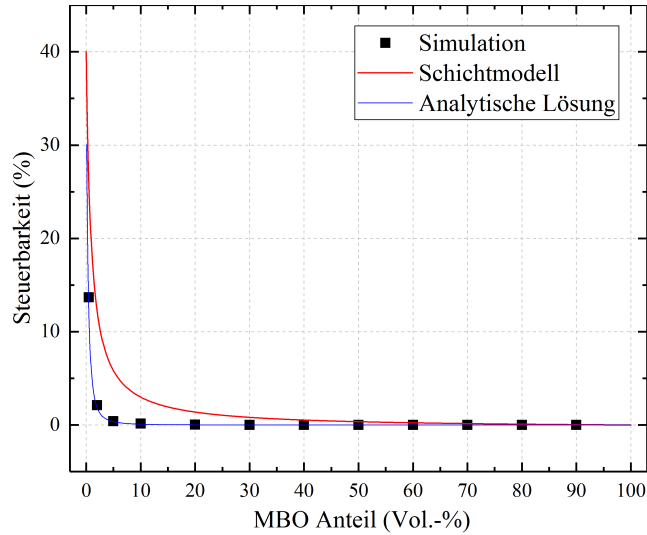
Das Schichtmodell beinhaltet eine Feldumverteilung parallel zum angelegten Gradienten, so dass die Vorhersagen des MEMA-Modells an Genauigkeit verlieren. Es kann als Serienschaltung zweier Kondensatoren betrachtet werden. Eine graphische Repräsentation der modellierten Strukturen ist in Tabelle 14 dargestellt. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 35 gezeigt. Neben den Werten von 10 Vol.-% bis 90 Vol.-% MBO Anteil in 10 Vol.-% Schritten wurden aufgrund der dortigen hohen Änderungsrate der Steuerbarkeit zusätzlich Simulationen bei 5 Vol.-%, bei 3 Vol.-% und bei 0,2 Vol.-% durchgeführt. Während aufgrund des starken Abfallens bei niedrigen MBO-Anteilen augenscheinlich keine signifikante Abweichung bei den Permittivitäten zwischen den Werten der Simulation und des MEMA-Modells besteht, kann diese bei der Steuerbarkeit eindeutig gesehen werden. Die simulierten Werte zeigen für geringe MBO Anteile deutlich geringere Steuerbarkeiten als das MEMA-Modell. Bei genauer Betrachtung der Daten fällt auf, dass das MEMA-Modell vor allem eine stärkere Steuerung des Komposits annimmt. So sind die ungesteuerte Permittivität bei 5 Vol.-% MBO-Anteil für das MEMA-Modell 127,01 und nach Simulation 127,00. Die gesteuerten Werte sind allerdings 119,61 für das MEMA-Modell und 126,50 für die Simulation. Wie in Kapitel 1.1.4 bereits erwähnt, führt die Verwendung des MEMA-Modells für die Steuerbarkeit vor allem für starke Feldumverteilungen zu Fehlern. Das Schichtmodell stellt einen Extremfall dieser Feldumverteilung dar. Aufgrund der klaren Strukturierung des Aufbaus im Schichtmodell, kann dieses allerdings noch analytisch gelöst werden (siehe Anhang, Abschnitt A.1 für die Rechnung), was eine Abschätzung der Genauigkeit der Simulation gegenüber der Schätzung durch das MEMA-Modell erlaubt. Der Verlauf der analytischen Lösung ist als blaue Linie dargestellt. Hierbei wurde sowohl für die analytische Lösung als auch für die Simulation ein lineares Verhalten der Steuerbarkeit mit der angelegten Feldstärke angenommen. Es kann klar erkannt werden, dass analytische Lösung und die simulierten Werte eine bessere Übereinstimmung zeigen als jeweils mit dem MEMA-Modell. Während die präsentierte Simulation nach wie vor eine Näherung darstellt (aufgrund von Effekten wie diskreter Aufteilung des Modells und endlicher Zahl an Interationszyklen), bietet sie somit eine bessere Beschreibung des Verhaltens der Steuerbarkeit von Kompositen bei interner Feldumverteilung als das MEMA-Modell.



(a) Permittivität des Schichtmodells von BST-MBO Kompositen im ungesteuerten Zustand.



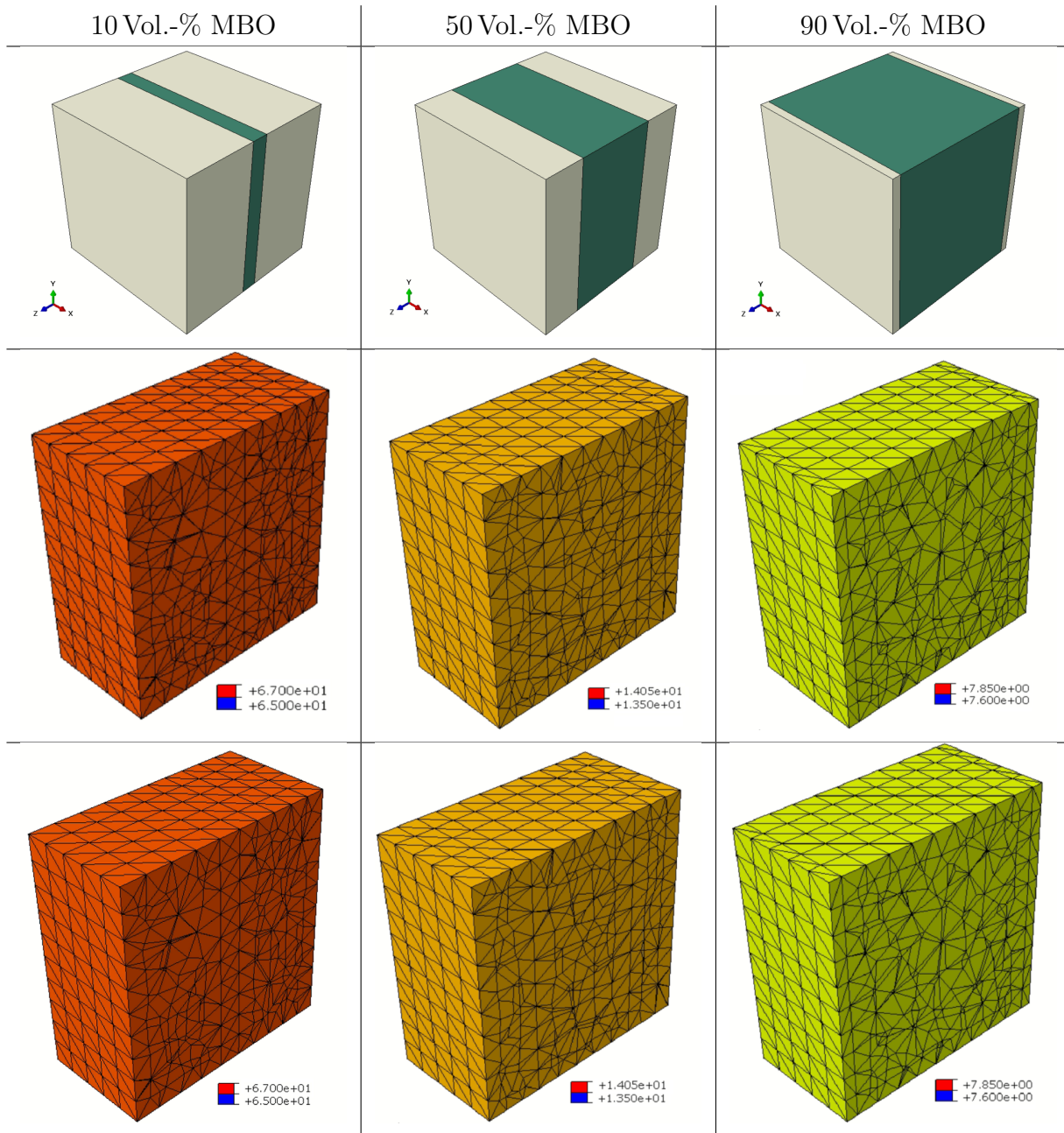
(b) Permittivität des Schichtmodells von BST-MBO Kompositen im gesteuerten Zustand.



(c) Aus Abbildung 35a und Abbildung 35b errechnete Steuerbarkeit des Schichtmodells von BST-MBO Kompositen im gesteuerten Zustand. Zudem ist die analytische Lösung dargestellt.

Abbildung 35: Ergebnisse der Simulation des Schichtmodells (schwarze Punkte) im Vergleich mit dem Modell nach Sherman et al. [13] und dem abgeleiteten Schicht-Modell für die Steuerbarkeit (rote Linien, siehe Gleichung 14). Des Weiteren ist die analytische Lösungsiteration als blaue Linie eingezeichnet [99].

Tabelle 14: Layout (erste Zeile), Verteilung der dielektrischen Verschiebung ohne (zweite Zeile) und mit Steuerspannung (dritte Zeile) für das Schichtmodell für drei Zusammensetzungen. BST ist hierbei in beige, MBO in grün dargestellt. Die Aufteilung der x-z-Ebene ändert sich hierbei nicht entlang der y-Achse. Bei Änderung des MBO-Anteils verändert sich das MBO hierbei gleichmäßig in der z-Dimension. Zu beachten sind die verschiedenen Skalen für das dargestellte D-Feld: die Zusammensetzung ist hierbei für die Stärke des D-Felds im BST sehr relevant, weswegen sich die Farben in der Horizontalen ändern. Im gesteuerten Zustand sinkt es dafür aufgrund der Unterbrechung der Perkolation kaum ab, weswegen sich die Werte von Zeile zwei auf drei nicht ändern [99].



4.2.4 Core-Shell-Modell

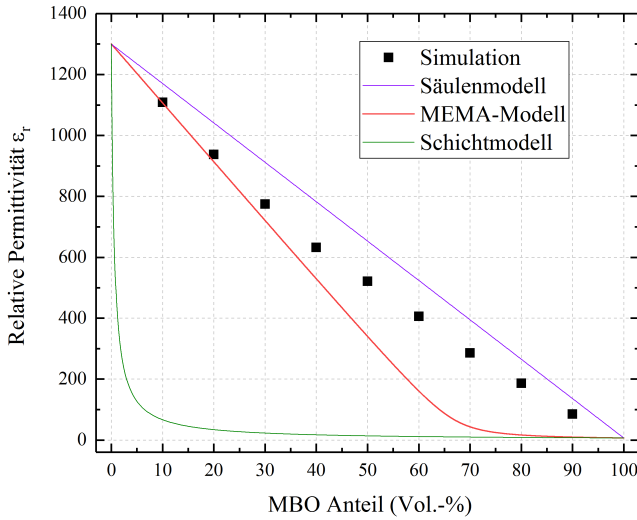
Nach der Überprüfung des vorgeschlagenen Simulationsmodells anhand des Schicht- und Säulenmodells soll es nun verwendet werden, um das Verhalten einer analytisch schlecht zugänglichen Struktur vorherzusagen. Um den Strukturierungseffekt aus Abbildung 32 ideal zu nutzen, sollen bei aufrechterhaltener Perkolation des BST Engstellen geschaffen werden. Einen experimentell zugänglichen Ansatz stellen hierbei Core-Shell-Strukturen dar (gezeigt in Tabelle 15). Diese Strukturen sollen dabei einen rekursiven Teil des späteren Gesamtgefüges darstellen. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 36 gezeigt. Da kein Modell zur Beschreibung von Core-Shell-Strukturen existiert, werden zum Vergleich alle Strukturmodelle gezeigt. Dies beinhaltet die MEMA-Modellvorhersage des partikulären Modells. Dieses ist ebenfalls nur eingeschränkt mit den Simulationsergebnissen vergleichbar, da zum einen der Feldumverteilungseffekt im MEMA-Modell nicht mit einfließt. Zum anderen wurde auch keine partikuläre Struktur simuliert, sondern eine optimierte Struktur (Core-Shell-Modell), bei der die Perkolation des BST-Gefüges erhalten bleibt und BST-Engstellen erzeugt werden.

In Abbildung 36a ist die Permittivität des ungesteuerten Systems gezeigt. Bei geringen MBO Anteilen stimmen hierbei die simulierte Permittivität des Core-Shell-Modells und die errechnete Permittivität des Partikelmodells überein. Anschaulich kann dies damit erklärt werden, dass ein geringer Einschluss von MBO in eine BST Matrix sowohl das Partikel- als auch das Core-Shell-Modell darstellt. Bei höheren MBO Anteilen nähert sich die Simulation dem Säulenmodell an. Da hier beim Partikelmodell ein Abbrechen der Perkolation und damit ein Abfallen der Permittivität angenommen wird, beim Core-Shell-Modell die Perkolation aber wie beim Säulenmodell aufrecht erhalten wird, entspricht dies den Erwartungen.

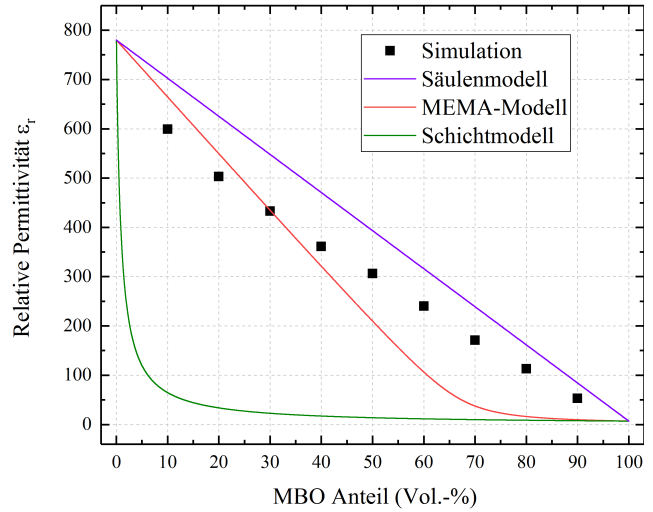
Abbildung 36b zeigt die gesteuerte Permittivität des gleichen Systems. Während Ähnlichkeiten zum ungesteuerten System auffällig sind, ist die Permittivität des simulierten Core-Shell-Modells bei geringen MBO-Anteilen geringer als beim errechneten partikulären Modell. Da bei diesen MBO Anteilen kein bedeutender struktureller Unterschied zwischen den Modellen besteht, muss diese Differenz durch interne Feldumverteilung in der Nähe des MBO-Einschlusses zustande kommen. Für hohe MBO-Anteile nähert sich die Permittivität des simulierten Core-Shell-Modells erneut dem Säulenmodell an, da die Perkolation des BST aufrecht erhalten wird.

In Abbildung 36c kann nun die resultierende Steuerbarkeit gesehen werden. Auffällig ist, dass sich die Steuerbarkeit beinahe über die gesamte Zusammensetzungsreihe konstant verhält. Da die BST Perkolation aufrecht erhalten bleibt, ist davon auszugehen, dass stets ein signifikanter Teil der Spannung über das BST abfällt und somit eine hohe Steuerung erhalten bleibt. Die stark gesteuerte Permittivität bei geringen MBO-Anteilen führt hierbei zu der erhöhten Steuerbarkeit bei MBO

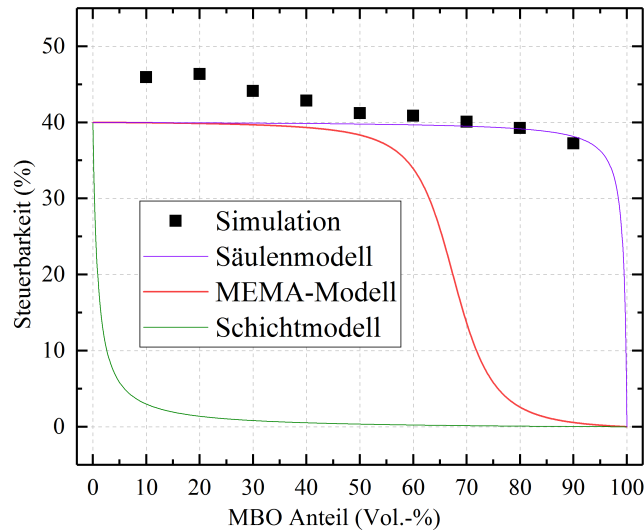
Anteilen unter 70 Vol.-% im Vergleich zu reinem BST, verursacht durch die Feldumverteilung um den MBO-Einschluss. Es kann somit, trotz der starken Vereinfachung, eine eindeutige Bestätigung der Grundidee der Core-Shell-Strukturierung erkannt werden.



(a) Permittivität des Core-Shell-Modells von BST-MBO Kompositen im ungesteuerten Zustand.



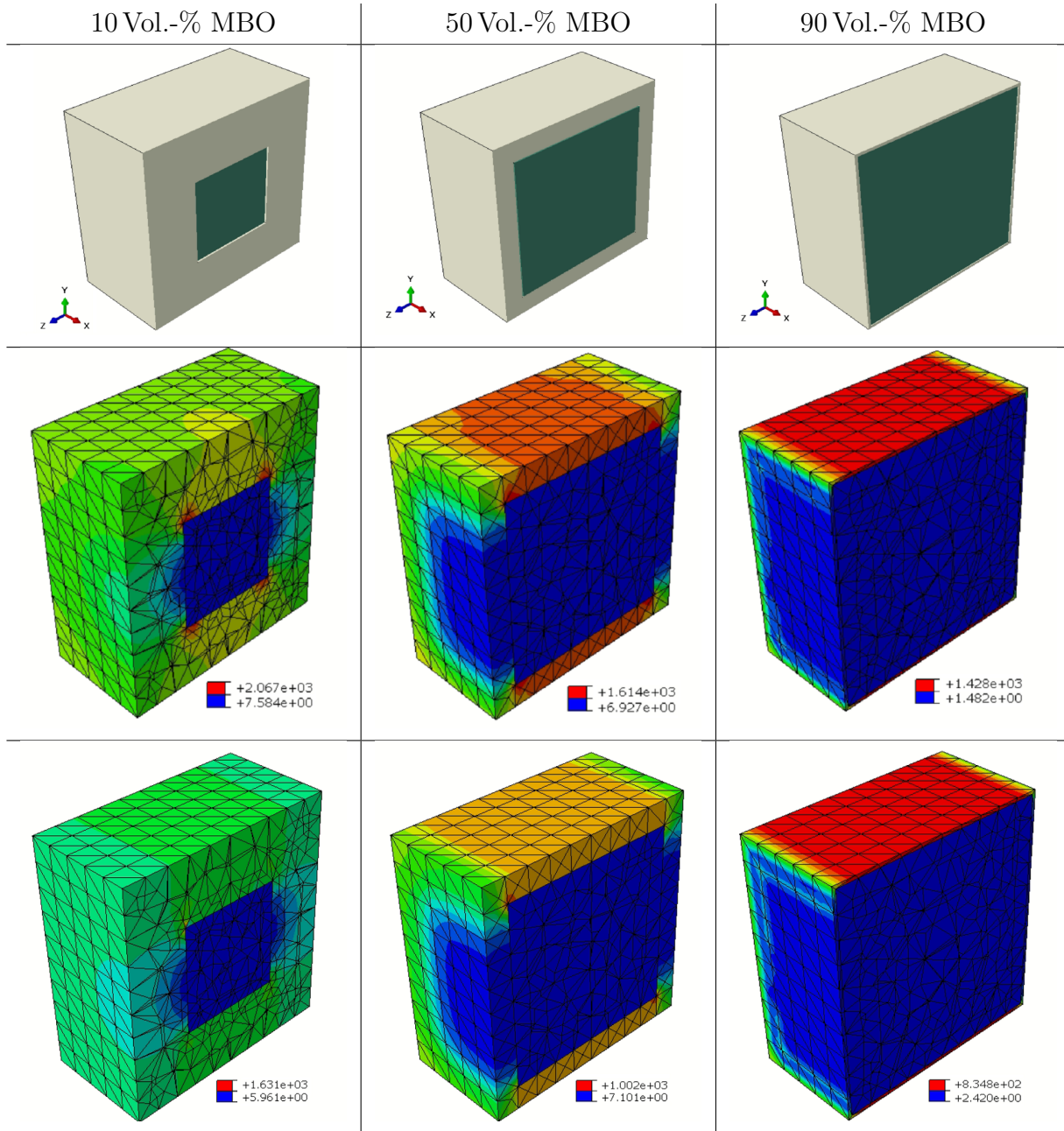
(b) Permittivität des Core-Shell-Modells von BST-MBO Kompositen im gesteuerten Zustand.



(c) Aus Abbildung 36a und Abbildung 36b errechnete Steuerbarkeit des Core-Shell-Modells von BST-MBO Kompositen im gesteuerten Zustand.

Abbildung 36: Ergebnisse der Simulation des Core-Shell-Modells (schwarze Punkte) im Vergleich mit den Modellen nach Sherman et al. [13] und den abgeleiteten Modellen für die Steuerbarkeit (türkise, rote und grüne Linien, siehe Gleichung 14) [99].

Tabelle 15: Layout (*erste Zeile*), Verteilung der dielektrischen Verschiebung ohne (*zweite Zeile*) und mit Steuerspannung (*dritte Zeile*) für das Core-Shell-Modell für drei Zusammensetzungen. BST ist hierbei in beige, MBO in grün dargestellt. Die Aufteilung der x-z-Ebene ändert sich hierbei nicht entlang der y-Achse. Das MBO befindet sich hierbei als kleinerer Würfel in der Mitte einer BST-Matrix. Bei Änderung des MBO-Anteils verändert sich das MBO hierbei gleichmäßig in alle Raumrichtungen. Zu beachten sind die verschiedenen Skalen für das dargestellte D-Feld: sowohl Zusammensetzung als auch Steuerspannung beeinflussen in diesem Modell Stärke und Verteilung des D-Feldes [99].



4.3 Herstellung

Um die attraktiven Eigenschaften der in Kapitel 4.2 modellierten Core-Shell-Struktur experimentell zu verwirklichen, wurden zwei verschiedene Herstellungsmöglichkeiten untersucht. Gemeinsam ist diesen der Versuch der Herstellung eines Core-Shell-strukturierten Granulats (mit MBO als „Core“ und BST als „Shell“), welches danach strukturerhaltend gepresst und gesintert werden soll. Bei der **Selbststrukturierungsmethode** werden die Kapillarkräfte während des Trocknungsprozesses beim Sprühtrocknen genutzt [44], um Partikel unterschiedlicher Größe innerhalb eines Dispersionstropfens zu ordnen. Die Grundlage der Strukturierung bildet somit eine unterschiedliche Vormahlung des BST und des MBO.

Nach der Synthese der Pulver (wie in Kapiteln 2.1.2 und 2.2.2 beschrieben) wurde das BST mit der Rührwerkskugelmühle auf einen d_{50} -Wert von etwa 195 nm gemahlen (siehe ebenfalls Kapitel 2.1.2 für Details). Danach wurden 80 g MBO in der Plantenkugelmühle jeweils mit 750 g Yttrium-stabilisierten ZrO_2 Mahlkugeln mit $\varnothing = 3$ mm pro 500 mL Mahlbecher für vier Stunden bei 200 U min^{-1} mit Isopropanol auf einen d_{50} -Wert von etwa $3,561 \mu\text{m}$ vermahlen. Die Pulver wurden hiernach stöchiometrisch für die verschiedenen Zusammensetzungen gemischt und es wurde ein Lösungsmittelwechsel von Isopropanol auf H_2O durchgeführt, um, bedingt durch die höhere Oberflächenspannung des Wassers, gleichmäßigere Granulate zu erhalten. Hierbei wurde die Mischung auf einen Pulveranteil von 17 Masse-% bezüglich der Gesamtmasse verdünnt. Es wurden keine Additive hinzugegeben, um die Dynamik der Partikel während der Sprühtrocknung nicht zu beeinflussen. In Abbildung 37 ist die Partikelgrößenverteilung der Pulvermischung exemplarisch für die Probe mit 70 Vol.-% MBO Anteil gezeigt. Aufgrund der unterschiedlichen Behandlungen kann der Peak bei 195 nm eindeutig dem BST und der Peak bei $3,561 \mu\text{m}$ klar dem MBO zugeordnet werden. Die beiden Peaks zeigen keine Überlappung. Dies ist gewünscht um einen möglichst starken Trenneffekt durch die Trocknung während des Sprühtrocknens zu erhalten.

