

Entwicklung flexibler, tintenstrahlgedruckter Varaktoren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation

von

M.Sc. Tim Pang Mach

aus

Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 2024

1. Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg
2. Referent: Prof. Dr. Patrick Théato

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen sind als solche kenntlich gemacht und die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde beachtet. Des Weiteren erkläre ich, dass ich mich derzeit in keinem laufenden Promotionsverfahren befinde, und auch keine vorausgegangenen Promotionsversuche unternommen habe. Die elektronische Version der Arbeit stimmt mit der schriftlichen Version überein und die Primärdaten sind gemäß Abs. A (6) der Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis des KIT beim Institut abgegeben und archiviert.

Karlsruhe, den 21.01.2025

Tim Pang Mach

Zusammenfassung

Diese wissenschaftliche Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von Keramik/Polymer-Kompositinten auf der Grundlage von Barium-Strontium-Titanat (BST) und Poly(vinyliden-fluorid-*co*-trifluoroethylen) (P(VDF-TrFE)), welche aufgrund ihrer ferroelektrischen Eigenschaften für die Anwendung als steuerbaren Dielektrika von großem Interesse sind. Ziel hierbei ist die Herstellung dünner und homogener dielektrischer Schichten für die Anwendung als flexible tintenstrahlgedruckte Varaktoren. Für die Untersuchung der einzelnen ferroelektrischen Komponenten wurden drei Kompositinten BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA und Al₂O₃/P(VDF-TrFE) angefertigt, welche u.a. nicht-ferroelektrische Be-standteile beinhalten. Unter Beachtung der rheologischen Eigenschaften, sowie durch Optimierung der Trocknungsbedingungen, konnte mit Dimethylsulfoxid und Butan-2-on als Lösungsmittel der bei partikulären Tintensystemen häufig auftretende *coffee stain effect* unterdrückt werden, um homogene Schichten im niedrigen μm -Bereich zu erzielen. Durch die Verwendung von Silbernanopartikeltinte für den Druck der Elektroden wurden vollständig tintenstrahlgedruckte Varaktoren realisiert. Die Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften zeigte, dass das ferroelektrische BST sich positiv auf die Steuerbarkeit τ von BST/P(VDF-TrFE) (9,7 %) und BST/PMMA (6,8 %) @23 V μm^{-1} auswirkt, wohingegen Al₂O₃/P(VDF-TrFE) keine Steuerbarkeit aufwies. Dies suggeriert eine Korrelation der ferroelektrischen Keramik- sowie Polymerkomponenten zu den verbesserten dielektrischen Eigenschaften – vor allem hinsichtlich der Steuerbarkeit. Dadurch konnte für das vollständig ferroelektrische BST/P(VDF-TrFE)-System eine maximale Steuerbarkeit von 12,8 % @30 V μm^{-1} mit einer Güte von 28 erreicht werden. Für eine eingehende Untersuchung von BST/P(VDF-TrFE) wurden BST-Nanopartikel mit variierender Partikel- (25 nm bis 175 nm) und Kristallitgröße (16 nm und 53 nm) über die Mahlung mit verschiedenen großen ZrO₂ Mahlkugeln (200 μm , 400 μm und 800 μm) bzw. mittels thermischer Behandlung der BST-Pulver (700 °C, 900 °C und 1100 °C) realisiert, wobei die Herausforderung hier in der erfolgreichen Redispergierung der agglomerierten Partikel lag. Durch die Variation dieser zwei Parameter konnten relative Permittivitäten von $\epsilon_r = 34 - 58$ ermöglicht werden, wobei die thermische Behandlung eine größere Auswirkung auf ϵ_r und τ hat. Anhand eines Varaktors mit einer Schichtdicke von 0,89 μm konnte eine hohe maximale Steuerbarkeit von 29,6 % @34 V μm^{-1} gezeigt werden, welches die Bedeutsamkeit von nicht nur der Morphologie, sondern auch der dielektrischen Schichtdicke hervorhebt. Im letzten Teil der Arbeit konnte durch die Zugabe leitfähiger Kupferpartikel in das BST/P(VDF-TrFE), mit BST/P(VDF-TrFE)/Cu ein dreiphasiges Kompositintensystem entwickelt werden. Durch Strukturierungseffekte konnte mit steigendem Kupfergehalt die Steuerbarkeit weiter verbessert werden, sodass für BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.%) eine dreifache Erhöhung von 13,6 % @43 V μm^{-1} auf 40,3 % @41 V μm^{-1} bewirkt werden konnte.

Abstract

This scientific work addresses the development of ceramic/polymer composite inks based on barium strontium titanate (BST) and poly(vinylidene fluoride-*co*-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE)), which are of great interest due to their ferroelectric properties. Here, the goal is to fabricate thin and homogeneous layers for the application in tunable dielectrics in flexible inkjet-printed varactors. Three composite inks BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA (poly(methyl methacrylate)) and Al₂O₃/P(VDF-TrFE) were prepared and investigated on their respective ferroelectric component, by replacing ferroelectric BST with non-ferroelectric Al₂O₃, and ferroelectric P(VDF-TrFE) with non-ferroelectric PMMA. By adjusting the rheological properties and optimizing the drying conditions using dimethyl sulfoxide and butan-2-one as solvents, the *coffee stain effect*, which is often observed during the drying process of particulate ink systems, was suppressed. Thus, homogeneous layers in the μm range could be achieved. By using silver nanoparticle ink to print the electrodes, fully inkjet-printed varactors could be realized. Characterization of the dielectric properties showed that the ferroelectric BST had a positive effect on the tunability τ of BST/P(VDF-TrFE) (9.7 %) and BST/PMMA (6.8 %) @23 V μm^{-1} , whereas Al₂O₃/P(VDF-TrFE) displayed no tunability. This suggests a correlation of the ferroelectric ceramic and polymer component to the improved dielectric properties - especially in terms of tunability. Therefore, a maximum tunability of 12.8 % @30 V μm^{-1} with a Q factor of 28 could be achieved for the fully ferroelectric BST/P(VDF-TrFE) system. With a focus on the ferroelectric ceramic, BST nanoparticles with varying particle (25 nm to 175 nm) and crystallite (16 nm and 53 nm) sizes were obtained by grinding with different ZrO₂ grinding media sizes (200 μm , 400 μm and 800 μm) and by thermally treating the BST powders at 700 °C, 900 °C and 1100 °C. Here, the challenge laid in the successful redispersion of the agglomerated particles. By varying these two parameters, relative permittivities of $\epsilon_r = 34 - 58$ were achieved. It was found that the thermal treatment showed a greater effect on ϵ_r and τ in comparison to the variation in particle size through milling. Using a varactor with a layer thickness of 0.9 μm , a high tunability of 29.6 % @34 V μm^{-1} could be demonstrated, which emphasizes the importance of not only the morphology but also the dielectric layer thickness. In the last part of this work, by adding conductive copper particles to BST/P(VDF-TrFE), a three-phase BST/P(VDF-TrFE)/Cu composite ink system was developed. Through structural effects, the tunability could be further improved with increasing copper content, resulting in an enhancement by a factor of 3 from 13.6 % @43 V μm^{-1} to 40.3 % @41 V μm^{-1} for BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 vol.%).

Inhaltsverzeichnis

Erklärung	i
Zusammenfassung	iii
Abstract	v
Abbildungsverzeichnis	xii
Tabellenverzeichnis	xvii
I. Einleitung	1
1. Einführung	3
1.1. Stand der Technik	3
1.2. Zielsetzung	4
II. Grundlagen und Theorie	7
2. Tintenstrahldruck	9
2.1. Allgemeines	9
2.2. Funktionsweise	9
2.3. Tintenanforderung und Trocknungsverhalten	11
2.3.1. Partikelgröße und Stabilität	11
2.3.2. Fluidmechanische Eigenschaften	11
2.3.3. Trocknungsverhalten	13
3. Steuerbare Dielektrika für Varaktoranwendungen	15
3.1. Dielektrische Materialien	15
3.2. Eigenschaften ferroelektrischer Materialien	16
3.3. Ferroelektrische Keramiken	19
3.4. Ferroelektrische Polymere	21
3.5. Kompositsysteme	22
3.5.1. Zweiphasige Systeme	24
3.5.2. Dreiphasige Systeme	26

III. Experimentelles Vorgehen	29
4. Tintenentwicklung	31
4.1. Keramische Dispersionen	31
4.1.1. BST-Synthese	31
4.1.2. BST-Mahlprozess	32
4.1.3. Thermische Behandlung	34
4.1.4. Redispergierung	34
4.1.5. Al ₂ O ₃ -Mahlprozess	34
4.2. Polymerlösung	35
4.3. Komposittinten	35
5. DOD-Tintenstrahldruck	37
5.1. Tintenstrahldrucker	37
5.2. Silbertinte	37
5.3. Komposittinten	37
6. Charakterisierung	39
6.1. Pulver und Dispersionen	39
6.2. Gedruckte Strukturen und Varaktoren	41
IV. Entwicklung zweiphasiger Tintensysteme	45
7. Die Rolle ferroelektrischer Komponente in steuerbaren Varaktoren	47
7.1. Tintenpräparation	48
7.2. Gedruckte Strukturen und Varaktoren	50
7.3. Dielektrische Eigenschaften	53
7.4. Rekapitulation	55
8. Untersuchung des Einflusses der Partikel- und Kristallitgröße	57
8.1. Mahlprozess	58
8.2. Thermische Behandlung und Redispergierung	59
8.3. Tintenherstellung und Druck der Varaktoren	62
8.4. Dielektrische Eigenschaften	66
8.5. Rekapitulation	69
V. Entwicklung dreiphasiger Tintensysteme	71
9. Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften durch die Zugabe von leitfähigem Kupfer	73
9.1. Herstellung der BST/P(VDF-TrFE)/Cu-Komposittinte	73
9.2. Gedruckte Varaktoren	75
9.3. Dielektrische Eigenschaften	79
9.4. Rekapitulation	84

VI. Anwendungsmöglichkeiten	87
10. BST/P(VDF-TrFE)-Komposite in der Anwendung	89
10.1. Anwendung der Varaktoren in flexiblen MRT-Spulen	89
10.2. Anwendung als sensitive Schicht in Feuchtesensoren	91
VII. Schlussfolgerung	93
11. Fazit zur Entwicklung flexibler, tintenstrahlgedruckter Varaktoren	95
11.1. Zusammenfassung	95
11.2. Ausblick	98
Literatur	103
A. Appendix	123
A.1. Formelzeichen und Abkürzungen	123
A.2. Gleichungen und Berechnungen	127
A.3. Experimentelle Daten	129
B. Eigene Publikationen	141
Danksagung	143

Abbildungsverzeichnis

3.8. Schematische Darstellung eines Mikrokondensatornetzwerks, bei dem die leitfähigen Partikel von einem isolierenden dielektrischen Material umgeben sind. An der Perkolationsschwelle fungieren diese als Mikrokondensatoren, welche die Kapazität des Systems drastisch erhöhen.	27
4.1. Fourier-Transformations-Infrarotspektrum von BST vor der Kalzinierung (schwarz) und nach der Kalzinierung (rot).	32
6.1. Darstellung des (a) Prüfadapters, sowie die untere Probenplatte (b) ohne Substrat und (c) mit bedrucktem Substrat.	43
7.1. Schematischer Experimentalablauf dieses Teilkapitels zur Untersuchung tintenstrahlgedruckter BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA und Al ₂ O ₃ /P(VDF-TrFE) Varaktoren.	47
7.2. Darstellung der Partikelgrößenverteilung der BST-Dispersion (links) und der Al ₂ O ₃ -Dispersion nach 60 min Mahldauer mit 200 µm ZrO ₂ -Mahlkugeln. . .	48
7.3. Darstellung der Partikelgrößen der (a) BST-Pulver und (b) Al ₂ O ₃ -Pulver nach 60 min Mahldauer mit 200 µm ZrO ₂ -Mahlkugeln.	49
7.4. Darstellung der Topografie und der dazugehörigen Profile von BST/P(VDF-TrFE) mit einer Tropfenzahl n = 256 bei einer Trocknungstemperatur von T _t = 65 - 55 °C. Es ist zu beobachten, dass mit abnehmender Trocknungstemperatur der CSE unterdrückt wird.	50
7.5. Darstellung der Topografien und Profile von (a) BST/P(VDF-TrFE) (T _t = 45 °C), (b) BST/PMMA (T _t = 50 °C), (c) Al ₂ O ₃ /P(VDF-TrFE) (T _t = 50 °C) über die Weißlichtinterferometrie. Die Profile wurden orthogonal zu der Druckrichtung aufgenommen. Der Druck der Schichten erfolgte bei T _n = 30 °C und p = 60 µm.	51
7.6. (a) Design des Varaktors mit einer MIM-Struktur, bei der zuerst zwei untere Elektroden, dann eine dielektrische Schicht und anschließend eine obere Elektrode gedruckt wurde. (b) zeigt die Strukturen von den Silberelektroden und den dielektrischen Schichten BST/P(VDF-TrFE) bzw. Al ₂ O ₃ /P(VDF-TrFE) und (c) BST/PMMA, bei der eine Tintenspreizung der oberen Elektrode beobachtet werden konnte.	52
7.7. REM-Querschnitte der gedruckten (a) BST/P(VDF-TrFE), (b) BST/PMMA und (c) Al ₂ O ₃ /P(VDF-TrFE) Varaktoren.	53
7.8. Darstellung der Steuerbarkeit in Abhängigkeit des elektrischen Feldes für die BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA und Al ₂ O ₃ /P(VDF-TrFE) Varaktoren bei 200 kHz.	55
8.1. Schematischer Experimentalablauf zur Untersuchung des Einflusses der Partikel- und Kristallitgröße.	57
8.2. REM-Aufnahmen der BST-Pulver der Gruppe C nach dem Verdampfen bei (a) Raumtemperatur und nach der thermischen Behandlung bei (b) 700 °C und bei (c) 900 °C.	59
8.3. Darstellung der linearen Abhängigkeit der Partikelgröße d _{BET} und der Kristallitgröße bei variierender thermischer Behandlungstemperatur. Mit steigender Sintertemperatur, vergrößert sich sowohl die Partikelgröße, als auch die Kristallitgröße.	61

8.4. Zusammenfassung der Topografien und Profile der gedruckten Strukturen A0 - C3, gemessen über die Weißlichtinterferometrie. Die Profile wurden orthogonal zur Druckrichtung aufgenommen.	63
8.5. REM-Aufnahmen der Querschnitte der gedruckten Varaktoren A1, B2, C1 und C3 mit verschiedener Schichtdicke und Homogenität durch die Variation der Partikelgröße und Kristallitgröße.	65
8.6. Darstellung der Abhängigkeit der relativen Permittivität von (a) der Mahlkugelgröße und der thermischen Behandlungstemperatur, bei der ϵ_r mit steigender Temperatur innerhalb der jeweiligen Gruppen ansteigt. In (b) ist die Abhängigkeit der relativen Permittivität von der Kristallitgröße dargestellt, welche mit steigender thermischen Behandlungstemperatur größere Kristallit bildet. Mit ansteigender Kristallitgröße erhöht sich ebenfalls ϵ_r . Die relativen Permittivitäten wurden bei $E = 0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ bei 200 kHz gemessen.	67
8.7. Darstellung der Abhängigkeit der dielektrischen Steuerbarkeit von (a) der Mahlkugelgröße und der thermischen Behandlungstemperatur. Die gemessene Steuerbarkeit steigt mit höherer Sintertemperatur an weist eine geringfügig höhere Steuerbarkeit mit größeren Mahlkugeln auf. Eine lineare Beziehung kann in (b) abgebildet werden, bei der die Steuerbarkeit mit einem Anstieg in der Kristallitgröße sich verbessert, welches durch höhere Temperatur induziert wird. Die dielektrische Charakterisierung erfolgte bei 200 kHz.	68
9.1. Schematischer Experimentalablauf zur Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften des dreiphasigen Kompositintensystems durch den Zusatz von Kupferpartikeln in BST/P(VDF-TrFE).	73
9.2. REM-Aufnahmen der Kupfertinte, getrocknet bei 150 °C.	75
9.3. Optische Mikroskopieaufnahmen von gedruckten BST/P(VDF-TrFE)/Cu-Schichten bei einer Heiztischtemperatur von (a-b) $T_t = 45^\circ\text{C}$ und bei (c-d) $T_t = 80^\circ\text{C}$	76
9.4. Darstellung der Topografien und der Profile von (a) BST/P(VDF-TrFE) mit $p = 50 \mu\text{m}$, (b) BST/P(VDF-TrFE)/Cu (5 Vol.-%) mit $p = 60 \mu\text{m}$, (c) BST/P(VDF-TrFE)/Cu (7,5 Vol.-%) mit $p = 60 \mu\text{m}$ und (d) BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%) mit $p = 60 \mu\text{m}$, welche über die Weißlichtinterferometrie aufgenommen wurden. Die Aufnahme der Profile erfolgte orthogonal zur Druckrichtung. Der Druck der Schichten erfolgte bei $T_n = 30^\circ\text{C}$ und bei $T_t = 80^\circ\text{C}$	77
9.5. Querschnitte der BST/P(VDF-TrFE) und BST/P(VDF-TrFE)/Cu Varaktoren an denen ein Element-Mapping für Silber (blau), Titan (violett) und Kupfer (orange) mittels EDX angefertigt wurden.	79
9.6. Darstellung (a) der Kapazität, (b) des Gütefaktors, (c) der relativen Permittivität und (d) der Steuerbarkeit in Abhängigkeit des elektrischen Feldes für die BST/P(VDF-TrFE) und BST/P(VDF-TrFE)/Cu Varaktoren bei 200 kHz.	81

9.7. Schematische Darstellung einer dielektrischen Schicht mit einer 5x5-Matrix, bestehend aus (a) reinem BST/P(VDF-TrFE), in der 25 Einzelkondensatoren angenommen werden. Bei der Zugabe von zehn leitfähigen Kupferpartikeln, welche (b,c) homogen und (d,e) inhomogen im Dielektrikum verteilt sind, reduziert sich die Anzahl der Einzelkondensatoren auf 15. In Abhängigkeit von der Verteilung der Kupferpartikel, überwiegt entweder der Anteil an parallelen oder seriell geschalteten Kondensatoren, welches in eine Erhöhung oder Erniedrigung der Gesamtkapazität resultiert. Aufgrund von Strukturierungseffekten durch die Kupferpartikel, kann zudem eine erhöhte Steuerbarkeit aufgrund einer Veränderung der internen Feldverteilung beobachtet werden, wobei für das BST/P(VDF-TrFE) eine lineare Steuerbarkeit von $\tau = 1\% \cdot \frac{\text{Reihe}}{V}$ angenommen wurde. Die Berechnungen für die Fälle (a) und (d) sind im Anhang A.4 und A.5 zu finden.	82
9.8. Darstellung des Gütefaktors beim Vergleich von (a) ein- und zweilagigem BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.%) (*hier wurde für die zweilagige Schicht eine Dicke von 1,94 µm angenommen) und (b) BST/P(VDF-TrFE), welche mit einem Tropfenabstand von $p = 50\text{ }\mu\text{m}$, $60\text{ }\mu\text{m}$ (angenommene Schichtdicke von $0,8\text{ }\mu\text{m}$) und $70\text{ }\mu\text{m}$ (angenommene Schichtdicke von $0,7\text{ }\mu\text{m}$) gedruckt wurden.	84
10.1. Darstellung (a) der neun tintenstrahlgedruckten BST/P(VDF-TrFE)-Varaktoren, welche eine Kapazität von 45 pF aufweisen (b) des Netzwerkanalysators mit Pick-Up-Loop und (c) dem DC Power Supply. In (d) ist der resonante Loop aus Kupfertape, einem High-Q non-mag Kondensator und der gedruckte Varaktor dargestellt und (e) zeigt das dazugehörige Ersatzschaltbild.	89
10.2. Vergleich der S_{11} -Plots für den (a) Varaktor auf BST/P(VDF-TrFE)-Basis sowie (b) eines Resonators mit einem konventionellen Kondensator als Referenz.	90
10.3. Potentielle Anwendung der BST/P(VDF-TrFE)-Varaktoren als Feuchtesensor, wobei in (a) die Änderung der Kapazität und in (b) die Änderung des Gütefaktors bei Veränderung der relativen Luftfeuchtigkeit bei 200 kHz vermessen wurde. Drei Luftfeuchtigkeitszyklen wurden bei 23 °C von 35 % - 85 % relativer Luftfeuchte mit einem Intervall von 10 % in der Klimakammer durchlaufen.	91
11.1. Darstellung von tintenstrahlgedruckten flexiblen Varaktoren.	95
11.2. Darstellung (a) der REM-Aufnahme von MWCNT, sowie (b) die Kapazität, (c) der Gütefaktors, (d) die relative Permittivität und (e) die Steuerbarkeit in Abhängigkeit des elektrischen Feldes für die BST/P(VDF-TrFE) und BST/P(VDF-TrFE)/MWCNT Varaktoren.	99
11.3. (a) Darstellung der piezoelektrischen Sensoren, an denen an P(VDF-TrFE) und verschiedenen BST/P(VDF-TrFE)-Kompositionen (b) P - E -Messungen durchgeführt wurden. (c) zeigt eine beispielhafte C - V -Messung der BST/P(VDF-TrFE)-Filme und (d) zeigt eine V - t -Messung, welches ein fünfmaliges Fingertippen registriert.	100

A.1. Querschnitt einer BST/PMMA-Probe bei der die obere Elektrode aus drei gedruckten Schichten besteht, wobei sie in (a) eine kompakte und in (b) eine poröse Struktur aufweist.	129
A.2. Querschnitt einer BST/PMMA-Probe mit einer berechneten Porosität von 8 %, erhalten über Bildanalyse.	129
A.3. Partikelgrößenverteilung des (a) groben BST-Pulvers und die Dispersionen, welche mit (b) 800 µm, (c) 400 µm und (d) 200 µm ZrO ₂ -Mahlkugeln gemahlen wurden.	130
A.4. REM-Aufnahmen des (a) groben BST-Pulvers und der mit (b) 800 µm, (c) 400 µm und (d) 200 µm ZrO ₂ -Mahlkugeln gemahlenen Pulver.	131
A.5. Röntgendiffraktogramme der BST Partikel, welche mit 400 µm ZrO ₂ Mahlkugeln gemahlen und anschließend thermisch bei RT und 500 - 1100 °C behandelt wurden.	131
A.6. Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung der BST-Dispersionen BST-A1 - A4, BST-B1 - B4 und BST-C1 - C3 nach dem Redispersierungsprozess.	132
A.7. Entwicklung der Partikelgrößenverteilung während des Redispersierungsprozesses von BST-A1 mit fortschreitender Mahldauer.	133
A.8. Entwicklung der Partikelgrößenverteilung des Redispersierungsprozesses von BST-C3 mit fortschreitender Mahldauer.	133
A.9. Röntgendiffraktogramme der BST Pulver A1 - C3 nach der thermischen Behandlung inklusive der durchgeführten Rietveldanalyse.	134
A.10. Röntgendiffraktogramme der BST Pulver A1 - C3 nach der Redispersierung inklusive der durchgeführten Rietveldanalyse..	135
A.11. Zusammenfassung der Querschnitte der gedruckten Varaktoren A0 - C3 mit variierender Schichtdicke und Homogenität durch die Veränderung der Partikelgröße und der Kristallitgröße.	136
A.12. Vergleich der Steuerbarkeiten zwischen den Varaktoren mit steigender Behandlungstemperatur für (a) A1 - A3, (b) B1 - B3, (c) C1 - C3, sowie Vergleich zwischen den Varaktoren der Standardproben und RT-Proben für (d) A0 und A1, (e) B0 und B1 und (f) C0 und C1 bei 200 kHz.	137
A.13. Optische Mikroskopaufnahmen eines BST/P(VDF-TrFE)/Cu-Varaktors, welches bei einem Trocknungstemperaturbereich von $T_t = 45 - 75$ °C Mikrorisse in der dielektrischen Schicht aufweist.	138
A.14. REM-Aufnahme eines BST/P(VDF-TrFE) Varaktorquerschnitts (oben links) mit den dazugehörigen Element-Mappings hinsichtlich Silber und Titan über EDX.	138
A.15. REM-Aufnahme eines BST/P(VDF-TrFE)/Cu (5 Vol.-%) Varaktorquerschnitts (oben links) mit den dazugehörigen Element-Mappings hinsichtlich Silber, Titan und Kupfer über EDX.	139
A.16. REM-Aufnahme eines BST/P(VDF-TrFE)/Cu (7,5 Vol.-%) Varaktorquerschnitts (oben links) mit den dazugehörigen Element-Mappings hinsichtlich Silber, Titan und Kupfer über EDX.	139
A.17. REM-Aufnahme eines BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%) Varaktorquerschnitts (oben links) mit den dazugehörigen Element-Mappings hinsichtlich Silber, Titan und Kupfer über EDX.	140

- A.18. Optische Mikroskopaufnahmen eines BST/P(VDF-TrFE)/Cu (15 Vol.-%)-Varaktors,
welches beim Anlegen einer Spannung von 10 V durchgeschlagen ist. 140

Tabellenverzeichnis

3.1. Überblick der BST- und PVDF-basierten dielektrischen Kompositmaterialien aus der Literatur.	24
4.1. Edukte für die Herstellung des $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Pulvers.	32
4.2. Zusammenfassung der in Kapitel 8 verwendeten Nomenklatur der BST-Pulver bzw. BST/P(VDF-TrFE)-Komposittinten in Abhängigkeit der ZrO_2 -Mahlkugelgröße und der Temperatur der thermischen Behandlung.	34
4.3. Zusammensetzung der verwendeten zweiphasigen und dreiphasigen Komposittinten.	36
7.1. Übersicht der fluidmechanischen Eigenschaften der Komposittinten.	50
7.2. Zusammenfassung der dielektrischen Schichtdicken d und Flächen A der Varaktoren sowie die Kapazitäten C , der Gütefaktoren Q , der relativen Permittivitäten ϵ_r und der Steuerbarkeiten τ der BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA, Al_2O_3 /P(VDF-TrFE) Varaktoren.	54
8.1. Ergebnisse der spezifischen Oberfläche und der daraus berechneten Partikelgröße d_{BET}	58
8.2. Vergleich der spezifischen Oberflächen, d_{BET} , Kristallitgrößen und Gitterkonstanten der BST Pulver nach der Mahlung mit anschließender thermischen Behandlung und Redispergierung. Das BST besitzt in allen Fällen eine kubische Kristallstruktur. Die dazugehörigen Röntgendiffraktogramme inklusive der Rietveldanalysen sind in den Abbildungen A.9 und A.10 zu finden.	60
8.3. Zusammenfassung der Oberflächenrauheiten R_a , Schichtdicken und Flächen der gedruckten Schichten A0 - C3. Die Schichtdicken wurden mittels Bildanalyse über das REM bestimmt und die Flächengrößen über optische Mikroskopie. *Für die gekennzeichneten Proben wurden die Schichtdicken aufgrund ihrer unebenen Oberfläche bestimmt indem die Fläche der Dielektrika vermessen und anschließend durch ihre Länge dividiert wurden.	64
8.4. Zusammenfassung der dielektrischen Eigenschaften der Varaktoren A0 - C3 mit ihrer korrespondierenden Kapazitäten und Gütefaktoren sowie der relativen Permittivität ϵ_r , der Steuerbarkeiten @ $10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ und der maximalen Steuerbarkeit.	66
9.1. Zusammenfassung der Schichtdicken d und der Flächen A der Varaktoren, sowie der Kapazitäten C , Gütefaktoren Q , relativen Permittivitäten und Steuerbarkeiten der BST/P(VDF-TrFE) und BST/P(VDF-TrFE)/Cu Varaktoren. . .	79

11.1. Gemessene Schichtdicken der hergestellten Filme über <i>Drop casting</i>	100
A.1. Ergebnisse der Vorversuche für Kristallitgröße und Gitterkonstanten von BST Partikeln, welche mit 400 µm ZrO ₂ Mahlkugeln gemahlen und anschließend thermisch bei RT und 500 - 1100 °C behandelt wurden.	130
A.2. Fluidmechanische Eigenschaften der Tinten A0 - A3, B2 und C2.	132
A.3. Fluidmechanische Eigenschaften der zweiphasigen BST/P(VDF-TrFE) und dreiphasigen BST/P(VDF-TrFE)/Cu-Komposittinten.	136

Teil I.

Einleitung

1. Einführung

1.1. Stand der Technik

Mit der Revolution der Industrie 4.0 und dem damit stetig wachsenden Bedarf an IoT-Geräten (*Internet of Things*) erlangt der Bereich der gedruckten Elektronik einen immer höheren Stellenwert. Diese kostengünstige Fertigungstechnik erlaubt die Herstellung von elektronischen Bauteilen auf verschiedenen Substraten und eröffnet vielfältige Anwendungsbereiche durch die Vernetzung von Systemen wie z.B. in der Unterhaltungselektronik, in der Automobilindustrie, im Energiesektor oder im Gesundheitswesen [1, 2]. Der weltweite Markt für gedruckte flexible Elektronik - ohne OLEDs - wird bis 2033 auf einen Anstieg von 12 Milliarden USD prognostiziert, welches einem durchschnittlichen jährlichen Wachstum von 10 % entspricht [3]. Für die Herstellung solcher flexiblen Komponenten wie z.B. von Batterien [4], Displays [5] und Sensoren [5] sind dabei funktionale Tinten, welche eine große Bandbreite von leitfähigen Silberflakes über Kupfertinten bis hin zu dehnbaren und partikelfreien Systemen reichen, von großer Bedeutung [6–9].