Nach 30 Minuten Rührvorgang mittels einer Magnetrührplatte bei 200 U/min wurde die Suspension für 5 Minuten mit einem externen Ultraschallgerät (Sonoplus HD 2200, Bandelin) bei 90 % der maximalen Amplitude mit 50 % Impulslänge bearbeitet. Hiernach wurde die Dispersion wieder auf die Magnetrührplatte gegeben und während des nachfolgenden Granulierungsvorgangs auch dort belassen. Bei der darauffolgenden Sprühtrocknung betrug die Gaseingangstemperatur $250 \text{ }^\circ\text{C}$, um der höheren Wärmekapazität und Verdampfungswärme des Wassers gegenüber dem Isopropanol gerecht zu werden. Ansonsten verlief die Granulierung und Fabrikation der Pellets wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Die Sintertemperatur betrug $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ für alle Zusammensetzungen.

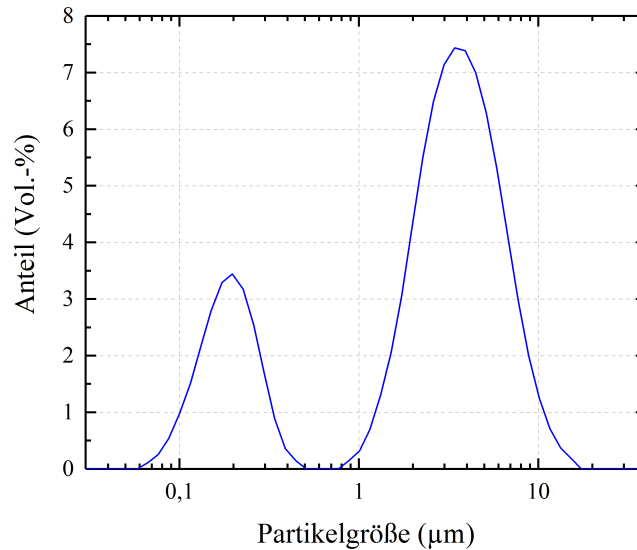


Abbildung 37: Partikelgrößenverteilung der Pulvermischung für die Probe mit 70 Vol.-% MBO Anteil. BST und MBO Partikel (jeweils kleinere und größere Partikel) liegen größentechnisch deutlich getrennt vor.

Bei der **Beschichtungsmethode**, welche im Rahmen der Masterarbeit von Zhou [100] technisch durchgeführt wurde, wird ein zweistufiger Granulierungsprozess genutzt. Es wird zunächst ein MBO-Granulat gemäß Kapitel 2.2.2 hergestellt. Das weitere Vorgehen entspricht dem aus der oben vorgestellten Selbststrukturierungsmethode, mit dem Unterschied, dass MBO-Granulat anstelle des MBO-Pulvers verwendet wird. Es kommt somit zu einer Beschichtung der MBO-Granulate mit dem BST-Pulver, was eine zusätzliche Dimension bei der Steuerung der Beschichtungsdicke gewährt, da die Größe der MBO-Granulate durch den vorherigen Granulierungsprozess gegeben ist.

4.4 Eigenschaften

4.4.1 Selbststrukturierungsmethode

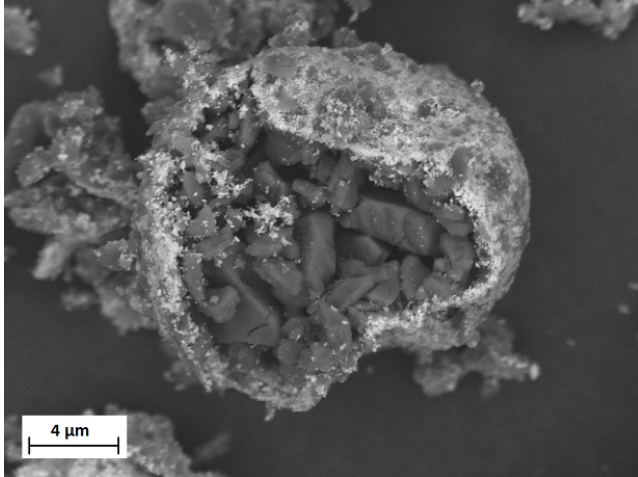
Zunächst wurden die Granulate auf ihre Strukturierung überprüft. In Abbildung 38 sind REM-Aufnahmen der selbststrukturierten Granulate gezeigt. In diesen kann zum einen der prinzipielle Erfolg der Strukturierung daran erkannt werden, dass jeweils mehrere mit BST beschichtete MBO Kerne zu sehen sind. Allerdings ist auch eine gewisse Inhomogenität der Granulate zu erkennen. So sind BST Strukturen mit geringem, oder keinem MBO-Anteil zu sehen. Auch sind die BST-Schichten um die MBO-Kerne sehr dünn und ein signifikanter Anteil des BSTs ist in anderen Strukturen gebunden.

Um die Translation der Struktur auf das Vollkeramik-Gefüge zu untersuchen, wurden Bruchflächen eines bei 900 °C angesinterten Pellets aufgenommen. In Abbildung 39 sind zwei Bilder der 70 Vol.-% MBO Anteil Probe gezeigt. Es kann beobachtet werden, dass die Struktur der Granalien sich auf die gepresste Struktur übertragen hat - es ist eine klare Netzwerkstruktur des BST zu erkennen. Allerdings ist für die dielektrischen Eigenschaften darüber hinaus eine ausreichende Verdichtung des Gefüges und vor allem eine durchgängige Verbindung des BST-Netzwerks notwendig. Wie in Abbildung 39b zu erkennen ist, ist diese für 900 °C noch nicht gegeben.

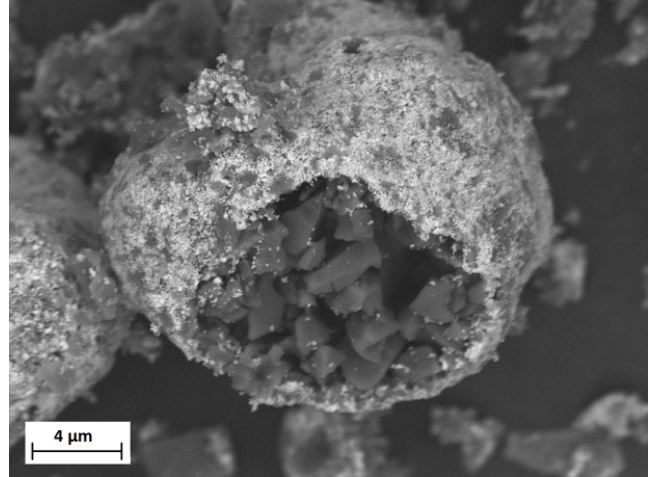
In Abbildung 40 ist das bei 1050 °C weitgehend verdichtete Gefüge gezeigt (konkret 94,3%TD). Auffällig ist die erwartete Kornvergrößerung beider Phasen. Diese führt allerdings augenscheinlich zu einer Vielzahl an Unterbrechungen der BST Perkolation. Da eine verlässliche Aussage über das 3D-Gefüge aus diesen Bildern jedoch schwer abzuleiten ist, wurden dennoch dielektrische Messungen an diesen Proben durchgeführt.

Die Ergebnisse derselbigen sind in Abbildung 41 gezeigt. Auffällig ist eine durchweg geringere Steuerbarkeit der strukturierten Proben. Der durch den Verlust der Perkolation bedingte Abfall der Steuerbarkeit ist bei den strukturierten Proben nicht so eindeutig zu erkennen wie bei den unstrukturierten Kondensatoren. Stattdessen ist eine gleichmäßige Abnahme von 30 Vol.-% bis 80 Vol.-% MBO Anteil erkennbar. Während die dielektrischen Verluste der selbststrukturierten Proben geringer sind als die der unstrukturierten, handelt es sich hierbei nicht um die gleiche Größenordnung wie bei dem Abfall der Steuerbarkeit, wie aus der resultierenden Materialgüte abgelesen werden kann.

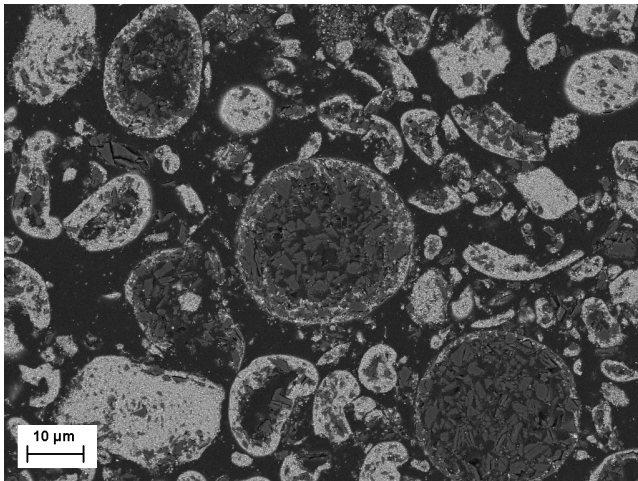
Aus diesen dielektrischen Ergebnissen wird geschlossen, dass die angestrebte Strukturierung sich durch das selbststrukturierende Verfahren und konventionelle Sinterung nicht erhalten ließ, wie aus Abbildung 40 bereits vermutet. Es ist somit vermutlich zu einer Unterbrechung der Perkolation gekommen (welche ja auch bei unstrukturierten Proben bis zu einer gewissen Zusammensetzung gegeben ist), wodurch der Abfall der Steuerbarkeit verursacht wurde.



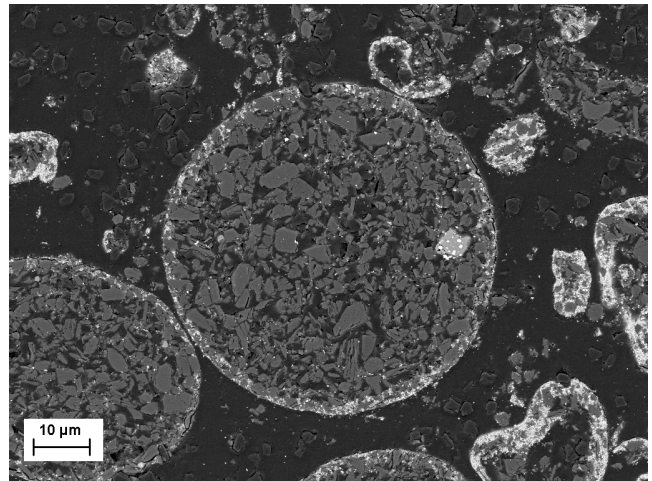
(a) Bild einer Core-Shell-Struktur des selbststrukturierten Granulats mit 70 Vol.-% MBO Anteil



(b) Bild einer weiteren Core-Shell-Struktur des selbststrukturierten Granulats mit 70 Vol.-% MBO Anteil

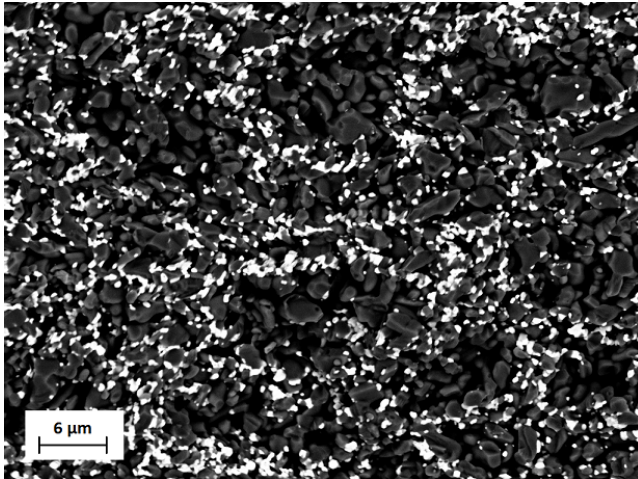


(c) Pulverschleife des selbststrukturierten Granulats mit 30 Vol.-% MBO Anteil

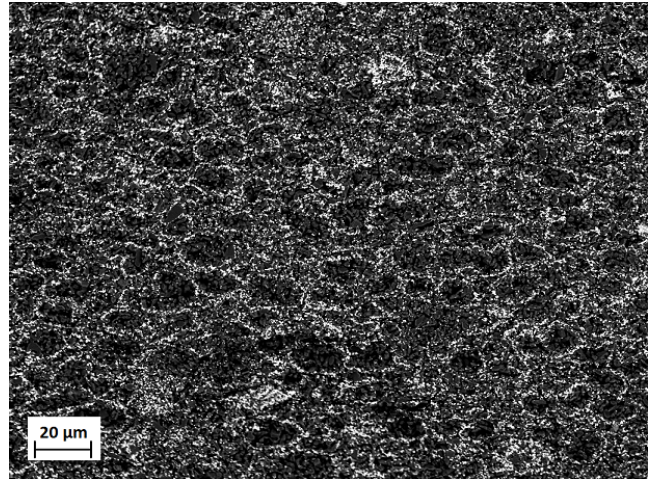


(d) Pulverschleife des selbststrukturierten Granulats mit 70 Vol.-% MBO Anteil

Abbildung 38: REM-Aufnahmen des selbststrukturierten Granulats mit 30 Vol.-% und 70 Vol.-% MBO Anteil. Neben der erfolgreichen Strukturierung kann eine signifikante Anzahl anderer Strukturen und die dünne Beschichtung der MBO-Kerne erkannt werden.

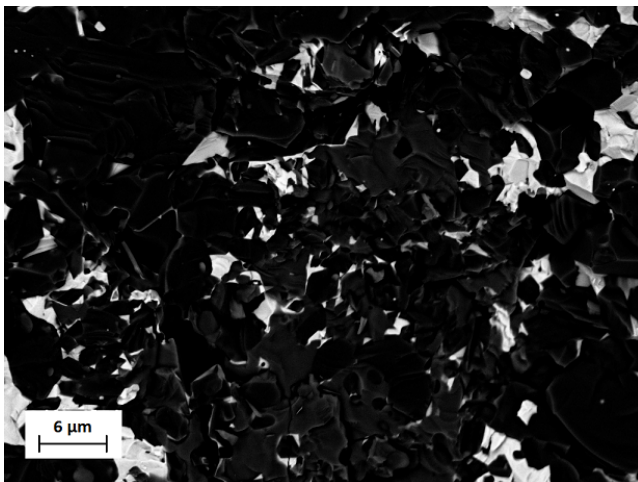


(a) Nahansicht des Gefüges

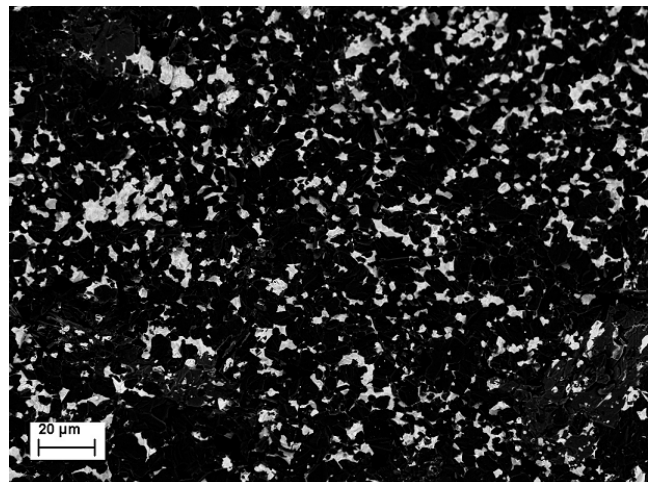


(b) Überblick über die Gefügestruktur

Abbildung 39: REM-Aufnahmen des bei 900 °C angesinterten Pellets der selbststrukturierten Probe mit 70 Vol.-% MBO Anteil. Es kann der Erhalt der Strukturierung, aber auch ein deutlicher Mangel an Verdichtung und damit Verbindung der BST-Körner erkannt werden.

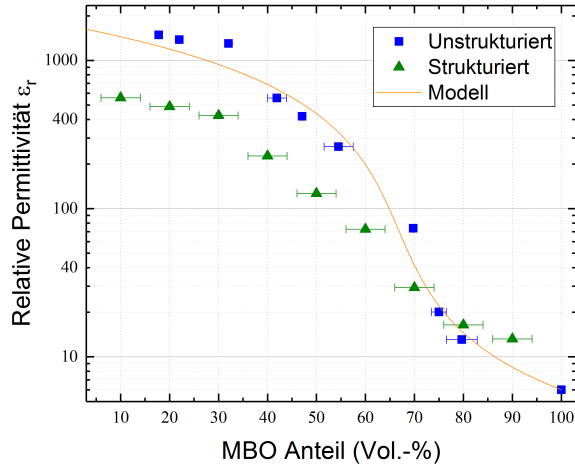


(a) Nahansicht des Gefüges

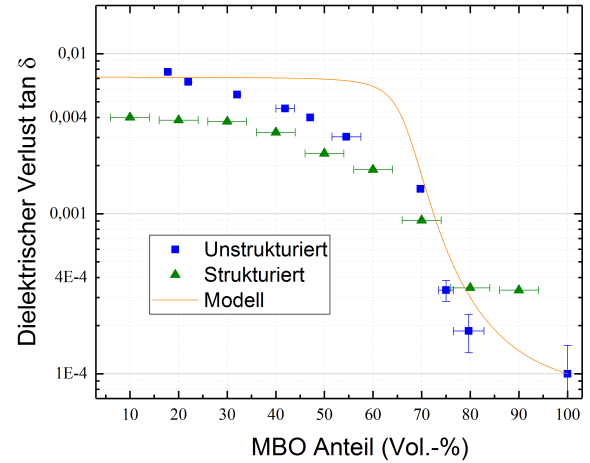


(b) Überblick über die Gefügestruktur

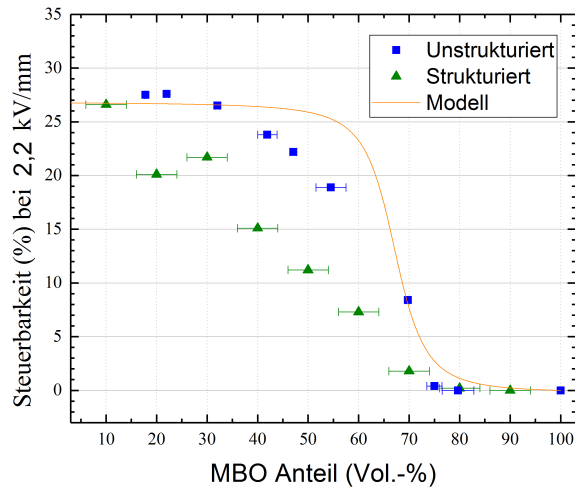
Abbildung 40: REM-Aufnahmen des bei 1050 °C gesinterten Pellets der selbststrukturierten Probe mit 70 Vol.-% MBO Anteil. Es kann der weitgehende Verlust der Strukturierung aufgrund des Kornwachstums erkannt werden.



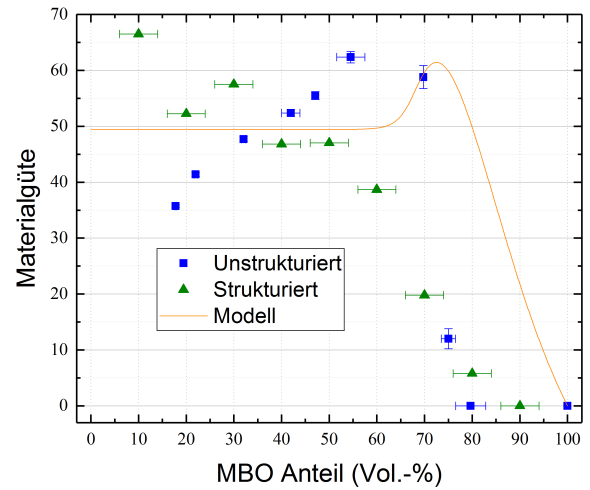
(a) Verlauf der Permittivität



(b) Verlauf des Verlusts ohne Steuerspannung



(c) Verlauf der Steuerbarkeit



(d) Verlauf der Materialgüte

Abbildung 41: Dielektrische Ergebnisse bei 13,56 MHz der bei 1050 °C gesinterten Pellets der selbststrukturierten Proben. Die Ergebnisse der unstrukturierten Proben aus Kapitel 2.3.4 sind zu Vergleichszwecken als blaue Punkte dargestellt und das MEMA-Modell nach Sherman et al. [13] als orange Linie. Die grünen Dreiecke stellen die selbststrukturierten Proben dar.

4.4.2 Beschichtungsmethode

Bei der Beschichtungsmethode, durchgeführt in der Masterarbeit von Zhiren Zhou [100], ist durch die zweistufige Beschichtung ein Zwischenschritt mit der Erstellung der reinen MBO-Granulate gegeben. In Abbildung 42 ist eine REM-Aufnahme des reinen MBO-Granulates gezeigt. In Abbildung 43 ist dasselbe Granulat nach der Beschichtung mit BST zu sehen. Es wurde hierbei eine Zusammensetzung von 73 Vol.-% MBO erzielt. Es kann eine deutlich gleichmäßigere Größenverteilung der Granulate im Vergleich mit Abbildung 38 beobachtet werden, bedingt durch die Vorgranulierung. Die BST-Beschichtung variiert in Dicke und Gleichmäßigkeit stark, auch sind erneut reine BST-Bereiche zu erkennen. Wo vorhanden, ist die BST-Beschichtung allerdings dicker, was die Wahrscheinlichkeit der Perkolation nach dem Sintervorgang erhöht. Auch ist die Beschichtung prozessbedingt diskret von dem Kern getrennt.

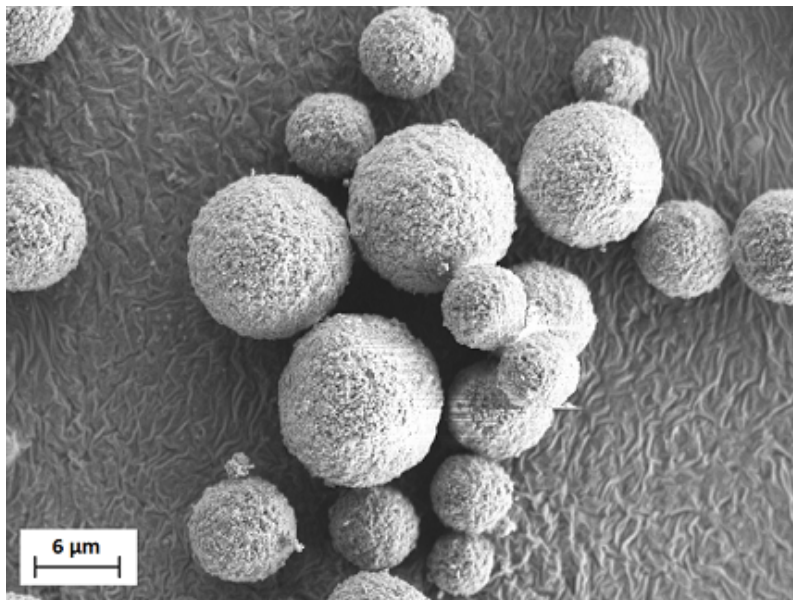
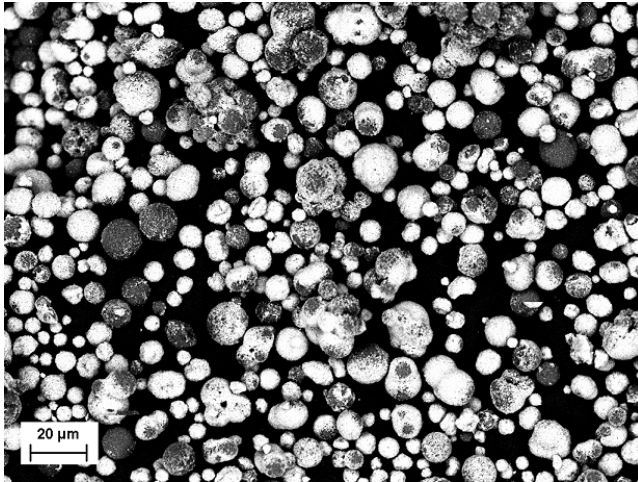
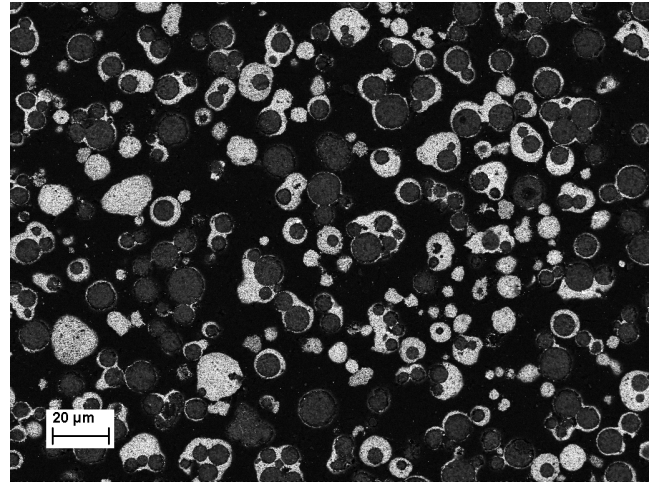


Abbildung 42: REM-Aufnahme der MBO-Granulate für die spätere Beschichtung mit BST [99].



(a) Beschichtetes Granulat mit 73 Vol.-% MBO Anteil



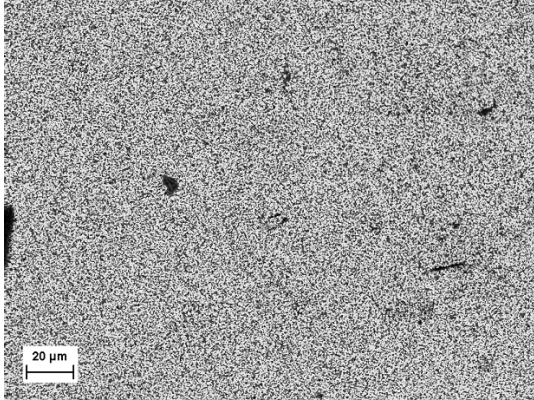
(b) Schliffbild des beschichteten Granulats mit 73 Vol.-% MBO Anteil

Abbildung 43: REM-Aufnahmen der beschichteten Granulate mit 73 Vol.-% MBO Anteil [99].

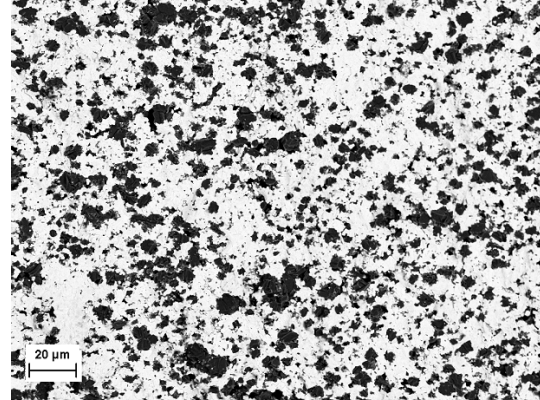
In Abbildung 44 sind REM-Aufnahmen der gepressten und gesinterten Komposite gezeigt. Zum Vergleich sind ansonsten gleich behandelte unstrukturierte Proben gezeigt. Es sollte beachtet werden, dass versucht wurde, Vergleichsproben gleicher Zusammensetzung herzustellen, die Bildanalyse ergab jedoch Differenzen der MBO Anteile (siehe Angaben unter den Bildern). Offensichtlich auffällig ist die stärkere Clusterung des MBOs in den strukturierten Proben. Prinzipiell ist eine deutlich gleichmäßigere Verteilung der Phasen in den unstrukturierten Proben zu sehen.

Zur Quantifizierung der MBO-Clusterung wurde der Flächenanteil des MBO mittels Bildanalyse der entsprechenden Clustergröße zugeordnet. Diese Analyse ist in Abbildung 45 gezeigt (das Vorgehen ist im Anhang in Abbildung 51 erklärt). Ein Cluster ist hierbei über die Voronoi-Zerlegung von ImageJ definiert. Diese führt zu Trennung von zusammenhängenden Gebieten in verdünnenden Bereichen. Während diese Definition willkürlich ist, erlaubt sie den Vergleich zwischen verschiedenen Proben. Beachtet werden muss, dass erneut aufgrund der unterschiedlichen Volumenanteile die Kurven in einem Teilbild nur bedingt verglichen werden können. Dennoch ist zum einen auffällig, dass der Flächenanteil des MBOs in größeren Clustern mit der Erhöhung des MBO-Anteils der Probe an sich stark steigt. Zum anderen ist die erheblich stärkere Clusterung des MBOs in den strukturierten Proben zu sehen, was den vorherigen Effekt noch übertrifft. So hat die 64 Vol.-% MBO Anteil unstrukturierte Probe einen $d_{2,50}$ -Wert von $23,8 \mu\text{m}^2$, während die 35 Vol.-% MBO Anteil strukturierte Probe einen $d_{2,50}$ -Wert von $34,5 \mu\text{m}^2$ aufweist.

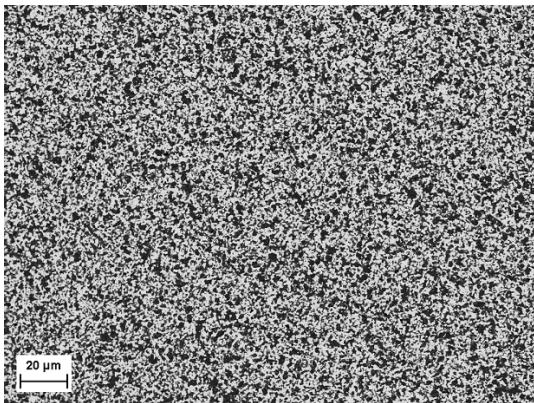
Um eine verlässliche Aussage über den Erfolg des Strukturierungsvorgangs zu erhalten, wurden auch für diese Proben elektrische Messungen durchgeführt. Diese Proben (strukturiert und Vergleichsproben) wurden, im Gegensatz zu den bisherigen Proben, mit $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ anstatt mit



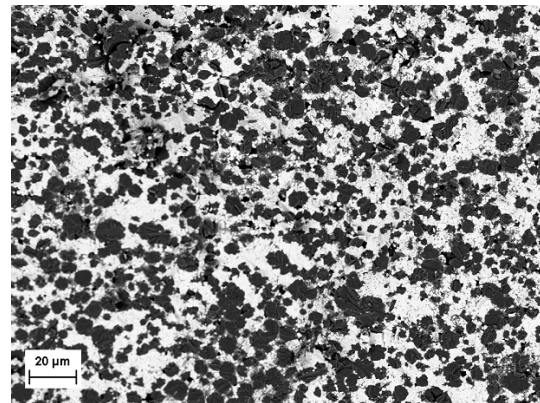
(a) Unstrukturierte Vergleichsprobe mit 40 Vol.-% MBO Anteil



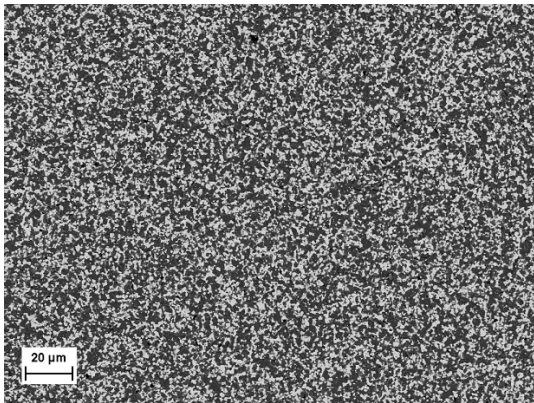
(b) Strukturierte Probe mit 35 Vol.-% MBO Anteil



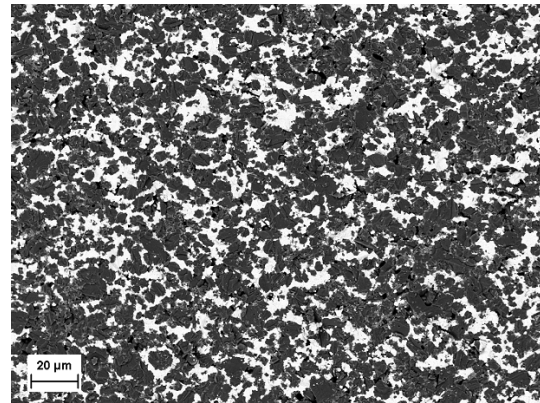
(c) Unstrukturierte Vergleichsprobe mit 48 Vol.-% MBO Anteil



(d) Strukturierte Probe mit 55 Vol.-% MBO Anteil



(e) Unstrukturierte Vergleichsprobe mit 64 Vol.-% MBO Anteil



(f) Strukturierte Probe mit 73 Vol.-% MBO Anteil

Abbildung 44: REM-Aufnahmen der bei 1050 °C gesinterten beschichteten Granulate und unstrukturierter Vergleichsproben. Eine stärkere Clusterung des MBO in den strukturierten Proben ist deutlich zu sehen [99].

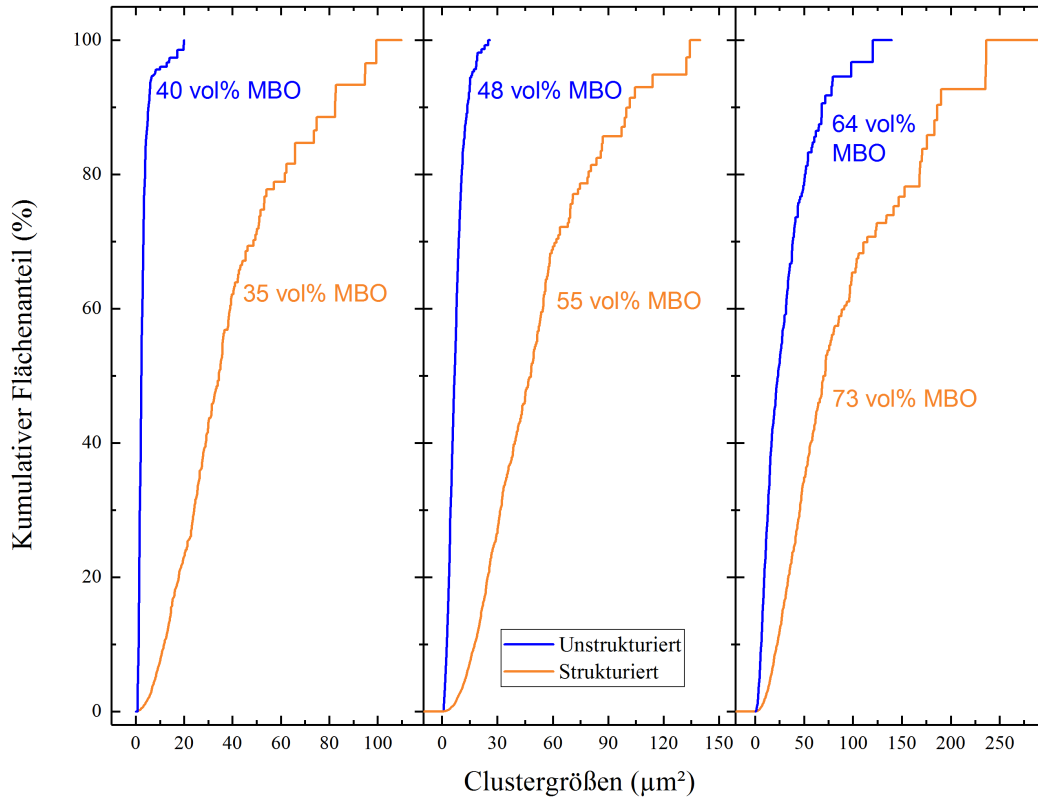


Abbildung 45: Ergebnis der MBO-Clusteranalyse der Bilder aus Abbildung 44. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der x-Achsen zwischen den drei MBO-Anteilen. Ein starker Anstieg der Clusterung, also ein höherer Flächenanteil in großen Clustern, ist bei Erhöhung des MBO Anteils und für die strukturierten Proben auszumachen.

$\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ gefertigt, um das Absinken der Curie-Temperatur durch die Kompositbildung, wie in Abbildung 24f gezeigt, auszugleichen. Hierzu wurde die Synthese aus Kapitel 2.1.2 entsprechend modifiziert. Aufgrund dieser Änderung wird der Vergleich der strukturierten Proben auf die unstrukturierten Vergleichsproben beschränkt. Eine Übersicht über die strukturierten Proben ist in Tabelle 16a gegeben, die Daten der Vergleichsproben sind in Tabelle 16b dargestellt. Durch die starke Schwankung der Dicken musste eine tiefere gemeinsame Steuerfeldstärke gewählt werden. Die Ergebnisse der dielektrischen Messungen der beschichtungsstrukturierten Proben und der Vergleichsproben sind in Abbildung 46 gezeigt. In Abbildung 46a ist die Permittivität abgebildet. Es kann für beide Proben die erwartungsgemäße Abnahme mit zunehmendem MBO-Anteil erkannt werden. Ein signifikanter Unterschied zwischen unstrukturierten und strukturierten Proben ist hierbei nicht zu erkennen.

Tabelle 16: Eigenschaften der beschichtungsstrukturierten Proben. Der MBO-Anteil und der Äquivalentdurchmesser sind der Bildanalyse entnommen, während die Höhe geometrisch bestimmt wurde. Für eine Bestimmung eines statistischen Fehlers des MBO-Anteils lagen zu wenig Daten vor, es muss allerdings von einem durchaus signifikanten systematischen Fehler bei der Bildbestimmung ausgegangen werden.

(a) Tabelle mit Eigenschaften der strukturierten Proben.

MBO Anteil (Vol.-%)	Höhe (mm)	Äquivalentdurchmesser der BST Körner (μm)
$35 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,08$
$55 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,05$	$0,37 \pm 0,07$
$73 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,07$

(b) Tabelle mit Eigenschaften der unstrukturierten Proben.

MBO Anteil (Vol.-%)	Höhe (mm)	Äquivalentdurchmesser der BST Körner (μm)
$40 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,04$
$48 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,05$	$0,31 \pm 0,07$
$64 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,06$
$73 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,06$

Abbildung 46b zeigt den dielektrischen Verlust ohne Steuerlast (keine angelegte Gleichspannung). Zu erkennen ist hierbei zunächst eine unerwartete Zunahme des Verlusts für die strukturierten Proben von 35 Vol.-% zu 55 Vol.-% MBO Anteil. Des Weiteren ist besonders für höhere MBO Anteile der Verlust der strukturierten Proben höher als der der unstrukturierten Proben. Dies wäre für eine erfolgreiche Strukturierung zu erwarten, da mehr Spannung über dem BST abfallen würde.

In Abbildung 46c ist die Steuerbarkeit dargestellt. Es muss beachtet werden, dass aufgrund der unterschiedlichen Dicke der Proben die Steuerfeldstärke geringer ist als bei bisherigen anderen Messungen. Unter den hier gezeigten Proben ist sie jedoch konsistent. Es zeigt sich eine erheblich erhöhte Steuerbarkeit des strukturierten Materials. Während dies mit einer erfolgreichen Strukturierung erklärt werden könnte, müssen auch andere mögliche Faktoren, wie die Veränderung der Partikelgröße des BST, in Betracht gezogen werden. Beim Vergleich von Tabelle 16a und Tabelle 16b fällt ins Auge, dass bei niedrigen MBO-Anteilen ein signifikanter Unterschied der BST-Partikeldurchmesser erkennbar ist, welcher bei höherem BST-Anteil jedoch zunehmend verschwindet, so dass die verbesserte Steuerbarkeit bei hohem MBO Anteil nicht allein den Partikelgrößen geschuldet sein kann [101]. Eine Zunahme der Steuerbarkeit bei Verringerung der Korngrößen unterhalb von $0,5 \mu\text{m}$ wird,

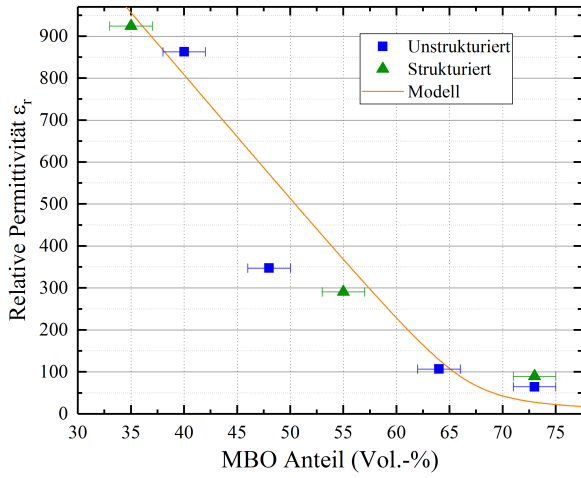
wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, durch den Verzug der Einheitszellen durch die Ausbildung von internem Stress erwartet. Diese Entwicklung deckt sich mit den Ergebnissen der vorangegangenen Simulation, bei der eine generell erhöhte Steuerbarkeit, aber auch die Abwesenheit eines perkolierenden Verhaltens der Steuerbarkeit bei erfolgreicher Core-Shell-Strukturierung vorausgesagt wurde. Es ist hierbei davon auszugehen, dass in den realen Proben dennoch eine Unterbrechung des Gefüges bei höheren als den vermessenen MBO Anteilen eintreten würde, die Perkolationsgrenze also nur verschoben anstatt beseitigt wurde.

Abbildung 46d zeigt den dielektrischen Verlust bei der ausgewerteten Steuer Spannung. Während der Verlauf in etwa dem der ungesteuerten Verluste entspricht, ist eine weitere Verbesserung der relativen Eigenschaften der strukturierten Komposite erkennbar. So ist der Verlust der strukturierten 73 Vol.-% MBO Anteil Probe unter Last nur noch um 36,7 % gegenüber der unstrukturierten Probe erhöht, während dieser Wert ohne Last 57,3 % beträgt. Gleichzeitig ist die Steuerbarkeit der strukturierten Proben hier um 241 % erhöht.

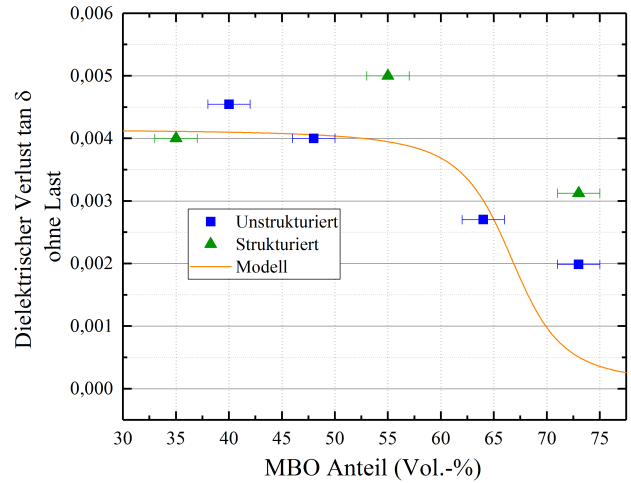
Diese Verbesserungen der Verhältnisse von Steuerbarkeit zu Verlust äußern sich in den Werten der Materialgüte, gezeigt in Abbildung 46e. Während das Verhalten bei geringen MBO Anteilen unter Umständen durch die unterschiedlichen Partikelgrößen des BST erklärt werden kann, ist für hohe MBO Anteile eine eindeutige Verbesserung der Eigenschaften durch die Strukturierung erkennbar. Auch bei den strukturierten Proben werden die akustischen Resonanzen im Frequenzverhalten der Güte unterdrückt, ein beispielhafter Verlauf ist im Anhang in Abbildung 54 gezeigt.

Noch stärker ausgeprägt ist diese Tendenz unter Steuerlast, quantifiziert durch den CQF-Wert, gezeigt in Abbildung 46f. Durch das weitere Annähern der Verluste unter Steuer Spannung ist hier eine eindeutige Überlegenheit des Verhältnisses von Steuerbarkeit zu Verlust der strukturierten Proben erkennbar.

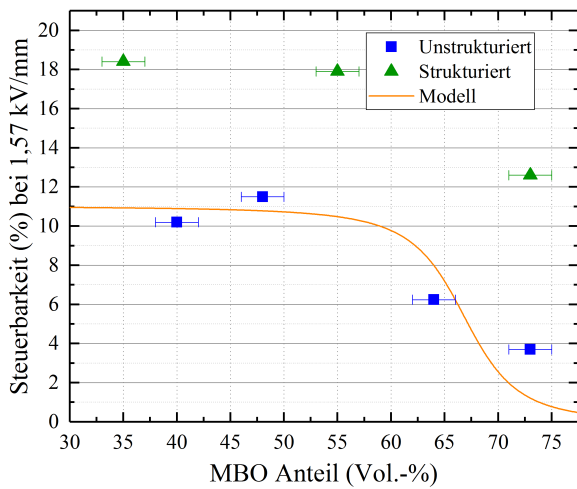
4 MIKRONETZWERKE



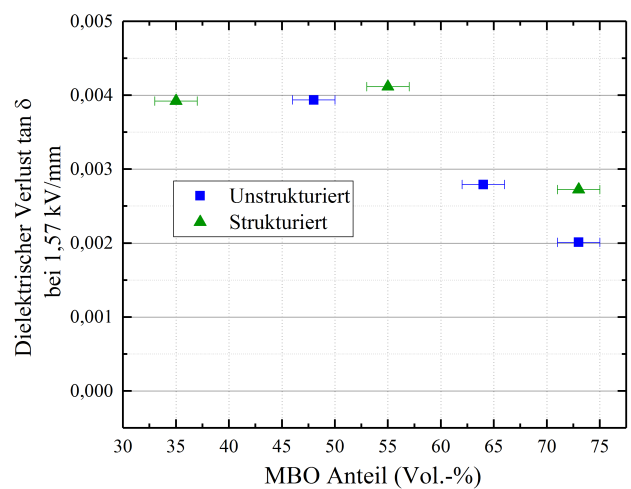
(a) Verlauf der Permittivität



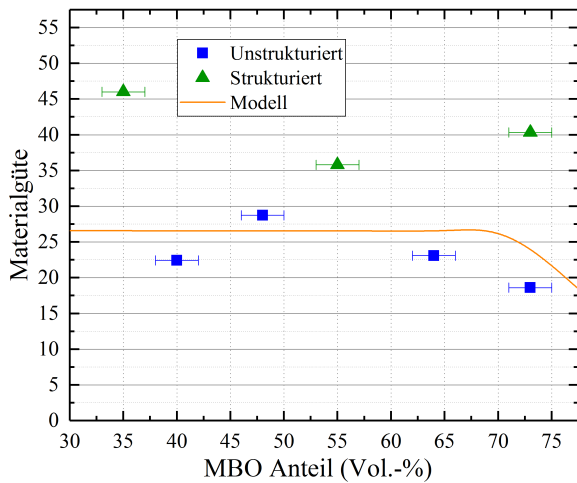
(b) Verlauf des Verlusts ohne Steuerspannung



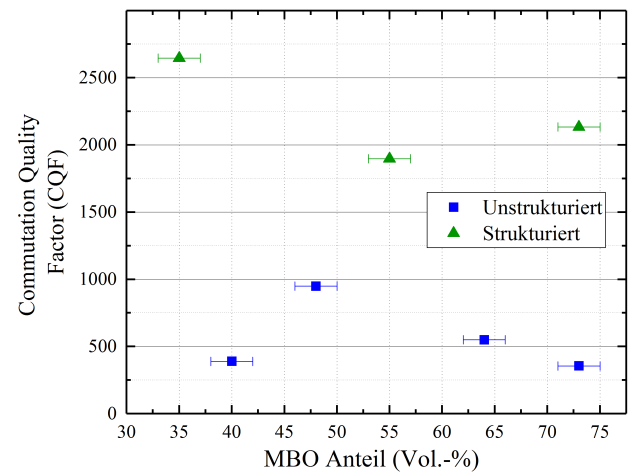
(c) Verlauf der Steuerbarkeit



(d) Verlauf des Verlusts mit Steuerspannung



(e) Verlauf der Materialgüte



(f) Verlauf des CQF

Abbildung 46: Dielektrische Eigenschaften bei 13,56 MHz der mittels Beschichtung hergestellten strukturierten Proben (grün) gegenüber den unstrukturierten Vergleichsproben (blau) und dem MEMA-Modell nach Sherman et al. [13] (orange); gemessen bei 50 °C. Eine tabellarische Auflistung der Messwerte ist im Anhang in Tabelle 22 und Tabelle 23 gegeben [99].