Für die IoT-Integration, können in der drahtlosen Kommunikation flexible elektronische Bauteile in Form von Varaktoren verwendet werden, welche für eine gezielte Anpassung der Betriebsfrequenz in einem Bereich von 2 GHz bzw. 5 GHz eingesetzt werden können und damit für ein störungsfreies Signal sorgen [10–12]. Auch andere Technologien, wie die in der Halbleiterbranche verwendeten Bauteile wie Varaktordioden und Transistoren sind im Bereich der steuerbaren Mikrowellenelektronik weit verbreitet [13–15]. Sie zeichnen sich aufgrund ihrer geringen Größe und durch ihre hohe Integrationsdichte aus und sind sehr kostengünstige Komponente mit hohen Schaltgeschwindigkeiten sowie einer hohen Steuerbarkeit. Ihre lineare Abnahme der Güte mit steigender Frequenz beschränkt jedoch ihre Anwendung auf das untere Ende des Mikrowellenbereiches. Zusätzlich spielen bei größeren Arrays (bis zu 10^5 Elementen) vor allem der hohe Stromverbrauch und die Hitzeentwicklung eine großes Rolle. Trotz dieser Probleme, sind diese Bauelemente aber durch ihren geringen Stromverbrauch, schnellen Schaltgeschwindigkeiten und hohen Steuerbarkeiten sehr gefragt [16–18]. Auch mikroelektromechanische Systeme (MEMS), welche auf mechanischer Basis fungieren, finden Anwendung als steuerbare Elemente bei der die Steuerbarkeit durch mechanische Aktuation erfolgt. Sie besitzen hohe Gütfaktoren mit einem vernachlässigbar geringen Stromverbrauch und erlauben zusätzliche Funktionalitäten wie die physikalische, Gas- und chemische Sensorik [19, 20]. Aufgrund ihrer mechanischen Strukturen sind ihre Reaktionsgeschwindigkeiten jedoch langsamer als ihre halbleiter- und ferroelektrika-basierten Pendants. Zudem benötigen sie Verkapselungen aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit gegenüber Umweltbedingungen wie Feuchtigkeit, Temperatur und Vibrationen [15, 21, 22]. Auch ist die Herstellung

silizium-basierter Sensoren wie den MEMS-Sensoren ein zeitaufwendiges und komplexes Verfahren, bei der viele Schritte notwendig sind. Diese umfassen die Abscheidung von Schichten im Hochvakuum, sowie Fotolithografie- und Ätzprozesse, welche in der Regel die Verwendung gefährlicher Lösungsmittel und Gase beinhalten [22, 23]. Im Gegensatz dazu, ist die Herstellung von ferroelektrischen Varaktoren über digitale Druckverfahren wie dem Tintenstrahldruck deutlich einfacher, wobei die Varaktoren sich durch schnelle Schaltgeschwindigkeiten, einen breiten Steuerbarkeitsbereich und die Anwendung im Hochfrequenzbereich auszeichnen. Zudem haben sie das Potential in Zukunft in Standard-Silizium- und GaAs-Prozesse der Halbleitertechnologie integriert zu werden [18, 24, 25]. Das Hauptelement eines Varaktors ist das ferroelektrische Dielektrikum, welches für die dielektrischen Eigenschaften ausschlaggebend ist. Für die Anwendung werden hauptsächlich Keramik- und Polymermaterialien verwendet, wobei diese jeweils verschiedene Vor- und Nachteile mit sich bringen. Interessant sind hier vor allem Barium-Strontium-Titanate (BST), welche seit den letzten 30 Jahren Gegenstand der Forschung sind, sowie ferroelektrische Polymere wie Poly(vinylidenfluorid) und dessen Copolymere, welche zur Gruppe der elektroaktiven Polymere (EAP) gehören [26, 27].

1.2. Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der Entwicklung von Keramik/Polymer-Komposittinten, welche eine Herstellung von dielektrischen Schichten für die Anwendung von vollständig gedruckten flexiblen Varaktoren möglich macht. Dabei wird die gesamte Prozesskette von der Materialauswahl über die Tintenherstellung und -optimierung bis hin zum Druckprozess und der anschließenden Charakterisierung durchlaufen. Hierfür wird als keramische Komponente BST, und als Polymer Poly(vinylidenfluorid-co-trifluoroethylen) (P(VDF-TrFE)) verwendet. Diese Arbeit lässt sich dabei in drei Hauptsegmente einteilen (s. Abbildung 1.1):

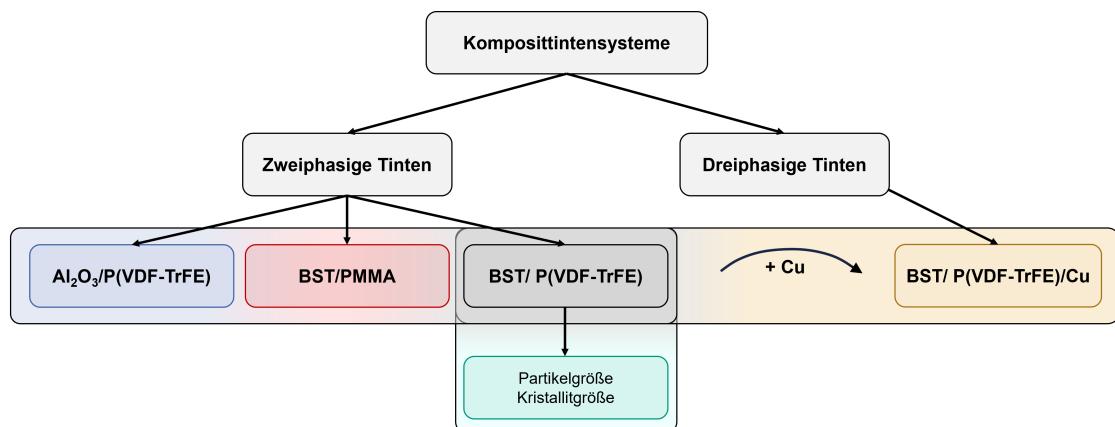


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der drei Hauptbestandteile dieser Arbeit.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit der Entwicklung geeigneter Komposittinten, um den Druck homogener Strukturen zu erlauben. Für die Anwendung im Tintenstrahldruck steht hier vor allem der Aspekt der Druckbarkeit und das Trocknungsverhalten der BST/P(VDF-TrFE)-Tinten im Vordergrund. Bei der Verwendung von partikulären Tintensystemen stellt dabei das Phänomen des sogenannten *coffee stain effects* [28] eine Herausforderung für die Herstellung dielektrischer Schichten mit gleichmäßiger Topografie dar. Deshalb ist hier eine gute Abstimmung der fluidmechanischen Eigenschaften und der Prozessparameter im Druckverfahren erforderlich, welches u.a. die Tintenzusammensetzung, die Konzentration und die Wahl des Lösungsmittels und die Trocknungstemperatur betrifft. BST/P(VDF-TrFE) besitzen als ferroelektrisches Kompositmaterial exzellente dielektrische Eigenschaften mit hoher mechanischer Stabilität, wobei ihre Synthese und Beschaffung kompliziert und kostspielig ist. Auch im Kontext der aktuellen Debatte zur Restriktion von Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) durch die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) bedarf es anderweitigen Optionen, welche sowohl preiswert als auch leicht zugänglich sind [29]. Materialien wie BST/PMMA wurden dabei von Mikolajek et al. [30] in Form einer druckbaren Kompositinte untersucht, bei der ein vollständig tintenstrahlgedruckter Kondensator mit einer Dicke von 7,2 µm Dicke hergestellt werden konnte, welches eine relative Permittivität von $\epsilon_r = 28$ aufweist. Das Ziel dieser Arbeit liegt jedoch in der Entwicklung von Kompositmaterialien für die Anwendung als Varaktoren. Hier ist die dielektrische Steuerbarkeit das entscheidende Kriterium, welche aber in der vorherigen Arbeit mit BST/PMMA nicht behandelt wurde. Diese wurden hingegen in einer vielversprechenden Studie von Liu et al. [31] untersucht. Hier wurde von einem dreischichtigen Varaktorsystem berichtet, in der das BST/PMMA-Komposit über eine Airbrush auf die Kupferschicht einer PCB-Platte gesprührt wurde. Anschließend erfolgte die Auftragung einer leitenden Silbertinte als obere Elektrode. Hierbei wurde eine Steuerbarkeit von 5 % in einem elektrischen Feld von $17,5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ gemessen. Ebenso hat Xu et al. [32] MgO/P(VDF-TrFE) mit 30 Gew.-% MgO über das *Spin coating*-Verfahren bei einer Filmdicke von 20 - 40 µm, Steuerbarkeiten von 25,6 % @ $32,5 \text{ kV mm}^{-1}$ bei 1 kHz erreicht. Hier stellt sich also die Frage, zu welchem Anteil die jeweiligen Komponenten die dielektrischen Eigenschaften beeinflussen. Ausgehend von BST/P(VDF-TrFE) werden nicht-ferroelektrische Materialien wie Al_2O_3 und PMMA anstelle der ursprünglichen Bestandteile verwendet. Dadurch werden drei verschiedene funktionelle Tinten auf Basis von BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P(VDF-TrFE)}$ entwickelt und auf ihre Druckbarkeit sowie dielektrischen Eigenschaften getestet. Im zweiten Teil der Arbeit wird das BST/P(VDF-TrFE) genauer unter die Lupe genommen und im Bezug auf ihre Morphologie untersucht. Hierfür wurden zwei Parameter, die Partikelgröße und Kristallitgröße ausgewählt und methodisch variiert. Die Partikelgröße konnte durch die Verwendung verschieden großer ZrO_2 -Mahlkugelgrößen bei der Herstellung der keramischen Dispersionen verändert werden. Für eine Modifikation der Kristallitgröße erfolgte eine thermische Behandlung der gemahlenen Dispersionen bei der die Herausforderung darin bestand die gesinterten, agglomerierten Partikel wieder in eine Dispersion zu überführen. Letztlich konnten insgesamt zwölf druckbare Komposittinten mit unterschiedlichen Partikel- und Kristallitgrößen erhalten werden, deren Abhängigkeit von der dielektrischen Steuerbarkeit und relativen Permittivität untersucht wurde. Durch die Zugabe einer leitfähigen Phase in Form von Kupfer wurde im dritten Teil der Arbeit dreiphasige Kompositintensysteme untersucht. In der Theorie kommt es

durch die Ausbildung eines Mikrokondensatornetzwerks zu einer enormen Zunahme der Kapazität und damit auch der relativen Permittivität sowie der dielektrischen Steuerbarkeit. Durch einen systematischen Ansatz wurde die zugegebene Kupfermenge graduell erhöht und ihr Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften begutachtet. Im Anschluss werden im letzten Teil dieser Abhandlung noch mögliche Anwendungsbeispiele gezeigt, bei denen die gedruckten flexiblen Varaktoren eingesetzt werden können sowie eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse mit einem Ausblick auf zukünftige Möglichkeiten zur Weiterentwicklung.

Teil II.

Grundlagen und Theorie

2. Tintenstrahldruck

Entwickelt zwischen den 1970er und 1980er Jahren für den kommerziellen Gebrauch wurden Tintenstrahldrucker zunächst für die Kennzeichnung von Produkten mit Daten und für die Adressierung von Post verwendet. Im Laufe der Zeit wurde ihr Anwendungsbereich immer mehr erweitert und heutzutage sind sie vor allem im Heimbüro als Haushaltsdrucker oder im kommerziellen Segment für den Druck von z.B. Tickets, Etiketten, Postern etc. bekannt [33]. Durch das Aufkommen der gedruckten Elektronik bei dem funktionelle Tinten eine Schlüsselrolle einnehmen und die Möglichkeit eröffnen, diverse metallische, isolierende und Halbleitermaterialien zu drucken [34], gewinnen sie immer mehr an Stellenwert und finden vielfältige Anwendungen in verschiedenen Bereichen wie z.B. in der Displaytechnologie [35] für OLED- [36] oder QLED-Displays [37], für elektronische Bauteile [38] wie Transistoren [39] oder Supercaps [40] oder auch im Bereich der Sensorik [41] für flexible, dehbare tragbare Sensoren [42], als Gassensoren [43] oder sogar im Bereich des Tissue Engineering [44].

2.1. Allgemeines

Es existieren eine Vielzahl an Drucktechnologien, wobei diese grundsätzlich in zwei Gruppen eingeordnet werden können: Der Kontaktdruck enthält Drucksysteme wie Tiefdruck [45], Flexodruck [46] und Siebdruck [47], wobei diese besonders für ihren hohen Durchsatz verwendet werden. Der Nachteil dieser Methoden liegt jedoch in dem hohen Materialverbrauch und der Gefahr der Kontaminierung des verwendeten Druckmaterials, sowie der Notwendigkeit einer Maske. Bei kontaktlosen Drucktechniken wie dem Aerosol-Jet-Druck [48], LIFT (*Laser-Induced Forward Transfer*) [49] oder dem Tintenstrahldruck [50] ist der Durchsatz deutlich niedriger, bieten aber den Vorteil einer kosten- und materialschonenden Produktion sowie ein maskenloses Verfahren, welches ein flexibles Design der gedruckten Strukturen erlaubt. Zudem ermöglichen diese digitalen Druckverfahren eine höhere Auflösung und somit eine Miniaturisierung komplexer Strukturen [51–55].

2.2. Funktionsweise

Der Tintenstrahldruck (engl. *Inkjet printing*) lässt sich dabei in zwei Gruppen klassifizieren: dem kontinuierlichen Tintenstrahldruck (CIJ) und dem Drop-on-Demand (DOD) Tintenstrahldruck. In beiden Fällen wird zunächst die flüssige Tinte aus dem Reservoir in

den Druckkopf mit einer Düse geleitet. Bei dem kontinuierlichen Tintenstrahldruck wird durch die Tinte ein konstanter Strahl an Tropfen gebildet, welcher zwei geladene Platten passiert und dadurch eine elektrische Ladung erhalten. Diese können dann mithilfe des elektrischen Feldes bei Bedarf zu dem Substrat geleitet werden. Die restlichen Tropfen gelangen in einen Auffangbehälter. Die unverbrauchte Tinte wird anschließend wieder in das Tintenreservoir rezykliert. Beim DOD-Tintenstrahldruck hingegen werden die Tropfen gezielt an der gewünschten Position generiert. Dies ist zum einen energieeffizienter und zum anderen wird dadurch eine potentielle Kontaminierung durch das Zurückführen der Tinte verhindert. Beim diskontinuierlichen DOD-Tintenstrahldruck kann es aber vorkommen, dass bei Inaktivität des Druckkopfes die Düse beim Verdampfen von Lösungsmittel verstopfen kann. Der für die Erzeugung eines Tropfens benötigte Impuls kann entweder thermisch oder piezoelektrisch erfolgen, wobei sich die piezoelektrische Variante aufgrund ihrer besseren Kontrolle und Flexibilität etabliert haben [34, 51]. In Abbildung 2.1a ist schematisch der Aufbau eines DOD-Tintenstrahldruckers dargestellt.

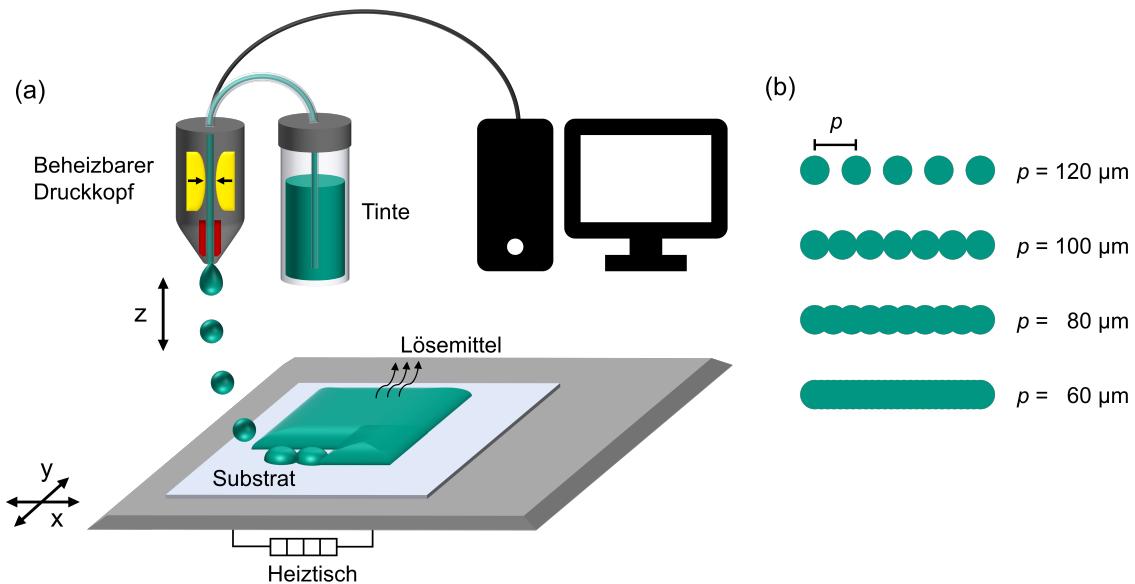


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung eines (a) DOD-Tintenstrahldruckers, welcher mit einem beheizbaren Druckkopf und einem Tintenreservoir ausgestattet ist. Die Design der gedruckten Struktur kann über eine Software erstellt werden und wird anschließend auf ein Substrat gedruckt, welches auf einem Heiztisch platziert ist. (b) Darstellung des Tropfenabstands p bei dem mit abnehmenden Abstand von $p = 120 - 60 \mu\text{m}$, die Tropfen zu einer Linie zusammenlaufen.

Der Druckkopf besteht aus einer Kapillare mit Druckdüse und beinhaltet auch einen Piezoaktor und ein Heizelement. Die Kapillare ist mit einem Reservoir verbunden, welches vor dem Druckvorgang mit Tinte gefüllt wird. Die Steuerung erfolgt digital über eine Software und erlaubt die Kontrolle über die Spannung, der Impulsdauer und der Frequenz. Beim Anlegen einer Spannung erfolgt eine Deformation des piezoelektrischen Elements. Dadurch wird eine Druckwelle in der Kapillare erzeugt, welche bei ausreichend hoher Energie die Oberflächenspannung und Viskosität der Tinte überwinden kann und einen Tropfen generiert. Dabei wird jeder einzelne Tropfen präzise auf dem darunterliegenden Substrat positioniert, welches auf einem beheizbaren Heiztisch platziert ist (s. Abbildung

2.1a). Durch das Anpassen des Tropfenabstands p laufen die einzelnen Tropfen zusammen und bilden so durchgehend homogene Linien oder Flächen aus, wie es schematisch in Abbildung 2.1b dargestellt ist. Der Heiztisch lässt sich in der x- und y-Achse bewegen und ermöglicht so die Ausführung des Drucklayouts, welches vorher mithilfe der Software erstellt wurde. Anschließend verdampft das Lösungsmittel und die gedruckte Struktur wird getrocknet.

2.3. Tintenanforderung und Trocknungsverhalten

Bei der Herstellung von partikulären Tinten müssen verschiedene Anforderungen erfüllt werden. Diese reichen von der Stabilität der Tinten über die Gewährleistung ihrer Druckbarkeit, welche auch das Kriterium der Reproduzierbarkeit erfüllen müssen, bis hin zum Trocknungsprozess. Diese Aspekte sollen nun im Folgenden erläutert werden.

2.3.1. Partikelgröße und Stabilität

Bei der Verwendung partikulärer Tintensysteme, bei der das Material in einer flüssigen Phase dispergiert ist, spielt die Partikelgröße eine große Rolle. Kommerziell erhältliche Druckköpfe besitzen einen Düsendurchmesser von 10 - 100 μm . Um ein Verstopfen der Druckdüse zu verhindern sollte die maximale Partikelgröße nicht das 1/20-fache des Düsendurchmessers überschreiten [56]. Für die Herstellung solcher nanoskaligen Dispersionen können die Materialien in einem Dispersionsmedium durch Mahlprozesse zerkleinert werden. Hierfür bieten sich Techniken wie die Rührwerkskugelmühle und Planetenkugelmühle an. Die erhaltenen Dispersionen können anschließend über Laserbeugung oder Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert werden. Außerdem muss für die Tintenstabilität die Partikelagglomeration [57] und -sedimentation [58] in Betracht gezogen werden. Hierfür muss ein geeigneter Dispergator [59] hinzugefügt werden, um einen stabilen und reproduzierbaren Druckprozess zu garantieren, welcher auch nach längerer Lagerung noch verwendbar ist.

2.3.2. Fluidmechanische Eigenschaften

Hersteller von Tintenstrahldruckern geben in der Regel für die Druckköpfe einen Viskositäts- und Oberflächenspannungsbereich an, bei denen die Tinten eine gute Druckbarkeit aufweisen. Jedoch sind diese Angaben häufig auf Grafiktinten bezogen und sind nicht direkt anwendbar auf beispielsweise keramische Tinten, da diese einen hohen Anteil an keramischen Partikeln enthalten können. Aufgrund ihrer hohen Dichte können sie die Vorhersagbarkeit der Druckbarkeit stark beeinflussen [50]. Um eine stabile Tropfenbildung und -ablösung im Tintenstrahldruck zu gewährleisten, müssen die Tinten bestimmte physikalische und rheologische Eigenschaften aufweisen, welche die Ausbildung von regelmäßigen und reproduzierbaren Tropfen erlauben. Hier müssen also die Viskosität

η und die Oberflächenspannung σ aufeinander abgestimmt werden, wodurch mithilfe der Dichte ρ und dem Düsendurchmesser a , die dimensionslose Ohnesorge-Zahl Oh [60] berechnet werden kann (s. Gleichung 2.1).

$$Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \rho a}} = \frac{\sqrt{We}}{Re} \quad (2.1)$$

Befindet sich die Tinte in einem Bereich von $0,1 < Oh < 1$, so wird von einer Druckbarkeit ausgegangen. Für eine Oh -Zahl von kleiner 0,1 wird die Ausbildung von Satellitentropfen vorhergesagt. Ist die Oh -Zahl größer als 1, dann findet keine Tropfenablösung statt. Die Ohnesorge-Zahl kann auch über die Weber-Zahl We und die Reynolds-Zahl Re ausgedrückt werden, wobei die We -Zahl angibt, ob die kinetische Energie oder die Oberflächenspannungsenergie überwiegt und die Re -Zahl dazu dient, eine Strömung als laminar oder turbulent zu klassifizieren [61]. Dadurch kann bestimmt werden, ob es zu einer Tropfenablösung kommt und ob der Tropfen beim Aufprall auf eine Oberfläche dazu tendiert zu spritzen (Splashing) [62]. Die Veränderung der Tintenrheologie wird normalerweise durch die Anpassung des Lösungsmittels und der Konzentration erreicht. Dieser Zusammenhang ist in dem Parameterfenster von Derby et al. in Abbildung 2.2 dargestellt und kann als Indikator für die Druckbarkeit angewendet werden. Hier sind die Bereiche jedoch nicht als feste Grenzen zu verstehen, da diese Ergebnisse bei Verwendung anderer Druckköpfe abweichen können [53].

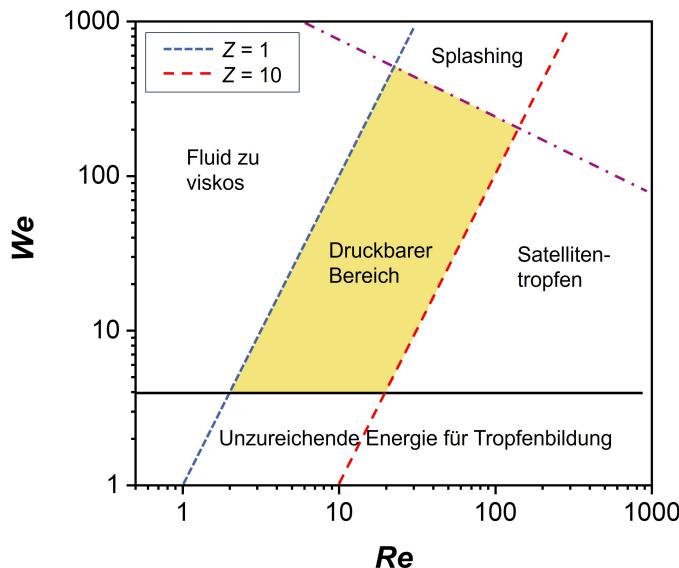


Abbildung 2.2: Darstellung des Parameterfensters der fluidmechanischen Eigenschaften für eine stabile Tropfenbildung im Tintenstrahldruck nach Derby et al. [53].

In der Literatur wird auch oft der Parameter Z verwendet, welcher den Kehrwert der Oh -Zahl ausdrückt ($Z = 1/Oh$). Hier liegt im Umkehrschluss der Bereich für eine stabile Tropfenbildung bei $1 < Z < 10$.¹

2.3.3. Trocknungsverhalten

Nachdem die hergestellte Tinte die vorangegangenen Kriterien erfüllt hat und sowohl ein stabiler als auch reproduzierbarer Druckprozess sichergestellt werden kann, erfolgt die Untersuchung des Trocknungsverhaltens nach der Deposition. Ziel ist es homogen gedruckte Strukturen zu erhalten, welche eine durchgehend einheitliche Dicke aufweisen und es gilt unerwünschte Druckdefekte wie Risse und Löcher zu vermeiden [64]. Durch die große Bandbreite an variablen Parametern wie der Tintenzusammensetzung, der Trocknungstemperatur, des Substrates etc. stellt dies eine große Herausforderung dar. Zudem ist der Trocknungsprozess partikulärer Tintensysteme ein komplexer Vorgang, bei dem der sogenannte *coffee stain effect* (CSE) auftreten kann [28]. Dieses Phänomen entsteht durch die ungleichmäßige Verdampfungsrate, die am Rand des Tropfens höher ist, da hier im Vergleich zur Mitte ein größeres Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis vorherrscht. Dadurch bildet sich ein Ausgleichstrom von der Mitte des Tropfens zum Rand hin, um das verdampfte Volumen zu kompensieren. Infolgedessen werden die Partikel verstärkt an den Rand angesammelt, welches eine ringförmige Struktur zur Folge hat (s. Abbildung 2.3).

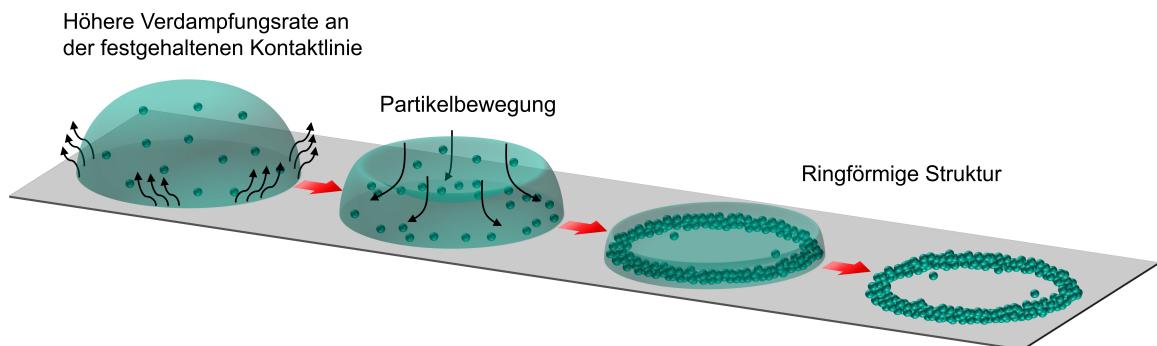


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung des CSE beim Trocknungsprozess einer partikulären Tinte durch das Verdampfen des Lösungsmittels.

Für den CSE müssen dabei zum einen die Kontaktlinie zwischen dem Substrat und der Tinte fixiert, und das Verdampfen des Lösungsmittels am Rand des Tropfens möglich sein. Diese Bedingungen treffen in der Regel auf partikuläre Tinten zu [65]. Durch dieses unerwünschte Trocknungsverhalten wird die Ausbildung ebener Schichten verhindert, weshalb es verschiedene physikalische Ansätze gibt, um diesen Effekt zu vermeiden [66]

¹ Diese Definition geht auf Derby et al. [53] zurück. Hier wurde dabei Fromm [63] zitiert, wobei Fromm in seiner Veröffentlichung keinen dimensionslosen Parameter Z bzw. Oh einführt, sondern stattdessen direkt die Abhängigkeit des Fließverhaltens von den Flüssigkeitseigenschaften von der Beziehung der Reynolds-Zahl und der Weber-Zahl untersucht hat.

wie beispielsweise die Verhinderung einer fixierten Kontaktlinie unter der Verwendung von superhydrophoben Oberflächen [67, 68] oder Elektrobenetzung [69]. Ein weiterer Ansatz verfolgt das Ausnutzen des Marangoni-Effektes, bei dem durch einen Oberflächen- spannungsgradienten zweier Lösungsmittel ein zusätzlicher Konvektionsstrom gebildet wird, welcher der verdampfungsgtriebenen Kapillarströmung zum Rande des Tropfens entgegenwirkt [70]. Des Weiteren kann der CSE auch unterdrückt werden, wenn der Partikelstrom, bei dem die Partikel an den Rand transportiert werden, verhindert wird. Dies gelingt durch verschiedene Methoden wie beispielsweise durch die Zugabe eines polymerartigen Binders in Kombination mit einem leicht flüchtigen Lösungsmittel, bei der es zu einem starken Viskositätsanstieg bei der Trocknung der Tinte kommt [71] oder durch die Verwendung von oberflächenmodifizierten Partikeln, welche bei thermischer Aktivierung, d.h. beim Trocknungsprozess, eine Polymerisation durchlaufen und somit die Viskosität erhöhen [72].

3. Steuerbare Dielektrika für Varaktoranwendungen

3.1. Dielektrische Materialien

Materialien mit einer geringen elektrischen Leitfähigkeit ($\sigma < 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$) werden als Dielektrika bezeichnet und können sowohl in gasförmiger, flüssiger oder fester Phase vorliegen [73, 74]. Diese dielektrischen Stoffe können durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes polarisiert werden und lassen sich in lineare und nicht-lineare Dielektrika einteilen. Nicht-lineare Materialien weisen dabei eine Steuerbarkeit von $\tau \neq 0$ (s. Gleichung 3.1) auf, da die Polarisation keine lineare Abhängigkeit zum äußeren elektrischen Feld aufweist (s. Abbildung 3.2). Diese Dielektrika können zudem in weitere Untergruppen unterteilt werden, wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist. Piezoelektrische Materialien besitzen dabei die Fähigkeit, mechanische Energie in elektrische Energie umzuwandeln und können umgekehrt eine Veränderung der Polarisation demonstrieren, wenn eine mechanische Belastung auf das Material ausgeübt wird. Pyroelektrika sind eine Untergruppe der Piezoelektrika, welche bei der Veränderung der Temperatur in eine Veränderung der Polarisation resultieren. Ferroelektrika besitzen somit sowohl pyro- als auch piezoelektrische Eigenschaften und werden im Folgenden näher im Detail behandelt.

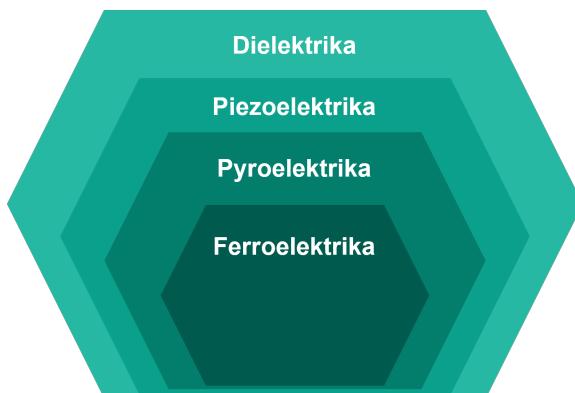


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Beziehung zwischen dielektrischen, piezoelektrischen, pyroelektrischen und ferroelektrischen Materialien.

3.2. Eigenschaften ferroelektrischer Materialien

Ferroelektrika sind multifunktionale Materialien, welche aufgrund der Empfindlichkeit ihrer physikalischen Eigenschaften wie der relativen Permittivität, Polarisation, Brechungsindex, magnetischen Permeabilität usw. gegenüber äußeren Einflüssen wie der Temperatur, elektrischen, magnetischen und mechanischen Feldern, sehr interessant sind für die Anwendung im Bereich der Elektronik und Optik [18]. Die Ferroelektrizität ist gekennzeichnet durch ihre Eigenschaft der spontane Polarisation. Anders als zu einem normalen Dielektrikum liegt auch ohne die Einwirkung eines elektrischen Feldes eine Polarisation vor. Ein zweites Merkmal dieser ferroelektrischen Materialien liegt darin, dass die Richtung der spontanen Polarisation durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes verändert werden kann [74, 75]. Diese Ferroelektrika zeichnen sich durch ein nicht-lineares Verhalten aus und können dabei entweder in ihrer polaren (ferroelektrischen) oder in ihrer unpolaren (paraelektrischen) Phase vorliegen. In der ferroelektrischen Phase ist die Abhängigkeit der Polarisation P von dem elektrischen Feld E durch eine Hysterese gekennzeichnet (s. Abbildung 3.2), wobei für diese Art von Materialien die Hauptanwendung im Bereich der nichtflüchtigen Speichersysteme liegt [76, 77].