4.5 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Komposite mit netzwerkartigen BST-Strukturen in einer MBO-Matrix untersucht. Zunächst wurden Simulationen auf FEM Basis durchgeführt, um das Verhalten der Steuerbarkeit im Falle komplexer Strukturierungen einschätzen zu können. Diese Simulationen bestätigten den Verdacht, dass Strukturen, bei denen die BST Perkolation auch bei hohen MBO Anteilen aufrecht erhalten werden kann, hohe Steuerbarkeiten aufweisen. Zur Herstellung solcher Strukturen wurden zwei unterschiedliche Herstellungsmöglichkeiten entwickelt. Bei der ersten Methode wurde versucht, die gewünschte Strukturierung durch eine Selbststrukturierung im Trocknungsvorgang beim Sprühtrocknungsprozess zu erreichen. Hierfür wurde das BST zu kleineren Partikelgrößen gemahlen als das MBO, so dass Kapillarkräfte im Tropfen zu einer Beschichtung des MBO Kerns führen. Während hierdurch die gewünschte Strukturierung herbeigeführt werden konnte, führte der Sintervorgang zum Verlust der BST Perkolation und die dielektrischen Eigenschaften konnten nicht wie erhofft verbessert werden.

Die zweite Methode umfasst eine zweistufige Granulierung gleich feiner Partikel, bei der zunächst Granulate aus dem MBO geformt und dann in einem zweiten Schritt mit BST beschichtet werden. Diese Methode ermöglichte die Einstellung einer ausreichend dicken BST Beschichtung, so dass auch nach dem Sintervorgang die Perkolation des BST erhalten werden konnte. Dies bestätigte sich auch in den dielektrischen Eigenschaften, bei denen die strukturierten Proben gegenüber unstrukturierten Vergleichsproben durch eine höhere Materialgüte und CQF überzeugten. Die durchgeführte Strukturierung ermöglicht somit großskalig die Fertigung von Kompositen, welche eine hohe Steuerbarkeit mit geringen dielektrischen Verlusten und vorteilhaftem Resonanzverhalten vereinen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Kompositsystem BST/MBO untersucht und charakterisiert. Um ein Verständnis für das grundsätzliche Verhalten des Systems zu entwickeln, wurden zunächst die grundlegenden Eigenschaften von unstrukturierten Proben über den gesamten Zusammensetzungsraum hinweg vermessen. Die Sintereigenschaften der Zusammensetzungen wurden untersucht, mit dem Ergebnis, dass Sintertemperaturen um 1050 °C für alle erprobten Zusammensetzungen zwischen 17,8 Vol.-% und 79,7 Vol.-% MBO Anteil bereits zu Dichten nahe oder über 90 % der theoretischen Dichten führten, im Gegensatz zu 1350 °C für BST und 1200 °C für MBO. Bereits bei diesen Temperaturen wurde eine starke Tendenz zur Migration von Titanionen aus dem BST in das MBO festgestellt. Diese Diffusion trat vor allem an den Grenzflächen zwischen den Phasen auf. Sie nahm mit weiterer Temperaturzunahme zu und führte ab etwa 1130 °C zur Bildung von Mg_2TiO_4 . Diese Temperatur stellte somit eine Obergrenze für alle weiteren gemeinsamen Sintervorgänge (etwa Kosintern) dar. Die dielektrischen Daten der unstrukturierten Komposite verhielten sich weitestgehend entsprechend dem MEMA-Modell von Sherman et al. [13] mit geringeren dielektrischen Verlusten und Steuerbarkeiten für mittlere Zusammensetzungen. Dies wurde durch die Passivierung der Grenzregionen des BST erklärt, da die beobachtete Ti-Diffusion aus dem BST dessen paraelektrisches Verhalten signifikant abschwächen würde. Hierdurch könnten dünne aktive BST-Kanäle verursacht werden, was einen Strukturierungseffekt hervorrufen würde. Resultierend aus diesen Abweichungen lässt sich ein bis auf 54,5 Vol.-% MBO Anteil steigender Wert der beinahe konstant erwarteten Materialgüte erkennen. Die Komposite weisen bei dieser Zusammensetzung eine hohe Materialgüte und einen hohen CQF auf. Zudem konnten sie bei einer Feldstärke von $2,2 \text{ kV mm}^{-1}$ vermessen werden, wohingegen reines BST hier bereits starke Leckströme aufwies und dementsprechend bei $1,1 \text{ kV mm}^{-1}$ gemessen werden musste. Darüber hinaus wurde bei den Kompositen eine Abnahme oder ein Gleichbleiben der dielektrischen Verluste bei Erhöhung der Steuerspannung beobachtet. Bei reinem BST stiegen die Verluste unter gleichen Umständen stark an. Auch ist eine Veränderung des Frequenzverhaltens der Komposite gegenüber reinem BST zu erkennen. Während reines BST ein ausgeprägtes Resonanzverhalten des Q-Faktors mit der Frequenz aufweist, schwächen bereits geringe Mengen MBO diese Resonanzen signifikant ab, was eine Anwendung mit variabler Frequenz stark vereinfacht. Ebenfalls auffällig ist der Abfall der Curie-Temperatur mit dem MBO Anteil. Angesichts der Curie-Temperatur von reinem BST in der verwendeten Zusammensetzung (circa -5 °C) fällt sie einmal mit der Einführung der zweiten Phase sofort ab und sinkt ab etwa 45 Vol.-% MBO Anteil weiter.

Das nächste Ziel war mittels dieser Kenntnisse die Herstellung von BST/MBO/BST-Schichtstrukturen. Diese sollten sehr geringe dielektrische Verluste mit geringen Dielektrikaanteilen vereinen, was

vorteilhaft für nicht-steuerbare Bauteile wie temperaturdetektierende Resonatoren wäre. Nachdem Prozesse auf der Basis eines gemeinsamen Sintervorgangs durch die oben erwähnte Obergrenze der Sintertemperatur auch mit Anpassung der Einzelmaterialien nicht erfolgreich waren, wurde ein Kosinterprozess mittels Vereinigung der Außenschichten durch einen Siebdruckvorgang entworfen. Während auch dieser unter der Obergrenze der Kosintertemperatur litt und somit das MBO nicht vollständig verdichtet werden konnte, konnten mechanisch stabile und formtreue Proben hergestellt werden. Deren dielektrische Vermessung ergab tatsächlich eine starke Senkung der dielektrischen Verluste, allerdings nahmen diese mit der Einbringung weiterer Schichten zu anstatt ab. Dies ist vermutlich durch die Schichten zwischen den MBO-Lagen zu erklären, da diese den einzigen strukturellen Unterschied zu den Einzellagen darstellen.

Das letzte Ziel stellte die Optimierung des Verhältnisses von Steuerbarkeit zu Verlust mittels einer geeigneten Strukturierung des BST dar. Um ein solches konzeptionell zu bestätigen, wurden Simulationen auf Basis der Finite Elemente Methode durchgeführt. Diese konnten die analytisch gelösten Modelle reproduzieren und des weiteren ihre Tauglichkeit für die Vorhersage des Strukturierungseffekts unter Beweis stellen. Die Simulation einer perkolationserhaltenden Verengung des BST in Form eines geschachtelten Würfels sagte eine um etwa 15 % erhöhte Steuerbarkeit gegenüber den Werten des reinen Paraelektrikums voraus. Auch wurde die Annahme einer geringen Abnahme der Steuerbarkeit unter Erhaltung der Perkolation des BSTs bei Erhöhung des MBO-Anteils bestätigt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Versuch unternommen, gezielt Engstellen in der BST-Struktur zu schaffen, um den Strukturierungseffekt zu nutzen, während die Perkolation durch die Clusterung der MBO-Phase erhalten wird. Praktisch umgesetzt wurde diese Gefügestruktur durch die Herstellung eines Core-Shell strukturierten Granulats, was eine Clusterung des MBO garantieren würde. Versuche auf Basis eines einstufigen Strukturierungsprozesses waren hierbei nur mäßig erfolgreich, da zwar die Herstellung von Core-Shell Granulaten gelang, die Shell-Dicke des BST allerdings nicht reguliert werden konnte. Da sie in der Regel relativ dünn ausgeprägt war, führte die nachfolgende Sinterung der Proben zur Unterbrechung der Perkolation aufgrund der damit einhergehenden Kornvergrößerung.

Als Alternative wurde ein zweistufiger Prozess entwickelt, bei welchem zunächst das MBO granuliert wurde und in einem zweiten Schritt die Beschichtung der MBO-Granulate mit BST erfolgte. Dieser wurde von Zhiren Zhou im Rahmen einer Masterarbeit technisch umgesetzt [100], wobei aufgrund der beobachteten Veränderung der Curie-Temperatur durch die Einführung von MBO die Stöchiometrie des BST geändert wurde. Dieser Strukturierungsprozess führte zu deutlich besserer Clusterung des MBO und zu dickeren Beschichtungen. Die dielektrischen Ergebnisse zeigten hier eine signifikante Verbesserung der Steuerbarkeit bei minimalen Steigerungen der dielektrischen Verluste gegenüber den unstrukturierten Vergleichsproben. Daraus resultierend stiegen die Materialgüte und

der CQF signifikant gegenüber unstrukturierten Vergleichsproben, was dieses Kompositmaterial ausgesprochen interessant für die Verwendung in steuerbaren Bauteilen macht.

Neben der generellen Tauglichkeit des Kompositsystems BST/MBO birgt die Strukturierung somit großes Potential für die praktische Anwendung in zukünftigen Bauteilen für die Hochfrequenztechnik. Neben der demonstrierten Verwendung in Festkeramikvaraktoren ist eine Einbringung von Strukturierungen auf Mikroebene auch für flexible Komposite und damit verbunden additive Fertigung interessant. Somit könnten gute dielektrische Eigenschaften mit variabler Formgebung vereint werden, um eine noch größere Anpassbarkeit für die Bauteile der Zukunft zu gewährleisten.

Literaturverzeichnis

- [1] Harsh Tataria, Mansoor Shafi, Andreas F. Molisch, Mischa Dohler, Henrik Sjolund, and Fredrik Tufvesson. 6G Wireless Systems: Vision, Requirements, Challenges, Insights, and Opportunities. *Proceedings of the IEEE*, 2021. ISSN 15582256. doi: 10.1109/JPROC.2021.3061701.
- [2] Ian F. Akyildiz, Ahan Kak, and Shuai Nie. 6G and Beyond: The Future of Wireless Communications Systems. *IEEE Access*, 8:133995–134030, 2020. ISSN 21693536. doi: 10.1109/ACCESS.2020.3010896.
- [3] Christian Schuster, Alex Wiens, Florian Schmidt, Matthias Nickel, Martin Schubler, Rolf Jakoby, and Holger Maune. Performance Analysis of Reconfigurable Bandpass Filters with Continuously Tunable Center Frequency and Bandwidth. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 65(11):4572–4583, 2017. ISSN 00189480. doi: 10.1109/TMTT.2017.2742479.
- [4] Holger Maune, Mohsen Sazegar, Yuliang Zheng, Xianghui Zhou, Andre Giere, Patrick Scheele, Florian Paul, Joachim R. Binder, and Rolf Jakoby. Nonlinear ceramics for tunable microwave devices: Part II: RF-characterization and component design. *Microsystem Technologies*, 17(2):213–224, 2011. ISSN 09467076. doi: 10.1007/s00542-011-1235-9.
- [5] Jae Ho Jeon. Effect of SrTiO₃ concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6):1045–1048, 2004. ISSN 09552219. doi: 10.1016/S0955-2219(03)00385-6.
- [6] F. Paul, A. Giere, W. Menesklo, J. R. Binder, P. Scheelee, R. Jakoby, and J. Haußelt. Influence of Fe–F-co-doping on the dielectric properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thick-films. *International Journal of Materials Research*, 99:23–28, 2008. doi: 10.3139/146.101740.
- [7] Xianghui Zhou, Holger Geßwein, Mohsen Sazegar, Andre Giere, Florian Paul, Rolf Jakoby, Joachim R. Binder, and Jürgen Haußelt. Characterization of metal (Fe, Co, Ni, Cu) and fluorine codoped barium strontium titanate thick-films for microwave applications. *Journal of Electroceramics*, 24(4):345–354, 2010. ISSN 13853449. doi: 10.1007/s10832-009-9580-0.
- [8] Mark P. McNeal, Sei Joo Jang, and Robert E. Newnham. The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate (BaTiO₃). *Journal of Applied Physics*, 83(6):3288–3297, 1998. ISSN 00218979. doi: 10.1063/1.367097.

- [9] Toru Nagai, Kenji Iijima, Hae Jin Hwang, Mutsuo Sando, Tohru Sekino, and Koichi Niihara. Effect of MgO Doping on the Phase Transformations of BaTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(1):107–12, 2000. ISSN 00027820. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01156.x.
- [10] Timo Reinheimer, Raheleh Azmi, and Joachim R. Binder. Polymerizable Ceramic Ink System for Thin Inkjet-Printed Dielectric Layers. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(2): 2974–2982, 2020. ISSN 19448252. doi: 10.1021/acsami.9b18610.
- [11] Yu Hui Huang, Yong Jun Wu, Wei Jun Qiu, Juan Li, and Xiang Ming Chen. Enhanced energy storage density of Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃-MgO composite prepared by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(5):1469–1476, 2015. ISSN 1873619X. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.022.
- [12] Qiwei Zhang, Jiwei Zhai, and Xi Yao. Low loss, high tunability of Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃-Mg₃B₂O₆ microwave composite ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(9):2560–2562, 2010. ISSN 00027820. doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03893.x.
- [13] Vladimir O. Sherman, Alexander K. Tagantsev, Nava Setter, David Iddles, and Tim Price. Ferroelectric-dielectric tunable composites. *Journal of Applied Physics*, 99(7), 2006. ISSN 00218979. doi: 10.1063/1.2186004.
- [14] Prof. Dr. Dieter Meschede. *Gerthsen Physik, 25. Auflage*. 2015. ISBN 9783662459768. doi: 10.1524/zpch.1996.194.part_1.129.
- [15] Ellen Ivers-Tiffée and Waldemar von Münch. *Werkstoffe der Elektrotechnik*. 2007. ISBN 9783835100527. doi: 10.1007/978-3-8351-9088-7.
- [16] A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, J. Venkatesh, and N. Setter. Ferroelectric materials for microwave tunable applications. *Journal of Electroceramics*, 11(1-2):5–66, 2003. ISSN 13853449. doi: 10.1142/s2010135x12300022.
- [17] Florian Paul. Dotierte Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Dickschichten als steuerbare Dielektrika: Pulversynthese und dielektrische Eigenschaften. *Dissertation, Freiburg im Breisgau*, 2006.
- [18] M.E. Lines and A.M. Glass. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Clarendon Press, Oxford, 1979. ISBN 978-0-19-851286-8.
- [19] Robert E. Newnham. *Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure*. Oxford University Press, 2005. ISBN 0198520751.

- [20] A. F. Devonshire. Theory of ferroelectrics. *Advances in Physics*, 3(10):85–130, 1954. ISSN 14606976. doi: 10.1080/00018735400101173.
- [21] Luther Davis and Lawrence G. Rubin. Some dielectric properties of barium-strontium titanate ceramics at 3000 megacycles. *Journal of Applied Physics*, 24(9):1194–1197, 1953. ISSN 00218979. doi: 10.1063/1.1721469.
- [22] K. A. Müller and H. Burkard. SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K. *Physical Review B*, 19(7):3593–3602, 1979. ISSN 01631829. doi: 10.1103/PhysRevB.19.3593.
- [23] U. C. Oh, Jing Ma, G. K.L. Wong, J. B. Ketterson, and Jung Ho Je. Strain-induced second-harmonic generation in pseudocubic Ba_{0.48}Sr_{0.52}TiO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 76(11):1461–1463, 2000. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.126064.
- [24] Robert M. Hazen. Perovskites gives rise to materials that have a wide array of electrical properties. *Scientific American*, 258(6):74–81, 1988. doi: 10.2307/24989124.
- [25] H. Frayssignes, B. L. Cheng, G. Fantozzi, and T. W. Button. Phase transformation in BST ceramics investigated by internal friction measurements. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(13):3203–3206, 2005. ISSN 09552219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.030.
- [26] Piet Hartman and Hak Kim Chan. Application of the Periodic Bond Chain (PBC) Theory and Attachment Energy Consideration to Derive the Crystal Morphology of Hexamethylmelamine. *Pharmaceutical Research: An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*, 10(7):1052–1058, 1993. ISSN 1573904X. doi: 10.1023/A:1018927109487.
- [27] Wontae Chang and Louise Sengupta. MgO-mixed Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ bulk ceramics and thin films for tunable microwave applications. *Journal of Applied Physics*, 92(7):3941–3946, 2002. ISSN 00218979. doi: 10.1063/1.1505669.
- [28] Linjiang Tang, Yanlong Bian, Jiwei Zhai, and Haijun Zhang. Ferroelectric-dielectric composites model of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃/Mg₂AO₄ (A = Ti, Si) for tunable application. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(3):862–867, 2014. ISSN 00027820. doi: 10.1111/jace.12718.
- [29] Jingji Zhang, Bo Shen, Jiwei Zhai, and Xi Yao. Microwave dielectric properties and low sintering temperature of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃-Mg₂TiO₄ composites synthesized in situ by the hydrothermal method. *Ceramics International*, 39(5):5943–5948, 2013. ISSN 02728842. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.11.089.

- [30] Jian Quan Qi, Wan Ping Chen, Yu Wang, Helen Lai Wah Chan, and Long Tu Li. Dielectric properties of barium titanate ceramics doped by B₂O₃ vapor. *Journal of Applied Physics*, 96(11):6937–6939, 2004. ISSN 00218979. doi: 10.1063/1.1814167.
- [31] B. Su and T. W. Button. Microstructure and dielectric properties of Mg-doped barium strontium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, 95(3):1382–1385, 2004. ISSN 00218979. doi: 10.1063/1.1636263.
- [32] Urban Dosler, Marjeta Macek Krzmann, and Danilo Suvorov. The synthesis and microwave dielectric properties of Mg₃B₂O₆ and Mg₂B₂O₅ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(2):413–418, 2010. ISSN 09552219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.049.
- [33] Qiwei Zhang, Jiwei Zhai, and Xi Yao. Dielectric and percolative properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃-Mg₃B₂O₆ Composite ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(4): 1138–1142, 2011. ISSN 00027820. doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04165.x.
- [34] R E Newnham, D P Skinner, and L E Cross. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. *Mat. Res. Bull.*, 13:525–536, 1978. doi: 10.1016/0025-5408(78)90161-7.
- [35] D. A. G. Bruggeman. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 24:636–664, 1935. doi: 10.1002/andp.19364170706.
- [36] Vinod K.S. Shante and Scott Kirkpatrick. *An introduction to percolation theory*, volume 20. 1971. ISBN 0001873710010. doi: 10.1080/00018737100101261.
- [37] Michael E. Fisher. Critical probabilities for cluster size and percolation problems. *Journal of Mathematical Physics*, 2(4):620–627, 1961. ISSN 00222488. doi: 10.1063/1.1703746.
- [38] Kevin Häuser. NDK and HDK composite networks for optimization of dielectric behavior. In *ACerS 2020*, Daytona Beach, 2020.
- [39] Adolf Fick. Ueber Diffusion. *Annalen der Physik*, 170(1):59–86, 1855. ISSN 15213889. doi: 10.1002/andp.18551700105.
- [40] Burtrand I. Lee and Edward J. A. Pope, editors. *Chemical Processing of Ceramics*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1994. ISBN 0-8247-9244-0.
- [41] David Segal. Chemical synthesis of ceramic materials. *Journal of Materials Chemistry*, 7(8): 1297–1305, 1997. ISSN 09599428. doi: 10.1039/a700881c.

- [42] Terry A Ring. *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*. Elsevier, 1996. ISBN 9780125889308.
- [43] Costas Sikalidis, editor. *Advances in ceramics: synthesis and characterization, processing and specific applications*. Books on Demand, 2011. ISBN 9789533075051.
- [44] Asep Bayu Dani Nandiyanto and Kikuo Okuyama. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. *Advanced Powder Technology*, 22(1):1–19, 2011. ISSN 15685527. doi: 10.1016/j.appt.2010.09.011.
- [45] Mohamed N. Rahaman. *Sintering of Ceramics*. CRC Press, 2008. ISBN 978-0-8493-7286-5.
- [46] Arunachalam Lakshmanan, editor. *Sintering of ceramics: new emerging techniques*. Books on Demand, 2012. ISBN 978-953-51-0017-1.
- [47] Pasquale Cavaliere, editor. *Spark plasma sintering of materials: advances in processing and applications*. Springer, 2019. ISBN 978-3-030-05327-7.
- [48] P. Scherrer. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, 277(1916):387–409, 1912. doi: 10.1007/978-3-662-33915-2_7.
- [49] Robert D. Shannon, Ruth C. Shannon, Olaf Medenbach, and Reinhard X. Fischer. Refractive index and dispersion of fluorides and oxides. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31(4):931–970, 2002. ISSN 00472689. doi: 10.1063/1.1497384.
- [50] S. M. Aleksandrov. Geochemical features of the endogenous hydration of magnesium borates. *Geochemistry International*, 46(6):578–594, 2008. ISSN 00167029. doi: 10.1134/S0016702908060049.
- [51] Joachim Zach and Maximilian Haider. Aberration correction in a low voltage SEM by a multipole corrector. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, 363(1-2):316–325, 1995. ISSN 01689002. doi: 10.1016/0168-9002(95)00056-9.
- [52] Rana N S Sodhi. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS):—versatility in chemical and imaging surface analysis. *The Analyst*, 129(6):483–487, 2004. ISSN 0003-2654. doi: 10.1039/B402607C.