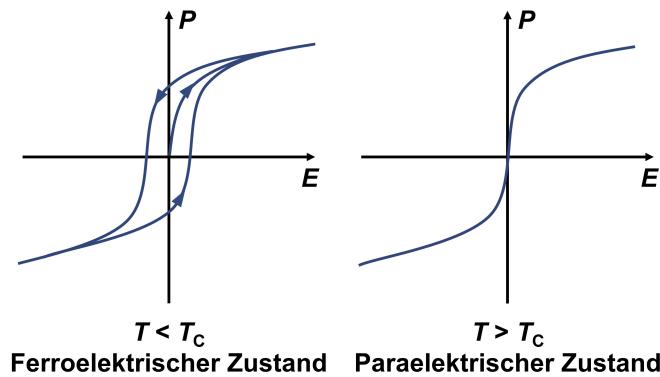


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Polarisation vom elektrischen Feld für ein ferroelektrisches Material in der ferroelektrischen Phase (links) in der eine Hysterese zu beobachten ist, bzw. in der paraelektrischen Phase (rechts).

Die paraelektrische Phase der Ferroelektrika zeichnen sich durch ihre hohe relative Permittivität ϵ_r aus, welche stark von äußeren Einwirkungen wie der Temperatur, elektrischen Feldern oder mechanischer Spannung abhängen [18]. Die stoffabhängige relative Permittivität ϵ_r eines Materials beschreibt ihre Fähigkeit unter Einwirkung eines elektrischen Feldes polarisiert zu werden. Dies bedeutet je höher die Polarisation eines Materials in einem gegebenen elektrischen Feld ist, desto höher ist die relative Permittivität [78]. In der paraelektrischen Phase müssen sich daher diverse mikroskopische Kräfte ständig gegenseitig kompensieren, um den unpolaren Zustand in der Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes aufrecht zu erhalten. Aufgrund dieser empfindlichen Balance ist die entgegengesetzte Kraft, welche einer Polarisation durch ein äußeres Feld entgegenwirken könnte, relativ schwach und führt so zu einer hohen relativen Permittivität. Am Übergang zur ferroelektrischen Phase ist die neu aufgetauchte spontane Polarisation jedoch auch

nicht sehr stabil, welches wiederum ebenso in eine hohe relative Permittivität resultiert. Für Mikrowellenanwendungen ist aber vor allem die paraelektrische Phase von Bedeutung. In dieser Phase ist auch davon auszugehen, dass eine hohe Steuerbarkeit vorhanden ist mit relativ geringen Verlusten für den Mikrowellenfrequenzbereich, wobei zusätzlich noch ein hysteresefähigtes Verhalten verhindert wird [79, 80]. Mit der Erhöhung des elektrischen Feldes, vermindert sich die relative Permittivität des paraelektrischen Materials. Die dielektrische Steuerbarkeit τ kann erhalten werden über die relative Permittivität $\epsilon_r(0)$ bei $0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, d.h. wenn keine Spannung angelegt wird, und in Anwesenheit eines elektrischen Feldes $\epsilon_r(V)$, wie es in Gleichung 3.1 beschrieben ist [79]. Die Steuerbarkeit, d.h. die Veränderung der relativen Permittivität in einem externen elektrischen Feld, beschreibt die Flexibilität eines Materials (auf molekularer Ebene) in Hinblick auf die Erzeugung bzw. Ausrichtung elektrischer Dipole und größtenteils gilt, dass mit höherer relativer Permittivität die korrespondierende Steuerbarkeit ebenfalls höher ist [18].

$$\tau = \frac{\epsilon_r(0) - \epsilon_r(V)}{\epsilon_r(0)} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

Ein steuerbarer Kondensator, welches die paraelektrische Phase eines Ferroelektrikums als dielektrisches Material verwendet, wird als Varaktor bezeichnet und finden u.a. Anwendung als steuerbare Antennen [11], steuerbare Filter [81], Phasenregler [82] oder spannungsgesteuerte Oszillatoren (VCO) [83]. In einem idealen Plattenkondensator ist dabei die gespeicherte Ladung Q proportional zu der angelegten Spannung U (s. Gleichung 3.2).

$$Q = C \cdot U \quad (3.2)$$

Die Kapazität C des Kondensators kann über Gleichung 3.3 mithilfe der Informationen über die relative Permittivität ϵ_r des Dielektrikums, die Plattenfläche A und den Plattenabstand d erhalten werden. ϵ_0 beschreibt die elektrische Feldkonstante.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (3.3)$$

Bei mehreren Kondensatoren der Anzahl n , können diese seriell oder parallel geschaltet werden (s. Abbildung 3.3). Hier hat die Anordnung der Kondensatoren einen großen Einfluss auf die Gesamtkapazität C_{ges} . Bei einer Reihenschaltung berechnet sich nämlich C_{ges} über Gleichung 3.4, wobei dieser stets kleiner als ihre kleinste Einzelkapazität C_n ist [73].

$$\frac{1}{C_{ges}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n} \quad (3.4)$$

Bei der Berechnung der Gesamtkapazität in einer Parallelschaltung mit n Kondensatoren hingegen, ist C_{ges} durch die Summe aller Einzelkondensatoren definiert (s. Gleichung 3.5) [73].

$$C_{ges} = C_1 + C_2 + \dots + C_n \quad (3.5)$$

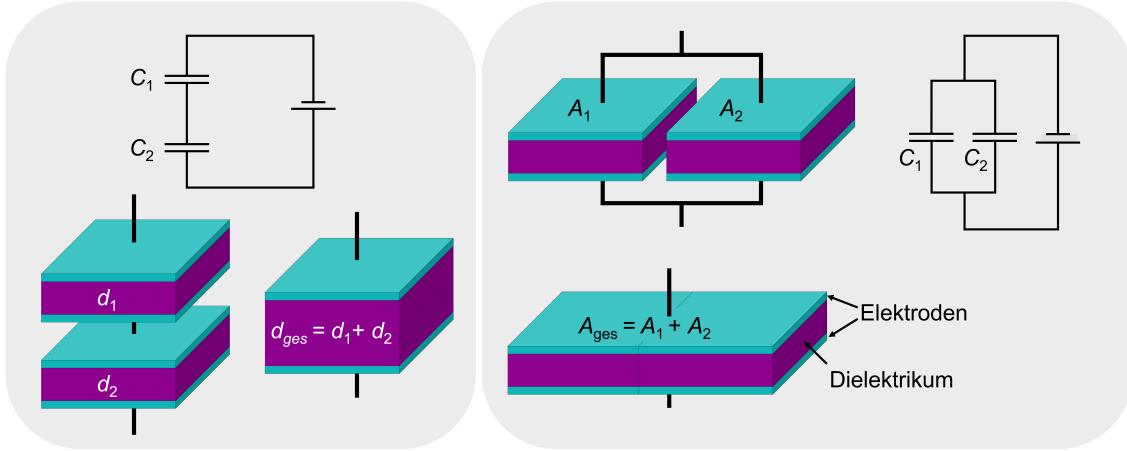


Abbildung 3.3.: Ersatzschaltbilder und schematische Darstellung einer Reihenschaltung (links) und einer Parallelschaltung (rechts).

In Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes kommt es zu einer Polarisation des dielektrischen Materials, welches entweder durch die Induzierung von Dipolen oder durch die Ausrichtung permanenter Dipole geschieht. Dabei ist die makroskopische Polarisation \vec{P} die Summe der Gesamtdipolmomente und kann durch die Gleichung 3.6 ausgedrückt werden.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (3.6)$$

Hierbei beschreibt χ_e die elektrische Suszeptibilität, welche auch über $\chi_e = \epsilon_r - 1$ definiert ist und \vec{E} die Feldstärke des elektrischen Feldes.

Es werden dabei zwischen vier Grundtypen von Polarisationsmechanismen unterschieden, welche alle zu der gesamten relativen Permittivität des Materials über $\chi_e = \chi_{el} + \chi_{ion} + \chi_{or} + \chi_{RL}$ beitragen [74]: Die **Elektronenpolarisation** χ_{el} beschreibt die Verschiebung bzw. Deformation der Elektronenwolke in Relation zum Atomkern, wenn ein äußeres elektrisches Feld präsent ist. Dadurch kommt es zu einem induzierten Dipol, wobei die Polarisation aufgrund der niedrigen Masse der Elektronen noch bei sehr hohen Frequenzen im Bereich von 10^{15} Hz stattfindet. Auch bei der **Ionenpolarisation** χ_{ion} kommt es durch die Auslenkung von Ionen im Kristallgitter zur Ausbildung eines induzierten Dipols. Aufgrund der höheren Masse der Ionen im Vergleich zu den Elektronen in der Elektronenpolarisation, ist die ionische Polarisation langsamer und findet nur bis zu einem Bereich von $10^{11} - 10^{13}$ Hz statt. Bei der **Orientierungspolarisation** χ_{or} hingegen, welche bis in einen Frequenzbereich von 10^{10} stattfindet, werden permanente Dipole, welche ohne elektrisches Feld zunächst statistisch verteilt sind, beim Anlegen einer Spannung ausgerichtet. Die Temperaturbewegung der Dipole wirkt dabei als Rückstellkraft, sodass der Anteil der relativen Permittivität von der Temperatur abhängig ist. In Werkstoffen, in

welchen leitfähige Domänen von einer isolierenden Matrix umgeben sind, kommt es bei einer Feldeinwirkung zu einer **Raumladungspolarisation** χ_{RL} bei der die Ladungen sich innerhalb der leitfähigen Bereiche verschieben. Diese fallen jedoch bereits bei niedrigen Frequenzen von $10^{-4} - 10^{-2}$ Hz aus.

In Abhängigkeit von diesen verschiedenen Polarisationsmechanismen werden mit höheren Frequenzen die Beiträge zu der relativen Permittivitäten geringer, da diese Polarisationsarten bei der ständigen Umpolarisierung eine gewisse Trägheit besitzen, bei der die induzierten bzw. permanenten Dipole nicht mehr unmittelbar der steigenden Frequenz folgen können. Dadurch kommt es zu frequenzabhängigen Verlusten. In einem idealen Kondensator beträgt der Phasenverschiebungswinkel φ zwischen dem Wechselstrom und der Spannung 90° . In realen Kondensatoren jedoch wird durch die Anwesenheit von frequenzunabhängigen ohmschen Leiterverlusten Energie in Form von Joule-Erwärmung abgegeben, welche den Verlustwinkel δ reduzieren. Dieser beschreibt die Differenz von $90^\circ - \varphi$, wobei $\tan \delta$ den Verlustfaktor D beschreibt. Dadurch wird, wie in Gleichung 3.7 gezeigt ist, das Verhältnis des Verluststroms I_W (also der Verlust der elektrischen Energie pro Zyklus) zum kapazitiven Blindstrom I_{bC} (d.h. der maximalen gespeicherten Energie) dargestellt [84, 85]. Die Gesamtheit der dielektrischen Verluste im Kondensator können auch durch den parallelen Verlustwiderstand R_V und dem kapazitiven Blindwiderstand X_C ausgedrückt werden. Der Kehrwert des Verlustfaktors wird als Gütefaktor Q bezeichnet [86].

$$\tan \delta = D = \frac{I_W}{I_{bC}} = \frac{X_C}{R_V} = \frac{1}{Q} \quad (3.7)$$

3.3. Ferroelektrische Keramiken

Von der gewaltigen Bandbreite an Ferroelektrika, welche bekannt sind, kommt nur ein kleiner Anteil für Mikrowellenanwendungen in Frage. Grundsätzlich können sowohl die polare als auch die unpolare Phase für steuerbare Mikrowellenanwendung verwendet werden - unter der Voraussetzung, dass die Steuerbarkeiten angemessen sind und die Verluste gering. Jedoch ist meist die paraelektrische Phase gegenüber der ferroelektrischen bevorzugt, da hier kein Hystereseverhalten auftritt. Perowskite wie SrTiO_3 , KTiO_3 und CaTiO_3 besitzen keinen Übergang in eine ferroelektrische Phase über den gesamten Temperaturbereich, sind aber in der tatsächlichen Anwendung dadurch limitiert, dass diese stark heruntergekühlt werden müssen, um selbst bei hohen elektrischen Feldern noch ausreichende Steuerbarkeiten zu demonstrieren [87–89]. In der Regel wird für die meisten Applikationen die Anwendung bei Raumtemperatur bevorzugt, wobei hier Mischkristallmaterialien wie $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, $\text{K}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$, $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ verwendet werden können. Diese treten in der Perowskitstruktur auf.

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) ist das am meisten untersuchte ferroelektrische Material im Bereich der Mikrowellentechnik. Durch die hohe relative Permittivität und damit verbundenen

hohen Steuerbarkeit und niedrigen Verlustfaktor machen dieses Material zu einem einen attraktiven Kandidaten [90]. Hier erlaubt zudem die Variation des Ba- und Sr-Anteils die Veränderung der Curie-Temperatur T_C . Unterhalb der Curie-Temperatur liegt das BST in einer tetragonalen Kristallstruktur vor und weist ein ferroelektrisches Verhalten auf wie es in Abbildung 3.4a gezeigt ist. Oberhalb von T_C erfolgt eine Phasenumwandlung in die kubische Struktur mit paraelektrischem Verhalten, wobei der Bereich knapp über der Curie-Temperatur besonders für die Anwendung interessant ist, da hier ein hysteresefreies Verhalten mit hohen relativen Permittivitäten und Steuerbarkeiten, kombiniert mit geringen dielektrischen Verlusten zu erwarten ist. Durch die Veränderung der Zusammensetzung kann beispielsweise für das BST, welches in dieser Arbeit verwendet wird, eine T_C von -2 °C für $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ eingestellt werden (s. Abbildung 3.4b). Ausgehend von dem reinen BaTiO_3 , welches eine Curie-Temperatur von 120 °C [91] besitzt und von dem reinen SrTiO_3 mit einer T_C von -243 °C [90] kann so die Anwendung bei Raumtemperatur in der paraelektrischen Phase ermöglicht werden.

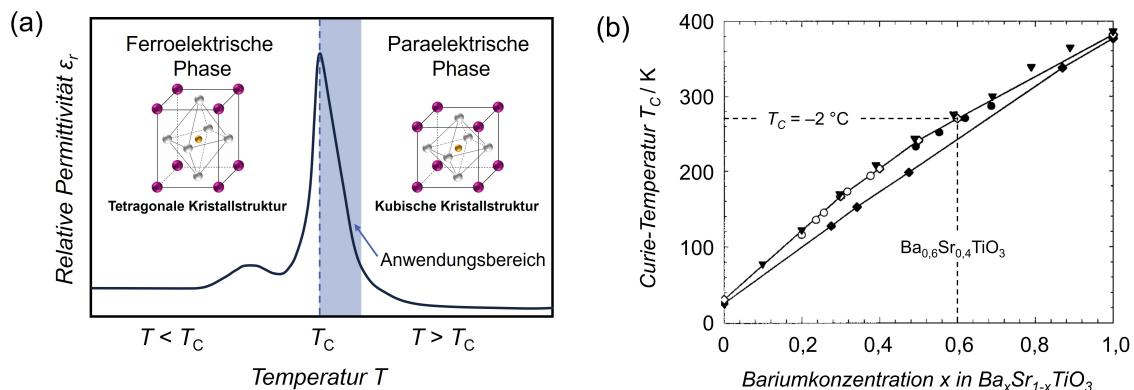


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung (a) des Permittivitätsverhaltens von BST in Abhängigkeit von der Temperatur mit den dazugehörigen Kristallstrukturen (schematisch nach [92]) sowie (b) Darstellung der Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Zusammensetzung [93].

So können beispielsweise mit Dünnschicht-Varaktoren auf der Basis von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ Steuerbarkeiten mit bis zu 22 - 28 % bei einer Schichtdicke von 350 nm gemessen werden[94]. Für Bulkmaterialien konnte Kwon et al. [95] durch den Einsatz von feinkörnigen (Ba,Sr) TiO_3 bei einer Schichtdicke von 100 μm sogar noch höhere Steuerbarkeiten von 60 % @200 kV cm^{-1} realisieren. Hierbei wurde die Mikrostruktur durch die Optimierung der Sintertemperatur und der Komposition gesteuert werden um diese hohe Steuerbarkeit zu erhalten. In Kombination mit BST wurde eine breite Vielfalt an Materialien für die Verbesserung der dielektrischen Performance getestet. Um die dielektrischen Eigenschaften zu verbessern, haben Wang et al. [96] abwechselnd Zn und Mg verwendet um $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ mittels *Spin coating* zu dotieren. Das Resultat war ein dielektrisches Material mit hoher Steuerbarkeit (46,855 %), hoher Frequenzstabilität und einem geringen dielektrischen Verlust von 0,007. Um die Herausforderung von gleichzeitig hoher Steuerbarkeit mit geringen Verlusten aufzugreifen [97], hat Jiao et al. [98] über *Chemical solution deposition* eine LiFe_5O_8 (LFO) Schicht in $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ eingefügt. In dem LFO/BST-Komposit konnte durch den de-interkalierenden Effekt der Li-Ionen ein inneres elektrisches Feld

ausgebildet werden, welches eine Steuerbarkeit von 71,30 % @-340 kV cm⁻¹ mit einem dielektrischen Verlust von 0,008 bei einer hohen Frequenz von 1 MHz ermöglicht. Des Weiteren konnte bei der Herstellung von $(\text{Ba}_{0,91}\text{Ca}_{0,09})(\text{Sn}_x\text{Zr}_{0,2-x}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ -2 mol% CuO-1 mol% Li₂CO₃ (BCSHT100x) über die Verwendung der Festphasensinterung Wang et al. [99] eine Steuerbarkeit von 26,55 % bei einer - für Keramiken - relativ niedrigen Permittivität von $\epsilon_r = 1912$ für die BCSHT5-Keramik bei einer niedrigen Feldstärke von 7,3 kV cm⁻¹ (1 kHz) erreichen. Da Materialien mit einer hohen relativen Permittivität in der Regel eine hohe Temperaturabhängigkeit aufweisen, ist eine niedrige relative Permittivität durch die höhere Stabilität und einer besseren Impedanzanpassung in Schaltkreisen sowie für die Anwendung von Hochfrequenzgeräten erstrebenswert [79, 100]. Diese keramikbasierten Systeme liegen aber meist in starrer Form vor und sind anfällig für Beschädigungen bei mechanischer Belastung. Zudem ist bei Keramiken ein Sinterprozess bei hohen Temperaturen erforderlich, welches den Druck auf z.B. flexiblen, polymerbasierten Substrate schwierig macht.

3.4. Ferroelektrische Polymere

Im Gegensatz dazu bieten flexible Strukturen eine hohe mechanische Stabilität und organische Materialien wie Polymere werden als dielektrisches Material in Kondensatoren [101] oder als organische Dünnschicht-Transistoren [102] eingesetzt. Vor allem im Bereich der gedruckten Elektronik werden sie immer interessanter durch ihre vielfältigen Einsatzgebiete wie z.B. in Antennen [103], Sensoren [104] oder für die IoT-Integration sowie die drahtlose Überwachung im Gesundheitswesen [105]. Hier besitzen Polymere die notwendige Flexibilität und sind von großer Bedeutung durch ihr geringes Gewicht, chemische Stabilität und der einfachen Prozessierbarkeit. Zudem zeichnen sich dielektrische Polymere durch ihre hohe Durchschlagsfestigkeit aus [106]. Jedoch ist hier durch die niedrigere thermische Stabilität der Polymere ebenso eine niedrige Verarbeitungstemperatur erforderlich [107]. Außerdem besitzen sie im Gegensatz zu anorganischen Materialien deutlich niedrigere relative Permittivitäten und auch geringere Steuerbarkeiten. So weist die Mehrheit der großtechnischen Polymere relative Permittivitäten im geringen einstelligen Bereich auf wie z.B. Poly(vinylalkohol) ($\epsilon_r = 1,74$), Poly(tetrafluorethylen) ($\epsilon_r = 1,90$), PMMA ($\epsilon_r = 2,25$), Polypropylen ($\epsilon_r = 2,30$), Polyethylen ($\epsilon_r = 2,40$), Polystyrol ($\epsilon_r = 2,60$), Nylon ($\epsilon_r = 3,2 - 5$) [107–109]. Die Erhöhung der relativen Permittivität dieser Polymere kann durch verschiedene Ansätze erzielt werden, beispielsweise durch den gezielten Einbau polarisierbarer funktioneller Gruppen wie Harnstoff und Thioharnstoff [110], durch die Erhöhung des freien Volumens durch höhere Porositäten oder durch Copolymerisation [107, 111]. Eine Gruppe organischer Materialien mit relativ hohen relativen Permittivitäten sind die ferroelektrischen Polymere, welche eine polare Polymerhauptkette besitzen. Zu den ferroelektrischen Polymeren gehören Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) und ihre Co- und Terpolymerderivate, sowie ungerade Polyamide (engl. *odd-numbered nylon*) [112] und auf Thioharnstoff basierte Polymere [113], wobei PVDF und Poly(vinylidenfluorid-co-trifluoroethylen) (P(VDF-TrFE)) besonders häufig verwendet werden. Die Fluoropolymere,

welche kristalline Strukturen mit großen Dipolmomenten aufweisen, besitzen - für Polymere - hohe ferro-, piezo, und pyroelektrische Eigenschaften wenn die Polymerkette in einer all-trans Konformation vorliegt, z.B. für den Fall des PVDFs in der polaren β -Phase [114–116]. Aus diesem Grund besitzen PVDF und dessen Copolymeren deutlich höhere relative Permittivitäten ($\epsilon_r = 10 - 20$) [117–119], wobei diese bei den Terpolymeren ($\epsilon_r = 30 - 55$) sogar noch höher liegen [120–122]. Nichtsdestotrotz, ist ihre Steuerbarkeit - im Vergleich zu ihrem keramischen Pendants - mit 2,5 % deutlich geringer wie es von Han et al. [123] für einen MIM-Kondensator mit P(VDF-TrFE) als Dielektrikum gezeigt wurde. Aus diesem Grund ist die Kombination von organischen und anorganischen Stoffen wünschenswert, um ein dielektrisches Kompositmaterial zu erhalten, welches die exzellenten dielektrischen Eigenschaften der Keramik mit der überlegenen Flexibilität und einfachen Prozessierbarkeit von Polymeren vereint.

3.5. Kompositsysteme

Um die Eigenschaften dieser verschiedenen Materialklassen zu kombinieren, werden in zweiphasigen Systemen in der Regel aktive keramische Füllstoffe in einer passiven Polymermatrix verwendet. Diese lassen sich dabei in zehn verschiedene Arten an Konnektivitätstypen einteilen, welche auf Newnham et al. [124] zurückzuführen sind. Je nachdem wie die einzelnen Phasen miteinander verbunden sind, können sie die relative Permittivität und die Steuerbarkeit der Komposite drastisch verändern. Durch die Anwendung von theoretischen Modellen können die relativen Permittivitäten dafür vorhergesagt werden. Die drei wichtigsten Strukturtypen sind dabei das Säulenmodell (1-3), das Schichtmodell (2-2) und das Kugelmodell (0-3), wie sie in Abbildung 3.5 dargestellt sind.

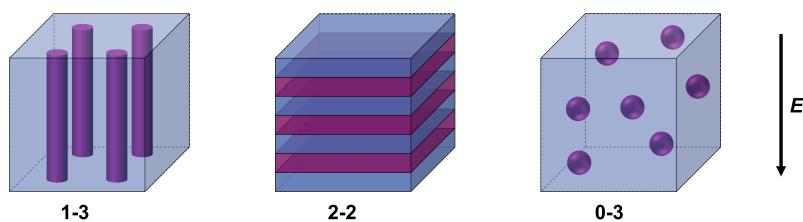


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der verschiedenen Konnektivitätstypen mit dem Säulenmodell (1-3), dem Schichtmodell (2-2) und dem Kugelmodell (0-3) nach Newnham [124]. Die aktiven keramischen Füllstoffe sind in violett abgebildet, während die passive Polymermatrix in blau dargestellt ist [125].

Das Säulenmodell ist dabei aus der Sicht der Modellierung am einfachsten zu beschreiben, da beim Anlegen einer Spannung das elektrische Feld durchgehend homogen ist. Hierbei kann für die theoretische Berechnung der relativen Permittivität eine Parallelschaltung von Kondensatoren angenommen werden. Im Schichtmodell hingegen ist die Kontinuität des elektrischen Feldes durch die Grenzflächen der verschiedenen Ebenen unterbrochen wird. Innerhalb der Schichten ist jedoch das elektrische Feld homogen verteilt, sodass das Schichtmodell als Reihenschaltung von mehreren hintereinander geschalteten Kondensatoren betrachtet werden kann. Diese zwei Modelle sind jedoch stark idealisiert und vor

allem zur Beschreibung von Kompositssystemen, deren Herstellung über ein Druckverfahren erfolgt, nur bedingt geeignet. In der Realität sind in den gedruckten Kompositen die keramischen Partikel zufällig in der Polymermatrix verteilt und lassen sich am besten über das Kugelmodell beschreiben. Zur Beschreibung des Verlaufes der relativen Permittivität in Abhängigkeit des Keramikanteils können für die Konnektivitätsmodelle verschiedene Modelle herangezogen, wie es beispielsweise in Abbildung 3.6 nach Sherman et al. [125] gezeigt ist. Hierzu wurden beispielhaft relative Permittivitäten von $\epsilon_{r,Keramik} = 2000$ und $\epsilon_{r,Polymer} = 7$ angenommen (s. Gleichung A.1, A.2 und A.3). Es wird ersichtlich, dass z.B. beim Säulenmodell mit höherem Keramikanteil die relative Permittivität bereits zu Beginn stark ansteigt und sich anschließend langsam einem Maximum annähert, während beim Schichtmodell zunächst ein langsamer Anstieg zu beobachten ist, welcher mit höherem Keramikanteil in einen exponentiellen Anstieg übergeht. Für das Kugelmodell ist erkennbar, dass für das Erreichen einer hohen relativen Permittivität hohe Keramikanteile erforderlich sind.

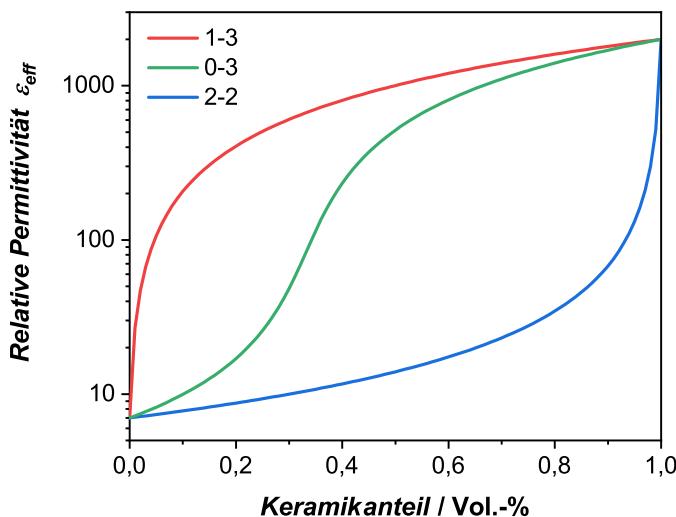


Abbildung 3.6.: Beispielhafter Verlauf der relativen Permittivität ϵ_{eff} eines Komposit mit $\epsilon_{r,Keramik} = 2000$ und $\epsilon_{r,Polymer} = 7$ nach Sherman et al. [125] für das Säulenmodell (1-3), das Kugelmodell (0-3) und das Schichtmodell (2-2) in Abhängigkeit des Keramikanteils.

Für die Beschreibung partikulärer Systeme gibt es neben Sherman et al. [125] auch noch weitere Modelle [126–128], welche eingesetzt werden können, wobei das Modell nach Looyenga [128] (s. Gleichung 3.8) durch seine weit gefassten Annahmen bereits im Kontext von gedruckten Kompositen verwendet wurde [129]. Mithilfe der Kenntnis über die relative Permittivität der Keramik ϵ_c sowie dessen Volumenanteil φ_c und der relativen Permittivität des Polymers ϵ_p kann die relative Permittivität des Komposit ϵ_{eff} berechnet werden.

$$\epsilon_{eff} = \left[\left(\epsilon_c^{\frac{1}{3}} - \epsilon_p^{\frac{1}{3}} \right) \varphi_c + \epsilon_p^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (3.8)$$

Dadurch, dass die Herleitung dieser Gleichung die Form der Partikel sowie die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln außen vor lässt und auch auf eine genaue

Definition der relativen Permittivität verzichtet wird, eignet sich Looyengas Modell für die Anwendung an homogenen Mischungen [128].

3.5.1. Zweiphasige Systeme

In der Literatur sind diverse zweiphasige Systeme beschrieben, von denen hier ein Überblick über BST- und PVDF-basierte Materialien gegeben werden soll. Beispielsweise hat Hu et al. [130] im Rahmen einer Vergleichsstudie μm -große $\text{Ba}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{TiO}_3$ -Partikel und nm-große $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Partikel in einer Matrix aus Cycloolefin-Copolymeren (COC) untersucht. Für das BST/COC Komposit mit dem Nanopulver konnte eine höhere relative Permittivität von 7,3 und einen Verlustfaktor von 0,0023 erreicht werden, während für das gröbere BST-Pulver hingegen eine relative Permittivität von 6,0 mit einem Verlustfaktor von 0,0009 erhalten wurde. Für diese anorganisch-organischen Kompositsysteme ist die dielektrische Steuerbarkeit von hoher Bedeutsamkeit und ein Überblick ist in Tabelle 3.1 zu sehen.

Tabelle 3.1.: Überblick der BST- und PVDF-basierten dielektrischen Kompositmaterialien aus der Literatur.