- [53] M. M. Vijatović, J. D. Bobić, and B. D. Stojanović. History and challenges of barium titanate: Part I. *Science of Sintering*, 40(2):155–165, 2008. ISSN 0350820X. doi: 10.2298/SOS0802155V.
- [54] J. F. Scott. Applications of modern ferroelectrics. *Science*, 315(5814):954–959, 2007. ISSN 00368075. doi: 10.1126/science.1129564.
- [55] Salvatore A. Bruno, Donald K. Swanson, and Ian Burn. High-Performance Multilayer Capacitor Dielectrics from Chemically Prepared Powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(5), 1993. ISSN 1098-6596.
- [56] Mohsen Sazegar, Yuliang Zheng, Holger Maune, Christian Damm, Xianghui Zhou, Joachim Binder, and Rolf Jakoby. Low-cost phased-array antenna using compact tunable phase shifters based on ferroelectric ceramics. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 59(5):1265–1273, 2011. ISSN 00189480. doi: 10.1109/TMTT.2010.2103092.
- [57] Mohsen Sazegar, Yuliang Zheng, Holger Maune, Xianghui Zhou, Christian Damm, and Rolf Jakoby. Compact artificial line phase shifter on ferroelectric thick-film ceramics. *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*, pages 860–863, 2010. ISSN 0149645X. doi: 10.1109/MWSYM.2010.5518181.
- [58] Y. B. Kholam, H. S. Potdar, S. B. Deshpande, and A. B. Gaikwad. Synthesis of star shaped Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (BST) powders. *Materials Chemistry and Physics*, 97(2-3):295–300, 2006. ISSN 02540584. doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.08.013.
- [59] O. P. Thakur, Chandra Prakash, and D. K. Agrawal. Microwave synthesis and sintering of Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO₃. *Materials Letters*, 56(6):970–973, 2002. ISSN 0167577X. doi: 10.1016/S0167-577X(02)00648-1.
- [60] H. Reverón, C. Elissalde, C. Aymonier, C. Bousquet, M. Maglione, and F. Cansell. Continuous supercritical synthesis and dielectric behaviour of the whole BST solid solution. *Nanotechnology*, 17(14):3527–3532, 2006. ISSN 09574484. doi: 10.1088/0957-4484/17/14/028.
- [61] Vikas Somani and Samar Jyoti Kalita. Synthesis and characterization of nanocrystalline Barium Strontium Titanate powder via sol-gel processing. *Journal of Electroceramics*, 18(1-2):57–65, 2007. ISSN 13853449. doi: 10.1007/s10832-007-9008-7.
- [62] G. Branković, Z. Branković, M. S. Góes, C. O. Paiva-Santos, M. Cilense, J. A. Varela, and E. Longo. Barium strontium titanate powders prepared by spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 122(2):140–144, 2005. ISSN 09215107. doi: 10.1016/j.mseb.2005.05.016.

- [63] W. R. Buessem, L. E. Cross, and A. K. Goswami. Phenomenological Theory of High Permittivity in Fin-Grained Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 49(1):33–36, 1966. ISSN 15512916. doi: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13144.x.
- [64] N. Bernabeni, A. Leriche, B. Thierry, J. C. Niepce, and R. Waser. Pure barium titanate ceramics: crystalline structure and dielectric properties as a function of grain size. *Fourth Euro Ceramics 5*, pages 203–210, 1995.
- [65] H T Martirena and J C Burfoot. Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 7:3797, 1974.
- [66] G. Arlt, D. Hennings, and G. De With. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, 58(4):1619–1625, 1985. ISSN 00218979. doi: 10.1063/1.336051.
- [67] S. Tusseau-Nenez, J. P. Ganne, M. Maglione, A. Morell, J. C. Niepce, and M. Paté. BST ceramics: Effect of attrition milling on dielectric properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(10-11):3003–3011, 2004. ISSN 09552219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.019.
- [68] L. Zhang, W. L. Zhong, C. L. Wang, Y. P. Peng, and Y. G. Wang. Size dependence of dielectric properties and structural metastability in ferroelectrics. *European Physical Journal B*, 11(4):565–573, 1999. ISSN 14346028. doi: 10.1007/s100510051184.
- [69] P. C. Joshi and M. W. Cole. Mg-doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films for tunable microwave applications. *Applied Physics Letters*, 77(2):289–291, 2000. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.126953.
- [70] J. W. Liou and B. S. Chiou. Dielectric characteristics of doped Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ at the paraelectric state. *Materials Chemistry and Physics*, 51(1):59–63, 1997. ISSN 02540584. doi: 10.1016/S0254-0584(97)80267-2.
- [71] Jia Gong, Jinrong Cheng, Weicheng Zhu, Shengwen Yu, Wenbiao Wu, and Zhongyan Meng. Improvement in dielectric and tunable properties of Fe-doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films grown by pulsed laser deposition. *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 54(12):216–218, 2007. doi: 10.1109/ISAF.2007.4393219.
- [72] Wolfgang Rheinheimer and Michael J. Hoffmann. Non-Arrhenius behavior of grain growth in strontium titanate: New evidence for a structural transition of grain boundaries. *Scripta Materialia*, 101:68–71, 2015. ISSN 13596462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.01.021.

- [73] Y. Ye, S. C. Zhang, and F. Dogan. Influence of Nanocrystalline Grain Size on the Breakdown Strength of Ceramic Dielectrics. pages 719–722, 1990. doi: 10.1109/PPC.2003.1277809.
- [74] Lauren M. Garten, Matthew Burch, Arnab Sen Gupta, Ryan Haislmaier, Venkataraman Gopalan, Elizabeth C. Dickey, and Susan Trolier-Mckinstry. Relaxor Ferroelectric Behavior in Barium Strontium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(5):1645–1650, 2016. ISSN 15512916. doi: 10.1111/jace.14109.
- [75] L. Eric Cross. Relaxor ferroelectricity. *Ferroelectrics*, 76(1):241–267, 1987. ISSN 15635112. doi: 10.1080/00150198708016945.
- [76] Z. S. Hu, R. Lai, F. Lou, L. G. Wang, Z. L. Chen, G. X. Chen, and J. X. Dong. Preparation and tribological properties of nanometer magnesium borate as lubricating oil additive. *Wear*, 252(5-6):370–374, 2002. ISSN 00431648. doi: 10.1016/S0043-1648(01)00862-6.
- [77] S. R. Anishia, M. T. Jose, O. Annalakshmi, and V. Ramasamy. Thermoluminescence properties of rare earth doped lithium magnesium borate phosphors. *Journal of Luminescence*, 131(12): 2492–2498, 2011. ISSN 00222313. doi: 10.1016/j.jlumin.2011.06.019.
- [78] Yan Li, Zhiyong Fan, Jia G. Lu, and R. P.H. Chang. Synthesis of magnesium borate (Mg₂B₂O₅) nanowires by chemical vapor deposition method. *Chemistry of Materials*, 16(13): 2512–2514, 2004. ISSN 08974756. doi: 10.1021/cm0496366.
- [79] S. Nénez, A. Morell, M. Paté, M. Maglione, J. C. Niepce, and J. P. Ganne. Dielectric properties of barium strontium titanate / Non ferroelectric oxide ceramic composites. *Key Engineering Materials*, 206-213(II):1513–1518, 2001. ISSN 10139826. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.206-213.1513.
- [80] S. Agrawal, R. Guo, D. Agrawal, and A. S. Bhalla. Tunable BST:MgO dielectric composite by microwave sintering. *Ferroelectrics*, 306:155–163, 2004. ISSN 00150193. doi: 10.1080/00150190490460803.
- [81] Qiwei Zhang, Jiwei Zhai, Haijun Zhang, and Xi Yao. Microstructure and dielectric property relationships in spherical inclusion ferroelectric composite ceramics. *Journal of Applied Physics*, 112(5):0–6, 2012. ISSN 00218979. doi: 10.1063/1.4747924.
- [82] Jaroslav Hornak, Pavel Trnka, Petr Kadlec, Ondrej Michal, Václav Mentlík, Pavol Sutta, Gergely Márk Csányi, and Zoltán Ádám Tamus. Magnesium oxide nanoparticles: Dielectric properties, surface functionalization and improvement of epoxy-based composites insulating properties. *Nanomaterials*, 8(6):1–17, 2018. ISSN 20794991. doi: 10.3390/nano8060381.

- [83] Cheng Liang Huang, Jiun Liang Hou, Chung Long Pan, Chi Yuen Huang, Chun Wei Peng, Chih Hung Wei, and Yi Hong Huang. Effect of ZnO additive on sintering behavior and microwave dielectric properties of 0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 450(1-2):359–363, 2008. ISSN 09258388. doi: 10.1016/j.jallcom.2006.10.132.
- [84] Qi Long Zhang, Hui Yang, and Jian Xi Tong. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of MgTiO₃ ceramics with Bi₂O₃-V₂O₅. *Materials Letters*, 60(9-10):1188–1191, 2006. ISSN 0167577X. doi: 10.1016/j.matlet.2005.10.105.
- [85] Hong Wang, Feng Xiang, and Kecheng 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(4):435–443, 2010. ISSN 1546542X. doi: 10.1111/j.1744-7402.2009.02481.x.
- [86] Mahdi Haghzadeh, Hamzeh Jaradat, Craig Armiento, and Alkim Akyurtlu. Design and simulation of fully printable conformal antennas with BST/polymer composite based phase shifters. *Progress In Electromagnetics Research C*, 62(February):167–178, 2016. ISSN 15309681. doi: 10.2528/PIERC15091504.
- [87] Ehsan Hajisaeid, Shruti Deshmukh, Stephen J. Burbine, Erin E. Keaney, Claire Lepont, Mary Herndon, Carol Barry, Joey Mead, and Alkim Akyurtlu. Printed planar tunable composite right/left-handed leaky-wave antenna based on a tunable polymer-BST substrate. *Microwave and Optical Technology Letters*, 63(2):626–637, 2021. ISSN 10982760. doi: 10.1002/mop.32639.
- [88] V. Annapu Reddy, Navneet Dabra, Jasbir S. Hundal, N. P. Pathak, and R. Nath. Tunability in three-component Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃-graphite-poly(vinylidene fluoride) nano-composite films. *Science of Advanced Materials*, 6(2):235–242, 2014. ISSN 19472935. doi: 10.1166/sam.2014.1707.
- [89] K Häuser, R Azmi, P Agrawal, R Jakoby, H Maune, M J Hoffmann, and J R Binder. Sintering behavior and electrical properties of the paraelectric / dielectric composite system BST / MBO. *Journal of the European Ceramic Society*, (June), 2021. ISSN 0955-2219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.008. URL <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.008>.
- [90] Yuanyuan Li, Guixia Dong, Qiuxiang Liu, and Di Wu. Preparation and investigation on properties of BST-base ceramic with high-energy storage density. *Journal of Advanced Dielectrics*, 03(01):1350005, 2013. ISSN 2010-135X. doi: 10.1142/s2010135x13500057.

- [91] Clive Kerr and Paul Ivey. An overview of the measurement errors associated with gas turbine aeroengine pyrometer systems. *Measurement Science and Technology*, 13(6):873–881, 2002. ISSN 09570233. doi: 10.1088/0957-0233/13/6/307.
- [92] Bernd Kubina, Martin Schusler, Christian Mandel, Arshad Mehmood, and Rolf Jakoby. Wireless high-temperature sensing with a chipless tag based on a dielectric resonator antenna. *Proceedings of IEEE Sensors*, pages 0–3, 2013. doi: 10.1109/ICSENS.2013.6688181.
- [93] Haitao Cheng, Siamak Ebadi, and Xun Gong. A low-profile wireless passive temperature sensor using resonator/antenna integration up to 1000°C. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 11:369–372, 2012. ISSN 15361225. doi: 10.1109/LAWP.2012.2192249.
- [94] Kevin Häuser. Layered Ceramic Composite System for Application as Temperature Sensor. In *ECerS 2019*, Turin, 2019.
- [95] Gary Evans, Giap V. Duong, Michael J. Ingleson, Zhongling Xu, James T.A. Jones, Yarosiav Z. Khimyak, John B. Claridge, and Matthew J. Rosseinsky. Chemical bonding assembly of multifunctional oxide nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 20(2):231–238, 2010. ISSN 1616301X. doi: 10.1002/adfm.200901632.
- [96] Alessio Bassano, Vincenzo Buscaglia, Mohamed Sennour, Maria Teresa Buscaglia, Massimo Viviani, and Paolo Nanni. Nanocrystalline oxide (Y₂O₃, Dy₂O₃, ZrO₂, NiO) coatings on BaTiO₃ submicron particles by precipitation. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(2): 623–633, 2010. ISSN 13880764. doi: 10.1007/s11051-009-9631-0.
- [97] Romain Berthelot, Brice Basly, Sonia Buffière, Jérôme Majimel, Geoffroy Chevallier, Alicia Weibel, Amélie Veillère, Laëtitia Etienne, U. Chan Chung, Graziella Goglio, Mario Maglione, Claude Estournès, Stéphane Mornet, and Cathy Elissalde. From core-shell BaTiO₃@MgO to nanostructured low dielectric loss ceramics by spark plasma sintering. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(4):683–690, 2014. ISSN 20507534. doi: 10.1039/c3tc31990c.
- [98] Maria Teresa Buscaglia, Massimo Viviani, Zhe Zhao, Vincenzo Buscaglia, and Paolo Nanni. Synthesis of BaTiO₃ core-shell particles and fabrication of dielectric ceramics with local graded structure. *Chemistry of Materials*, 18(17):4002–4010, 2006. ISSN 08974756. doi: 10.1021/cm060403j.
- [99] Kevin Häuser, Zhiren Zhou, Prannoy Agrawal, Rolf Jakoby, Holger Maune, and Joachim R Binder. Network-Structured BST/MBO Composites Made from Core-Shell-Structured Granulates. *Materials*, 16(2), 2023. ISSN 19961944. doi: 10.3390/ma16020710.

- [100] Zhiren Zhou. Masterarbeit: Realisierung und Charakterisierung von NDK-HDK Core-Shell Strukturen mittels Sprühtrocknung. *Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie*, 2020.
- [101] Lavinia Curecheriu, Maria Teresa Buscaglia, Vincenzo Buscaglia, Zhe Zhao, and Liliana Mitoseriu. Grain size effect on the nonlinear dielectric properties of barium titanate ceramics. *Applied Physics Letters*, 97(24):1–4, 2010. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.3526375.
- [102] Kevin Häuser. NDK and HDK composite networks for optimization of dielectric behavior. In *Electroceramics 2020*, Darmstadt, 2020.

Abbildungsverzeichnis

1	Allgemeine Frequenzabhängigkeit der Permittivität	5
2	Beispiel des frequenzabhängigen Imaginärteils der Permittivität	7
3	Polarisationsverhalten eines Ferro- und eines Paraelektrikums	10
4	Verlauf der relativen Permittivität von bei 1450 °C gesintertem $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$	11
5	Einheitszellen von $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ unterhalb und oberhalb der Curie-Temperatur	12
6	Übersicht über die Benennung von Kompositstrukturen aufgrund ihrer Perkolationsdimension nach Newnham	13
7	Verhalten von Permittivität, dielektrischem Verlust und Steuerbarkeit in Abhängigkeit des Anteils an Dielektrikum.	17
8	Funktionsweise der Core-Shell Strukturierung durch Sprühtrocknung	20
9	XRD-Messung des reinen BSTs	32
10	REM-Bild eines reinen BST-Pellets	33
11	Dilatometermessung von reinem BST-Granulat	33
12	Dielektrisches Verhalten von reinem BST	34
13	Frequenzabhängigkeit des Gütefaktors bei reinem BST	35
14	XRD-Messung des reinen MBOs	38
15	REM-Bild eines reinen MBO-Pellets	38
16	Dilatometermessung des reinen MBOs	39
17	Vergleich des Dilatometerverhaltens von BST, MBO und BST/MBO Kompositen	42
18	Vergleich der DSC und Dilatometerdaten von BST und einem BST/MBO Komposit	42
19	In-situ XRD-Verlauf während des Sinterns eines BST/MBO Komposits	45
20	EDX-Linienprofil an der Grenze zwischen BST und MBO in einem BST/MBO Komposit	46
21	ToF-SIMS Kartierung in einem BST/MBO Komposit	47
22	REM-Bild eines BST/MBO Komposits	48
23	REM-Bilder der hergestellten BST/MBO Komposite	51
24	Dielektrische Messdaten der unstrukturierten Komposite	53
25	Vergleich der Resonanzeigenschaften des Gütefaktors von reinem BST und BST/MBO Kompositen	54
26	Vergleich der Dilatometermessungen von MBO und BST-CuF	59
27	REM-Aufnahmen eines BST-CuF/MBO Schichtkomposits	62
28	REM-Bild eines kogesinterten Schichtkomposits	63
29	EDX-Scan eines kogesinterten Schichtkomposits	64

30	Einfluss der Sintertemperatur auf die dielektrischen Eigenschaften der Schichtkomposite	68
31	Dielektrische Messungen der Schichtkomposite	69
32	Veranschaulichung des Strukturierungseffekts in Kompositen	72
33	Veranschaulichung des Feldgradienten in den simulierten Strukturen	75
34	Simulationsergebnisse des Säulenmodells	76
35	Simulationsergebnisse des Schichtmodells	79
36	Simulationsergebnisse des Core-Shell-Modells	82
37	Partikelgrößenverteilung der Pulvermischung für die Core-Shell Strukturierung . . .	85
38	REM-Aufnahmen der selbststrukturierten Granulate	87
39	REM-Aufnahmen der angesinterten selbststrukturierten Proben	88
40	REM-Aufnahmen der voll gesinterten selbststrukturierten Proben	88
41	Dielektrische Messergebnisse der selbststrukturierten Proben	89
42	REM-Aufnahme der MBO-Granulate für die spätere Beschichtung mit BST.	90
43	REM-Aufnahmen der beschichteten Granulate mit 73 Vol.-% MBO Anteil.	91
44	REM-Aufnahmen der zweistufig strukturierten Core-Shell Strukturen und von Ver- gleichsproben	92
45	MBO-Clusteranalyse der zweistufig strukturierten Core-Shell Strukturen und von Vergleichsproben	93
46	Dielektrische Eigenschaften der mittels Beschichtung hergestellten strukturierten Proben	96
47	Vollständige Dilatometerverläufe von BST und MBO	124
48	Vergleich der In-situ-XRD Daten der 6:4 MBO:BST Probe bei 1200 °C und 25 °C vor dem Temperaturprogramm	125
49	Überlagerung der In-situ-XRD Daten der 6:4 MBO:BST Probe bei 25 °C vor dem Temperaturprogramm und 25 °C vor dem Temperaturprogramm	126
51	Beispiel der Bildanalyse mit ImageJ	129
52	ToF-SIMS Peaks der einzelnen Elemente	130
53	Lichtmikroskopaufnahmen zwei verschiedener Schichtstrukturen	131
54	Beispielverlauf der Güte über die Frequenz bei den beschichtungsstrukturierten Proben	134
55	Beispielverlauf der Permittivität über der Temperatur	135
56	BST-Granulat	136
57	Komposit-Granulat	136
58	Hohle Granulate mit zu hohem Binderanteil	137
59	Geschliffene Mahlkugel in gesinterter Probe	137
60	Aufgeschmolzenes BST/MBO Komposit	138

61	Nahaufnahme eines aufgeschmolzenen BST/MBO Komposits	138
62	Selbststrukturiertes Core-Shell Granulat	139
63	Angesintertes selbststrukturiertes Komposit	139
64	Geschachteltes selbststrukturiertes Granulat	140
65	Mehrfach geschachteltes selbststrukturiertes Granulat	140

Tabellenverzeichnis

1	Ionengrößen in BST	12
2	Übersicht über die Berechnungsmodelle der dielektrischen Eigenschaften von Säulen-, Schicht- und Partikelstrukturen in Abhängigkeit des dielektrischen Anteils nach Sherman et al.	15
3	Eduktübersicht für die Sol-Gel basierte $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ Synthese	31
4	Eduktübersicht für die Mischoxidsynthese von MBO pro 500 mL Mahlbecher	37
5	Ergebnisse der Niederfrequenzcharakterisierung des reinen MBOs bei 100 kHz.	37
6	Strukturdaten der unstrukturierten Kompositproben für die dielektrische Charakterisierung	49
7	Übersicht über die Zusatzedukte für die Synthese des CuF-kodotierten BSTs	59
8	Übersicht über die Zusammensetzung der MBO-Siebdruckpaste	60
9	Dielektrischer Verlust verschiedener Teile der Schichtkomposite	67
10	MBO-Anteile der Komposite aus Abbildung 30.	67
11	Modellparameter der Schichtkomposite	67
12	Parameter der im Folgenden durchgeführten Simulationen	74
13	Veranschaulichung der Simulationsergebnisse für das Säulenmodell	77
14	Veranschaulichung der Simulationsergebnisse für das Schichtmodell	80
15	Veranschaulichung der Simulationsergebnisse für das Core-Shell-Modell	83
16	Strukturelle Daten der beschichtungsstrukturierten Proben	94
18	Chemische Analyse von unterschiedlich gesinterten BST/MBO Kompositen	127
19	Daten der unstrukturierten BST/MBO Komposite	132
20	Gemessene Daten der BST/MBO Schichtkomposite	133
21	Gemessene Daten der selbststrukturierten Komposite	133
22	Gemessene Daten der unstrukturierten Vergleichsproben aus Kapitel 4.4.2.	133
23	Gemessene Daten der strukturierten Proben aus Kapitel 4.4.2.	134

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

BST	Bariumstrontiumtitanat ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$)
MBO	Magnesiumborat ($\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$)
MEMS	Mikroelektromechanisches System
\vec{p}	Dipolmoment
q	elektrische Ladung
\vec{E}	elektrisches Feld
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
\vec{P}	Polarisation
χ_e	elektrische Suszeptibilität
ϵ_r	relative Permittivität eines Materials
C	Kapazität
\mathcal{I}	Impedanz
ω	Kreisfrequenz
ϵ_r'	Realteil der relativen Permittivität
ϵ_r''	Imaginärteil der relativen Permittivität
$\tan \delta$	dielektrischer Verlust
$Q = 1/\tan \delta$	dielektrische Güte/Gütefaktor
τ	relative Steuerbarkeit
MQF	Materialgüte
CQF	Commutation Quality Factor
T_C	Curie-Temperatur
FRAM	Ferroelectric Random Access Memory
T	Temperatur
x-y Struktur	Kompositstruktur, deren erste Phase in x und deren zweite Phase in y Dimensionen perkoliert
MEMA	Modified Effective Medium Approach
τ_{MEMA}	durch das MEMA-Modell vorhergesagte Steuerbarkeit

c	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
TD	theoretische Dichte
%TD	Anteil der theoretischen Dichte, die das Material real aufweist
SPS	Spark Plasma Sintering
FAST	Field Assisted Sintering Technology
λ	Wellenlänge
θ	Reflexionswinkel
XRD	Röntgendiffraktometrie
TG-DSC	Thermogravimetrie mit dynamischer Differenzkalorimetrie
ICP-OES	induktiv gekoppelte optische Plasma-Emissionsspektroskopie
REM	Rasterkraftmikroskop
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie
ToF-SIMS	Time-of-Flight sekundäre Ionenmassen Spektrometrie
NF	Niederfrequenz (in etwa < 1 MHz)
HF	Hochfrequenz (in etwa > 1 MHz)
DC	Gleichspannung
AC	Wechselspannung
PTFE	Polytetrafluorethylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
FWHM	Halbwertsbreite
CuF-BST	Kupfer/Flour kodotiertes BST
FEM	Finite Elemente Methode
CAD	computer-aided design
\vec{D}	dielektrische Verschiebung

A Anhang

A.1 Berechnungen

Beispielrechnung Strukturierungseffekt

Das gezeigte Beispiel wurde nach den Kirchhoff'schen Regeln mit folgenden Annahmen berechnet:

$$\begin{aligned}\epsilon_{MBO} &= 0 \\ \tau_{BST,spez} &= 1\% / \frac{1V}{\text{Reihe}}\end{aligned}$$

Mit $C_{ges} = \sum C_i$ für Parallelschaltungen, $1/C_{ges} = \sum 1/C_i$ für Reihenschaltungen und dem Blindwiderstand für Kapazitäten $X_C \propto 1/C$ folgen hiermit für die Potentialdifferenz der Reihen im linken Bild

$$\begin{aligned}C_{ges} &= \frac{1}{\frac{1}{3C_{teil}} + \frac{1}{3C_{teil}} + \frac{1}{3C_{teil}}} = C_{teil} \\ U_{beliebigeReihe} &= \frac{X_{C,Reihe}}{X_{C,gesamt}} \cdot U_{ges} = \frac{\frac{1}{3C_{teil}}}{\frac{1}{C_{teil}}} \cdot U_{ges} \\ &= \frac{C_{teil}}{3C_{teil}} \cdot U_{ges} = 1/3 U_{ges}\end{aligned}\tag{23}$$

Für das rechte Bild gilt

$$\begin{aligned}C_{ges} &= \frac{1}{\frac{1}{5C_{teil}} + \frac{1}{3C_{teil}} + \frac{1}{C_{teil}}} = \frac{15}{23} C_{teil} \\ U_{ersteReihe} &= \frac{X_{C,Reihe}}{X_{C,gesamt}} \cdot U_{ges} = \frac{\frac{1}{5C_{teil}}}{\frac{1}{15/23 C_{teil}}} \cdot U_{ges} \\ &= \frac{15/23 C_{teil}}{5 C_{teil}} \cdot U_{ges} = 3/23 U_{ges} \\ U_{zweiteReihe} &= \frac{X_{C,Reihe}}{X_{C,gesamt}} \cdot U_{ges} = \frac{\frac{1}{3C_{teil}}}{\frac{1}{15/23 C_{teil}}} \cdot U_{ges} \\ &= \frac{15/23 C_{teil}}{3 C_{teil}} \cdot U_{ges} = 5/23 U_{ges}\end{aligned}\tag{24}$$

$$\begin{aligned}
U_{\text{dritteReihe}} &= \frac{X_{C,\text{Reihe}}}{X_{C,\text{gesamt}}} \cdot U_{\text{ges}} = \frac{\frac{1}{C_{\text{teil}}}}{\frac{1}{15/23 C_{\text{teil}}}} \cdot U_{\text{ges}} \\
&= \frac{15/23 C_{\text{teil}}}{C_{\text{teil}}} \cdot U_{\text{ges}} = 15/23 U_{\text{ges}}
\end{aligned} \tag{25}$$

Hierdurch kommen mit dem vorgegebenen $U_{\text{ges}} = 69 \text{ V}$ die angegebenen Potentialdifferenzen zustande. Die Steuerbarkeit errechnet sich nun, in dem jede der Reihenkapazitäten um $\tau_{\text{BST,spez}} \cdot U_{\text{Reihe}}$ reduziert wird und die obige Rechnung mit diesen reduzierten Kapazitäten erneut durchgeführt wird. Die finale Steuerbarkeit folgt dann aus Gleichung 10 [99].