Dielektrikum	Verhältnis (Ker./Poly.) [Vol.-%]	Dicke [μm]	Relative Permittivität	Steuerbarkeit [%]	Dielektrischer Verlust	Herstellungs- verfahren	Literatur
BST/PVDF	40:60	100	13 (10 GHz)	9 $@6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$	0,03	Foliengießen	[131]
BST/PMMA	66,6:33,3 (Gew.-%)	20-40	20,5 (2,09 GHz)	5 $@17,5 \text{ kV mm}^{-1}$	-	Airbrush	[31]
MgO/P(VDF-TrFE)	30:70 (Gew.-%)	20-40	ca. 14 (10 kHz)	25,6 $@32,5 \text{ kV mm}^{-1}$	ca. 0,06	Spin coating	[32]
P-BST/PVDF	40:60	-	40 (10 kHz)	7,2 $@1 \text{ kV mm}^{-1}$	0,19	Solution casting	[132]
BST/PE	34:66	600	16 (10 GHz)	3,5 $@3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$	0,04	Extruder	[133]
P-BST/PVDF	20:80	100-200	62,2 (1 kHz)	80 $@29 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$	0,042	Foliengießen	[134]
BST/ P(VDF-TrFE-CTFE)	40:60	100	88,32 (10 kHz)	30 $@20 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$	0,056	Foliengießen	[135]
BST/COC	80:20	60	38 (10 GHz)	10 $@5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$	0,002	Mikrodispenser	[136]

Diese können durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden. Beispielsweise spielt bei der Verwendung partikulärer Systemen der Formfaktor der Partikel eine große Rolle. In einem BST/PVDF-basierten Kompositsystem wurde der Einfluss der verschiedenen Formen der BST-Partikel wie z.B. als Stäbchen oder als Plättchen von Godziszewski et al. [131] untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die stäbchenähnlichen BST-Strukturen einen großen Effekt auf die Steuerbarkeit haben und eine Erhöhung um 9 % $@6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (10 GHz) im Vergleich zu den platten Strukturen aufweisen. Auf der Grundlage eines BST/PMMA-Komposit hat Liu et al. [31] an einem dreischichtigen Varaktorsystem gearbeitet, in der das Dielektrikum mittels Airbrush auf die Kupferschicht einer PCB-Platte aufgetragen wurde. Als obere Elektrode wurde leitende Silbertinte aufgebracht, wobei eine Steuerbarkeit von 5 % in einem elektrischen Feld von $17,5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ beobachtet werden konnte. Xu et al. [32] hat sich mit einem MgO/P(VDF-TrFE)-System auseinander gesetzt,

welches über *Spincoating* hergestellt wurde und einen MgO-Anteil von 30 Gew.-% besitzt. Dadurch wurde ein Film mit einer Dicke von 20 - 40 µm erhalten, welches eine Steuerbarkeit von 25,6 % in einem elektrischen Feld von $32,5 \text{ kV mm}^{-1}$ (1 kHz) aufzeigt. Dies entspricht einer Steigerung der Steuerbarkeit um einen Faktor von 1,22 im Vergleich zum reinen P(VDF-TrFE).

Unter Verwendung von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ konnte Xu et al. [137] eine Erhöhung der relativen Permittivität mit steigender Sintertemperatur und Korngröße beobachten. Andererseits zeigte der Verlustfaktor zu Beginn einen abfallende Tendenz und nahm anschließend mit der Erhöhung der Sintertemperatur ebenfalls zu. Durch die Variation des Keramikanteils in einem P-BST/PVDF-basierten System, welches über *Solution casting* hergestellt wurde, konnte Hu et al. [132] einen Anstieg der Steuerbarkeit von 3,2 % auf 7,2 % realisieren durch die Erhöhung des BST-Anteils von 10 Vol.-% auf 40 Vol.-% in einem äußeren elektrischen Feld von 1 kV mm^{-1} (10 kHz). Dieser kommt durch den Anstieg der relativen Permittivität zustande.

Unter der Zuhilfenahme eines Extruders hat Hajisaeid et al. [133] ein BST/PE (Polethylen) Kompositsystem entwickelt, welches 34 Vol.-% BST und eine *low-density polyethylene*-Schmelze (LDPE) beinhaltet, um ein flexibles Substrat mit einer Dicke von 600 µm zu erhalten. Durch das anschließende Aufdrucken einer Silberelektrode auf die Oberseite konnte ein Varaktor erhalten werden. Bei einer Frequenz von 10 GHz konnte eine Steuerbarkeit von 3,5 % @ $3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ gemessen werden. Wang et al. [134] untersuchte den Einfluss der Partikelgröße und der Morphologie von plättchen-ähnlichen BST in einer PVDF-Matrix, bei der die verschiedenen Partikel über eine zweistufige Salzschmelzmethode hergestellt wurden. Durch eine strukturelle Orientierung der BST-Plättchen konnte bei einer Dicke zwischen 0,1 - 0,2 mm eine relative Permittivität von 62,2 gemessen werden, welches in eine Steuerbarkeit von 80 % @ 29 kV mm^{-1} (1 kHz) resultiert. Die Größe der Partikel wären mit 11,47 µm jedoch zu groß für den Tintenstrahldruck, weshalb stattdessen die Kompositfilme über das Foliengießen mit anschließender Heißpresse hergestellt wurden. Ebenfalls über das Foliengießens hat Guo et al. [135] eine Studie über oberflächenmodifiziertes BST in BST/P(VDF-TrFE-CTFE) durchgeführt. Mit einer Schichtdicke von 100 µm und einem BST-Anteil von 40 Vol.-% in einer Terpolymermatrix, konnte eine relative Permittivität von 88,3 und eine Steuerbarkeit von 30 % in einem äußeren elektrischen Feld von 20 kV mm^{-1} (1 kHz) erreicht werden. Im Bereich der Drucktechnologien hat Haghzadeh et al. [136] unter der Verwendung eines Mikrodispensers die Herstellung vollständig gedruckter flexibler Varaktoren untersucht, welche auf BST/COC (cyclic olefin copolymer) basieren. Mit einem hohen Keramikanteil von 80 Vol.-% in einer COC-basierten Polymermatrix wurde ein Mikrowellenvaraktor realisiert. Für dieses System wurde eine Steuerbarkeit von 10 % @ $5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ mit einer relativen Permittivität von 38 und einem dielektrischen Verlust von 0,002 (10 GHz) bei einer Schichtdicke von 213 µm erhalten. Unter Zuhilfenahme des Tintenstrahldrucks hat Mikolajek et al. [129] an der Herstellung von vollständig gedruckten MIM-Kondensatoren auf Basis von BST/PMMA-Tinten gearbeitet. Mit einem Verhältnis 66,6:33,3 konnte eine relative Permittivität von 42 (1 kHz) bei einer Dicke von 6 µm gemessen werden. Im Vergleich zu reinem PMMA wurde dabei für das Kompositsystem eine Steigerung der relativen Permittivität um einen Faktor von 7 bis 18 mit Erhöhung des BST-Anteils beobachtet. Eine vergleichbare Beobachtung wurde auch von Craton et al. [138] gemacht bei der Verwendung von BaTiO_3 (BT)/PVDF, welches

über den Aerosol-Jet-Druck hergestellt wurde. Durch den höheren BT-Anteil konnte die relative Permittivität ebenfalls erhöht werden. Jedoch führte dies gleichzeitig zu einem Anstieg des dielektrischen Verlustes. Durch die Verwendung des Aerosol-Jet-Drucks konnten Schichtdicken von 5 µm erreicht werden bei einer Kapazität von 1,28 pF und einem hohen Gütfaktor von 126. In beiden Arbeiten wurden jedoch keine Steuerbarkeiten bestimmt.

3.5.2. Dreiphasige Systeme

Die Perkolationstheorie ist ein statistisches Modell, welches die Konnektivität von Objekten innerhalb einer Netzwerkstruktur und deren Effekte auf die makroskopischen Eigenschaften eines Systems beschreibt. Ein wichtiger Bestandteil ist dabei die Untersuchung von kritischen Phänomenen, welche einen scharfen Übergang im Verhalten des Systems bei der Bildung eines Netzwerkes erkennen lassen [139]. Obwohl die Theorie meist im Kontext von regelmäßigen Gittersystemen genutzt wird, kann es auch für die Darstellung der Leitfähigkeit von kontinuierlichen Systemen verwendet werden, z.B. für Kompositssysteme in der Nähe des Isolator-Metall-Übergangs [140]. Der Grundgedanke hinter der Entwicklung dreiphasiger Komponentensysteme liegt in der Ausbildung eines Multikondensatornetzwerks durch Zusätze eines leitfähigen Materials. Bei geringer Konzentration sind diese zunächst zufällig in der Matrix verteilt. Mit steigendem Anteil werden größere Cluster gebildet und ab einem kritischen Volumenanteil, der Perkolationsschwelle (engl. *percolation threshold*) kommt es zu einer enormen Steigerung der Leitfähigkeit (bzw. zu einem Abfall des Widerstandes) und der Kapazität bzw. der relativen Permittivität, welche sich in eine Steigerung der Steuerbarkeit bemerkbar machen sollte (s. Abbildung 3.7). Hierbei findet nach Efros und Shklovskii [141] der Übergang von einem nicht-leitenden zu leitendem Zustand in einem zweiphasigen Isolator-Metall-System innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches der leitfähigen Phase statt, welche als *smearing region* bezeichnet wird.

Die relative Permittivität in der Nähe der Perkolationsschwelle lässt sich zwar theoretisch berechnen, da diese aber hauptsächlich von der Mikrostruktur und dem Verhältnis der leitfähigen und isolierenden Phase abhängig sind, sollte aber am besten experimentell ermittelt werden [143]. Nach Dubrov et al. [144] lässt sich die relative Permittivität über Gleichung 3.9 vorhersagen, wobei hier ein Zweikomponentensystem an seinem Isolator-Metall-Übergang basierend auf der Effektiv-Medium-Theorie [145] betrachtet wird.

$$\epsilon(0, f) = \frac{\epsilon_d}{|f - f_C|^q} \quad (3.9)$$

Mit der Information über den Volumenanteil f der leitfähigen Phase, sowie ihrer Perkolationsschwelle f_C und einem kritischen Exponenten $q \approx 1$, kann mit der statischen relativen Permittivität ϵ_d die relative Permittivität $\epsilon(0, f)$ für einen zweidimensionalen Fall vorhergesagt werden. An diesem kritischen Übergang sind die metallischen Cluster nur noch durch eine dünne Schicht von dielektrischer Matrix voneinander getrennt [141, 144]. Basierend auf Gleichung 3.9 muss für eine hohe resultierende Permittivität, f möglichst

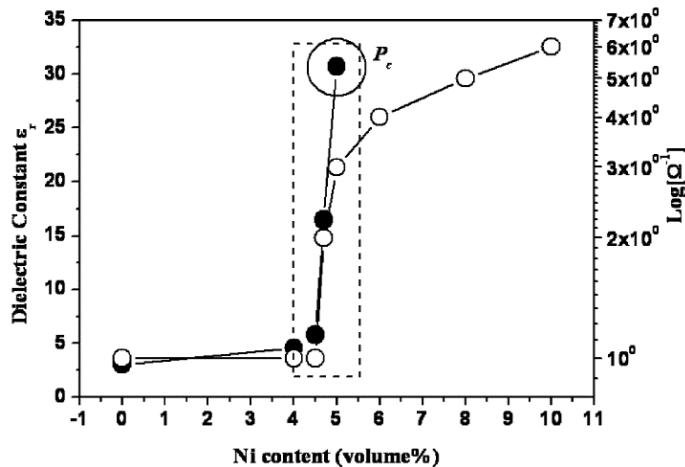


Abbildung 3.7.: Verhalten der relativen Permittivität (gekennzeichnet durch ausgefüllte Kreise, linke Achse) und der Leitfähigkeit (dargestellt durch leere Kreise, rechte Achse) eines PMMA/Ni Kompositmaterials an der Perkolationsschwelle P_c in Abhängigkeit des Nickelvolumenanteils. Die gestrichelte Linie stellt die *smearing region* dar [142].

nahe an der Perkolationsschwelle liegen. Für eine präzise Bestimmung von f_c müssen deshalb eine hohe Anzahl an Messungen in der Nähe der Perkolationsschwelle gemacht werden, wobei f eine ausreichend hohe Genauigkeit aufweisen sollte.

Die zur Erhöhung der relativen Permittivität beitragenden Effekte sind weniger von der chemischen Zusammensetzung abhängig, sondern durch eine Kombination aus der Raumladungspolarisation sowie des Mikrokondensatornetzwerks zu erklären. Die leitfähigen Partikel besitzen freie Ladungsträger, bei denen es bei Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes zu einer Verschiebung der Ladungen auf der Oberfläche kommt (s. Abbildung 3.8). An Grenzflächen heterogener Phasen, werden die Ladungsträger akkumuliert und resultieren in einer Verzerrung des lokalen Feldes [146, 147].

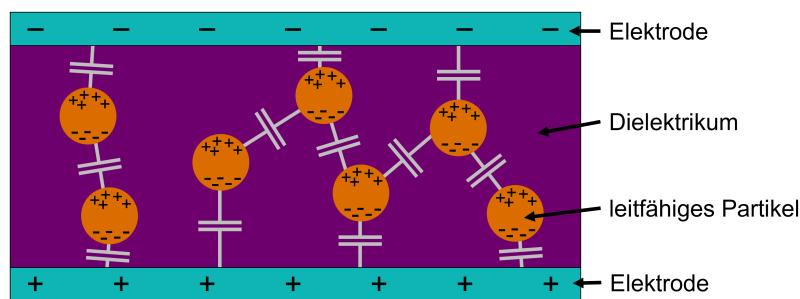


Abbildung 3.8.: Schematische Darstellung eines Mikrokondensatornetzwerks, bei dem die leitfähigen Partikel von einem isolierenden dielektrischen Material umgeben sind. An der Perkolationsschwelle fungieren diese als Mikrokondensatoren, welche die Kapazität des Systems drastisch erhöhen.

Die Ausbildung eines Mikrokondensatornetzwerks führt zu einem Anstieg der Kapazität in der Nähe der Perkolationsschwelle, dessen Ursprung in der fraktalen Geometrie der leitfähigen Cluster liegt [143]. Diese leitfähigen Partikel liegen dann sehr nahe aneinander mit einer dünnen Schicht an dielektrischem Material zwischendrin, weshalb es nach Gle-

chung 3.3 durch Verringerung des „Plattenabstandes“ zu einem drastischen Anstieg der Kapazität kommt (s. Abbildung 3.8). So hat sich z.B. Samavati et al. [148] bei einer linearen Kondensatorstruktur die fraktale Geometrie zu Nutze gemacht und konnte beim direkten Vergleich mit einem parallelen Plattenkondensator eine Erhöhung der Kapazität um einem Faktor von 2,3 erreichen.

Für die leitfähige Phase in dreiphasigen Kompositssystemen kommen verschiedene Materialien infrage, wobei sowohl metallische Komponenten wie Platin [149], Silber [150, 151], Gold [152], Nickel [153], als auch kohlenstoffbasierte Materialien wie MWCNT (*Multi-walled carbon nanotubes*) [154], Graphit [155] oder Graphen [156] untersucht wurden. Derartige Arbeiten sind aber vergleichsweise wenig in der Literatur zu finden, wobei Arbeiten zur dielektrischen Steuerbarkeit noch seltener vertreten sind. Zum Beispiel hat Lim et al. [142] PMMA/BT, PMMA-Ni und PMMA-BT-Ni miteinander verglichen und es konnte beim Erreichen der Perkolationsschwelle zwischen 4,5 - 4,7 Vol.-% für PMMA-Ni ein Anstieg der relativen Permittivität von 3,05 auf 31 beobachtet werden. Jedoch sind diese mit einem massiven Anstieg der dielektrischen Verluste von 0,02 auf 11,3 verbunden. Bei Zugabe von BT konnte für dreiphasige PMMA-BT-Ni beobachtet werden, dass mit höherem BT-Anteil die Perkolationsschwelle des Ni ansteigt. So wurde bei einem Anteil von 10 Vol.-% bzw. 20 Vol.-% BT die Schwelle auf jeweils 9,5 Vol.-% und 15 Vol.-% angehoben und es konnte eine Steigerung der relativen Permittivität auf 60 bzw. 101 gemessen werden. Durch die Zugabe von BT konnten die Nickelpartikel isoliert werden, welches in niedrigere dielektrische Verluste von 2,29 bzw. 0,58 resultiert. Unter der Verwendung des 3D-Drucks hat Kim et al. [157] an einem BaTiO₃/PVDF Kompositssystem gearbeitet, bei dem durch Zusatz von MWCNTs als leitfähige Komponente die relative Permittivität erhöht werden konnte. Die Perkolationsschwelle für das MWCNT wurde bei einer Konzentration von 1,7 Gew.-% erreicht, wobei die dielektrischen Verluste sich mit höheren Anteil nur geringfügig ändern. Ausgehend von einem zweiphasigen BT/PVDF-System konnte mithilfe von MWCNT eine relative Permittivität von 118 für 0,741 Vol.-% (1,7 Gew.-%) MWCNT mit 19,63 Vol.-% (45 Gew.-%) BST bei einem dielektrischen Verlust von 0,11 (1 kHz) gemessen werden. Mit dem Aspekt der Steuerbarkeit hat sich Reddy et al. [147] durch seine Arbeit mit einem BST/PVDF Nanokompositssystem, und Graphit als dritte Phase, beschäftigt. Hierbei wurden bei einem BST-Anteil von 25 Vol.-% und 4,5 Vol.-% Graphit eine Permittivität von 84,2 erreicht werden, welches eine Steigerung um 45 % gegenüber den zweiphasigen Kompositen darstellt. Zudem wurden hohe Steuerbarkeiten von bis zu 72,6 % bei einer Steuerfeldstärke von $0,3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ mit einem geringen dielektrischen Verlust von 0,064 (100 Hz) gemessen. Die Schichtdicke des Dielektrikums betrug hier 60 μm , welche über heißisostatisches Pressen hergestellt wurden. Diese Methode ist jedoch nicht für die Anwendung im Bereich der flexiblen Elektronik geeignet.

Teil III.

Experimentelles Vorgehen

4. Tintenentwicklung

4.1. Keramische Dispersionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum einen nanoskaliges BST-Pulver verwendet, bei der die Synthese über ein modifiziertes Sol-Gel-Verfahren erfolgt ist und eine anschließende Sprüh-trocknung durchgeführt wurde. Das erhaltene Pulver wurde dann kalziniert und in der Rührwerkskugelmühle gemahlen. Für einen Teil der Arbeit, welches in Kapitel 8 erläutert wird, ist eine Trocknung der Dispersion mit nachfolgender thermischer Behandlung der BST-Pulver erforderlich. Dann erfolgt eine Redispergierung mittels Planetenkugelmühle. Zum anderen wurde für die in Kapitel 7 behandelte Thematik eine Al_2O_3 -Dispersion benötigt, bei dem das kommerziell erhältliche Al_2O_3 -Pulver einem Mahlprozess unterzogen wurde.

4.1.1. BST-Synthese

Modifizierte Sol-Gel-Synthese

Die Synthese von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ erfolgte über einen bereits etablierten Sol-Gel-Prozess [71]. Die verwendeten Edukte sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Bariumacetat (107,8 g, 0,42 mol, 0,6 eq.) und Strontiumacetat Hemihydrat (60,3 g, 0,28 mol, 0,4 eq.) wurden in einen wasserfreien 6 L Reaktor mit 1800 g konzentrierte Essigsäure unter N_2 -Atmosphäre zugegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wurde nach vollständiger Lösung der Salze Tetraisopropyltitannat (199,8 g, 0,70 mol, 1,0 eq.) hinzugefügt und das Sol mit 3300 g destilliertem Wasser verdünnt. Das Gemisch wurde für 10 min gerührt und anschließend mit einem PTFE-Membranfilter (1 μm Porengröße) filtriert.

Sprüh-trocknung und Kalzinierung

Das erhaltene Sol wurde im Anschluss mithilfe eines Sprüh-trockners (MM-HT-ex Laboratory spray dryer, GEA Niro, Søborg, Dänemark) getrocknet, um ein *Precursor*-Pulver zu erhalten. Das Sol wurde mittels einer Schlauchpumpe (ca. 50 mL min^{-1}) in den Sprühkopf transportiert und es wurde ein N_2 -Gasdurchfluss $50 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ eingestellt. Das Zerstäuberrad wurde hierbei mit 2,6 bar Stickstoff angetrieben. Die Eingangstemperatur wurde auf 250 °C geregelt, wodurch eine Ausgangstemperatur zwischen 110 - 120 °C erreicht wurde. Das erhaltene Sprühgranulat wurde anschließend in einem Rohrofen (HTRH 16/1100/600,

Tabelle 4.1.: Edukte für die Herstellung des $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Pulvers.

Edukte	M [g mol ⁻¹]	n [mol]	m [g]	eq. [a.u.]	Reinheit [%]	Lieferant
Bariumacetat	255,42	0,42	107,8	0,6	$\geq 99,0$	Merck
Strontiumacetat Hemihydrat	214,72	0,28	60,3	0,4	$\geq 99,0$	Alfa Aesar
Tetraisopropyltitanat	284,22	0,70	199,8	1,0	97,0	Sigma Aldrich
Essigsäure	60,05	30	1800	-	$\geq 99,8$	Merck
Demineralisiertes H ₂ O	18	181,8	3300	-	-	Millipore*

* Reinstwasser (Typ 1) mit einem Widerstandswert von 18 MΩ.cm bei 25°C.

Carbolite Gero, Neuhausen) unter synthetischer Luft bei 1150 °C mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ und einer Haltezeit von 2 h kalziniert. Die Ausbeute betrug hierbei etwa 54 % (ca. 140 g). Die Überprüfung der erfolgreichen Kalzinierung erfolgte über die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) (s. Abbildung 4.1). Das schwarze Spektrum zeigt vor der Kalzinierung verschiedene funktionale Gruppen bei 2335 cm⁻¹ (C=O Stretschwung), 1560 cm⁻¹ (Acetat-Gruppen), 1423 cm⁻¹ (C=O Vibrationsschwingung), 1340 cm⁻¹ (O-H), 1020 cm⁻¹ und 936 cm⁻¹ (jeweils Ba(OH)₂ und Sr(OH)₂) [158, 159]. Nach der Kalzinierung sind diese nicht mehr präsent und nur die Ti-O Absorptionsbande bei 524 cm⁻¹ und ein geringer Anteil an Carbonat-Vibrationsschwingung ist sichtbar.

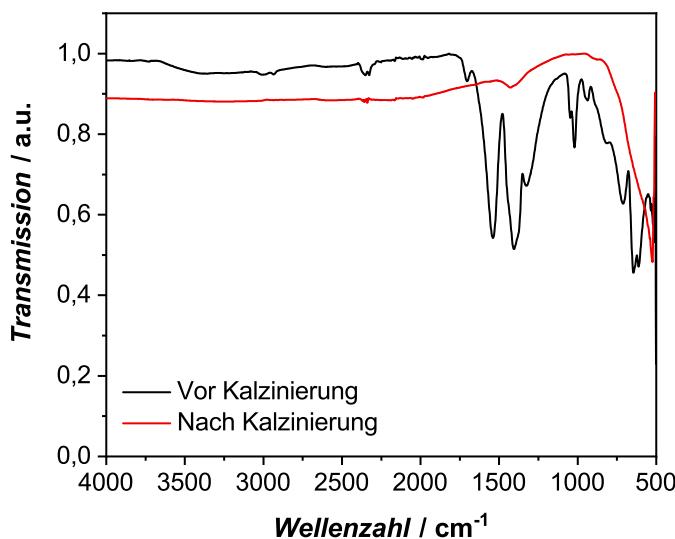


Abbildung 4.1.: Fourier-Transformations-Infrarotspektrum von BST vor der Kalzinierung (schwarz) und nach der Kalzinierung (rot).

4.1.2. BST-Mahlprozess

Hier wird zwischen einem Standardverfahren, welches in Kapitel 9 Anwendung findet und einem Redispergierungsverfahren (s. Unterkapitel 4.1.4), welches nur in Kapitel 8 eingesetzt wird, unterschieden.

Standardverfahren

Das kalzinierte Pulver wurde in einer Rührwerkskugelmühle (RWKM, MicroCer, NETZSCH-Gruppe, Selb) mit 50 mL teilstabilisiertem ZrO₂-Mahlkugeln (YTZ, Tosoh, Tokio, Japan) der Größe 200 µm gemahlen und dispergiert. Dazu wurde zunächst 250 mL 2-Propanol (\geq 99,7, VWR Chemicals, Radnor, PA, USA) mit 3,32 g Dispergieradditiv KM3004 (0,5 Gew.-%) (poly(oxy-1,2-ethanediyl), alpha-isotridecyl-omega-hydroxy-, phosphate dispersant, Zschimmer und Schwarz, Lahnstein) in der Mühle vorgelegt (Drehzahl 3000 min⁻¹) und über eine Schlauchpumpe kontinuierlich durch den Mahlraum befördert. Anschließend wurde 63 g BST-Pulver (24,2 Gew.-%) langsam über ca. 30 min zu der gekühlten Lösungsmittelvorlage zugegeben. Nach der vollständigen Zugabe des keramischen Pulvers wurde der Mahlvorgang für 1 h fortgesetzt bis eine monodisperse Partikelgrößenverteilung mit gewünschter Partikelgröße erhalten wurde. Die Verifizierung erfolgte hier mittels Laserbeugung. Das gemahlene Pulver wurde über optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) untersucht, wobei eine vernachlässigbare Menge an Zr (0,926 Gew.-%) von den ZrO₂-Mahlkugeln im BST-Pulver gefunden wurde, welche durch den Abrieb während des Mahlprozesses entstanden ist. Da die keramische Dispersion zum Schluss in Dimethylsulfoxid (DMSO, Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA) mit einer Konzentration von 8,5 Vol.-% vorliegen soll, wurde im Anschluss ein Lösungsmittelaustausch vollzogen. Dazu wurde der Feststoffgehalt der 2-Propanol-basierten Dispersion mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt: ca. 1 g der Dispersion wurde in einem Tiegel eingewogen und bei einer Temperatur von 800 °C für 30 min in einem Kammerofen massenkonstant getrocknet. Mit der erhaltenen Masse kann unter Kenntnis der eingewogenen Dispersion der Feststoffgehalt bestimmt werden und die benötigte Menge an DMSO zur Suspension hinzugefügt werden. Anschließend wird das 2-Propanol bei 40 °C unter vermindertem Druck entfernt, wodurch der Lösungsmittelaustausch vollzogen ist. Es erfolgte eine weitere TGA zur Kontrolle der Konzentration der DMSO-basierten Dispersion. In der Regel fiel der Feststoffgehalt durch Rückstände vom 2-Propanol geringer aus. Jedoch wurde die Dispersion ohne weitere Behandlung für die Tintenherstellung verwendet.

Redispergierungsverfahren

Für das Redispergierungsverfahren wurde das kalzinierte Pulver jeweils mit 200 µm, 400 µm und 800 µm ZrO₂-Mahlkugeln gemahlen. Der Prozess erfolgte dabei analog zu dem oben beschriebenen **Standardverfahren**, wobei hier 50 mL Mahlkugeln mit 230 mL 2-Propanol, 1,06 g Dispergieradditiv (0,5 Gew.-%) und 20 g BST-Pulver (10 Gew.-%) verwendet wurden. Hier erfolgte kein Lösungsmittelaustausch mit DMSO. Diese Proben wurden jeweils mit der Bezeichnung A0, B0 und C0 deklariert (s. Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2.: Zusammenfassung der in Kapitel 8 verwendeten Nomenklatur der BST-Pulver bzw. BST/P(VDF-TrFE)-Komposittinten in Abhängigkeit der ZrO₂-Mahlkugelgröße und der Temperatur der thermischen Behandlung.

ZrO₂ Mahlkugelgröße [μm]	Temperatur [°C]				
	Standard	RT	700	900	1100
200	A0	A1	A2	A3	A4
400	B0	B1	B2	B3	B4
800	C0	C1	C2	C3	-

4.1.3. Thermische Behandlung

Nach der Mahlung über die RWKM wurde das 2-Propanol aus den Dispersionen, welche über das Redispergierungsverfahren erhalten wurden, bei Raumtemperatur (RT) verdampft. Die drei Pulverfraktionen, bei denen die Mahlung über verschiedene Mahlkugelgrößen (200 μm, 400 μm und 800 μm) erfolgt ist, wurden in drei Gruppen (A, B und C) eingeteilt. Von jeder Gruppe wurde jeweils ein Anteil entnommen und im Zuge der Redispergierung in Unterkapitel 4.1.4 in DMSO redispergiert (Probenbezeichnung A1, B1 und C1, s. Tabelle 4.2). Mit Ausnahme von der Gruppe C, wurden die restlichen getrockneten BST-Pulver einer thermischen Behandlung bei 700 °C, 900 °C und 1100 °C unterzogen. Diese erfolgte in einem Kammerofen mit einer Heiz- und Abkühlrate von 5 K min⁻¹ und einer Haltezeit von 2 h. Diesen Proben wurde nach der Nomenklatur in Tabelle 4.2 jeweils eine Nummer von 2 bis 4 zugeordnet. Für Gruppe C liegt die maximale Sintertemperatur bei 900 °C.

4.1.4. Redispergierung

Um eine stabile Dispersion zu erhalten, wurden jeweils 7 g der drei ungesinterten BST-Pulver A1, B1 und C1 in 12,14 g DMSO redispergiert. Dazu wurde eine Planetenkugelmühle (PKM, Pulverisette 7 premium line, Fritsch, Idar-Oberstein) mit 70 g ZrO₂-Mahlkugeln (650 μm) gefüllt und die BST-Pulver mit einer Drehzahl von 400 min⁻¹ gemahlen, um eine BST-Dispersion (10 Vol.-%) zu erhalten. Für die Proben, welche einer thermischen Behandlung unterzogen wurden, war die erneute Zugabe von 0,37 g des Dispergieradditivs KM3004 nötig, da das polymerbasierte Additiv bei diesen Temperaturen zersetzt wird. Die Mahldauer variierte dabei zwischen 20 - 50 min und es wurde im Anschluss zur Bestimmung des Feststoffgehalts eine TGA durchgeführt.

4.1.5. Al₂O₃-Mahlprozess

Für die Herstellung der Al₂O₃-Dispersion wurde kommerzielles Al₂O₃-Pulver verwendet (AA-04, Sumitomo, Osaka, Japan). Dieses wurde unter den gleichen Bedingungen wie

dem in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Standardverfahren dispergiert. Auch hier erfolgte ein Lösungsmittelaustausch mit DMSO.

4.2. Polymerlösung

Die verwendeten Polymerlösungen wurden durch entsprechende Einwaagen des kommerziell erworbenen P(VDF-TrFE) (Solvane 200/P200, Sigma Aldrich, Taufkirchen) und Poly(methylmethacrylat) (PMMA, ($M_w = 35.000 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma Aldrich, Taufkirche) in einem Lösungsmittelgemisch aus DMSO und Butan-2-on (MEK, Merck, Darmstadt) mit einem Volumenverhältnis von 1:1 angesetzt. Zur Entfernung möglicher Verunreinigungen und ungelöster Bestandteile wurden beim Einwiegen der Polymerlösungen für die Tintenherstellung ein 1,0 µm Spritzenvorsatzfilter (Chromafil, PTFE, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren) verwendet.

4.3. Komposittinten

Die zweiphasigen Komposittinten, welche in Kapitel 7 und 8 verwendet werden, bestehen aus einer keramischen Dispersion und einer Polymerlösung. Diese besitzen einen Feststoffgehalt von insgesamt 4 Vol.-% und weisen ein Keramik-zu-Polymer-Volumenverhältnis von 1:1 auf. Zusätzliches MEK wurde dabei zur Verdünnung eingesetzt, sowie zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften, um ein DMSO/MEK-Verhältnis von 1:1 bzw. 2:1 (nur für BST/PMMA) zu erhalten.

Zur Herstellung der in Kapitel 9 behandelten dreiphasigen Komposittinten wurde die zweiphasige BST/P(VDF-TrFE)-Referenztinte mit einem Feststoffgehalt von 2 Vol.-% in einem BST:P(VDF-TrFE)-Volumenverhältnis von 1:1 und einem finalen DMSO/MEK-Verhältnis von 1:1 angemischt. Für das Einbringen einer leitfähigen Spezies wurde eine Kupfertinte (CI-004, Novacentrix, Austin, TX, USA) verwendet. Die entsprechenden Einwaagen wurden basierend auf dem gesamten Feststoffgehalt von BST und P(VDF-TrFE) vorgenommen, wobei zunächst die leitfähigen Tinten mit den Polymerlösungen und dem MEK vermischt wurden. Nachdem die Dispersion für 15 min im Ultraschallbad dispergiert wurde, erfolgte zum Schluss die Zugabe der BST-Dispersion. Die Zusammensetzungen der Tinten sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3.: Zusammensetzung der verwendeten zweiphasigen und dreiphasigen Komposittinten.