Analytische Lösung Schichtmodell

Für das Schichtmodell ist die Fläche A der beiden in Reihe geschalteten Kondensatoren gleich. Die Verhältnis der Dicken der Kondensatoren entspricht des Weiteren dem Verhältnis ihrer Volumenanteile in der Kompositstruktur. Mit den Formel des Plattenkondensators (Gleichung 4) folgt für die Kapazitäten der beiden Teilkondensatoren

$$\begin{aligned}
C_{\text{BST}} &= \epsilon_0 \epsilon_r(\text{BST}) \frac{A}{(1-q)d} \\
C_{\text{MBO}} &= \epsilon_0 \epsilon_r(\text{MBO}) \frac{A}{(q)d}
\end{aligned} \tag{26}$$

mit q dem Volumenanteil des MBO

d der Dicke des Gesamtkondensators

Aus den Kirchhoff'schen Regeln folgt nun für die Gesamtkapazität ohne Steuerspannung (genannt C_{gesNT})

$$C_{\text{gesNT}} = (C_{\text{BST}}^{-1} + C_{\text{MBO}}^{-1})^{-1} \tag{27}$$

Der Anteil einer nun angelegten Spannung U_{ges} , welcher über dem BST-Teilkondensator abfällt, laut den Kirchhoff'schen Regeln

$$\frac{U_{\text{BST}}}{U_{\text{ges}}} = \frac{C_{\text{BST}}^{-1} + C_{\text{MBO}}^{-1}}{C_{\text{BST}}} \tag{28}$$

Wird eine lineare Abhängigkeit der Steuerung des BSTs mit der an ihm abfallenden Spannung angenommen, so gilt nun für die Steuerung des BSTs

$$\tau_{BST,eff} = \frac{U_{BST}}{U_{ges}} \tau_{BST,max} \quad (29)$$

mit $\tau_{BST,eff}$ der effektiven Reduktion der Permittivität des BSTs

$\tau_{BST,max}$ der Reduktion der Permittivität des BSTs bei Abfall von U_{ges}

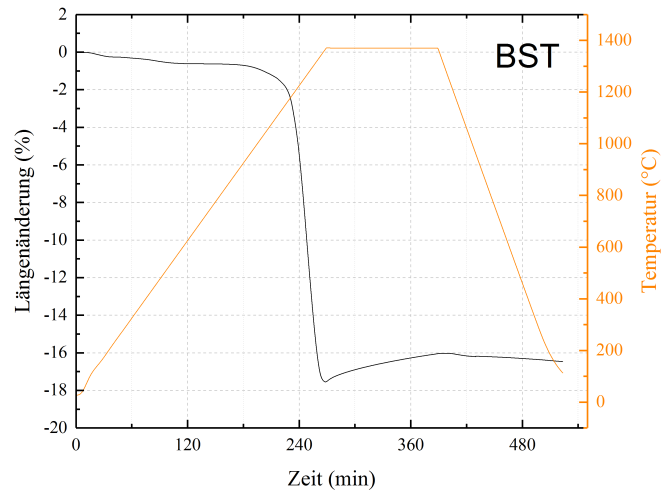
Somit gilt für die Gesamtkapazität unter Steuerspannung (genannt C_{gesT})

$$C_{gesT} = ((C_{BST}(1 - \tau_{BST,eff}))^{-1} + C_{MBO}^{-1})^{-1} \quad (30)$$

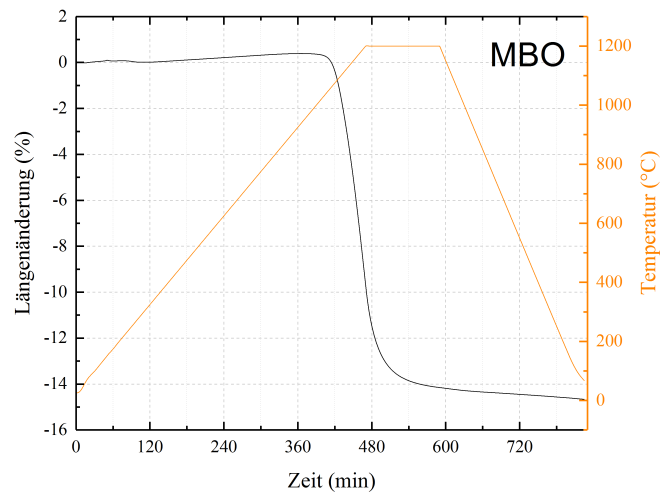
Mit der Definition der Steuerbarkeit (Gleichung 10) und der Annahme von Werten für $\epsilon_r(BST)$, $\epsilon_r(MBO)$ und $\tau_{BST,max}$ (gelistet in Tabelle 12) folgt der in Abbildung 35c dargestellte Verlauf [99].

A.2 Daten

Dilatometer



(a) Dilatometerverlauf der reinen BST Probe



(b) Dilatometerverlauf der reinen MBO Probe

Abbildung 47: Vollständige Dilatometerverläufe von reinem BST und MBO inklusive der isothermen und der Abkühlsegmente.

XRD

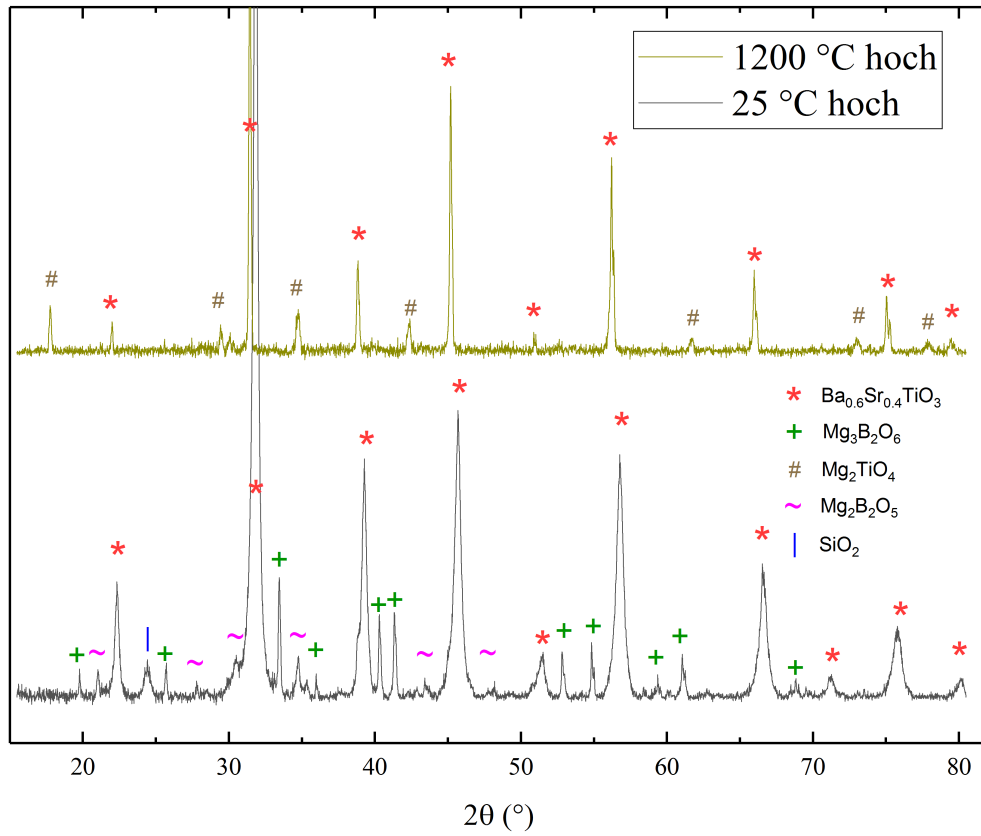


Abbildung 48: Vergleich der In-situ-XRD Daten der 6:4 MBO:BST Probe bei 1200 °C und 25 °C vor dem Temperaturprogramm. Neben der Verschiebung der BST Peaks kann das Verschwinden der MBO Peaks und das Auftauchen der Magnesiumtitanat Peaks beobachtet werden [89].

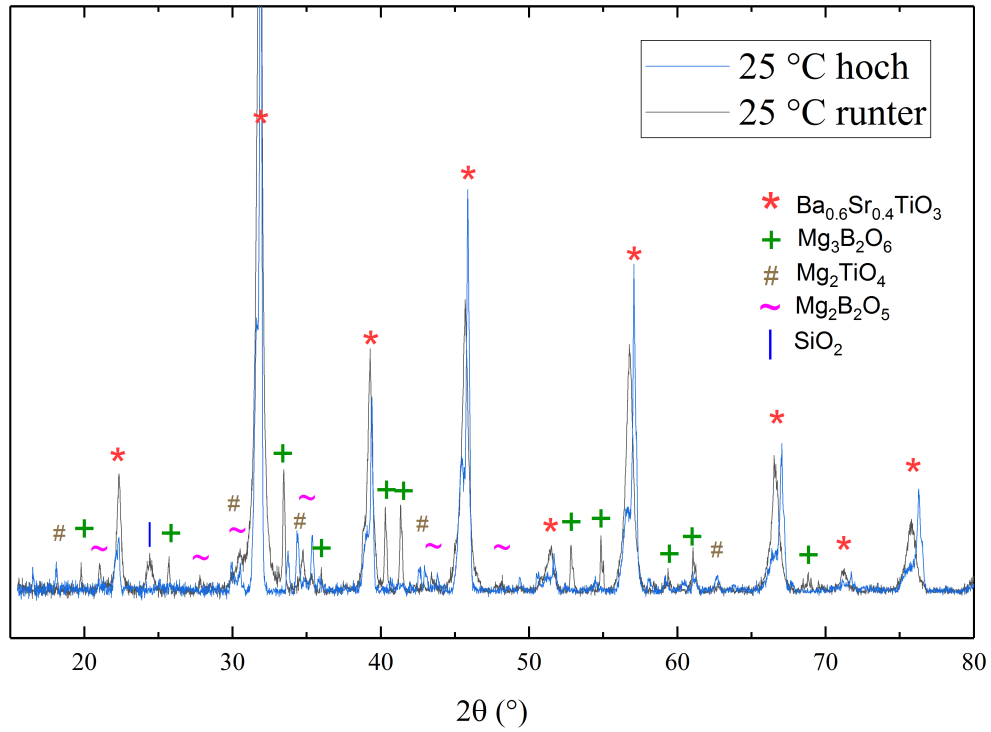


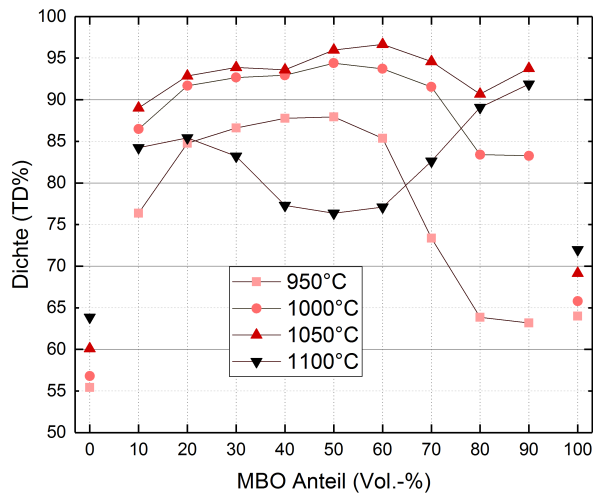
Abbildung 49: Überlagerung der In-situ-XRD Daten der 6:4 MBO:BST Probe bei 25 °C vor dem Temperaturprogramm und 25 °C nach dem Abkühlen. Neben dem Split der BST Peaks nach dem Abkühlen ist die Abwesenheit der MBO Peaks nach dem Temperaturprogramm auffällig [89].

ICP-OES

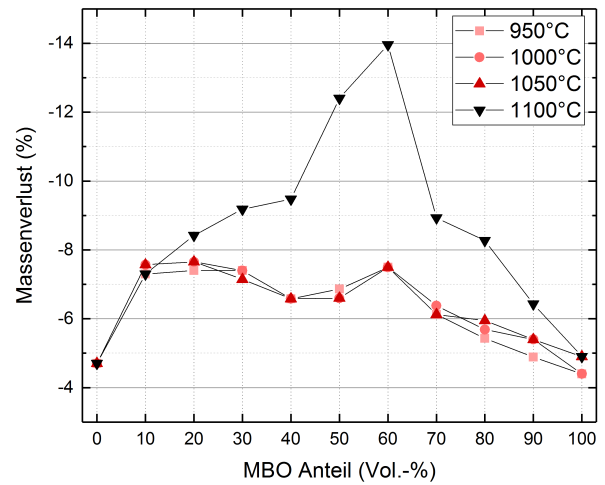
Tabelle 18: ICP-OES Daten der 6:4 MBO:BST Probe als Grünkörper und gesintert bei drei verschiedenen Temperaturen. Es kann gesehen werden, dass die Proben bei 800 °C und 1050 °C bis auf den Verlust der Organik keine große stöchiometrische Veränderung gegenüber den Grünkörpern aufweisen. Die bei 1200 °C gesinterten Proben zeigen eine starke Abnahme aller Elemente bis auf Strontium im Vergleich zum Titangehalt.

Bezeichnung	0 °C	800 °C	1050 °C	1200 °C
B/Ti	0,33	0,33	0,33	0,08
C/Ti	0,23	0,01	0,00	0,00
O/Ti	2,57	2,38	2,33	1,34
Mg/Ti	1,04	1,04	1,04	0,76
Ti/Ti	1,00	1,00	1,00	1,00
Sr/Ti	0,72	0,72	0,72	0,73
Ba/Ti	1,74	1,74	1,74	0,65
Summe	95,74	96,52	96,31	93,24

Geometrische Analyse

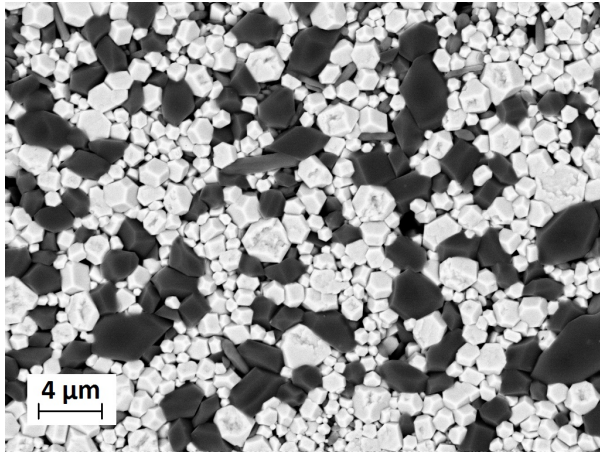


(a) Dichte der unstrukturierten BST/MBO Komposite bei verschiedenen Zusammensetzungen und Temperaturen. Die bei 1050 °C gesinterten Proben weisen die höchsten Dichten nach dem Sintervorgang auf [102].

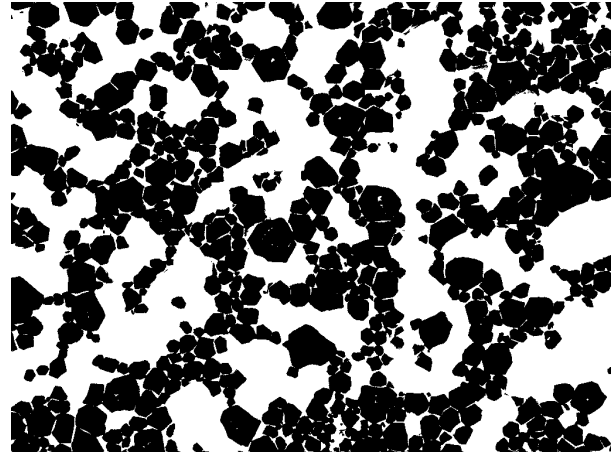


(b) Massenverlust der unstrukturierten BST/MBO Komposite bei verschiedenen Zusammensetzungen und Temperaturen, wenn in losem BST Sinterbett gesintert. Während diese Daten einen deutlich zu hohen Organikanteil aufwiesen, ist dennoch ein starker Massenverlust ab 1100 °C zu erkennen [102].

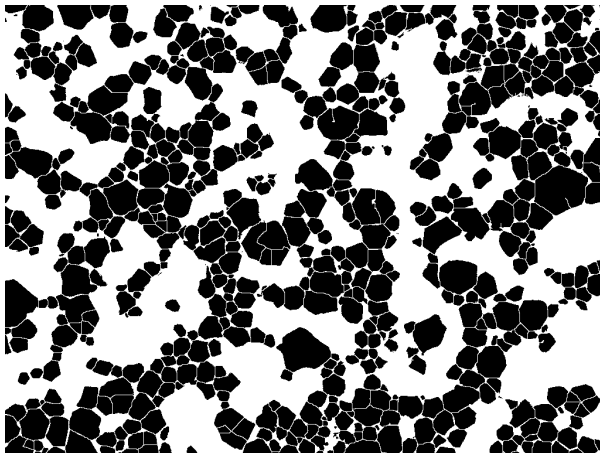
Bildbearbeitung



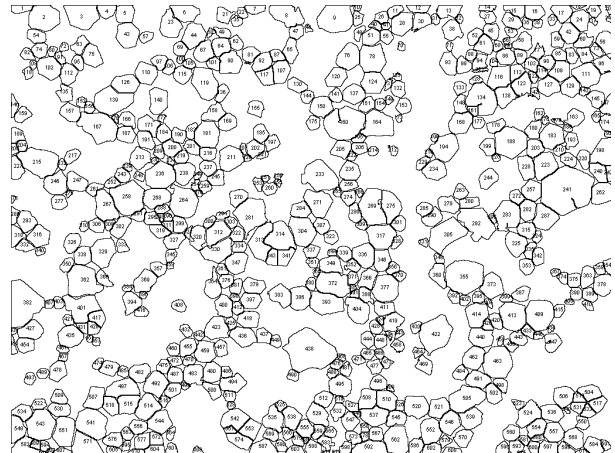
(a) Nach Auslesung der Größenskala durch das Bild mit Informationsbalken wurde das Bild ohne Kommentare zur weiteren Analyse genutzt.



(b) Die Anwendung eines Helligkeitsschwellwerts erlaubt die Analyse des BST und MBO Anteils und die Isolierung der BST-Partikel zur Partikelanalyse.



(c) Die automatische Trennung der Partikel ist notwendig, um eine genauere Bestimmung der durchschnittlichen Partikeleigenschaften zu erhalten. Während es hierbei zur gelegentlichen fälschlichen Trennung einzelner großer Partikel kommt, ist dieser Schritt dennoch für die Partikelanalyse unverzichtbar.



(d) Die Partikelanalyse gibt Aufschluss über durchschnittliche Partikelgrößen.

Abbildung 51: Beispiel der Bildanalyse mit ImageJ

ToF-SIMS

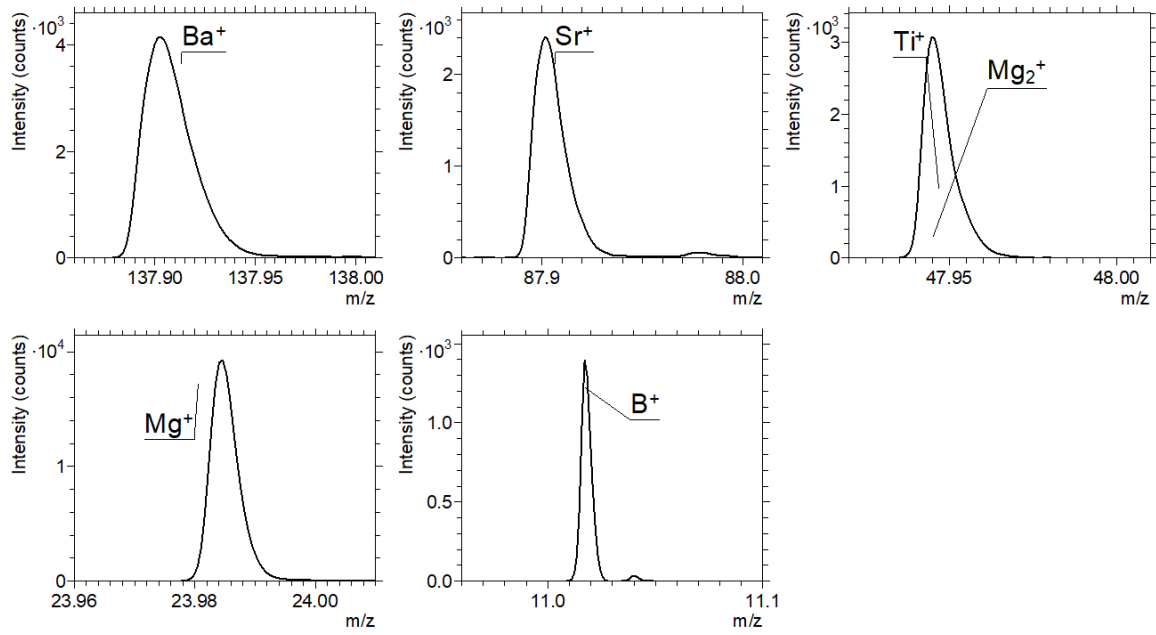
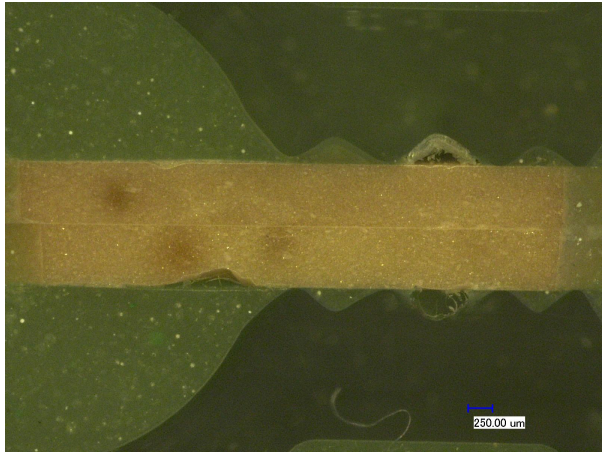
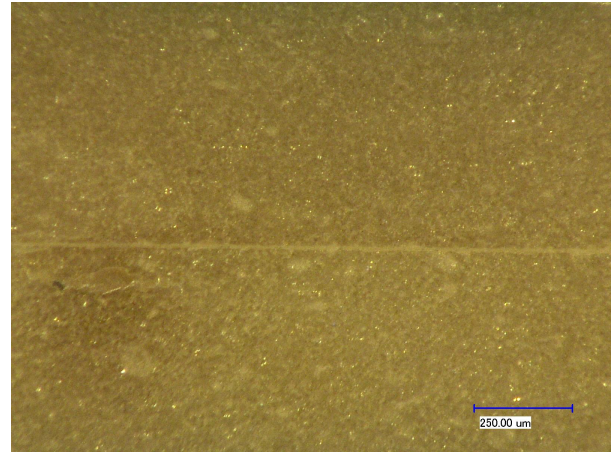


Abbildung 52: ToF-SIMS Peaks der einzelnen Elemente

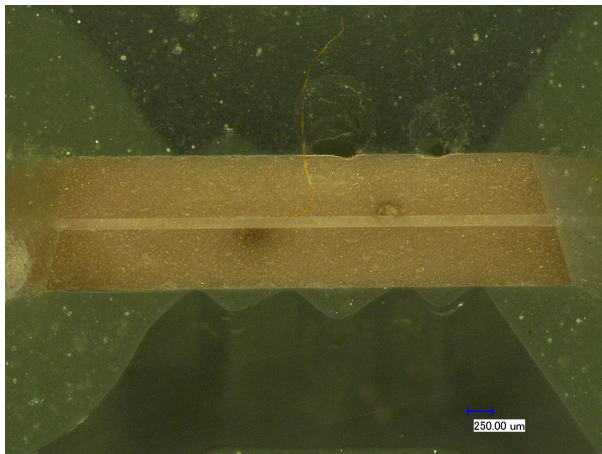
Lichtmikroskop



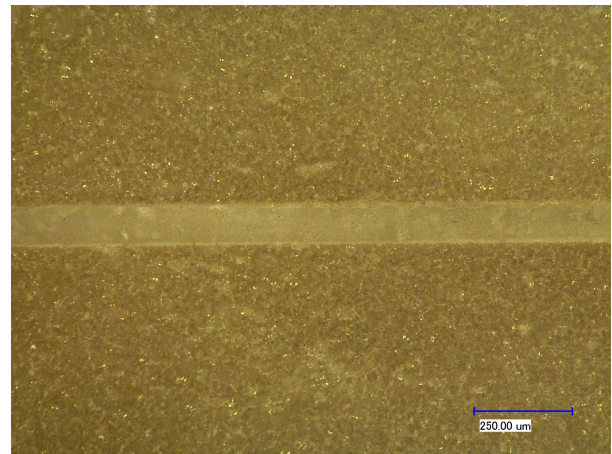
(a) Aufnahme einer ≈ 1 Vol.-% MBO Anteil Schichtstruktur



(b) Nahaufnahme einer ≈ 1 Vol.-% MBO Anteil Schichtstruktur



(c) Aufnahme einer ≈ 10 Vol.-% MBO Anteil Schichtstruktur



(d) Nahaufnahme einer ≈ 10 Vol.-% MBO Anteil Schichtstruktur

Abbildung 53: Lichtmikroskopaufnahmen zwei verschiedener Schichtstrukturen

Dielektrische Daten

Tabelle 19: Daten der unstrukturierten BST/MBO Komposite

MBO Anteil (Vol.-%)	Permittivität	Dielektrischer Verlust bei 0 kV mm ⁻¹	Dielektrischer Verlust bei 2,2 kV mm ⁻¹
17,78 ± 0,17	1486,92 ± 1,49	0,00769 ± 5E-5	0,00769 ± 5E-5
21,99 ± 0,33	1383,41 ± 1,38	0,00667 ± 5E-5	0,00645 ± 5E-5
32,05 ± 0,45	1301,65 ± 1,30	0,00556 ± 5E-5	0,00552 ± 5E-5
41,93 ± 1,92	557,38 ± 0,56	0,00455 ± 5E-5	0,00459 ± 5E-5
47,07 ± 0,71	419,46 ± 0,42	0,00400 ± 5E-5	0,00394 ± 5E-5
54,52 ± 2,96	262,08 ± 0,26	0,00303 ± 5E-5	0,00319 ± 5E-5
69,75 ± 0,37	73,67 ± 0,07	0,00143 ± 5E-5	0,00169 ± 5E-5
75,00 ± 1,48	20,12 ± 0,02	3,3E-4 ± 5E-5	3,33333E-4 ± 5E-5
79,68 ± 3,15	13,08 ± 0,01	1,9E-4 ± 5E-5	1,85185E-4 ± 5E-5
100,00 ± 0,00	6,00 ± 0,01	1,0E-4 ± 5E-5	1E-4 ± 5E-5

MBO Anteil (Vol.-%)	Materialgüte	CQF	Steuerbarkeit bei 2,2 kV mm ⁻¹
17,78 ± 0,17	27,5 ± 0,0	35,8 ± 0,2	1762,8 ± 16,2
21,99 ± 0,33	27,6 ± 0,0	41,4 ± 0,3	2446,3 ± 26,4
32,05 ± 0,45	26,5 ± 0,0	47,7 ± 0,4	3112,8 ± 39,7
41,93 ± 1,92	23,8 ± 0,0	52,4 ± 0,6	3565,2 ± 55,2
47,07 ± 0,71	22,2 ± 0,0	55,5 ± 0,7	4022,5 ± 71,7
54,52 ± 2,96	18,9 ± 0,0	62,4 ± 1,0	4549,5 ± 103,5
69,75 ± 0,37	8,4 ± 0,0	58,8 ± 2,1	3181,4 ± 145,6
75,00 ± 1,48	0,4 ± 0,0	12,0 ± 1,8	144,6 ± 30,7
79,68 ± 3,15	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
100,00 ± 0,00	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0

Tabelle 20: Gemessene Daten der BST/MBO Schichtkomposite

MBO Anteil (Vol.-%)	Permittivität	Dielektrischer Verlust bei 0 kV mm ⁻¹
1,2 ± 0,2	276,88 ± 7,54	0,00068 ± 0,00021
1,7 ± 0,3	281,51 ± 7,63	0,00143 ± 0,00021
3,9 ± 0,6	242,95 ± 6,86	0,00280 ± 0,00023
5,4 ± 0,8	158,40 ± 5,17	0,00102 ± 0,00021

Tabelle 21: Gemessene Daten der selbststrukturierten Komposite

MBO Anteil (Vol.-%)	Permittivität	Dielektrischer Verlust bei 0 kV mm ⁻¹	Steuerbarkeit bei 2,2 kV mm ⁻¹	Material- güte
10 ± 4	559,12 ± 0,56	0,00400 ± 5E-5	26,6	66,5
20 ± 4	487,40 ± 0,49	0,00385 ± 5E-5	20,1	52,3
30 ± 4	425,37 ± 0,43	0,00377 ± 5E-5	21,7	57,5
40 ± 4	226,96 ± 0,23	0,00323 ± 5E-5	15,1	46,8
50 ± 4	126,80 ± 0,13	0,00238 ± 5E-5	11,2	47,0
60 ± 4	72,67 ± 0,07	0,00189 ± 5E-5	7,3	38,7
70 ± 4	29,34 ± 0,03	9,1E-4 ± 5E-5	1,8	19,8
80 ± 4	16,42 ± 0,02	3,4E-4 ± 5E-5	0,2	5,8
90 ± 4	13,22 ± 0,01	3,3E-4 ± 5E-5	0,0	0,0

Tabelle 22: Gemessene Daten der unstrukturierten Vergleichsproben aus Kapitel 4.4.2.

MBO Anteil (Vol.-%)	Permittivität	Dielektrischer Verlust bei 0 kV mm ⁻¹	Dielektrischer Verlust bei 1,57 kV mm ⁻¹
0,40 ± 0,02	862,80	0,00455	0,00654
0,48 ± 0,02	347,47	0,00400	0,00394
0,64 ± 0,02	106,82	0,00270	0,00279
0,73 ± 0,02	64,56	0,00199	0,00201

MBO Anteil (Vol.-%)	Steuerbarkeit bei 1,57 kV mm ⁻¹	Materialgüte	CQF
0,40 ± 0,02	10,2	22,4	389,98
0,48 ± 0,02	11,5	28,8	948,91
0,64 ± 0,02	6,2	23,1	550,09
0,73 ± 0,02	3,7	18,6	355,39

Tabelle 23: Gemessene Daten der strukturierten Proben aus Kapitel 4.4.2.

MBO Anteil (Vol.-%)	Permittivität	Dielektrischer Verlust bei 0 kV mm^{-1}	Dielektrischer Verlust bei $1,57 \text{ kV mm}^{-1}$
$0,35 \pm 0,02$	1540,72	0,01667	0,01087
$0,55 \pm 0,02$	403,52	0,00909	0,00604
$0,73 \pm 0,02$	119,74	0,00714	0,00586

MBO Anteil (Vol.-%)	Steuerbarkeit bei $1,57 \text{ kV mm}^{-1}$	Materialgüte	CQF
$0,35 \pm 0,02$	39,2	23,5	1390,56
$0,55 \pm 0,02$	26,3	28,9	1701,45
$0,73 \pm 0,02$	21,1	29,6	1354,46

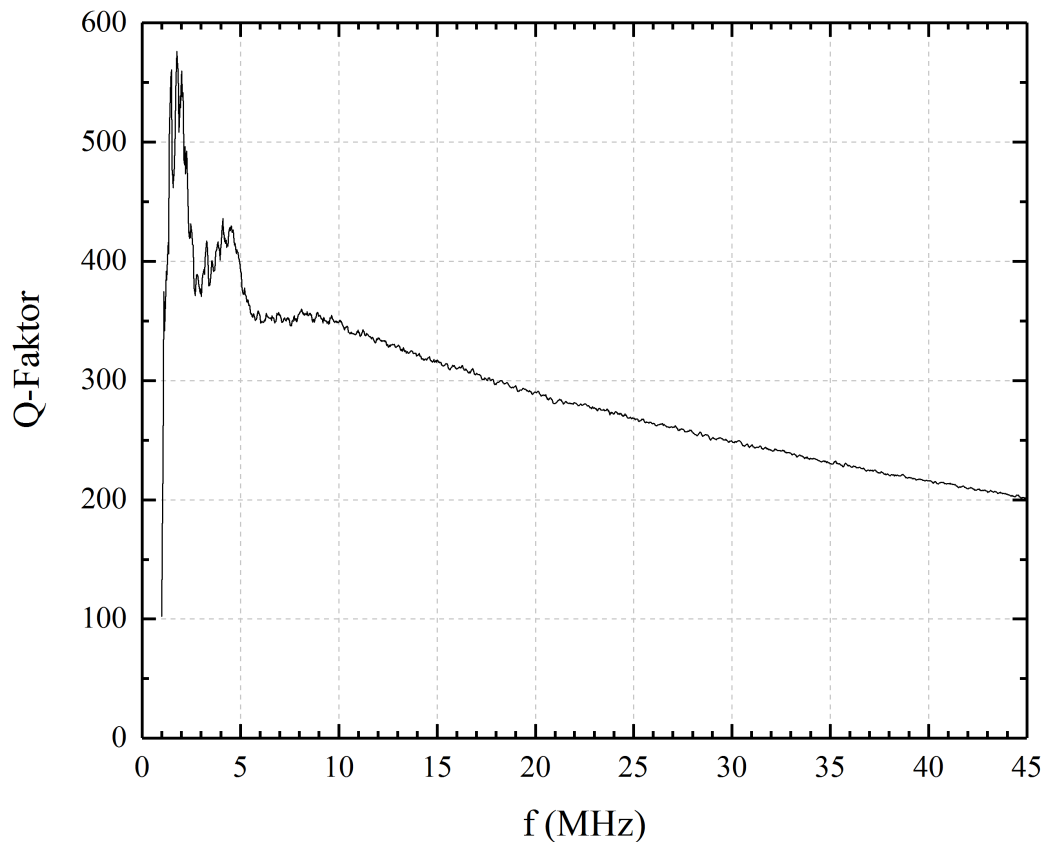


Abbildung 54: Beispielverlauf der Güte über die Frequenz bei den beschichtungsstrukturierten Proben. Gezeigt ist eine strukturierte Probe mit 73 Vol.-% MBO Anteil.

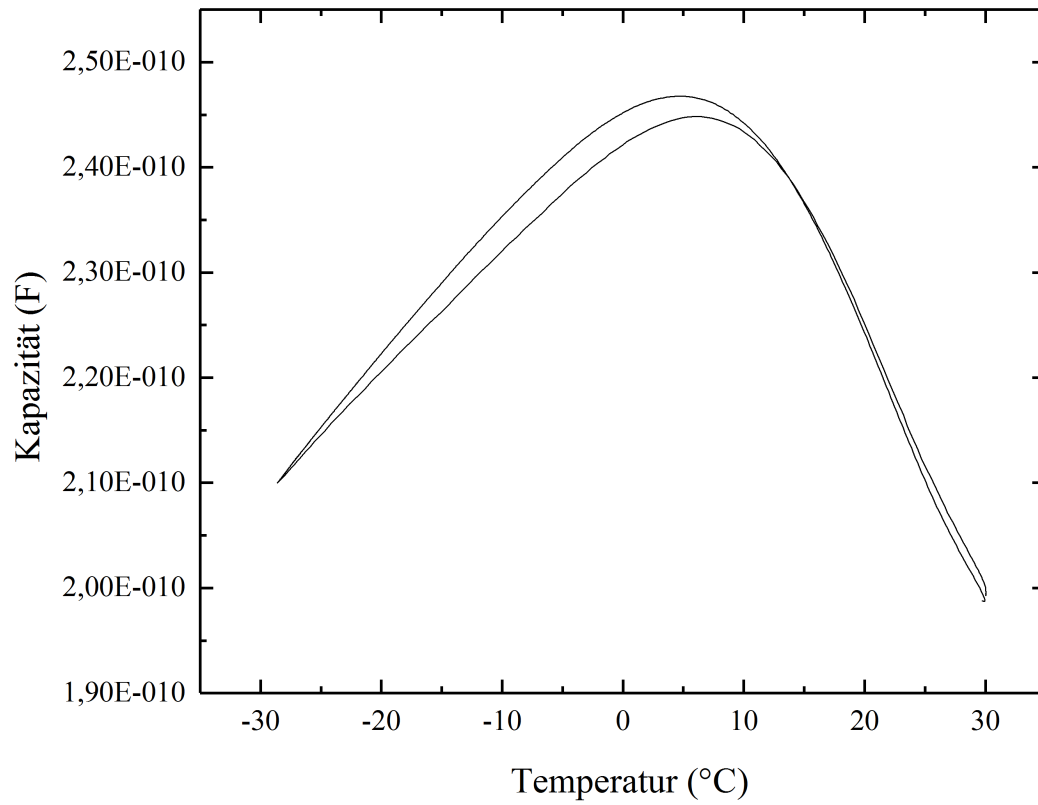


Abbildung 55: Beispielverlauf der Permittivität über der Temperatur. Gezeigt ist eine strukturierte Probe mit 55 Vol.-% MBO Anteil.