Tinte	Keramik	Polymer	$\varphi_{Keramik}$ [Vol.-%]	$\varphi_{Polymer}$ [Vol.-%]	φ_{DMSO} [Vol.-%]	φ_{MEK} [Vol.-%]	φ_{Cu} [Vol.-%]	$\varphi_{Cu,LM}$ [Vol.-%]
Zweiphasige Tinten, verwendet in Kapitel 7								
BST/P(VDF-TrFE)	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
BST/PMMA	BST	PMMA	2,0	2,0	63,5	32,5	-	-
Al ₂ O ₃ /P(VDF-TrFE)	Al ₂ O ₃	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
Zweiphasige Tinten, verwendet in Kapitel 8								
A0	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
A1	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
A2	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
A3	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
A4	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
B0	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
B1	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
B2	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
B3	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
B4	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
C0	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
C1	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
C2	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
C3	BST	P(VDF-TrFE)	2,0	2,0	48,0	48,0	-	-
Zwei- und dreiphasige Tinten, verwendet in Kapitel 9								
BST/P(VDF-TrFE)	BST	P(VDF-TrFE)	1,0	1,0	49,0	49,0	-	-
BST/P(VDF-TrFE)/Cu (5 Vol.-%)	BST	P(VDF-TrFE)	0,96	0,96	47,0	47,3	0,10	3,7
BST/P(VDF-TrFE)/Cu (7,5 Vol.-%)	BST	P(VDF-TrFE)	0,94	0,94	46,1	46,3	0,15	5,6
BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%)	BST	P(VDF-TrFE)	0,92	0,92	45,1	45,3	0,21	7,5

5. DOD-Tintenstrahldruck

5.1. Tintenstrahldrucker

Ein piezoelektrischer DOD-Tintenstrahldrucker (Autodrop Professional MD-802, Microdrop Technologies GmbH, Norderstedt) wurde für den Druckprozess der Tinten verwendet. Für eine stabile Tropfenbildung kann der Piezoimplus zwischen einer Spannungsamplitude von 0 - 255 V mit einer Impulsdauer von 0 - 255 μ s eingestellt werden. Es wurde eine Frequenz von 500 Hz verwendet und die Tropfenbildung wurde über eine auslöseverzögerte Kamera und Stroboskopdiode überprüft. Dazu erfolgte die Anpassung der Amplitude und der Impulsdauer damit ein stabiler Tropfen in der unteren Hälfte des Kamerabildes zu sehen war. Für den Druck wurden MD-K-140 Druckköpfe (Microdrop Technologies GmbH, Norderstedt) mit variierendem Düsendurchmesser (50 μ m und 70 μ m) bei einer Druckkopf-temperatur von $T_n = 17 - 30$ °C verwendet, wobei am Tintenreservoir ein Unterdruck von -10 mbar eingestellt wurde. Gedruckt wurde auf einem PET-Substrat (Melinex ST 506 films (175 μ m), Dupont Teijin Films, Contern, Luxemburg), wobei die Trocknung der Strukturen auf einem integrierten Heiztisch erfolgte, welcher einen einstellbaren Temperaturbereich von 40 - 110 °C aufweist.

5.2. Silbertinte

Der Druck der Elektroden erfolgte unter Verwendung der Silbernanopartikeltinte (Silverjet DGP-40LT-15C, Sigma Aldrich, Taufkirchen), welche für den Druck auf PET-Substrate geeignet ist. Es wurde hier ein MD-K-140 Druckkopf mit einem Düsendurchmesser von 50 μ m mit einem Tropfenabstand von $p = 130$ μ m für die unteren Elektroden verwendet. Für die oberen Elektroden wurde ein Tropfenabstand von $p = 80$ μ m verwendet. Die Substrattemperatur wurde auf $T_t = 80$ °C eingestellt. Die unteren Elektroden wurden bei einer Temperatur von 120 °C für 1 h gesintert, welche eine gute Leitfähigkeit aufwiesen. Zudem konnte bei diesen Trocknungsbedingungen keine Verformung oder Trübung der PET-Substrate durch die Temperatureinwirkung beobachtet werden.

5.3. Komposittinten

Die hergestellten Komposittinten wurden mit einem MD-K-140 Druckkopf mit (Düsendurchmesser von 70 μ m) gedruckt. Der Tropfenabstand p wurde zwischen $p = 40 - 70$ μ m

variiert und die beheizbare Platte wurde auf eine Temperatur von $T_t = 40 - 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Die gedruckten dielektrischen Schichten wurden nicht gesintert, jedoch wurde nach dem Druck der oberen Elektrode auf die Kompositsschicht die gedruckten Strukturen über Nacht bei $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuumtrockenschränk getrocknet, um eine gute Leitfähigkeit der oberen Elektrode zu gewährleisten.

6. Charakterisierung

6.1. Pulver und Dispersionen

Laserbeugung

Die Partikelgrößenverteilung der Dispersionen wurden über die Laserbeugung mit dem Laser-Streulichtspektrometer (LA-950, Horiba, Kyoto, Japan) bestimmt. Dabei wurden die Proben während der Messung in der Messzelle mit 2-Propanol unter Anwendung von Ultraschall dispergiert. Für den Brechungsindex wurde für BST ein Wert von 2,41 verwendet.

Stickstoffphysisorption

Die spezifische Oberfläche (SSA) der kalzinierten und gemahlenen Pulver wurde über die Stickstoffphysisorption mittels eines Oberflächenanalysators (Gemini VII 2390a, Micromeritics, Aachen) bestimmt. Die Auswertung erfolgte über das Mehrpunkt-Verfahren nach Brunauer, Emmet und Teller (BET-Verfahren), wofür Adsorptionsisothermen im Bereich von $p/p_0 = 0,05 - 0,3$ aufgenommen wurden. Die Proben wurden vor der Messung über Nacht bei 120 °C unter Vakuum ausgeheizt. Die Partikelgröße d_{BET} in nm wurde über Gleichung 6.1 berechnet, wobei die spezifische Oberfläche in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ angegeben wurde und eine theoretische Dichte von BST mit $\rho_{BET} = 5,682 \text{ g cm}^{-3}$ (PDF Card No. 00-034-0411) verwendet wurde.

$$d_{BET} = \frac{6000}{SSA \cdot \rho_{BET}} \quad (6.1)$$

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Kristallitgrößen der BST-Partikel nach der Mahlung und nach der thermischen Behandlung bei verschiedenen Temperaturen wurden über das Röntgendiffraktometer (D8 Advance, A25, Bruker, Ettlingen) mit einem Lynxeye XE-T Detektor bestimmt. Es wurde eine Kupferanode verwendet, wobei die Messungen in einem Winkelbereich von $2\theta = 15^\circ - 90^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und einer Strahlungsquelle CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) durchgeführt wurden. Die Messzeit betrug 1 h mit einer Probenrotation von 1 rpm. Die Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre betrug 40 kV und die Stromstärke 40 mA.

Die Auswertung erfolgte über die Rietveld Verfeinerung mit TOPAS [160]. Die Berechnung der durchschnittlichen Kristallitgröße D erfolgt über die Scherrer-Gleichung 6.2 [161],

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (6.2)$$

wobei K einen Kristallitformfaktor beschreibt. λ ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlen, β die Halbwertsbreite des analysierten Reflexes und θ der Bragg-Winkel.

Da BST eine kubische Perowskitstruktur aufweist, kann die Gitterkonstante a über folgende Gleichung 6.3 berechnet werden. h , k und l sind die Miller-Indizes der beugenden Netzebene.

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2(h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2} \quad (6.3)$$

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Das kalzinierte Pulver wurde über ein FT-IR-Spektrometer (Vertex 70v, Bruker, Ettlingen) untersucht. Dabei wurde in abgeschwächter Totalreflexion (ATR) ein Transmissionsspektrum in einem Wellenzahlbereich von $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Für jede Probe wurde vor der Messung eine Hintergrundmessung durchgeführt. Jede Messung besteht aus einer Mittelung von 20 Einzelspektren.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Zur Bestimmung des Feststoffgehaltes der Dispersionen wurden die Proben thermogravimetrisch analysiert. Dafür wurden ca. 1 g der Dispersionen in einen 10 mL Tiegel eingewogen und anschließend in einem Kammerofen unter Druckluft thermisch behandelt (Aufheizrate von 10 K min^{-1} bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$, Haltezeit 30 min). Anschließend wurden die Proben mit einer Analysenwaage zurück gewogen, um den Massenverlust zu bestimmen.

Tensiometrie

Die Daten für die Oberflächenspannung der Tinten wurden über ein Force Tensiometer (K100, Krüss, Hamburg) aufgenommen. Dabei wurde eine angeraute Platinplatte mit einer Benetzungsstrecke von 40,2 mm in ein PTFE-Probengefäß (0,2 mL) 0,5 mm tief eingetaucht. Es wurde die Plattenmethode nach Wilhelmy angewandt, bei der die wirkende Zugkraft gemessen wurde, welche beim Kontakt der Platte mit der Grenzfläche entsteht.

Viskosimetrie

Die Viskosität der präparierten Tinten wurde über ein Rotationsviskosimeter (Physica MCR 300, Anton Paar, Graz, Österreich) gemessen. Dabei wurde eine Kegel-Platte Messgeometrie mit einem Winkel von $\alpha = 2^\circ$ und einem Kegeldurchmesser von 50 mm verwendet. Die Rotationsmessungen wurden unter einer kontrollierten Scherrate γ von $1 - 1000 \text{ s}^{-1}$ bei 30°C durchgeführt. Dabei wurden zum Schluss die Werte der Viskosität bei einer Scherrate von $\gamma = 1000 \text{ s}^{-1}$ angegeben.

Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Für die Analyse über ICP-OES, erfolgte mindestens eine Dreifachbestimmung der Proben. Dabei wurden die Proben mit Säure in Druck-Temperaturaufschlussystem DAB-2 aufgeschlossen. Anschließend wurden die Elemente mit ICP-OES analysiert.¹

6.2. Gedruckte Strukturen und Varaktoren

Weißlichtinterferometrie

Die Topografien und Profile der gedruckten Schichten wurden mithilfe eines Weißlichtinterferometers (MicroProf® 300, Fries Research & Technology, Bergisch Gladbach) und eines chromatischen Sensors (CWL 300) mit einem Arbeitsbereich von $300 \mu\text{m}$ aufgenommen. Die Aufnahmen weisen eine laterale Auflösung von $20 \mu\text{m}$ auf.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Unter Zuhilfenahme des Rasterelektronenmikroskops wurden die Schichtdicken sowie die Mikrostrukturen der gedruckten Schichten untersucht. Die Querschnitte der Varaktoren wurden hierbei mittels eines Zielpräzisionsinstrumentes (Leica EM TXP, Leica Microsystems, Wetzlar) hergestellt, wobei zunächst die Proben mit einer Diamantsäge zurechtgeschnitten, und anschließend mit einer $5 \mu\text{m}$ SiC Läppfolie poliert wurden. Danach wurden die Proben zusätzlich noch mit einem Ultramikrotom (Leica EM UC7, Leica Microsystems, Wetzlar) getrimmt, wobei eine Schnittgeschwindigkeit von 10 mm s^{-1} und Probenvorschub von 500 nm/Schnitt angewendet wurde. Mit einem Ionenstrahlätzsystem (Leica EM TIC 3X, Leica Microsystems, Wetzlar) wurden die Proben für $3 - 6 \text{ h}$ (6 kV ,

¹ Die Analyse erfolgte über das IAM-AWP, Chemische Analytik am KIT in der Arbeitsgruppe von Dr. Thomas Bergfeldt.

2,2 mA) geätzt. Die Proben wurden anschließend in Argonatmosphäre bei 0,05 mbar mit Au/Pd besputtert (30 mA, WD 50 mm) bis eine Schichtdicke von 2 nm erreicht wurde. Für die mikroskopischen Aufnahmen wurde ein Rasterelektronenmikroskop (Supra 55, Carl Zeiss, Oberkochen) mit einem SE2-, Inlens- oder AsB-Detektor verwendet. Die Bildanalyse erfolgte mit ImageJ [162].

Die EDX Analyse wurde mit einem Silicon Drift Detektor (Ultim Extreme, Oxford Instruments, Abingdon, Vereinigtes Königreich) bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV durchgeführt.

Lichtmikroskopie

Für die Evaluierung der gedruckten Schichten wurde ein digitales Lichtmikroskop (VHX-500FD, Keyence, Neu-Isenburg) mit einem Telezoom-Objektiv (VH-Z20R) mit einer 20- bis 200-fachen Vergrößerung verwendet.

Kapazitätsmessung

Die Kapazitäten und dielektrischen Verluste der gedruckten Varaktoren wurden mittels eines LCR-Meters (E4980AL, Keysight Technologies, Santa Rosa, USA) mit einer Wechselspannung von 1 VRMS bei einer Frequenz von 200 kHz bestimmt. Eine DC-Vorspannung wurde mit einem DC Netzteil (E36105B, Keysight Technologies, Santa Rosa, USA) in Kombination mit einem Biasadapter (16065C, Keysight Technologies, Santa Rosa, USA) mit einem graduellen Spannungsanstieg von 0 - 40 V in 10 V Schritten angelegt. Es wurden dabei jeweils mindestens drei Proben vermessen.

Multiplexer

Um die automatische Messung und Datenauslesung von mehreren gedruckten Varaktoren zu ermöglichen, wurde zusammen mit dem IAI am KIT ein Testadapter entwickelt, welcher in Kombination mit einem Multiplexer verwendet wird. Genauere Informationen dazu können in „Automated Characterisation of Printed Electronics Under Adjustable Ambient Conditions“ von Ungerer et al. [163] gefunden werden. Der Prüfadapter besteht aus einer manuellen Prüfvorrichtung (MA 350/F, Ingum, Konstanz) (s. Abbildung 6.1a), welcher mit verschiedenen Austauschsätzen ausgestattet werden kann und wurde im Rahmen dieser Arbeit für Substrate der Größe 55 mm x 55 mm konzipiert (s. Abbildung 6.1b,c). Der Aufbau sowie die Ausstattung des Prüfadapters erfolgten über Ing. Ludwig Rausch GmbH (Langenzersdorf, Österreich).

Wie in Abbildung 6.1 zu sehen ist, besitzt die untere Probenplatte für die Kontaktierung der gedruckten Elektroden 108 Einbohrungen, welche mit Kontaktsteckhülsen (KS-100 47 05, Ingum) und gefederten Kontaktstiften (GKS-100 305 090 A 2000, goldbeschichtetes CuBe, 0,9 mm Durchmesser, Ingum) ausgestattet sind. Die Kontaktstifte sind so angebracht, dass sie nach oben aus der unteren Probenplatte herausragen, um die zu untersuchende

Probe von unten zu kontaktieren. Nach dem Auflegen und Ausrichten des Foliensubstrats auf die untere Platte wirkt beim Schließen der Vorrichtung eine Federkraft von 2 N, welches für eine Substratdicke von 175 µm ausgelegt ist. Die 108 Kontaktsteckhülsen sind mit abgeschirmten Drähten verbunden, die zu zwei Kabelbäumen (Force- und Sense-Verbindung) gebündelt, und mit einem Multiplexer (DIN 41612-Stecker) verbunden sind. Für den Multiplexer wurden die Kontaktstifte des Prüfadapters von zwei Relais (3570-1419-054, Comus International) gesteuert, und die Steuerung des Multiplexers erfolgte über ein Raspberry Pi Pico. Die vier BNC-Ausgänge des Multiplexers wurden mit dem LCR-Meter verbunden und die Steuerung wurde über Python- und MicroPython-Skripte auf dem PC und dem Raspberry Pi des Multiplexers durchgeführt um die Varaktoren über Vier-Punkt-Messungen zur charakterisieren.

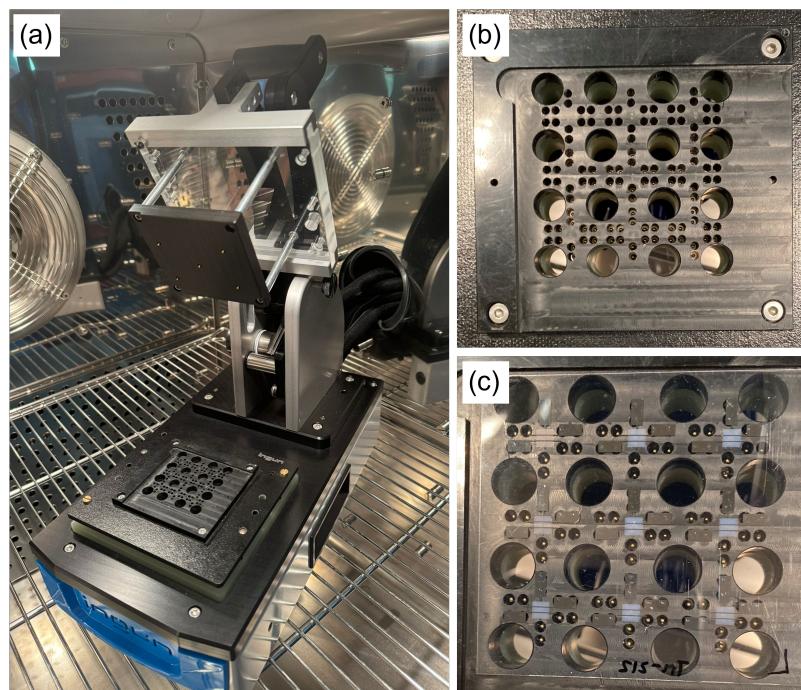


Abbildung 6.1.: Darstellung des (a) Prüfadapters, sowie die untere Probenplatte (b) ohne Substrat und (c) mit bedrucktem Substrat.

Teil IV.

Entwicklung zweiphasiger Tintensysteme

7. Die Rolle ferroelektrischer Komponente in steuerbaren Varaktoren

In der Literatur nehmen ferroelektrische Materialien wie BST und P(VDF-TrFE) durch ihre Fähigkeit zur Polarisation eine zentrale Rolle in der Anwendung als Varaktoren ein [32, 134, 136]. Durch die Kombination dieser beiden Materialien, kann ein Kompositmaterial mit exzellenten dielektrischen Eigenschaften und hervorragender mechanischer Performance erhalten werden. Aufgrund ihres komplizierten und umständlichen Syntheseprozesses, welche auch mit hohen Kosten verbunden sind, sowie der aktuellen Diskussion der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) zu einem potentiellen Verbot der sogenannten Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS), stellt sich die Frage nach alternativen Produkten, welche sowohl kostengünstig als auch kommerziell erhältlich sind [29, 113]. Daher wird in diesem Teil der Arbeit untersucht, zu welchem Anteil die jeweiligen ferroelektrischen Komponenten die dielektrischen Eigenschaften des Kompositsystems beeinflussen. Hierfür werden die ferroelektrischen keramischen und polymeren Bestandteile der Komposittinte jeweils mit nicht-ferroelektrischen Materialien wie Al_2O_3 anstelle von BST verwendet und P(VDF-TrFE) durch PMMA ersetzt. Schlussendlich werden dadurch mit BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ drei verschiedene funktionelle Tinten erhalten, welche auf ihre Druckbarkeit und dielektrischen Eigenschaften getestet werden (s. Abbildung 7.1). Dieses Kapitel enthält Inhalte aus der eingereichten Publikation „Fabrication of Inkjet Printed Tunable BST/P(VDF-TrFE) Dielectrics for Flexible Varactors“[164].

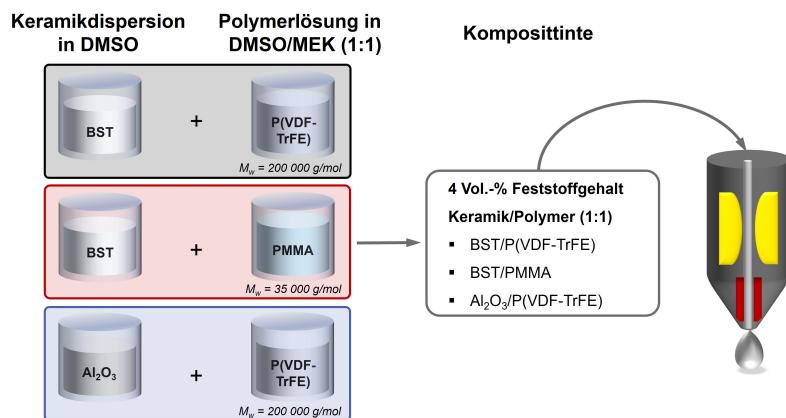


Abbildung 7.1.: Schematischer Experimentalablauf dieses Teilkapitels zur Untersuchung tintenstrahlgedruckter BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ Varaktoren.

7.1. Tintenpräparation

Für die Herstellung der Keramiktinten wurden die BST- und Al_2O_3 -Dispersionen nach dem Mahlprozess über die Laserbeugung analysiert und weisen eine monodisperse Partikelgrößenverteilung in beiden Fällen auf (s. Abbildung 7.2). Für die BST-Partikel konnten relativ kleine Partikel mit einer engen Verteilung erhalten werden ($d_{10} = 53 \text{ nm}$, $d_{50} = 68 \text{ nm}$ und $d_{99} = 115 \text{ nm}$). Indem die Mahldauer für beide Pulver bei 1 h gehalten wurde, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, ist bei der Al_2O_3 -Dispersion eine breitere Partikelgrößenverteilung mit größeren Partikeln zu beobachten ($d_{10} = 86 \text{ nm}$, $d_{50} = 167 \text{ nm}$ und $d_{99} = 389 \text{ nm}$).

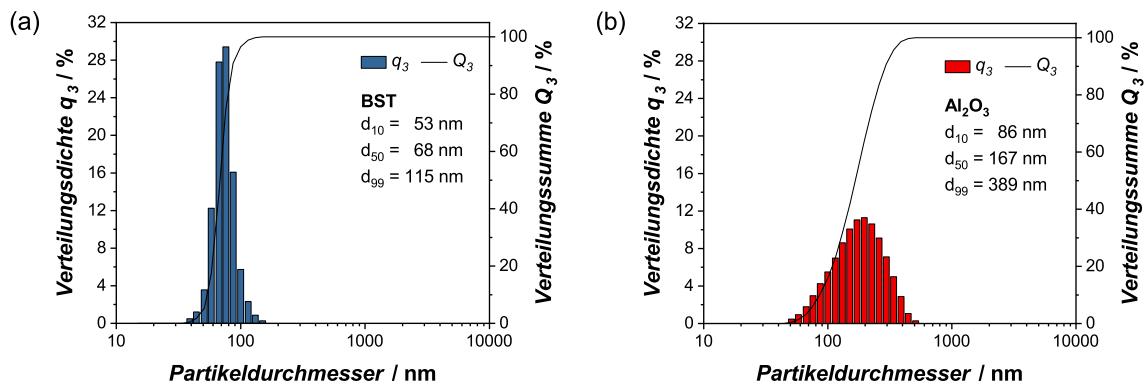


Abbildung 7.2.: Darstellung der Partikelgrößenverteilung der BST-Dispersion (links) und der Al_2O_3 -Dispersion nach 60 min Mahldauer mit 200 μm ZrO_2 -Mahlkugeln.

Dies kommt durch die mechanischen Eigenschaften von Al_2O_3 zustande, da es ein sehr hartes Material ist. Aus diesem Grund verbleibt nach der Mahlung mit ZrO_2 -Mahlkugeln ein signifikanter Anteil an ZrO_2 (16,3 Gew.-%) in der Dispersion, welche durch die Abrasion der Mahlkugeln entstehen, wie durch die Analyse mittels ICP-OES gezeigt werden konnte. Dies erlaubt somit keine weitere Verringerung der Al_2O_3 -Partikelgröße ohne signifikanten Abrieb durch die Mahlung [165]. Da aber weder Al_2O_3 noch ZrO_2 ferroelektrische oder steuerbare Eigenschaften aufweisen, kann hier der Einfluss des ZrO_2 -Gehaltes vernachlässigt werden. Für die BST-Dispersion wurde dagegen nur eine kleine Konzentration an ZrO_2 (0,9 Gew.-%) detektiert. Die spezifische Oberfläche der verdampften Dispersionen wurden ebenfalls bestimmt und weisen eine Oberfläche von $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für das BST-Pulver und $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für das Al_2O_3 -Pulver auf. Hier wird nochmal verdeutlicht, dass durch die Härte des Aluminiumoxids die Partikel nicht feiner gemahlen werden konnten und deshalb nur eine halb so große spezifische Oberfläche besitzen. Diese Beobachtung konnte auch über die REM-Aufnahmen gemacht werden, welche in Abbildung 7.3 dargestellt sind. Die BST-Partikel weisen eine deutlich geringere Größe auf und verfügen über eine ungleichförmige Form mit scharfen Kanten (s. Abbildung 7.3a). Im Vergleich dazu sind die Al_2O_3 -Partikel in Abbildung 7.3b größer mit einer breiteren Partikelgrößenverteilung und bestehen aus sphärischen Partikeln. Da jedoch beide Dispersionen einen d_{99} -Wert von deutlich unter 1 μm besitzen, können diese, den Anforderungen des Tintenstrahldrucks entsprechend, eingesetzt werden (s. Kapitel 2.3.1).

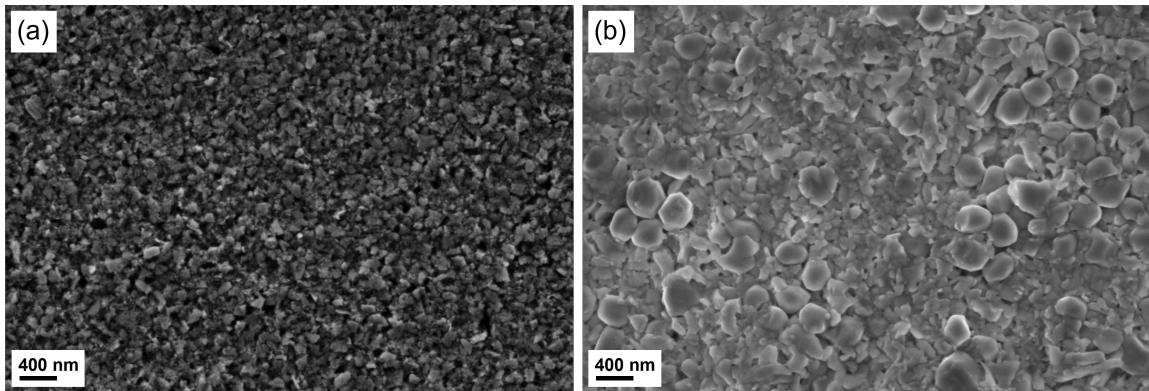


Abbildung 7.3.: Darstellung der Partikelgrößen der (a) BST-Pulver und (b) Al_2O_3 -Pulver nach 60 min Mahldauer mit 200 μm ZrO_2 -Mahlkugeln.

In Kapitel 3.5.1 wurden verschiedene zweiphasige Kompositsysteme vorgestellt, wobei die Gruppe der BST/P(VDF-TrFE) sicherlich am meisten vertreten war, da BST und P(VDF-TrFE) durch ihre ferroelektrischen Eigenschaften die relative Permittivität und dielektrische Steuerbarkeit des Materials stark beeinflussen können. Auch andere Systeme mit teilweise ferroelektrischen Komponenten wie BST/PMMA [31] und MgO/P(VDF-TrFE) [32] wurden untersucht, weshalb sich die Frage stellt, inwieweit die jeweiligen Keramiken und Polymere zu den dielektrischen Eigenschaften der gedruckten Varaktoren beitragen. Um den Anteil der einzelnen ferroelektrischen Komponenten zu untersuchen, wurden deshalb drei verschiedene Komposittinten - BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA und Al_2O_3 /P(VDF-TrFE) - hergestellt. Hierbei wurde Al_2O_3 als Alternative zum BST verwendet und PMMA wurde als nicht-ferroelektrische Ersatzkomponente für das P(VDF-TrFE) ausgewählt, da diese beiden Materialien keine steuerbaren Eigenschaften besitzen [108]. Das kurzkettige PMMA ($M_w = 35.000 \text{ g mol}^{-1}$) wurde dabei verwendet, da in einer vorherigen Arbeit gezeigt wurde, dass kurzkettige Polymere eine bessere Druckbarkeit gewährleisten [30]. Allerdings musste aufgrund der geringeren Viskosität des kürzeren Polymers eine größere Menge an DMSO hinzugegeben werden, um die Druckbarkeit der Tinte zu verbessern. Auf diese Weise konnten drei verschiedene druckbare Komposittinten erhalten werden, welche auf ihr dielektrisches Verhalten untersucht wurden. In Tabelle 7.1 sind die Viskositäten und Oberflächenspannungen der Komposittinten mit den berechneten *Oh*-Zahlen enthalten. Hier ist zu sehen, dass BST/PMMA im Vergleich zu den P(VDF-TrFE)-basierten Tinten, eine deutlich geringere Viskosität aufgrund des kurzkettigen PMMAs aufweist. Aus diesem Grund wurde bei der Tintenherstellung der Anteil von DMSO auf ein Verhältnis von DMSO/MEK (2:1) erhöht, um der niedrigen Viskosität entgegenzuwirken und die Druckbarkeit zu gewährleisten. Die Oberflächenspannungen der Tinten sind dabei vergleichbar, wobei die *Oh*-Zahl der BST/PMMA-Tinte etwas geringer ausfällt. Jedoch konnte auch hier eine stabile Tropfenbildung erreicht werden.

Tabelle 7.1.: Übersicht der fluidmechanischen Eigenschaften der Komposittinten.

Tinte	Viskosität [mPa s]	Oberflächenspannung [mN m ⁻¹]	Oh-Zahl [a.u.]
BST/P(VDF-TrFE)	7,7	20,9	0,20
BST/PMMA	2,7	24,2	0,06
Al ₂ O ₃ /P(VDF-TrFE)	5,8	22,4	0,14

7.2. Gedruckte Strukturen und Varaktoren

Beim Trocknungsprozess der Komposittinten ist es das Ziel den CSE zu vermeiden. Dieses Verhalten spielt beim Tintenstrahldruck eine große Rolle und stellt die Fertigung und Anwendung von gedruckten Varaktoren vor Herausforderungen [28]. Der CSE kann durch diverse Parameter beeinflusst werden, z.B. durch die Substrattemperatur [166, 167], die Feuchtigkeit [168], den Dampfdruck des Lösungsmittels [169], die Umgebungstemperatur [170] sowie die Tintenformulierung im Sinne der Tintenkonzentration und die Verdampfungsrate bzw. das Zusammenspiel zwischen Lösungsmittelverdampfung und die Veränderung der Viskosität [171] der Komposittinte. Für das BST/P(VDF-TrFE)-System hat sich eine Mischung aus DMSO, einem hoch siedenden Lösungsmittel, und MEK, einem niedrig siedenden Lösungsmittel bewährt, in welchen sowohl das P(VDF-TrFE) als auch das PMMA gelöst werden kann. Durch die Verwendung von DMSO und MEK wurde möglicherweise die Verdampfung am Rand der gedruckten Struktur durch die Anpassung der Substrattemperatur unterdrückt wie sie von Soltman et al. [166] für PEDOT/PSS beschrieben wurde. In Abbildung 7.4 sind die Topografien mit den dazugehörigen Profilen von BST/P(VDF-TrFE)-Tropfen (Tropfenzahl von $n = 256$) bei verschiedenen Substrattemperaturen zu sehen. Bei einer höheren Substrattemperatur von 65°C ist der *coffee stain effect* sehr stark ausgeprägt. Dieser wurde jedoch mit abnehmender Substrattemperatur zunehmend verringert bzw. unterdrückt, sodass bei 55°C eine gleichmäßige gedruckte Schicht erhalten wurde.