REM-Galerie

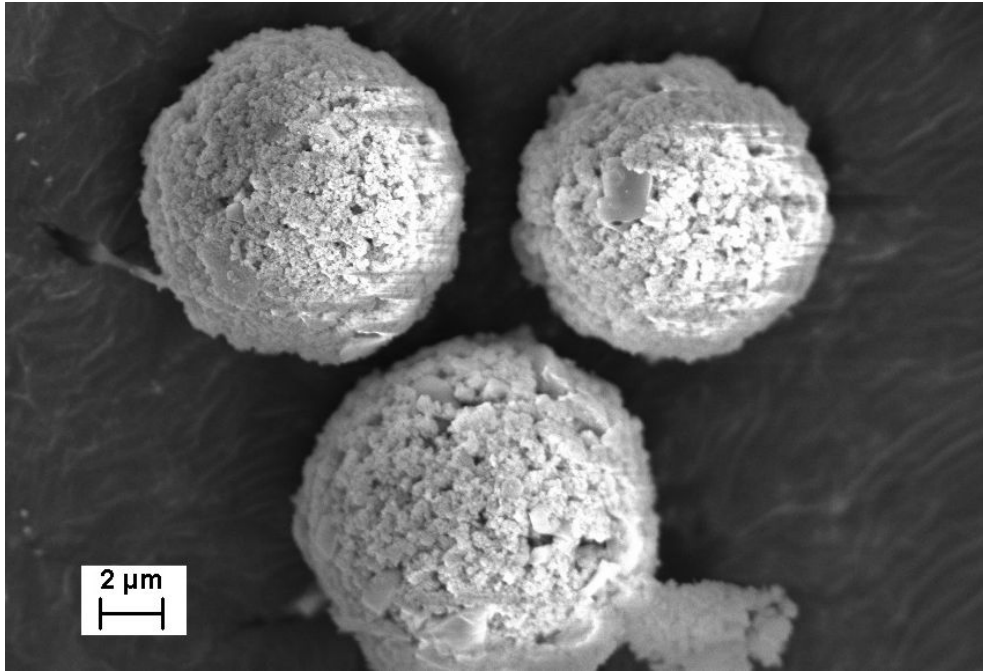


Abbildung 56: BST-Granulat

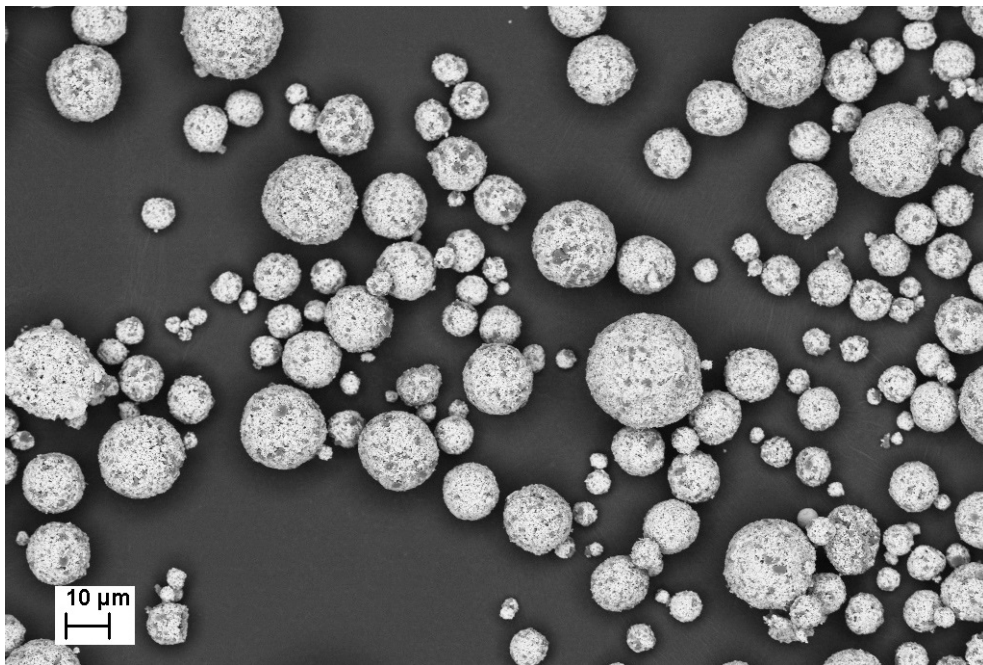


Abbildung 57: Komposit-Granulat

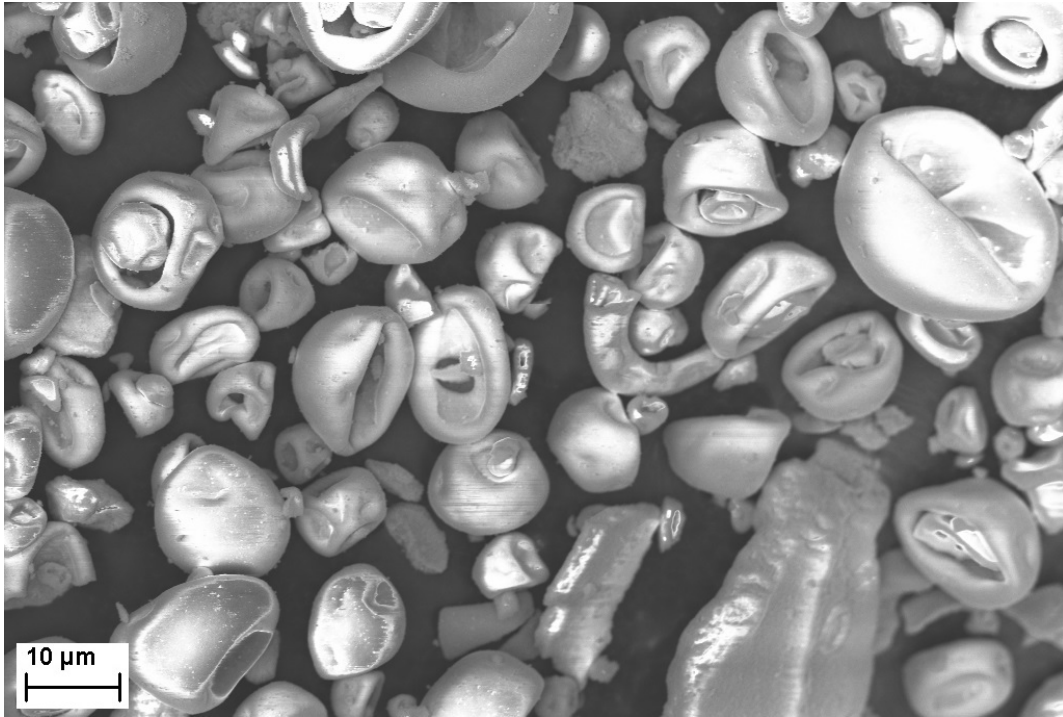


Abbildung 58: Hohle Granulate mit zu hohem Binderanteil

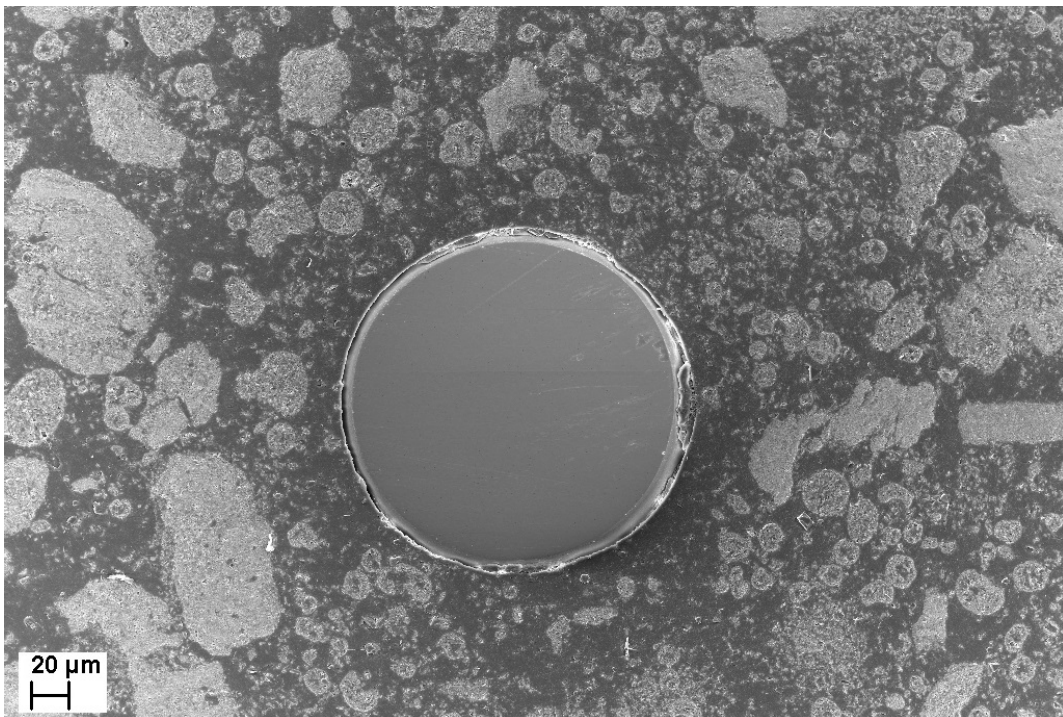


Abbildung 59: Geschliffene Mahlkugel in gesinterter Probe

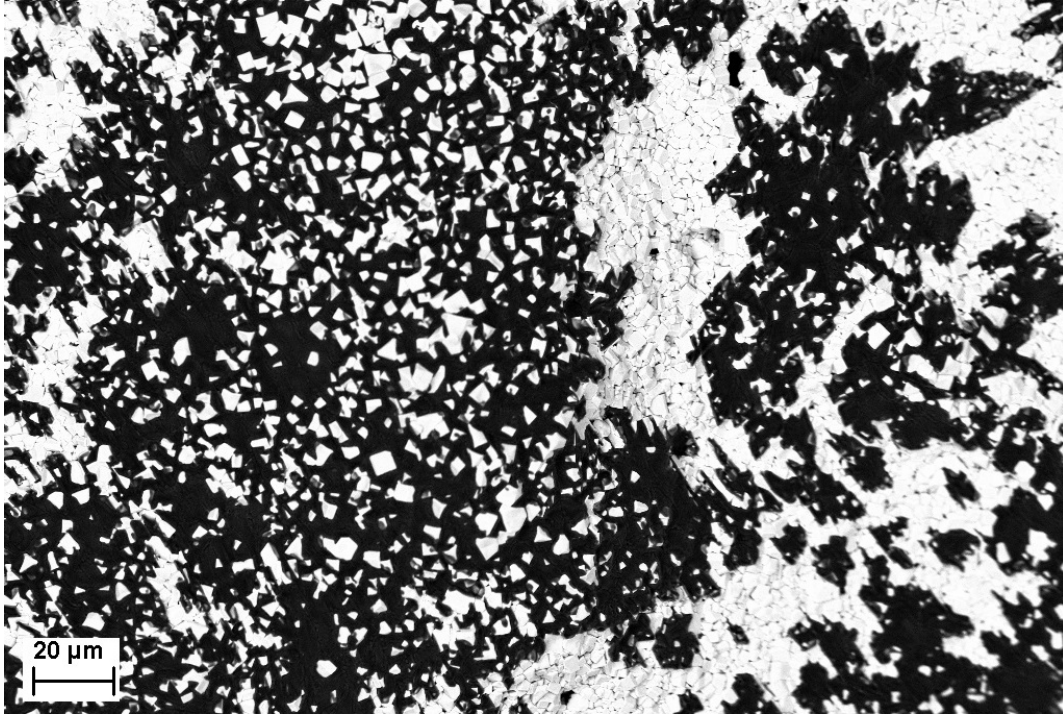


Abbildung 60: Aufgeschmolzenes BST/MBO Komposit

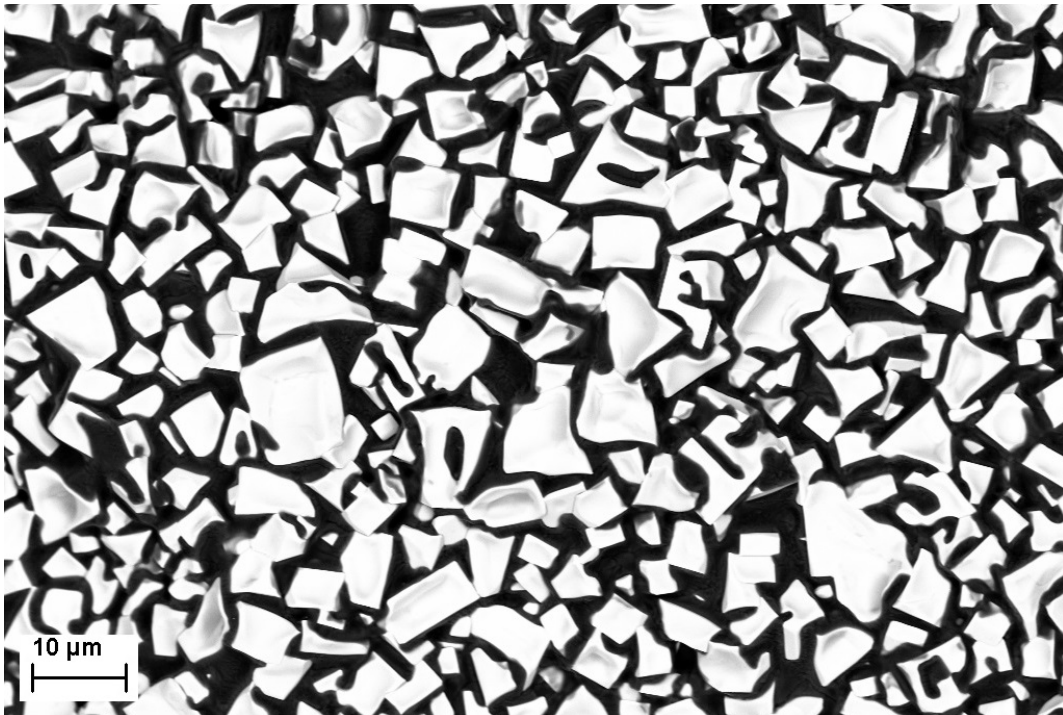


Abbildung 61: Nahaufnahme eines aufgeschmolzenen BST/MBO Komposits

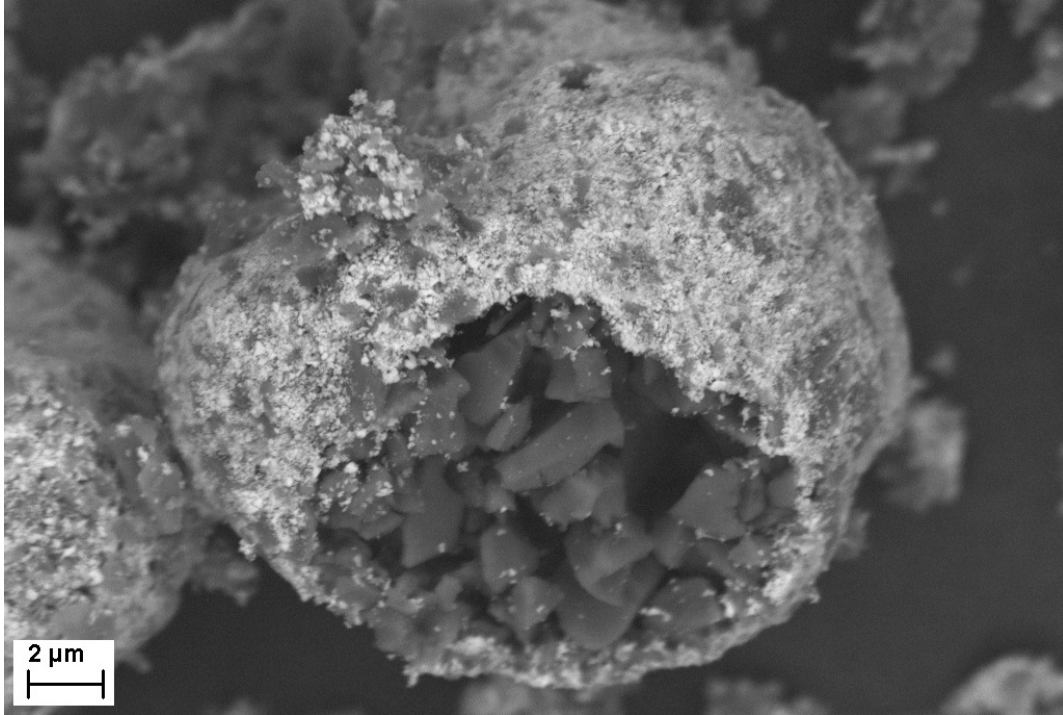


Abbildung 62: Selbststrukturiertes Core-Shell Granulat [38]

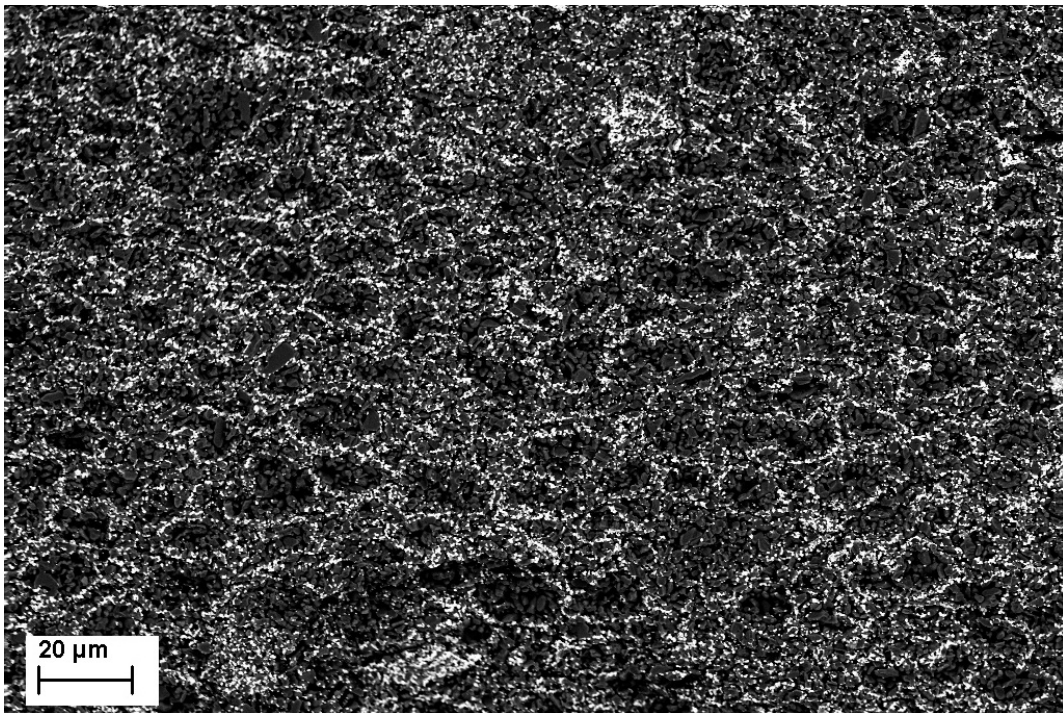


Abbildung 63: Angesintertes selbststrukturiertes Komposit [38]

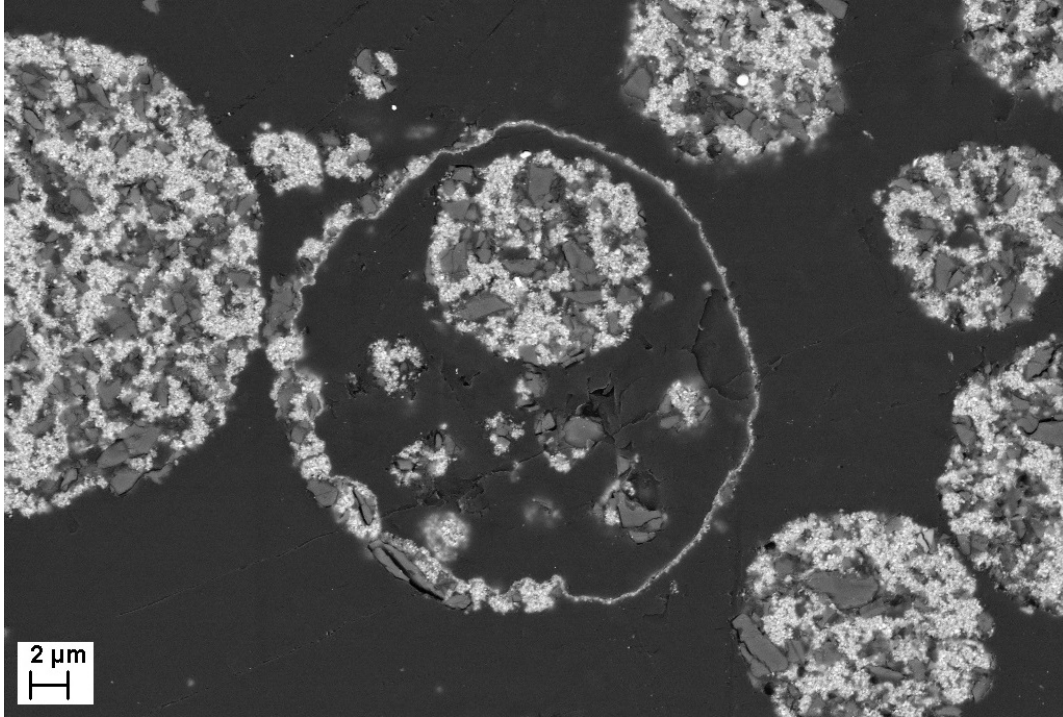


Abbildung 64: Geschachteltes selbststrukturiertes Granulat

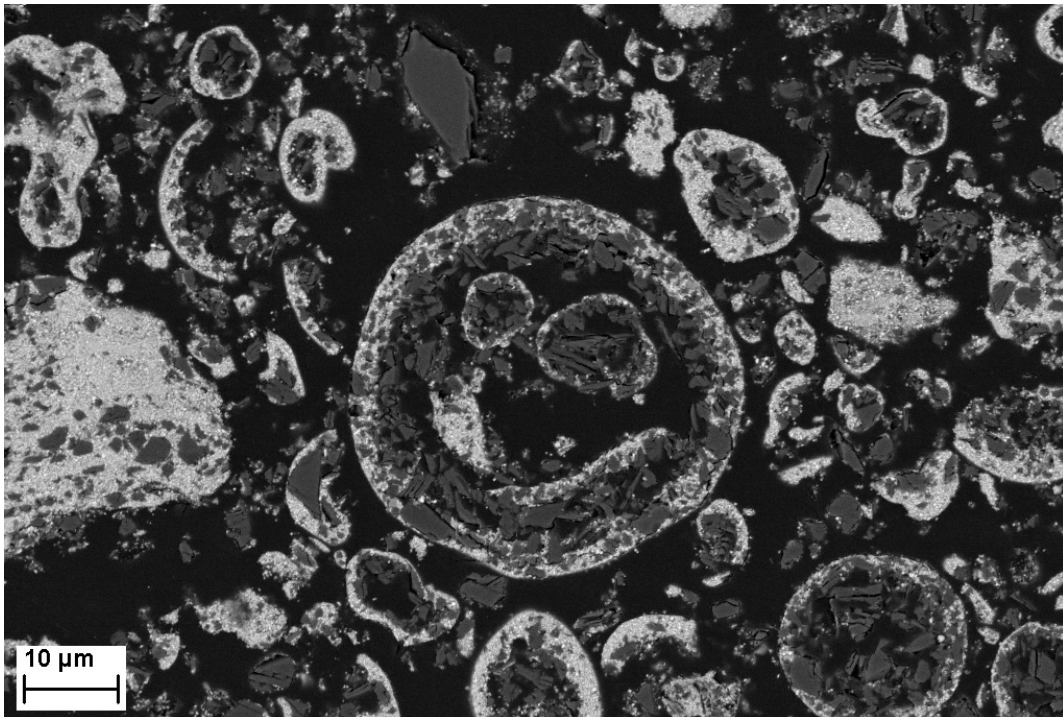


Abbildung 65: Mehrfach geschachteltes selbststrukturiertes Granulat [38]

A.3 Betreute studentische Arbeiten

Masterarbeiten

1. Zhiren Zhou. Realisierung und Charakterisierung von NDK-HDK Core-Shell Strukturen mittels Sprühtrocknung, 2021

A.4 Eigene Publikationen

Schriftliche Veröffentlichungen

1. K. Häuser, R. Azmi, P. Agrawal, R. Jakoby, H. Maune, M. J. Hoffmann, J. R. Binder. Sintering behavior and electrical properties of the paraelectric/dielectric composite system BST/MBO. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021
2. K. Häuser, Z. Zhou, P. Agrawal, R. Jakoby, H. Maune, J. R. Binder. Network structured BST/MBO composites made from Core-Shell structured granulates. *Materials*, 2023
3. A. Jiménez Sàez, P. Schumacher, K. Häuser, M. Schüßler, J. R. Binder and R. Jakoby. Chipless Wireless High Temperature Sensing Based on a Multilayer Dielectric Resonator. *2019 IEEE Sensors, Montreal, CA*, 2019, pp. 1-4
4. T. Reinheimer, T. P. Mach, K. Häuser, M. J. Hoffmann, J. R. Binder. Dielectric Behavior of Thin Polymerized Composite Layers Fabricated by Inkjet-Printing. *Nanomaterials*, 2023
5. P. Agrawal, D. Kienemund, D. Walk, S. Matic, N. Bohn, K. Häuser, T. Fink, M. Abrecht, W. Bigler, J. R. Binder, R. Jakoby, H. Maune. Suppression of Acoustic Resonances in BST-Based Bulk-Ceramic Varactors by Addition of Magnesium Borate. *Crystals* 2021
6. P. Agrawal, S. Matic, K. Häuser, J. R. Binder, H. Maune, E. Polat, R. Jakoby. Electromagnetic modeling of tunability of Barium Strontium Titanate and Magnesium Borate composites. *Ceramics International* 2022

Konferenzbeiträge

1. K. Häuser, P. Schumacher, R. Jakoby, H. Maune, J.R. Binder. Layered Ceramic Composite System for Application as Temperature Sensor. *XVI Conference of the European Ceramic Society, Turin*, 2019 (Vortrag)

2. K. Häuser, P. Agrawal, R. Jakoby, H. Maune, J.R. Binder. NDK and HDK composite networks for optimization of dielectric behavior. *44th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, 2020* (Vortrag)
3. K. Häuser, P. Agrawal, R. Jakoby, H. Maune, J.R. Binder. NDK and HDK composite networks for optimization of dielectric behavior. *Electroceramics XVII, Darmstadt (virtuell), 2020* (Vortrag)

Eingereichte Patentanträge

1. J.R. Binder, N. Bohn, T. Fink, K. Häuser, R. Jakoby, D. Kienemund, H. Maune. Variable capacitor for RF power applications, Anmeldenummer 109107999
2. K. Häuser, P. Agrawal, R. Jakoby, H. Maune, J.R. Binder. Kompositmaterial und Verfahren zum Herstellen eines Kompositmaterials und dessen Anwendung als Kondensatorwerkstoff, Anmeldenummer DE 10 2021 206 990.8

A.5 Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien (Energiespeichersysteme, IAM-ESS, ehemals IAM-KWT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Die Arbeit beinhaltete eine enge Kooperation mit dem Institut für Mikrowellentechnik und Photonik (IMP) der Technischen Universität Darmstadt (TUD). Eine Vielzahl an Personen und Institutionen haben auf verschieden Arten und Weisen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und ich möchte mich an dieser Stelle bei den für mich Bedeutendsten hiervon bedanken:

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Joachim Binder. Neben der direkten fachlichen Betreuung wusste ich in ihm einen Ansprechpartner bei Problemen und Herausforderungen aller Art und erhielt in den letzten Jahren zahllose Anregungen zu Weiterentwicklungen fachlicher und persönlicher Art. Ebenfalls gebührt ein großer Dank Frau Margarete Offermann und Frau Nicole Bohn. Neben der Einweisung in viele Laborgeräte war auf sie beide bei allen technischen Fragen zur Laborarbeit stets Verlass und diese Arbeit wäre ohne sie in dieser Form nicht möglich gewesen.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Kooperationspartnern vom IMP and der TUD bedanken. Peter Schumacher, Dr. Daniel Kienemund und Prannoy Agrawal führten nicht nur die HF-Messungen in dieser Arbeit aus, sondern standen auch stets bei Fragen zur Elektrotechnik bereit, mir Rede und Antwort zu stehen. Auch möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Holger Maune bedanken, welcher uns in so vielen Projekten mit kreativen Ideen und Fachwissen beigetragen hat.

Frau Dr. Raheleh Azmi vom IAM-ESS danke ich für die ToF-SIMS-Messungen und deren intensive Diskussion. Frau Christina Odemer möchte ich für die zahlreichen Probenpräparationen für die Elektronenmikroskopie danken, sowie Herrn Pirmin Stüble und Herrn Dr. Holger Gesswein für die XRD Messungen. Bei Herrn Dr. Thomas Bergfeldt vom IAM-AWP bedanke ich mich ganz herzlich für die ICP-OES Messungen und bei Herrn Felix Schröckert und Herrn Dr. Günther Schell vom IAM-KWT für die Hilfe und Einweisung in die Probenpräparation mittels der FAST Anlage.

Auch möchte ich mich bei Herrn Felix Sutter und Oleg Birkholz bedanken, für die Unterstützung und Starthilfe in der FEM Simulation.

Selbstverständlich gebührt mein Dank auch meiner wissenschaftlichen Hilfskraft Frau Christina Ioannou und meinem Masterand Herrn Zhiren Zhou, welche einen signifikanten Teil der Probenherstellung verrichtet haben.

Für die Betreuung der Arbeit, fachliche Hilfestellung und Lenkung des Gesamtprojekts möchte ich Herrn Prof. Hoffmann vom IAM-KWT danken. Herrn Prof. Jakoby möchte ich für das Korreferat und die interessanten Einblicke durch die vielen gemeinsamen Projekttreffen danken.

Besonderer Dank gebührt auch noch Herrn Timo Reinheimer, welcher mich als Mitdotorand aber

auch als Freund durch viele Herausforderungen begleitet hat und mir stets mit Rat und Mitgefühl zur Seite stand.

Bei der deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) möchte ich mich für die finanzielle Förderung der beiden Projekte BI 1636/6-1, JA 921/63-1 und BI 1636/2-3, JA 921/37-3 bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich mich auch bei meiner Frau Phelin Guth bedanken, welche mich während all der Zeit mit Aufmunterung, gutem Rat und gelegentlichen Tritten in den Allerwertesten begleitet hat.