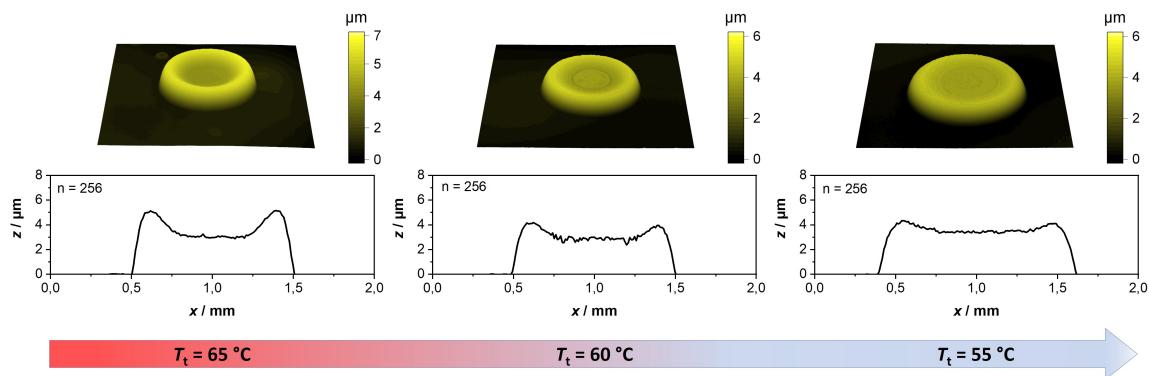


Abbildung 7.4.: Darstellung der Topografie und der dazugehörigen Profile von BST/P(VDF-TrFE) mit einer Tropfenzahl $n = 256$ bei einer Trocknungstemperatur von $T_t = 65 - 55^\circ\text{C}$. Es ist zu beobachten, dass mit abnehmender Trocknungstemperatur der CSE unterdrückt wird.

Über theoretische numerische Modellierungen, welche auf Polymerlösungen und kolloidale Dispersionen anwendbar sind, hat Ozawa et al. [171] gezeigt, dass die endgültige Form des getrockneten Films sich mit steigender Startkonzentration der Tinte bzw. mit abnehmender Verdampfungsrate von einem punktförmigen (also im Zentrum stärker ausgeprägt) zu einer ringförmigen (CSE) Struktur verändert. Um den CSE zu verhindern und einen gleichmäßigen getrockneten Films zu erhalten, muss ein feines Gleichgewicht zwischen der Verdampfungsrate des Lösungsmittels und der Veränderung in der Viskosität gefunden werden. In dem hier verwendeten System wäre es möglich, dass in dem Lösungsmittelgemisch von DMSO und MEK zunächst das leichter flüchtige MEK verdampft. Dadurch kommt zu einer Erhöhung der Viskosität durch den relativen Anstieg der Feststoffkonzentration sowie des verbleibenden DMSO. Dies führt dazu, dass die Partikel nicht mehr so einfach an den Rand der gedruckten Struktur wandern können, wodurch der CSE verhindert wird.

Diese Beobachtung kann auf größere Flächen übertragen werden und durch die Optimierung des Lösungsmittelverhältnis, der Substrattemperatur T_t und des Tropfenabstands p werden so gleichmäßige Schichten für alle drei gedruckten Kompositmaterialien erhalten (s. Abbildung 7.5).

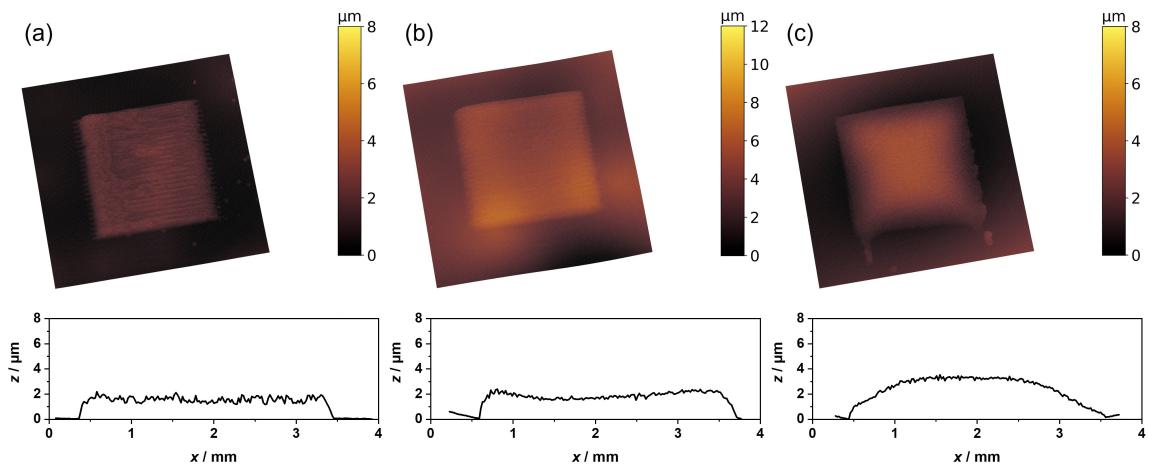


Abbildung 7.5.: Darstellung der Topografien und Profile von (a) BST/P(VDF-TrFE) ($T_t = 45^\circ\text{C}$), (b) BST/PMMA ($T_t = 50^\circ\text{C}$), (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P(VDF-TrFE)}$ ($T_t = 50^\circ\text{C}$) über die Weißlichtinterferometrie. Die Profile wurden orthogonal zu der Druckrichtung aufgenommen. Der Druck der Schichten erfolgte bei $T_n = 30^\circ\text{C}$ und $p = 60 \mu\text{m}$.

Die Methode der Weißlichtinterferometrie gibt ein erstes Indiz für die Dicke der dielektrischen Schichten. Die BST/P(VDF-TrFE)- und BST/PMMA-Schichten haben eine Schichtdicke von ca. 2 µm, während $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P(VDF-TrFE)}$ eine Dicke von 3,5 µm aufweist. Die Aufnahme der Topografien und der Profile erfolgt über die Weißlichtinterferometrie, wobei transparente Proben, wie sie hier vorhanden sind, eine Herausforderung für das Weißlichtinterferometer darstellen und keine präzisen Messergebnisse garantieren. Daher kann diese Methode lediglich für eine erste grobe Messung der Schichtdicke verwendet werden [172]. Für eine genaue Schichtdickenbestimmung wurde das REM zu Hilfe gezogen, welches im Anschluss diskutiert wird. Bei Betrachtung der Topografie, sowie der Profile der gedruckten Strukturen wird ersichtlich, dass diese keinen CSE aufweisen. Die Profile

wurden dabei orthogonal zur Druckrichtung abgebildet und es ist wichtig zu erwähnen, dass die Profile in der z-Achse im μm -Bereich abgebildet ist, während die x-Achse im mm-Bereich dargestellt ist. Somit sind die Profile in der Abbildung stark in die z-Richtung verzerrt. Des Weiteren ist die effektive Fläche der Varaktoren für die Metall-Isolator-Metall (MIM) Struktur ausreichend klein mit einer Größe von $0,016 - 0,031 \text{ mm}^2$ und besetzt somit nur einen minimalen Teil der gedruckten Struktur wie sie in Abbildung 7.6 gezeigt sind. Das Design des Varaktors setzt sich aus zwei unteren Elektroden und einer oberen Elektrode zusammen. Hier liegt der Vorteil des Designs darin, dass immer zwei Varaktoren vermessen werden können, auch wenn eine Elektrode durch einen Druckfehler in der Leiterbahn unterbrochen werden sollte (s. Abbildung 7.6a). Hier wird auch ersichtlich, dass die effektive Kondensatorfläche der BST/PMMA Probe größer ($0,031 \text{ mm}^2$) ist im Vergleich zu BST/P(VDF-TrFE) ($0,018 \text{ mm}^2$) und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P(VDF-TrFE)}$ ($0,016 \text{ mm}^2$), da es zu einer Tintenspreizung der oberen Elektrode auf der Kompositoberfläche kommt (s. Abbildung 7.6b,c und Tabelle 7.2).

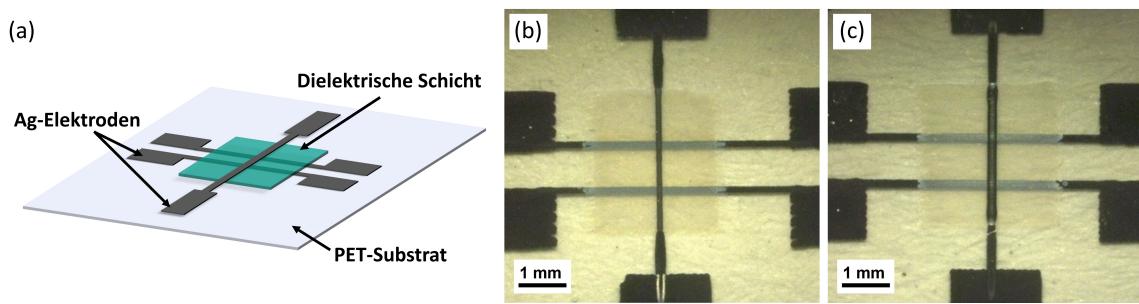


Abbildung 7.6.: (a) Design des Varaktors mit einer MIM-Struktur, bei der zuerst zwei untere Elektroden, dann eine dielektrische Schicht und anschließend eine obere Elektrode gedruckt wurde. (b) zeigt die Strukturen von den Silberelektroden und den dielektrischen Schichten BST/P(VDF-TrFE) bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P(VDF-TrFE)}$ und (c) BST/PMMA, bei der eine Tintenspreizung der oberen Elektrode beobachtet werden konnte.

Für eine präzise Bestimmung der Schichtdicken wurde das REM zu Hilfe genommen, nachdem der vollständige Varaktor auf das PET-Substrat gedruckt wurde. Der Varaktorquerschnitt zeigt hierbei eine untere gedruckte Elektrode, eine obere Elektrode sowie die dielektrische Schicht dazwischen (s. Abbildung 7.7). Die Schichtdicken der Varaktoren sind relativ dünn mit $1,33 \pm 0,16 \mu\text{m}$ für BST/P(VDF-TrFE), $1,24 \pm 0,11 \mu\text{m}$ für BST/PMMA und $1,70 \pm 0,41 \mu\text{m}$ für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P(VDF-TrFE)}$. Für die BST/P(VDF-TrFE) und BST/PMMA Proben konnten konsistente Schichtdicken erhalten werden. Für den Fall von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P(VDF-TrFE)}$ ist jedoch für den Querschnitt eine raue Oberfläche der dielektrischen Schicht zu beobachten, welches in einen größeren Fehler resultiert. Wie in Abbildung 7.7c zu sehen ist, könnte diese Observation stark mit den deutlich größeren Al_2O_3 -Partikeln korrelieren, welches somit zu einer höheren Oberflächenrauigkeit und einer unebenen Schichtverteilung führt.

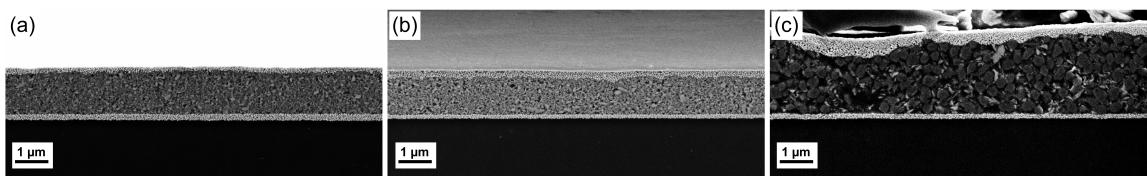


Abbildung 7.7.: REM-Querschnitte der gedruckten (a) BST/P(VDF-TrFE), (b) BST/PMMA und (c) Al₂O₃/P(VDF-TrFE) Varaktoren.

7.3. Dielektrische Eigenschaften

Für die Berechnung der Steuerbarkeit der Varaktoren wurde das parallele Plattenkondensator-Modell als Grundlage angewendet. Allerdings wurde die über die Platten hinausreichende dielektrische Schicht nicht berücksichtigt. Diese ist auf die prozessbedingte Herstellung mittels Tintenstrahldruck zurückzuführen, welches in Abbildung 7.6a dargestellte Design resultiert. Darüber hinaus wurde durch das Modell die oben genannten Toleranzen der Schichtdicken außen vor gelassen. Weiter wurde davon ausgegangen, dass die resultierenden Feldinhomogenitäten vernachlässigbar sind, da die lateralen Abmessungen des Varaktors im Vergleich zur Dicke der dielektrischen Schicht groß sind. Da es sich bei der Steuerbarkeit zudem um einen relativen Wert handelt, der aus zwei Kapazitätsmessungen am selben Kondensator berechnet wurde, erfolgte die Annahme, dass sich die aus diesen Feldinhomogenitäten resultierenden Abweichungen in der Berechnung weitgehend gegenseitig aufheben und daher einen adäquaten Ansatz zum Vergleich der drei dielektrischen Varaktorsysteme darstellt. Die Werte für die Dicken und Flächen sind in Tabelle 7.2 dargestellt. Die Kapazitäten der Kondensatoren befinden sich im pF-Bereich, wobei Al₂O₃/P(VDF-TrFE) eine geringe Kapazität von 0,72 pF besitzt. Diese kommt durch die geringe relativen Permittivität des Kompositmaterials zustande. Im Gegensatz dazu sind die Kapazitäten von BST/PMMA und BST/P(VDF-TrFE) mit jeweils 4,09 pF und 5,95 pF höher. Für den Gütefaktor kann beobachtet werden, dass die Zugabe von P(VDF-TrFE) zu einem höheren Gütefaktor bzw. zu einem niedrigeren Verlust führt. Hier wurden für BST/P(VDF-TrFE) und Al₂O₃/P(VDF-TrFE) Gütefaktoren von über 20 erreicht, während BST/PMMA einen geringeren Wert von 13,8 aufweist. Jedoch berichtet Mikolajek et al. [30] für ein gedrucktes BST/PMMA-Kondensatorsystem einen dielektrischen Verlust von $\tan \delta = 0,043$, welches einer Güte von 23 entspricht. In einem realen Kondensator, d.h. einem handelsüblichen elektronischen Bauteil, sind im gesamten dielektrischen Verlust eines Kondensatorsystems auch ohmsche Verluste enthalten, die unter anderem aus dem Widerstand von Leitungen und Elektroden herrühren. Tatsächlich weist die obere Elektrode der BST/PMMA-Probe im Gegensatz zu BST/P(VDF-TrFE) und Al₂O₃/P(VDF-TrFE) einen hohen Widerstand im kΩ-Bereich und darüber auf, wenn nur eine Schicht einer Ag-Nanopartikel-Elektrode gedruckt wurde. Für die anderen beiden Systeme wurden dagegen Widerstände im unteren Ω-Bereich gemessen. Das Drucken von mehreren Ag-Nanopartikel-Tintenschichten übereinander, d.h. drei (s. Abbildung A.1), verringert den Widerstand in den niedrigen Ω-Bereich und erhöht den Gütefaktor von ursprünglich 3,6 auf 13,8. Dennoch ist es offensichtlich, dass der Elektrodenwiderstand einen starken Einfluss auf den gesamten dielektrischen Verlust des Dielektriums der BST/PMMA-Varaktoren

hat, wie es auch an den Poren in einigen Bereichen der oberen Elektrode erkennbar ist (siehe Abbildung A.1b). Nau et al. [173] erwähnt auch eine hohe Oberflächenrauheit und mögliche Zackenbildung beim Druck von tintenstrahlgedruckten Elektroden auf gedrucktes PMMA. Die beobachtete Oberflächenrauheit könnte auch mit der Auswahl der Lösungsmittel zusammenhängen. In diesem Fall wurde DMSO/MEK (1:1) zur Lösung der Polymere, einschließlich PMMA, verwendet, um die Vergleichbarkeit zwischen den drei Tinten sicherzustellen. Da sich aber PMMA in DMSO/MEK sehr schlecht löst (Auflösungszeit von etwa 4 h im Vergleich zu 10 min für P(VDF-TrFE) in DMSO/MEK), erhöht dies möglicherweise die Schwierigkeit einer homogenen Vermischung von BST und PMMA. Somit wurde die Oberflächenrauheit und damit auch die Grenzfläche zwischen Elektrode und Dielektrikum (im Gegensatz zur Arbeit von Mikolajek et al. [30]) weiter verschlechtert. Des Weiteren ist in der Literatur vorzufinden, dass eine erhöhte Porosität ebenfalls in einen höheren Verlustfaktor, und damit einen niedrigen Gütefaktor resultiert [174, 175]. Über eine Bildanalyse konnte für BST/PMMA eine Porosität von 8 % berechnet werden (s. Abbildung A.2). Durch die Kombination mit BST, welches sich durch eine hohe relative Permittivität auszeichnet, besitzen die beiden Dielektrika BST/P(VDF-TrFE) und BST/PMMA ebenso eine hohe relative Permittivität. Hier wurde für BST/P(VDF-TrFE) mit $\epsilon_r = 34,1$ der höchste Wert gemessen, gefolgt von BST/PMMA mit $\epsilon_r = 26,9$. Im Gegensatz dazu, hat $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ einen relativ geringen Wert von $\epsilon_r = 8,7$.

Tabelle 7.2.: Zusammenfassung der dielektrischen Schichtdicken d und Flächen A der Varaktoren sowie die Kapazitäten C , der Gütefaktoren Q , der relativen Permittivitäten ϵ_r und der Steuerbarkeiten τ der BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ Varaktoren.

Varaktor	d [μm]	A [mm ²]	C [pF]	Gütefaktor	ϵ_r	$\tau @ 23 \text{ V} \mu\text{m}^{-1}$ [%]	$\tau_{max} @ 40 \text{ V}$ [%]
BST/P(VDF-TrFE)	$1,33 \pm 0,16$	$0,018 \pm 0,001$	$4,09 \pm 0,02$	$27,7 \pm 0,2$	$34,1 \pm 4,5$	$9,64 \pm 0,01$	$12,80 \pm 0,01$
BST/PMMA	$1,24 \pm 0,11$	$0,031 \pm 0,002$	$5,95 \pm 0,73$	$13,8 \pm 3,2$	$26,9 \pm 4,4$	$6,77 \pm 0,16$	$10,29 \pm 0,16$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$	$1,70 \pm 0,41$	$0,016 \pm 0,001$	$0,72 \pm 0,06$	$22,7 \pm 4,6$	$8,7 \pm 2,3$	$0 \pm 0,12$	$0 \pm 0,12$

Die erhaltenen Werte stimmen gut mit den theoretischen Berechnungen des Looyenga-Modells überein (s. Kapitel 3.2). Mit $\epsilon_{r,BST} = 100$ [129], $\epsilon_{r,\text{Al}_2\text{O}_3} = 9$ [176], $\epsilon_{r,P(\text{VDF-TrFE})} = 10$ [117] und $\epsilon_{r,PMMA} = 2,25$ [108] @1 kHz, bei einem Volumenanteil von $\varphi_c = 0,5$ wurden für die effektiven relativen Permittivitäten $\epsilon_r = 39$ für BST/P(VDF-TrFE), $\epsilon_r = 26$ für BST/PMMA und $\epsilon_r = 10$ für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ erhalten.

Bei der Betrachtung der Steuerbarkeit der gedruckten Varaktoren weist die Kombination der nicht-ferroelektrischen Keramik mit dem ferroelektrischen Polymer keine messbare Steuerbarkeit auf. Hier bleibt die relative Permittivität von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ in Anwesenheit eines elektrischen Feldes unverändert (s. Abbildung 7.8). Andererseits wurde bei der Verwendung einer ferroelektrischen Keramik mit einem nicht-ferroelektrischen Polymer beobachtet, dass sich die relative Permittivität von BST/PMMA in der Anwesenheit eines elektrischen Feldes verringert und eine Steuerbarkeit von $6,77 \% @ 23 \text{ V} \mu\text{m}^{-1}$ mit einer maximalen Steuerbarkeit von $\tau_{max} = 10,29 \% @ 40 \text{ V}$ messbar ist. Beim Austausch des PMMA mit ferroelektrischem P(VDF-TrFE) erhöht sich die Steuerbarkeit auf $9,64 \% @ 23 \text{ V} \mu\text{m}^{-1}$ mit einem τ_{max} von $12,80 \% @ 40 \text{ V}$ für die ferroelektrische Mischung von

BST/P(VDF-TrFE). Obwohl sowohl BST als auch P(VDF-TrFE) ferroelektrische Eigenschaften besitzen implizieren diese Ergebnisse, dass nur die gedruckten Schichten mit der ferroelektrischen Keramik steuerbare Eigenschaften besitzen. Bei der Kombination mit einer nicht-ferroelektrischen Keramik, wie es hier für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ der Fall ist, können keine steuerbaren Eigenschaften festgestellt werden. Ausgehend von den Resultaten, welche durch BST/P(VDF-TrFE) und BST/PMMA erhalten wurden, kann angenommen werden, dass das BST den Hauptbeitrag zur Steuerbarkeit der gedruckten Varaktoren leistet. Dieser Effekt scheint im Falle des BST/P(VDF-TrFE)-Kompositen durch die Anwesenheit von P(VDF-TrFE) noch weiter verstärkt zu werden.

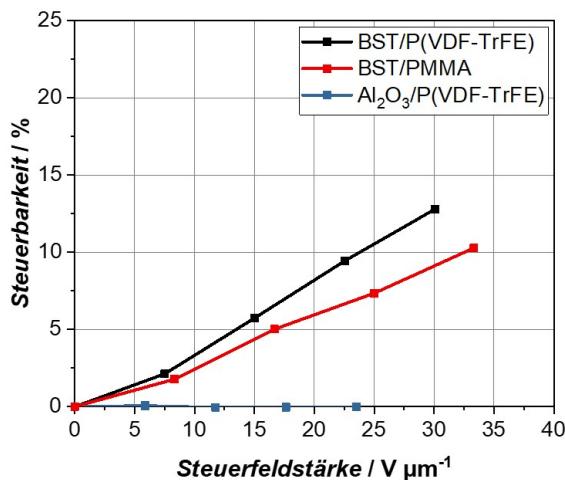


Abbildung 7.8.: Darstellung der Steuerbarkeit in Abhängigkeit des elektrischen Feldes für die BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ Varaktoren bei 200 kHz.

7.4. Rekapitulation

Basierend auf BST, Al_2O_3 , P(VDF-TrFE) und PMMA wurden erfolgreich drei ferroelektrische Tinten hergestellt. Hierfür wurden die keramischen Dispersionen über eine Rührwerkskugelmühle gemahlen und anschließend mit Polymerlösungen vermischt. Durch die Anpassung der Trocknungstemperatur konnte der CSE unterbunden werden und homogene Schichten mit einer Dicke von 1,24 - 1,70 μm realisiert werden. Unter Verwendung von Silbernanopartikeltinte als Elektrodenmaterial konnten gedruckte Varaktoren mit BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ als Dielektrikum hergestellt, und auf ihre dielektrischen Eigenschaften untersucht werden. In der Literatur existieren zahlreiche, auf BST basierende, Kompositssysteme (s. Kapitel 3.5.1), wobei jedoch nach bisherigem Kenntnisstand noch von keinen vollständig tintenstrahlgedruckten Varaktoren berichtet wurde, die auf ihre Steuerbarkeit getestet wurden. Die Kompositssysteme, welche die ferroelektrische BST-Keramik beinhalten, d.h. BST/P(VDF-TrFE) und BST/PMMA, konnten in Anwesenheit eines elektrischen Feldes eine Steuerbarkeit von 9,64 % bzw. 6,77 % @23 V μm^{-1} demonstrieren. Für das BST/PMMA stimmen diese Werte gut mit den von Liu et al. [31] über Airbrush hergestellten Varaktoren auf PCB überein. Im Gegensatz dazu

sind trotz eines hohen Gütefaktors von 22,7, für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P(VDF-TrFE)}$ keine steuerbaren Eigenschaften vorzufinden. Bei vergleichbarer Schichtdicke kann für BST/PMMA eine maximale Steuerbarkeit von 10,29 % @40 V gemessen werden. Jedoch war der Gütefaktor im Vergleich dazu relativ niedrig mit einem Wert von 13,8, wobei davon auszugehen ist, dass das hauptsächlich mit dem ohmschen Widerstand der oberen gedruckten Elektrode zusammenhängt. Zusätzlich wäre es möglich, dass eine erhöhte Porosität in der dielektrischen Schicht, welche durch die Inkompatibilität von BST, PMMA und der verwendeten Lösungsmittel DMSO und MEK zustande kommt, den dielektrischen Verlust weiter erhöht. Für das BST/P(VDF-TrFE)-System konnten die besten dielektrischen Eigenschaften im Bezug auf die Steuerbarkeit mit einem Maximalwert von 12,80 % @40 V und auf einen hohen Gütefaktor von 27,7 im Vergleich zu ihren teilweise nicht-ferroelektrischen Pendants BST/PMMA und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P(VDF-TrFE)}$ erhalten werden. Dies impliziert, dass durch die Verwendung von ferroelektrischen Materialien für sowohl die Keramik- als auch die Polymerkomponente in einem Kompositssystem, die dielektrischen Eigenschaften - vor allem die Steuerbarkeit - verbessert werden können.

8. Untersuchung des Einflusses der Partikel- und Kristallitgröße

Im zweiten Teil der Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf der keramischen Komponente der BST/P(VDF-TrFE) Komposittinte. Durch die systematische Variation der Partikel- und Kristallitgröße wurde untersucht, inwiefern diese einen der Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften haben und zu welchem Grad die Steuerbarkeit und der dielektrische Verlust beeinflusst werden. Durch den Einsatz verschiedener ZrO_2 -Mahlkugelgrößen (200 µm, 400 µm und 800 µm) während des Herstellungsprozesses der keramischen BST-Dispersion und der Veränderung der Sintertemperatur (700 °C, 900 °C, 1100 °C) nach dem Mahlprozess mit anschließender Redispergierung, konnten die Partikelgrößen und Kristallitgrößen modifiziert werden. Durch die anschließende Zugabe von P(VDF-TrFE) konnten die Komposittinten gedruckt, und in einem Varaktorsystem getestet werden (s. Abbildung 8.1). Dieses Kapitel enthält Inhalte aus der veröffentlichten Publikation „Impact of Particle and Crystallite Size of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ on the Dielectric Properties of BST/P(VDF-TrFE) Composites in Fully Printed Varactors“[177].

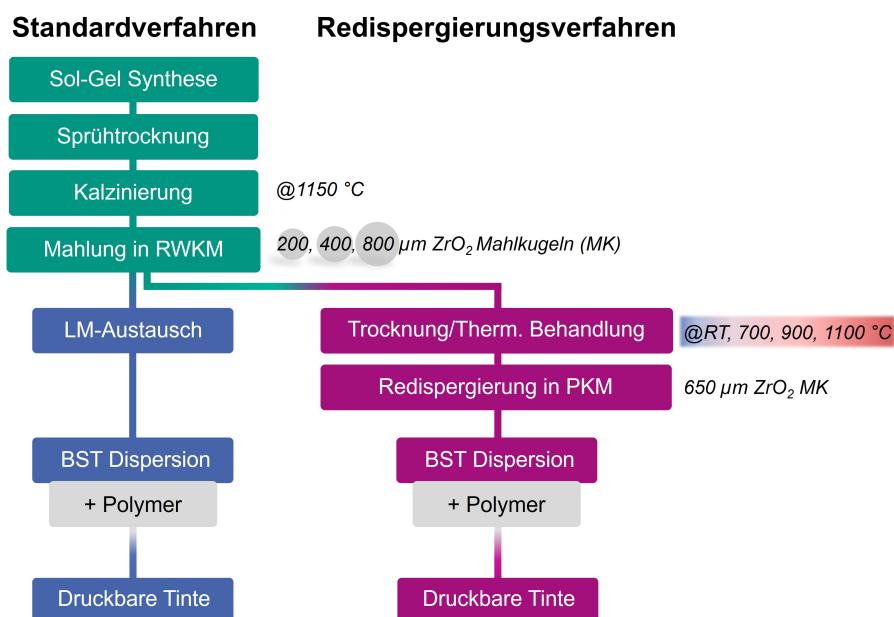


Abbildung 8.1.: Schematischer Experimentalablauf zur Untersuchung des Einflusses der Partikel- und Kristallitgröße.

8.1. Mahlprozess

Um verschiedene Partikelgrößen zu erzielen, wurde das BST-Pulver nach der Synthese mit anschließender Sprühtrocknung und Kalzinierung bei 1150 °C zunächst in der Rührwerksgugelmühle mit verschiedenen Größen von ZrO₂ Mahlkugeln gemahlen (200 µm, 400 µm, 800 µm). Für das ungemahlene BST-Pulver wurde ein d_{99} -Wert von 175 µm über die Laserbeugung gemessen, wobei hier noch große Aggregate mit einer trimodalen Verteilung zu sehen sind (s. Abbildung A.3a). Nach 1 h Mahldauer wurden die Partikelgrößenverteilungen erneut kontrolliert und die d_{99} -Werte der mit 800 µm (Gruppe C), 400 µm (Gruppe B) und 200 µm (Gruppe A) großen ZrO₂ Mahlkugeln gemahlenen Dispersionen weisen eine bi- bzw. monomodale Verteilung auf. Diese wurden jeweils auf eine Durchschnittsgröße von 2270 nm, 150 nm, und 115 nm reduziert (s. Abbildung A.3b-d). Der erhöhte d_{99} -Wert von BST-C ist dabei durch die Präsenz eines zweiten Peaks bei größeren Partikeldurchmessern zu erklären. Dieser entsteht durch die verringerte Beanspruchungszahl bei der Verwendung größerer Mahlkugelgrößen von 800 µm bei gleichbleibender Masse [178]. Es verbleiben daher einige größere Aggregate in der Dispersion, die nicht ausreichend gemahlen wurden (s. Abbildung A.3b). Die Betrachtung der Modalwerte mit jeweils 69 nm, 70 nm und 65 nm zeigt jedoch, dass diese Werte keine großen Diskrepanzen aufweisen. Des Weiteren ist der Anteil der größeren Partikel vernachlässigbar, da die Partikelgrößenverteilung eine Volumenverteilung darstellt und somit nur einen geringen Anteil ausmacht. Mit sinkenden Mahlkugelgrößen verkleinert sich ebenso die Partikelgröße. Die korrespondierenden spezifischen Oberflächen sind in Tabelle 8.1 dargestellt. Im Vergleich zu dem groben BST, welches eine spezifische Oberfläche von 5 m² g⁻¹ besitzt, kommt es durch den Mahlprozess mit sinkender Mahlkugelgröße zu einer 5 - 8-fachen Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. Dementsprechend wurde die Partikelgröße d_{BET} ebenfalls verringert. Diese Beobachtung kann auch bei der Untersuchung der BST-Pulver durch REM-Aufnahmen bestätigt werden (s. Abbildung A.4). Für d_{BET} sei jedoch angemerkt, dass für die Berechnung sphärische Partikel angenommen wurden, welche aber nicht auf die untersuchten Partikel zutreffen. Nicht-sphärische Partikel besitzen bei gleichem Volumen eine größere Oberfläche, welches nach Gleichung 6.1 in eine geringere berechnete Partikelgröße und somit einer Unterschätzung dieser resultiert. Im Vergleich dazu sind bei der Betrachtung der REM-Aufnahmen in Abbildung A.4 insgesamt größere Partikel bzw. Aggregate zu erkennen.

Tabelle 8.1.: Ergebnisse der spezifischen Oberfläche und der daraus berechneten Partikelgröße d_{BET} .

ZrO ₂ Mahlkugeln [µm]	Spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]	d_{BET} [nm]
Grobes BST	5	211
800 (C)	26	41
400 (B)	38	28
200 (A)	42	25

8.2. Thermische Behandlung und Redispergierung

Die Variation der Partikelgröße kann beim Mahlprozess durch die Verwendung verschieden großer Mahlkugeln erzielt werden. Für eine Anpassung der Kristallitgröße, bedarf es jedoch einer thermischen Sinterung der keramischen BST-Pulver. Hier liegt die Herausforderung darin, dass die anschließend redispergierten Dispersionen weiterhin eine monodisperse Partikelgrößenverteilung aufweisen müssen. Zusätzlich gilt die Voraussetzung, dass die Partikelgrößen klein genug sein müssen, um für den Tintenstrahldruck geeignet zu sein (s. Kapitel 2.3.1). Um die Proben thermisch zu behandeln, wurde das Lösungsmittel der 2-Propanol-basierten Dispersionen zunächst bei Raumtemperatur verdampft (Gruppe 1) und anschließend ein Teil der Proben bei einer Temperatur von 700 °C (Gruppe 2), 900 °C (Gruppe 3) und 1100 °C (Gruppe 4) thermisch behandelt. Die Selektion dieser Temperaturen wurde anhand von Vorversuchen bestimmt, welche gezeigt haben, dass mit höherer Temperatur die Kristallitgröße erhöht wurde (s. Tabelle A.1 und Abbildung A.5). Bei einer thermischen Behandlungstemperatur von 500 °C unterscheiden sich die Kristallitgrößen nicht sonderlich von der bei Raumtemperatur getrockneten Proben. Jedoch findet bei höheren Temperaturen ein Sinterprozess der keramischen Partikel statt, welche in größere Kristalle resultieren. Eine Schwierigkeit stellt hier die Redispergierung der thermisch behandelten BST-Pulver dar, da der Sinterprozess zu Agglomerationen der Partikel führt, wie in Abbildung 8.2 zu sehen ist. Im Vergleich zu den REM-Aufnahmen, welche für das BST-C1-Pulver nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, weisen die Proben BST-C2 und BST-C3 nach einer thermischen Behandlung von jeweils 700 °C und 900 °C deutliche Agglomerationen auf. Diese müssen für den Tintenstrahldruck dementsprechend wieder aufgelöst werden.

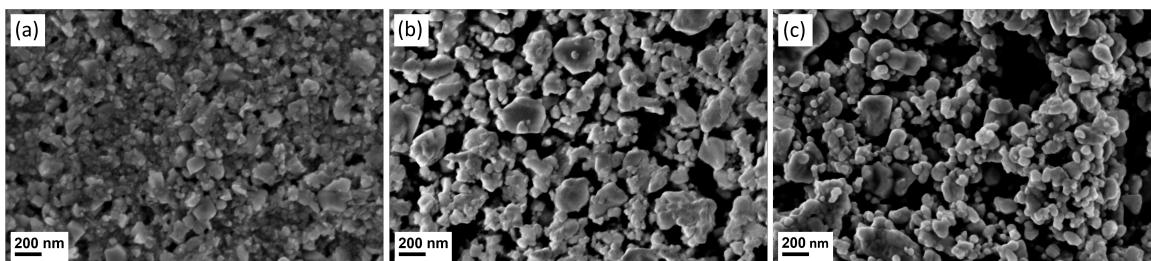


Abbildung 8.2.: REM-Aufnahmen der BST-Pulver der Gruppe C nach dem Verdampfen bei (a) Raumtemperatur und nach der thermischen Behandlung bei (b) 700 °C und bei (c) 900 °C.

Bei der Anwendung von übermäßig rigorosen Mahlprozessen besteht die Gefahr, dass zu viel mechanische Kraft auf die gesinterten Partikel ausgeübt wird und somit die neu erhaltene, erhöhte Kristallinität der Partikel zerstören würde. Daher ist das Ziel die keramischen BST-Partikel nach der thermischen Behandlung möglichst schonend zu redispergieren und zu desagglomerieren. Dies kann durch die Nutzung einer Planetenkugelmühle bei niedrigen Mahlgeschwindigkeiten von 400 s^{-1} und mit einer ZrO_2 Mahlkugelgröße von $650 \mu\text{m}$ erreicht werden. Dabei wurden die gesinterten BST-Pulver in DMSO dispergiert und der Redispergierungs- und Desagglomerisierungsprozess über die Laserbeugung regelmäßig kontrolliert bis eine monodisperse Verteilung bzw. eine vergleichbare Partikelgrößenverteilung wie die Ausgangsdispersionen erreicht wurden (s. Abbildung A.6 -

in den Abbildungen A.7 und A.8 ist der Verlauf der Redispergierung mit fortschreitender Mahldauer für BST-A1 und BST-C3 gezeigt). Die spezifischen Oberflächen mit den korrespondierenden d_{BET} Werten, sowie die Kristallitgrößen und die Gitterkonstanten der BST Pulver nach der thermischen Behandlung und der Redispergierung wurden jeweils gemessen (s. Tabelle 8.2).

Tabelle 8.2.: Vergleich der spezifischen Oberflächen, d_{BET} , Kristallitgrößen und Gitterkonstanten der BST Pulver nach der Mahlung mit anschließender thermischen Behandlung und Redispergierung. Das BST besitzt in allen Fällen eine kubische Kristallstruktur. Die dazugehörigen Röntgendiffraktogramme inklusive der Rietveldanalysen sind in den Abbildungen A.9 und A.10 zu finden.

BST	Spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]	d_{BET} [nm]	Kristallitgröße [nm]	Gitterkonstante [Å]
Nach Mahlung und thermischer Behandlung				
A1 (RT)	42	25	16 (1)	3,966
A2 (700 °C)	23	46	24 (1)	3,967
A3 (900 °C)	14	75	34 (1)	3,969
A4 (1100 °C)	7	150	43 (1)	3,971
B1 (RT)	38	28	18 (1)	3,966
B2 (700 °C)	20	53	25 (1)	3,966
B3 (900 °C)	13	81	36 (1)	3,968
B4 (1100 °C)	6	175	53 (1)	3,970
C1 (RT)	26	40	23 (1)	3,965
C2 (700 °C)	14	75	31 (1)	3,965
C3 (900 °C)	9	117	41 (1)	3,967
Nach Redispergierung				
A1 (RT)	40	26	16 (1)	3,966
A2 (700 °C)	24	44	22 (1)	3,966
A3 (900 °C)	15	70	31 (1)	3,970
A4 (1100 °C)	9	116	45 (1)	3,972
B1 (RT)	35	30	19 (1)	3,965
B2 (700 °C)	21	50	24 (1)	3,966
B3 (900 °C)	13	81	36 (1)	3,968
B4 (1100 °C)	7	160	53 (1)	3,970
C1 (RT)	24	44	24 (1)	3,965
C2 (700 °C)	16	66	29 (1)	3,965
C3 (900 °C)	12	88	39 (1)	3,966

Durch den Vergleich der Ergebnisse konnte der Redispergierungsprozess kontrolliert werden. Wird nach der Redispergierung eine höhere spezifische Oberfläche bzw. eine kleinere Partikelgröße als nach der thermischen Behandlung erhalten, so würde dies eine Mahlung

der Partikel implizieren. Trifft dies nicht zu, so kann von einem reinen Desagglomerationssprozess ausgegangen werden. Dasselbe gilt auch für die Kristallitgröße, da eine kleinere Kristallitgröße die Zerstörung der kristallinen Strukturen durch den Mahlprozess suggerieren würde. Die spezifischen Oberflächen der thermisch behandelten BST-Pulver verringert sich mit steigender Temperatur innerhalb der jeweiligen Gruppe durch den Sinterprozess, bei dem sowohl d_{BET} als auch die Kristallitgröße erhöht wurden. Bei Betrachtung der Partikelgröße, ist die Veränderung von RT zu höheren Temperaturen signifikant. Für Gruppe A verdoppelt sich fast die Partikelgröße bei einem Temperaturanstieg von RT auf 700 °C. Eine weitere Erhöhung der Temperaturen auf 900 °C bzw. 1100 °C, resultiert sogar in Partikel, welche um einen Faktor von 3 - 6 größer sind. Beim Auftragen der Partikelgröße gegen die Kristallitgröße kann eine lineare Abhängigkeit beobachtet werden (s. Abbildung 8.3).

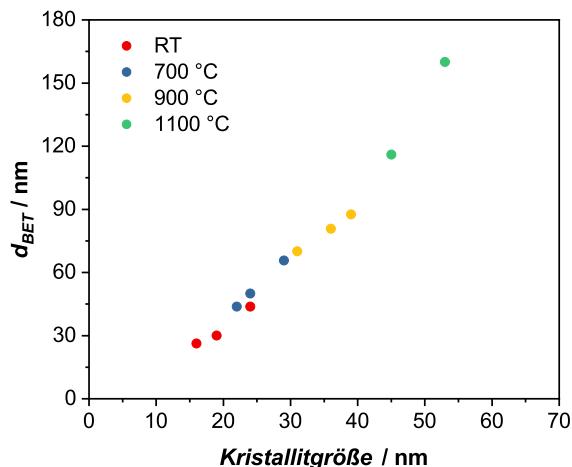


Abbildung 8.3.: Darstellung der linearen Abhängigkeit der Partikelgröße d_{BET} und der Kristallitgröße bei variierender thermischer Behandlungs temperatur. Mit steigender Sintertemperatur, vergrößert sich sowohl die Partikelgröße, als auch die Kristallitgröße.

Des Weiteren spielt eine Variation der Temperatur eine höhere Rolle als die Veränderung der Mahlkugelgröße. So vergrößert sich beispielsweise in der Gruppe A nach der thermischen Behandlung die Kristallitgröße von 16 nm (A1) über 24 nm (A2) und 34 nm (A3) auf 42 nm (A4) mit steigender Temperatur, während der Einfluss der Mahlkugelgröße sich weniger stark auf die Kristallitgröße auswirkt. Hier ist eine Veränderung der Kristallitgröße von 16 nm (A1) über 18 nm (B1) auf 23 nm (C1) zu beobachten. Für geringe Temperaturen bleiben sowohl die Partikelgröße als auch die Kristallitgröße beim Vergleich der Ergebnisse nach der thermischen Behandlung und nach der Redispergierung relativ konsistent. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Partikel erfolgreich desagglomeriert wurden. Für Proben, deren thermische Behandlung bei noch höheren Temperaturen erfolgt ist, d.h. A3, A4, B4, sowie C2 und C3, kann eine Verringerung der Partikelgröße beobachtet werden. Dies ist durch den Redispergierungsprozess zu erklären, bei dem die agglomerierten Partikel aufgebrochen wurden. Dadurch ist eine höhere Oberfläche zugänglich, welches wiederum zu einer kleineren berechneten Partikelgröße führt. Hinzu kommt, dass die Proben, welche

bei einer erhöhten Temperatur von 1100 °C gesintert wurden, keine stabilen Dispersion ausgebildet haben. Hier konnte für diese Dispersionen bei der Tintenherstellung eine Phasenseparation beobachtet werden, bei dem die BST-Partikel sedimentiert sind und deshalb kein Druck möglich war. Aus diesem Grund konnten für die Proben A4 und B4 keine gedruckten Varaktoren realisiert werden und wurden deshalb in der nachfolgenden Diskussion außen vor gelassen.

8.3. Tintenherstellung und Druck der Varaktoren

Nach der erfolgreichen Redispergierung und Desagglomeration der BST-Partikel wurde P(VDF-TrFE) zu den keramischen Dispersionen hinzugegeben und die BST/P(VDF-TrFE)-Komposittinten konnten verwendet werden, um dielektrische Schichten zu drucken. Zur Kontrolle wurden dabei nach dem in Kapitel 7 beschriebenen Standardverfahren mit Lösungsmittelaustausch die BST-Dispersionen A0, B0 und C0 hergestellt, welche nach derselben Nomenklatur mit jeweils 200 µm, 400 µm und 800 µm ZrO₂ Mahlkugeln gemahlen wurden. Die gemessenen Viskositäten und Oberflächenspannungen sowie die berechneten *Oh*-Zahlen für ausgewählte Tinten (A0, A1, A2, A3, B2, C2) sind in Tabelle A.2 zu finden. Da die *Oh*-Zahlen der gemessenen Tinten innerhalb des akzeptierten Bereiches lagen, wurde für die restlichen Tinten ebenfalls eine Druckbarkeit angenommen.

Die für den Druckprozess variablen Parameter sind die Druckkopftemperatur T_n , die Heizplattentemperatur T_t und der Tropfenabstand p , wobei vor allem letztere einen Einfluss auf die Topografie der gedruckten dielektrischen Schichten haben. Durch die Veränderung dieser Parameter können gleichmäßige Schichtdicken für die Komposittinten realisiert werden, wie in Abbildung 8.4 gezeigt ist. Hier sind die Topografien und Profile der gedruckten Schichten A0 - C3 dargestellt. Diese weisen mit größerem Tropfenabstand dünnere Schichten auf, wie z.B. für Schicht B1 mit $p = 70$ und für B2 mit $p = 60$ zu beobachten ist. Im Vergleich dazu wurden die anderen dielektrischen Schichten mit einem geringeren Tropfenabstand von $p = 40 - 50$ gedruckt. Interessanterweise korreliert die Schichtrauheit nicht mit der Partikelgröße oder den verwendeten Druckparametern. So wurden z.B. im Bezug auf die Topografie für die Schichten A1 - A3 dieselben Parameter verwendet, wobei Schicht A2 aber schon rein optisch eine höhere Rauheit im Vergleich zu A1 oder A3 aufzeigt. Für Schicht B1 impliziert die Darstellung der Topografie zwar einen geringen CSE, jedoch muss auch beachtet werden, dass die z-Achse des Profils sich im µm-Bereich befindet, während die x-Achse in einer deutlich größeren mm-Dimension abgebildet ist. Für die generelle Oberflächenqualität der Schichten wurde der arithmetische Mittenrauwert R_a über das Weißlichtinterferometer bestimmt (s. Tabelle 8.3). Diese beschreibt den arithmetischen Mittelwert der Profilordinaten [179].

Für die dielektrischen Schichten A0, A1, A3, B0 und B1 ist R_a mit einem Bereich von 0,060 µm - 0,084 µm am geringsten, welches eine glattere Oberfläche im Vergleich zu den restlichen gedruckten Schichten impliziert (siehe Abbildung 8.4). In Abhängigkeit von der Schichtdicke haben die R_a -Werte einen unterschiedlich großen Einfluss auf die generelle Qualität der gedruckten Schichten. Je höher die Werte für R_a bei geringer Schichtdicke sind,

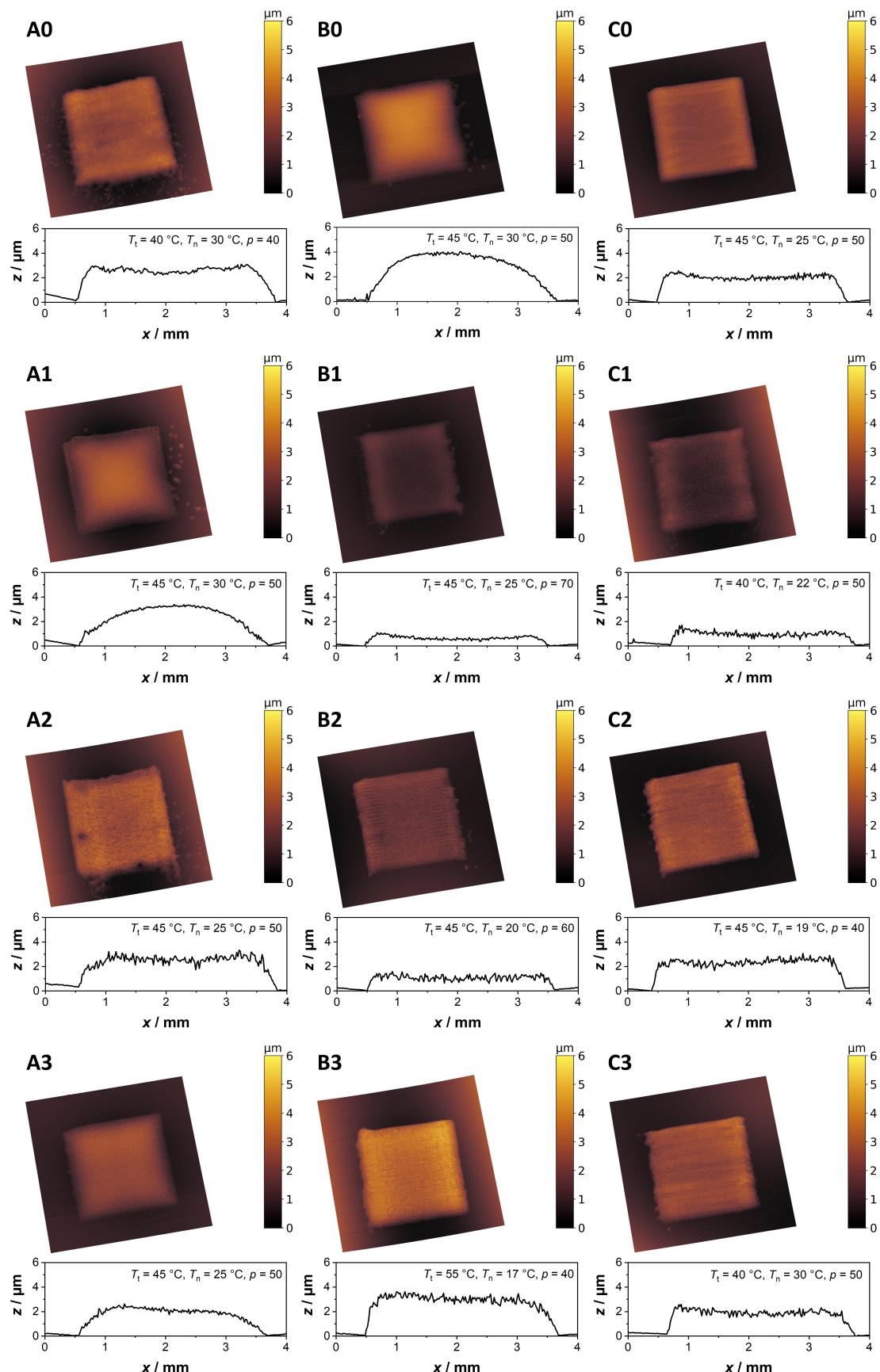


Abbildung 8.4.: Zusammenfassung der Topografien und Profile der gedruckten Strukturen A0 - C3, gemessen über die Weißlichtinterferometrie. Die Profile wurden orthogonal zur Druckrichtung aufgenommen.

Tabelle 8.3.: Zusammenfassung der Oberflächenrauheiten R_a , Schichtdicken und Flächen der gedruckten Schichten A0 - C3. Die Schichtdicken wurden mittels Bildanalyse über das REM bestimmt und die Flächengrößen über optische Mikroskopie.

*Für die gekennzeichneten Proben wurden die Schichtdicken aufgrund ihrer unebenen Oberfläche bestimmt indem die Fläche der Dielektrika vermessen und anschließend durch ihre Länge dividiert wurden.

Schicht	R_a [µm]	Schichtdicke [µm]	Fläche [mm ²]
A0	0,081	2,26	0,011
A1	0,079	2,31	0,014
A2	0,208	0,89*	0,016
A3	0,084	2,14*	0,013
B0	0,060	2,72	0,011
B1	0,065	1,07	0,018
B2	0,150	1,42*	0,016
B3	0,209	4,14	0,013
C0	0,197	3,18*	0,011
C1	0,129	1,42*	0,012
C2	0,198	2,62*	0,016
C3	0,190	2,16*	0,018

desto rauer ist die Oberfläche. Für hohe Schichtdicken wurden diese Rauheiten hingegen kompensiert, sodass diese nicht so gravierend sind. Tendenziell ist aber eine Erhöhung der Oberflächenrauheit mit zunehmender thermischen Behandlungstemperatur zu beobachten wie es auch von Cole et al. [180] berichtet wurde. Nach Hajisaeid et al. [133] sind für die Anwendung in der gedruckten Elektronik Rauheitswerte von < 1 µm voneinander. Hier muss aber beachtet werden, dass die Charakterisierung von transparenten Schichten für das Weißlichtinterferometer ein Problem darstellt. Somit sind die Rauheitswerte lediglich als grobe Einschätzung zu verstehen (s. Kapitel 7.2). Die Flächen der gedruckten Varaktoren wurden über die optische Mikroskopie bestimmt und variieren zwischen 0,011 mm² und 0,018 mm² wie in Tabelle 8.3 gezeigt ist. Für die genaue Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Querschnitt der Varaktoren präpariert und über das REM analysiert. Der vollständig gedruckte Varaktor besteht hier ebenfalls aus einer Silberelektrode auf der Unterseite, gefolgt von einer dielektrischen BST/P(VDF-TrFE) Schicht und einer oberen Silberelektrode, wie sie in Abbildung 8.5 exemplarisch abgebildet ist.

Die erhaltenen Schichtdicken befinden sich im µm-Bereich mit variierender Qualität und Morphologie. Während beispielsweise für Varaktor A1 eine homogene Schicht mit kleinen Partikeln zu beobachten ist (s. Abbildung 8.5, oben links), fallen für den Varaktor C3 besonders die großen BST-Partikel in der dielektrischen Schicht auf (s. Abbildung 8.5, unten rechts). Dahingegen weisen Varaktor B2 und C1 ein welliges Schichtprofil mit einer rauen Oberfläche auf, bei der die Dicke nicht einfach gemessen werden kann (s. Abbildung 8.5, unten links und oben rechts). Für diese Art von Proben (Varaktor A2, A3, B2, C0 - C3) wurden die durchschnittlichen Schichtdicken berechnet, indem die Flächen der Dielektrika

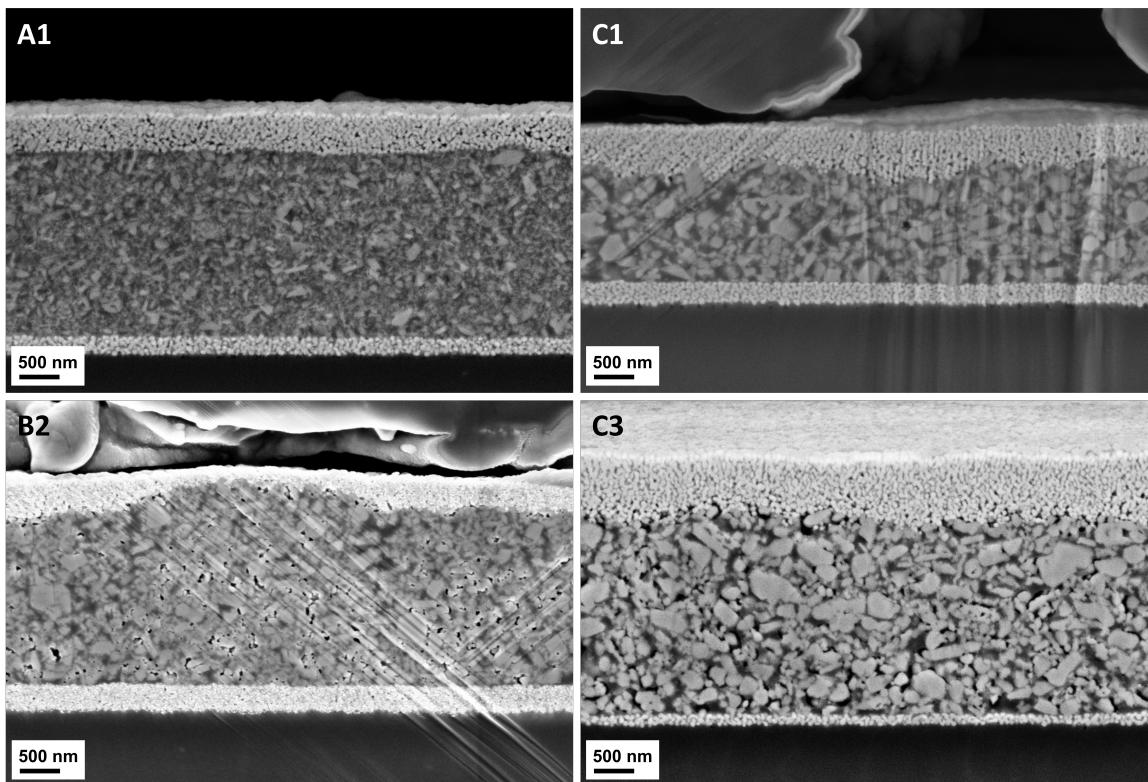


Abbildung 8.5.: REM-Aufnahmen der Querschnitte der gedruckten Varaktoren A1, B2, C1 und C3 mit verschiedener Schichtdicke und Homogenität durch die Variation der Partikelgröße und Kristallitgröße.

gemessen, und anschließend durch die ihre Länge dividiert wurden. In den dielektrischen Schichten der Varaktoren B2 und C3 sind zudem größere Poren zu erkennen, welche möglicherweise durch die größeren Partikel zustande kommen. Auffallend ist auch, dass bei Varaktor C3, die Grenzfläche zwischen der oberen Elektrode und des Dielektrikums nicht sehr kompakt zu sein scheint, welches durch die höhere Oberflächenrauheit des Dielektrikums zustande kommt. Die vollständigen Querschnitte der Varaktoren A0 - C3 sind in Abbildung A.11 zu finden.

Die resultierenden Schichtdicken sind in Tabelle 8.3 abzulesen. Die BST-Dispersionen, welche mit 800 µm ZrO₂ Mahlkugeln (Gruppe C) gemahlen wurden, besitzen einen geringen Anteil an BST-Partikeln mit großem Partikeldurchmesser, wie es in den Ergebnissen der Partikelgrößenverteilung zu erkennen ist (s. Abbildung A.6). Diese Erscheinung kann auch über die REM-Aufnahmen für die dielektrischen Schichten gemacht werden, da hier sehr deutlich ein höherer Anteil an größeren Partikeln zu sehen ist und auch ein höherer Grad an Inhomogenität bzgl. der Partikelgrößen zu beobachten ist (s. Abbildung A.11). Dadurch erhöht sich auch die Rauheit der dielektrischen Schicht wie es anhand von Abbildung 8.5 für Varaktor C1 und C3 gezeigt ist. Dieses Phänomen wird weiter verstärkt durch die thermische Behandlung bei der es ebenfalls zu einem weiteren Anstieg der Partikelgröße kommt. Im Vergleich dazu sind die sichtbaren Partikel in der dielektrischen Schicht, welche mit kleineren Mahlkugeln gemahlen wurden, deutlich feiner. Dies macht sich durch ein glatteres Profil bemerkbar (Abbildung 8.5, links und Vgl. mit Tabelle 8.3). Natürlich sollte aber auch beachtet werden, dass die REM-Aufnahmen nur einen einzelnen Querschnitt der

Tabelle 8.4.: Zusammenfassung der dielektrischen Eigenschaften der Varaktoren A0 - C3 mit ihrer korrespondierenden Kapazitäten und Gütefaktoren sowie der relativen Permittivität ϵ_r , der Steuerbarkeiten @10 V μm^{-1} und der maximalen Steuerbarkeit.

Varaktor	Kapazität [pF]	Gütefaktor	ϵ_r	τ @10 V μm^{-1} [%]	τ_{max} @40 V [%]
A0	1,74	19,5	39	2,8	6,4
A1	1,88	20,3	36	2,5	5,4
A2	6,21	16,3	40	4,9	29,6 @30 V
A3	2,71	19,5	51	6,2	12,2
B0	1,39	19,9	38	3,3	5,3
B1	5,10	20,4	35	2,1	13,9
B2	4,25	18,1	43	5,6	18,1
B3	1,60	20,1	58	6,1	5,6
C0	1,69	19,0	54	6,0	7,9
C1	2,46	19,0	34	3,4	11,4
C2	2,51	20,0	48	6,4	9,2
C3	4,14	21,3	56	8,9	17,2

Varaktoren zeigen, weshalb die zu beobachtende Schichtqualität nicht zwangsläufig für die dielektrische Schicht repräsentativ ist. Auch bei den Profilmessungen müssen gewisse Einschränkungen berücksichtigt werden. Während die Informationen, welche über die REM-Aufnahmen erhalten wurden, auf die mikroskopische Ebene beschränkt sind und von der gesamten dielektrischen Schicht nur ein kleiner zweidimensionaler Ausschnitt einer Ebene erhalten wird, stellt die Methode der Weißlichtinterferometrie die dielektrische Schicht auf einem makroskopischen Level dar. Hier muss die verwendete laterale Auflösung von 20 μm beachtet werden, da somit die gemessene Oberflächenrauheit nicht direkt mit den Beobachtungen der REM-Aufnahmen korreliert und verglichen werden kann.

8.4. Dielektrische Eigenschaften

Nach dem Druck der Varaktoren wurden die Kapazitäten sowie der Gütefaktor der Varaktoren A0 - C3 bei RT gemessen (s. Tabelle 8.4). Die Kapazitäten befinden sich alle im pF-Bereich, mit dem höchsten Wert von 6,21 pF für Varaktor A2 und dem niedrigsten Wert von 1,39 pF für Varaktor B0. Die Kapazitäten korrelieren dabei mit der Dicke der dielektrischen Schichten, welche sich zwischen einem Bereich von 0,89 μm und 4,14 μm befinden (s. Gleichung 3.3).

Für die dielektrischen Schichten, welche sich im μm -Bereich befinden, vergrößert sich somit die Kapazität je dünner die Schichten sind. Für den Gütefaktors ist erkennbar, dass sich die Werte konsistent in einem Bereich um ca. 20 befinden. Dies ist also äquivalent

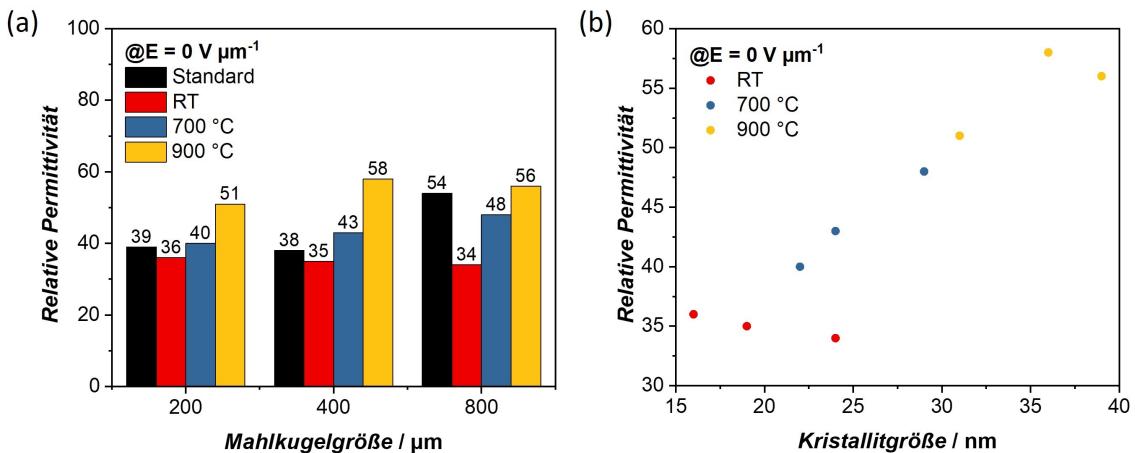


Abbildung 8.6.: Darstellung der Abhängigkeit der relativen Permittivität von (a) der Mahlkugelgröße und der thermischen Behandlungstemperatur, bei der ϵ_r mit steigender Temperatur innerhalb der jeweiligen Gruppen ansteigt. In (b) ist die Abhängigkeit der relativen Permittivität von der Kristallitgröße dargestellt, welche mit steigender thermischen Behandlungstemperatur größere Kristallit bildet. Mit ansteigender Kristallitgröße erhöht sich ebenfalls ϵ_r . Die relativen Permittivitäten wurden bei $E = 0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ bei 200 kHz gemessen.

zu einem tan δ von 0,05 und scheint nicht von der Dicke, Partikelgröße oder der Kristallitgröße abhängig zu sein. Durch Gleichung 3.3 kann die relative Permittivität ϵ_r des Dielektrikums berechnet werden (s. Tabelle 8.4). Beim Vergleich der relativen Permittivitäten bei $E = 0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, kann ein Anstieg von ϵ_r innerhalb der Gruppen A, B und C mit gleicher Mahlkugelgröße beobachtet werden. So steigen die relativen Permittivitäten der BST/P(VDF-TrFE)-Komposite in der Gruppe A (A1 - A3) von 36 über 40 zu 51 an bei einem Temperaturanstieg von RT über 700 °C zu 900 °C (s. Abbildung 8.6a).

Eine ähnliche Entwicklung kann für die dielektrischen Schichten in der Gruppe B und Gruppe C beschrieben werden, welche jeweils einen Anstieg von 35 über 43 zu 58 (B1 - B3) und von 34 über 48 zu 56 (C1 - C3) verzeichnen. Wenn die relativen Permittivitäten der einzelnen Gruppen mit variierender Mahlkugelgröße betrachtet wird, also beispielsweise A1 → B1 → C1, dann wird ebenso eine Veränderung im Bezug auf ϵ_r ersichtlich, wie es auch von Hsiang et al. [181] für BST/PVDF beobachtet wurde. Hier fällt der Effekt der relativen Permittivitätsänderung aber geringer aus als im Vergleich zu der thermischen Behandlung. Diese Observation impliziert, dass die Temperatur der thermischen Behandlung, welche sowohl einen Einfluss auf d_{BET} als auch auf die Kristallitgröße hat, einen größeren Einfluss auf ϵ_r hat als die durch den Mahlprozess veränderte Partikelgröße allein. Beim Auftragen der relativen Permittivität gegen die Kristallitgröße wird eine lineare Abhängigkeit deutlich (s. Abbildung 8.6b). Mit steigender Temperatur erfolgt eine Zunahme der Kristallitgröße, welches zu einer Verstärkung der Polarisation führt [182]. Dadurch steigt die relative Permittivität ebenfalls an. Wie in Kapitel 8.2 gezeigt wurde, korreliert die Kristallitgröße mit der Partikelgröße d_{BET} in einem linearen Verhältnis (s. Abbildung 8.3). Dementsprechend steigt die relative Permittivität mit einer Erhöhung der Partikelgröße ebenso an. Beim Vergleich der Standardproben (A0, B0, C0) mit den RT-Proben (A1, B1, C1) scheinen die relativen Permittivitäten der Dielektrika für die Gruppe A und B (200 μm und 400 μm Mahlkugelgröße) gut übereinzustimmen. Für den Varaktor C0 wird jedoch

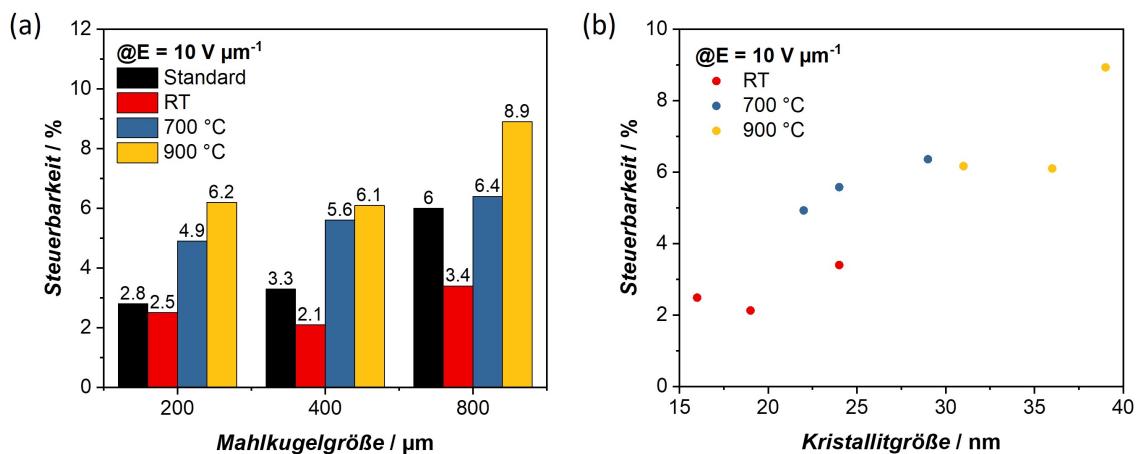


Abbildung 8.7.: Darstellung der Abhängigkeit der dielektrischen Steuerbarkeit von (a) der Mahlkugelgröße und der thermischen Behandlungstemperatur. Die gemessene Steuerbarkeit steigt mit höherer Sintertemperatur an weist eine geringfügig höhere Steuerbarkeit mit größeren Mahlkugeln auf. Eine lineare Beziehung kann in (b) abgebildet werden, bei der die Steuerbarkeit mit einem Anstieg in der Kristallitgröße sich verbessert, welches durch höhere Temperatur induziert wird. Die dielektrische Charakterisierung erfolgte bei 200 kHz.

ein deutlich höherer ϵ_r -Wert gemessen. Hier ist anhand der REM-Aufnahmen zu sehen, dass die dielektrische Schicht von C0 deutlich größere Partikel besitzt im Vergleich zu Varaktor C1. Dadurch erhöht sich natürlich wie oben dargelegt die relative Permittivität (s. Abbildung A.11). Jedoch muss beachtet werden, dass die Tinten in der C-Gruppe im Allgemeinen eine relativ hohe Instabilität aufweisen und gerne zur Sedimentation neigen. Des Weiteren können die Abweichungen durch die unebene Schichtdicke der dielektrischen Schichten verursacht werden, welche in der gesamten C-Gruppe zu beobachten ist und zu einem großen Fehler in der Berechnung der relativen Permittivität führen könnte (Vgl. Tabelle 8.3).

Ein vergleichbarer Trend wie bei der relativen Permittivität ist auch für die gemessenen Steuerbarkeiten τ der Varaktoren ersichtlich. Um die Steuerbarkeiten der Varaktoren miteinander vergleichen zu können, wurden die τ -Werte in einem elektrischen Feld von $10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ selektiert: Innerhalb einer Gruppe mit identischer Mahlkugelgröße steigen die dielektrischen Steuerbarkeiten dabei mit steigender Temperatur von 2,5 % über 4,9 % zu 6,2 % für Gruppe A (A1 - A3) und von 2,1 % über 5,6 % zu 6,1 % für Gruppe B (B1 - B3) bzw. von 3,4 % über 6,4 % zu 8,9 % für Gruppe C (C1 - C3) (s. Abbildung 8.7a).

Die Partikelgröße beeinflusst auch die Steuerbarkeit der Varaktoren und es kann beobachtet werden, dass mit steigender Partikelgröße die Steuerbarkeit erhöht wird. Dies ist damit zu erklären, dass mit größeren Partikeln die Perkolationsschwelle deutlich schneller erreicht werden kann, welche in eine größere dielektrische Antwort resultiert [183]. Während die Varaktoren A1, B1 und C1 eine Veränderung der Steuerbarkeit von 2,4 % über 2,1 % zu 3,4 % aufweisen, kann bei höheren Temperaturen von 900 °C eine verbesserte Steuerbarkeit von 6,2 % über 6,1 % zu 8,9 % (A3→B3→C3) beobachtet werden. Da mit höherer relativer Permittivität auch die Steuerbarkeit ansteigt, wird erkennbar, dass die Steigerung der Steu-

erbarkeit durch eine Erhöhung der Temperatur begünstigt wird anstelle des Mahlprozesses [184]. Hier kann wie auch vorher schon diskutiert, ein linearer Trend von Steuerbarkeit und Kristallitgröße festgestellt werden (s. Abbildung 8.7b). Auch hier ist beim Vergleich der Standardproben (A0, B0, C0) mit den RT-Proben (A1, B1, C1) @10 V μm^{-1} , derselbe Trend zu beobachten, bei dem die Steuerbarkeiten für die Varaktoren A0 und B0 noch relativ ähnlich zu Varaktor A1 und B1 sind. Bei Varaktor C0 ist die Steuerbarkeit aber deutlich höher. Mögliche Gründe dafür wurden bereits diskutiert.

Der Einfluss der Partikelgröße und der Kristallitgröße wurden untersucht, indem die Steuerbarkeiten der Varaktoren @10 V μm^{-1} verglichen wurden. Jedoch spielen bei Varaktoren die Stärke des elektrischen Feldes eine große Rolle wenn es um die maximale Steuerbarkeit τ_{max} geht. Da die Stärke des äußeren elektrischen Feldes von der Schichtdicke des Dielektrikums abhängig ist, erhöht sich somit die maximale Steuerbarkeit eines Varaktors je dünner die Schicht ist. Es ist aber zu beachten, dass vor allem die Mikrostruktur des Kompositen die Steuerbarkeit beeinflusst. Beim Vergleich von τ_{max} der Varaktoren A1 und A3, welche beide eine vergleichbare Dicke von jeweils 2,3 μm und 2,1 μm haben, wird für Varaktor A1 eine Steuerbarkeit von 5,4 % gemessen, während A3 eine Steuerbarkeit von 12,2 % aufweist (s. Tabelle 8.4). Dieses Verhalten ist durch den Einfluss der thermischen Behandlung zu erklären, welches in größere Partikel und Kristallite resultiert und dadurch die relative Permittivität und Steuerbarkeit erhöhen. Bei Betrachtung von Varaktor A2 wird aber auch klar, dass für die maximal erreichbare Steuerbarkeit die Dicke der dielektrischen Schicht eine kritische Rolle einnimmt. Wird die Schichtdicke außen vor gelassen, so wäre bei vergleichbarer Steuerfeldstärke eine Steuerbarkeit zwischen A1 und A3 zu erwarten. Durch eine sehr dünne Schichtdicke von 0,89 μm übertrifft Varaktor A2 jedoch alle anderen Varaktoren hinsichtlich der Steuerbarkeit und es kann ein τ_{max} von 29,6 % in einem elektrischen Feld von 34 V μm^{-1} gemessen werden (s. Abbildung A.12). Ein großer Nachteil ist jedoch die niedrige Durchschlagsspannung, die bei geringen Schichtdicken auftritt. Aus diesem Grund ist bei Varaktor A2 beim Anlegen einer Maximalspannung von 40 V ein Kurzschluss zu beobachten, wodurch diese anschließend irreparabel beschädigt wurde.

8.5. Rekapitulation

BST-Nanopartikel mit variierender Partikelgröße wurden über die Mahlung mit ZrO₂ Mahlkugeln verschiedener Größen (200 μm , 400 μm und 800 μm) in einer Rührwerkskugelmühle hergestellt. Durch den Einsatz einer thermischen Behandlung bei 700 °C, 900 °C und 1100 °C nach dem Mahlprozess konnten unterschiedliche Kristallitgrößen realisiert werden und sowohl untereinander, als auch mit Proben ohne thermischer Behandlung verglichen werden. Nach erfolgreicher Redispersierung der thermisch behandelten BST-Pulver, wurden die keramischen Dispersionen mit dem ferroelektrischen Polymer P(VDF-TrFE) vermischt. Mit diesen BST/P(VDF-TrFE)-Kompositinten, welche Partikelgrößen von 25 nm bis 175 nm und Kristallitgrößen zwischen 16 nm und 53 nm enthalten, konnte über den Tintenstrahldruck auf flexible PET-Substrate gedruckt werden. Durch Anpassung der

Druckparameter und Trocknungstemperaturen wurde der *coffee stain effect* verhindert. Jedoch weisen die gedruckten μm -dünnen dielektrischen Schichten teilweise große Partikel auf, insbesondere in Gruppe C, welche zu hohen Oberflächenrauheiten führen. Im Bezug auf den Tintenstrahldruck stellt die thermische Behandlung eine Limitierung dar, da Sedimentationsprozesse beobachtet werden konnten, wenn eine Sintertemperatur von $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ verwendet wurde. Mit den druckbaren Kompositintensystemen konnten relative Permittivitäten von $\epsilon_r = 34$ bis $\epsilon_r = 58$ realisiert werden. Der Einfluss der modifizierten BST-Partikel wurde untersucht und es konnte gezeigt werden, dass die relative Permittivität und die Steuerbarkeit eine lineare Abhängigkeit mit der Partikelgröße und Kristallitgröße aufweisen. Mit zunehmender Partikelgröße nehmen auch ϵ_r und τ zu. Im Vergleich zur Variation der Partikelgröße durch den Mahlprozess, hat die thermische Behandlung eine noch größere Auswirkung auf die relative Permittivität und die Steuerbarkeit. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Schichtdicke eine große Rolle für die maximale Steuerbarkeit der Varaktoren spielt, da dadurch höhere Steuerfeldstärken erreicht werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass bei einer dielektrischen Schichtdicke von $0,89\text{ }\mu\text{m}$, Varaktor A2 alle anderen Proben mit einer Steuerbarkeit von $29,6\text{ \%}$ in einem elektrischen Feld von $34\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$ überbieten konnte. Daher bietet die Optimierung der thermischen Behandlungstemperatur und der Dicke der dielektrischen Schicht einen vielversprechenden Ansatz, um Varaktoren mit hoher Steuerbarkeit zu erhalten. Jedoch liegt hier auch die Herausforderung in der Druckbarkeit der hochgesinterten BST-Pulver sowie der Durchschlagsspannung von dünnen Schichten bei hohen Steuerfeldstärken. Für diese BST-Pulver wäre die Deposition über andere Druckmethoden wie z.B. einen Mikrodispenser [185] denkbar, womit beispielsweise auch der BST-Anteil in den Kompositinten deutlich erhöht werden könnte.

Teil V.

Entwicklung dreiphasiger Tintensysteme

9. Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften durch die Zugabe von leitfähigem Kupfer

In dem vorangegangenen Kapitel 7 wurde die Notwendigkeit von ferroelektrischen Kompositmaterialien untersucht, welches bei der Kombination von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ und P(VDF-TrFE) die besten dielektrischen Eigenschaften im Bezug auf die relative Permittivität, Steuerbarkeit und Gütefaktor liefert. In Kapitel 8 wurde der Fokus auf BST/P(VDF-TrFE) gesetzt, um die dielektrischen Eigenschaften auf mikroskopischer Ebene durch die Modifizierung der Partikelgröße und Kristallinität von BST zu untersuchen. In diesem Teil der Arbeit soll nun basierend auf dem zweiphasigen BST/P(VDF-TrFE)-Kompositssystem anhand der graduellen Zugabe leitfähiger Zusätze in Form von Kupferpartikeln dreiphasige Kompositintensysteme hergestellt werden, welche auf ihre dielektrischen Eigenschaften wie die relative Permittivität und die Steuerbarkeit analysiert werden können (s. Abbildung 9.1).

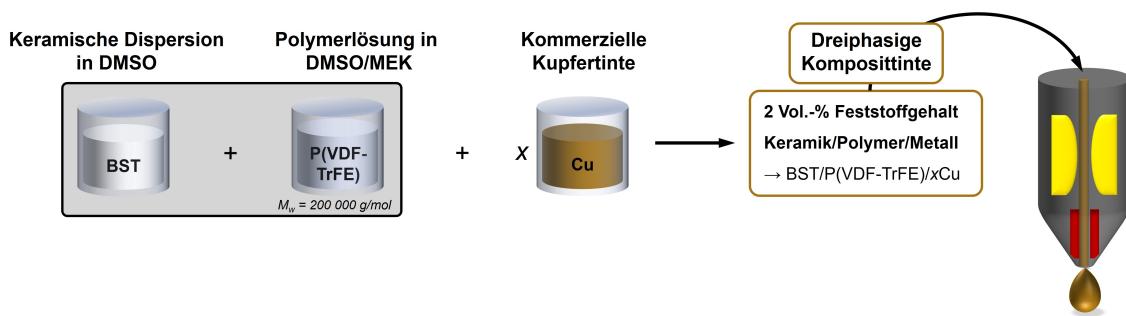


Abbildung 9.1.: Schematischer Experimentalablauf zur Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften des dreiphasigen Kompositintensystems durch den Zusatz von Kupferpartikeln in BST/P(VDF-TrFE).

9.1. Herstellung der BST/P(VDF-TrFE)/Cu-Kompositinte

Wie in den vorangegangenen Kapiteln erläutert wurde, ist die Tintenherstellung ein komplexes Verfahren, welches eine präzise Abstimmung zwischen verschiedenen Faktoren wie den aktiven und passiven Tintenkomponenten, dem Dispergieradditiv sowie dem Dispergiermedium erfordert, um die Tintenanforderungen für den Tintenstrahldruck zu

erfüllen. Für die Einführung einer dritten Phase in das zweiphasige BST/P(VDF-TrFE)-Kompositssystem wurden daher kommerziell erhältliche Tinten verwendet, anstelle von reinen Festkörpermaterialien. Der Grund dafür liegt daran, dass diese zur Integration in die zweiphasige Tinte möglicherweise noch einen aufwendigen Mahlprozess mit anschließender Stabilisierung der Dispersion und Anpassung an die Referenztinte erfordern. Beim Einsatz kommerzieller Tinten müssen aber ebenfalls einige Kriterien beachtet werden: Zum einen ist die Wahl des Lösungsmittels und die Mischbarkeit der Tinten miteinander von großer Bedeutung, da beispielsweise bei wasserbasierten Tinten das P(VDF-TrFE) aufgrund ihrer Unlöslichkeit zur Gelierung neigt. Auch die Beachtung der Partikelgröße ist notwendig, da diese klein genug sein müssen, um in einer dielektrischen Schicht mit einer Schichtdicke von ca. 1 µm eingesetzt werden zu können. Zudem müssen sie deutlich kleiner sein als der Durchmesser der Druckkopfdüse für die Anwendung im Tintenstrahldruckprozess (s. Kapitel 2.3). Auch die Konzentration der kommerziellen Tinten muss beachtet werden, da diese die fluidmechanischen Eigenschaften der Tinte beeinflussen können. Bei einem zu geringen Feststoffgehalt wird durch den hohen Lösungsmittelanteil der kommerziellen Tinte die Zusammensetzung der zweiphasigen Tinte zu stark verändert. Andersherum ist es aber auch möglich, dass eine zu hohe Konzentration zu einer Erhöhung der Viskosität führt, welches dadurch die Druckbarkeit der dreiphasigen Tinte beeinträchtigt. Zuletzt müssen auch die Zusatzstoffe wie Dispergieradditive, Konservierungsmittel, Bindemittel etc. der kommerziellen Tinten berücksichtigt werden, da diese mit dem BST/P(VDF-TrFE) interagieren und nach dem Mischprozess zu Instabilität und Agglomerationen führen können [186, 187].

Kupfertinten werden im Bereich der gedruckten Elektronik als alternatives Material zu Silbertinten für den Druck von Elektroden verwendet, da diese eine kostengünstige Option bei einer vergleichbaren Leitfähigkeit darstellen (Spezifischer Widerstand $\rho_{\text{Ag}} = 1,59 \mu\Omega \text{ cm}$, $\rho_{\text{Cu}} = 1,68 \mu\Omega \text{ cm}$, $\rho_{\text{Au}} = 2,44 \mu\Omega \text{ cm}$). Der Nachteil dieser Kupfertinten liegt aber an ihrer Neigung zur Oxidation und erfordern daher komplexere Sinterbedingungen. Beispielsweise ist laut Datenblatt für die hier verwendete Kupfernanoartikelteint für einen spezifischen Widerstand von 12 $\mu\Omega \text{ cm}$ eine Behandlung für 45 min in einer reduzierenden Atmosphäre aus Argon oder Stickstoff, mit 3 % Ameisensäuredampf bei 250 °C erforderlich. Im Vergleich dazu ist für die verwendete Silbernanopartikelteint lediglich eine Sinterung von 3 h in einem Trockenofen bei 250 °C notwendig, um einen spezifischen Widerstand von 11 $\mu\Omega \text{ cm}$ zu erreichen. Alternative Sintermethoden beinhalten u.a. Lasersinterung, Plamasinterung, *Intense pulsed light* (IPL) Sinterung oder die chemische Sinterung [188–191]. Die Verwendung von Silbertinte birgt die Gefahr einer verringerten Durchschlagsspannung durch die Migration von Silbernanopartikeln ($\leq 50 \text{ nm}$) beim Anlegen einer Spannung an dünnen Schichten ($< 1 \mu\text{m}$). Diese Beobachtung konnte von Reinheimer et al. [192] bei der Verwendung von gedruckten Silberelektroden mit oberflächenmodifiziertem BST, Poly(ethylenglykol)-diacrylat (PEG-DA) und Methacrylsäure-3-trimethoxysilylpropylester (TMSPMA) als dielektrisches Material gemacht werden. Eine derartige Silbermigration wurde für das hier bereits behandelte BST/P(VDF-TrFE)-System noch nicht festgestellt, jedoch ist davon auszugehen, dass das absichtliche Einbringen von Silbernanopartikel in die dielektrische Schicht ein ähnliches Resultat liefert. Goldtinten hingegen besitzen eine

schlechtere Leitfähigkeit und sind meist wasserbasiert, welches nicht mit dem P(VDF-TrFE) kompatibel ist.

Für die Herstellung der BST/P(VDF-TrFE)/Cu-Komposittinte, wurde die zweiphasige BST/P(VDF-TrFE) als Referenztinte genommen und verschiedene Mengen an Kupfertinte (5 Vol.-%, 7,5 Vol.-% und 10 Vol.-% im Bezug auf den BST/P(VDF-TrFE)-Feststoffgehalt) zugegeben. Diese aggregierten Kupferpartikel besitzen einen Partikeldurchmesser von ca. 90 - 150 nm und kommen sowohl in sphärischer als auch elliptischer Form vor, wie sie in Abbildung 9.2 zu sehen sind. Auf diese Weise wurde die dreiphasige Komposittinte erhalten, welche auf ihre Druckbarkeit und dielektrischen Eigenschaften untersucht werden konnte. Die fluidmechanischen Eigenschaften sind in Tabelle A.3 dargestellt.

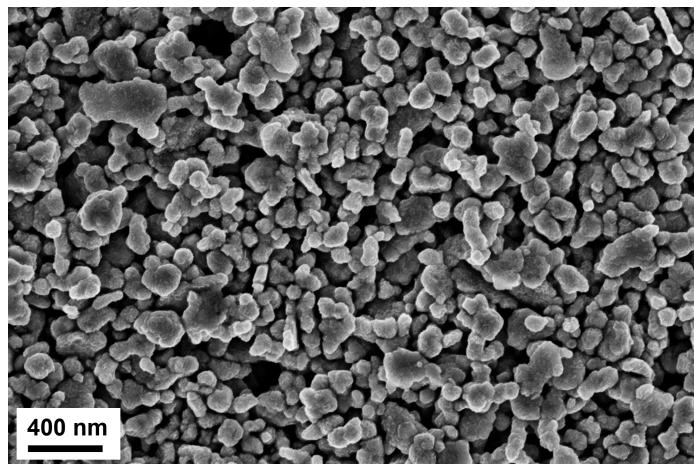


Abbildung 9.2.: REM-Aufnahmen der Kupfertinte, getrocknet bei 150 °C.

9.2. Gedruckte Varaktoren

Für die dreiphasigen Tintensysteme wurde der Feststoffgehalt der Komposittinten von 4 Vol.-% auf 2 Vol.-% verringert, um möglichst dünne dielektrische Schichten zu erhalten. Nur dadurch können, wie in Kapitel 8 diskutiert, hohe Steuerfeldstärken erreicht werden, um einen angemessenen Vergleich der Steuerbarkeiten zu ermöglichen. Beim Druck der Varaktoren konnten aber durch die Zugabe der Kupfertinte nicht dieselben Trocknungstemperaturen verwendet werden. So sind in der dielektrischen Schicht bei einer Temperatur von $T_t = 45 - 75$ °C Oberflächen mit einer hohen Rauheit, sowie viele Mikrorissbildungen zu beobachten, wie sie in den Abbildungen 9.3a,b zu erkennen sind. Diese finden verstärkt an den Stellen oberhalb der unteren Elektrode statt und werden beim Aufdrucken einer oberen Elektrode noch stärker verdeutlicht (s. Abbildungen 9.3b und A.13). Bei derartigen Varaktoren konnten auch keine dielektrischen Messungen durchgeführt werden, da die Ergebnisse nicht verwertbar waren. Bei einer Trocknungstemperatur von $T_t = 80$ °C tritt dieses Phänomen jedoch nicht mehr auf. Hier ist eine glatte und rissfreie Oberfläche zu beobachten (s. Abbildung 9.3c,d). Dies hängt möglicherweise von der Tintenzusammensetzung der Kupfertinte zusammen, wobei diese Glykolether als Lösungsmittel enthält.

Durch diese zusätzliche Komponente erfolgt bei zu niedriger Temperatur das Phänomen der Mikrorissbildung.

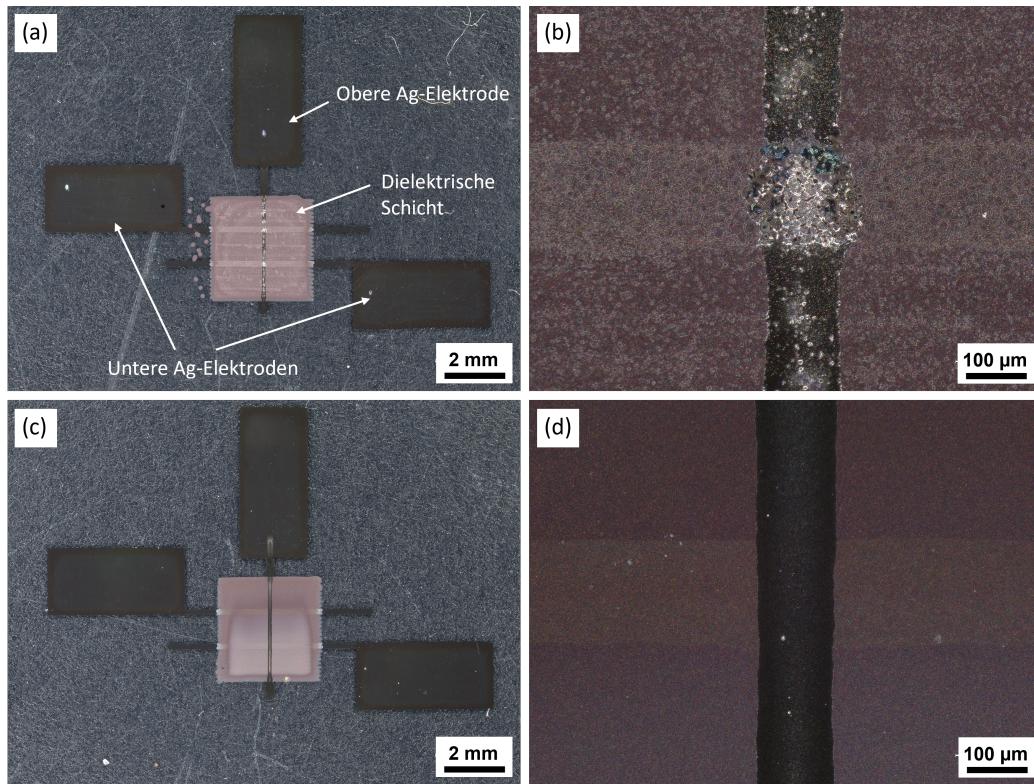


Abbildung 9.3.: Optische Mikroskopieaufnahmen von gedruckten BST/P(VDF-TrFE)/Cu-Schichten bei einer Heiztischtemperatur von (a-b) $T_t = 45\text{ }^\circ\text{C}$ und bei (c-d) $T_t = 80\text{ }^\circ\text{C}$.

Gleichzeitig muss aber beachtet werden, dass durch diese Druckbedingung von $T_t \geq 80\text{ }^\circ\text{C}$ die Kontrolle der Topografie über die Substrattemperatur stark eingegrenzt ist (Vgl. Kapitel 7.2). In Abbildung 9.3 sind die optischen Aufnahmen der BST/P(VDF-TrFE)/Cu-Schichten bei den Trocknungstemperaturen (a) $T_t = 45\text{ }^\circ\text{C}$ und (c) $T_t = 80\text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt. Bei einer geringeren Substrattemperatur von $45\text{ }^\circ\text{C}$ besitzt das Dielektrikum zwar eine hohe Oberflächenrauheit, allerdings erscheint die Verteilung der Kompositinte beim Trocknungsprozess sehr homogen. Bei höheren Temperaturen von $80\text{ }^\circ\text{C}$ ist die Oberfläche hingegen sehr glatt, aber es scheint so als würde das Lösungsmittel bei der dielektrischen Schicht nicht gleichmäßig verdampfen, welches scheinbar zu einem „Verlaufen“ des Dielektrikums führt. Jedoch könnte es sich ebenfalls nur um eine rein optische Erscheinung handeln, da bei der Aufnahme der Topografien und Profile der BST/P(VDF-TrFE)/Cu-Schichten kein CSE beobachtet werden kann (s. Abbildung 9.4).

Für das BST/P(VDF-TrFE) kann eine homogene Struktur beobachtet werden, dessen Profildicke bei ca. $0,9\text{ }\mu\text{m}$ liegt (s. Abbildung 9.4a). Für die Struktur von BST/P(VDF-TrFE)/Cu (5 Vol.-%) wird ebenfalls eine Schichtdicke von ca. $0,9\text{ }\mu\text{m}$ vermessen (Abbildung 9.4b). Für BST/P(VDF-TrFE)/Cu (7,5 Vol.-%) ist das Profil leicht erhöht mit einer Dicke von ca. $1,1\text{ }\mu\text{m}$ und bei BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%) scheint die dielektrische Schicht am dünnsten zu sein mit einer Profilhöhe von ca. $0,7\text{ }\mu\text{m}$ (s. Abbildung 9.4c,d). Bei Zusatz von nanoskaliger

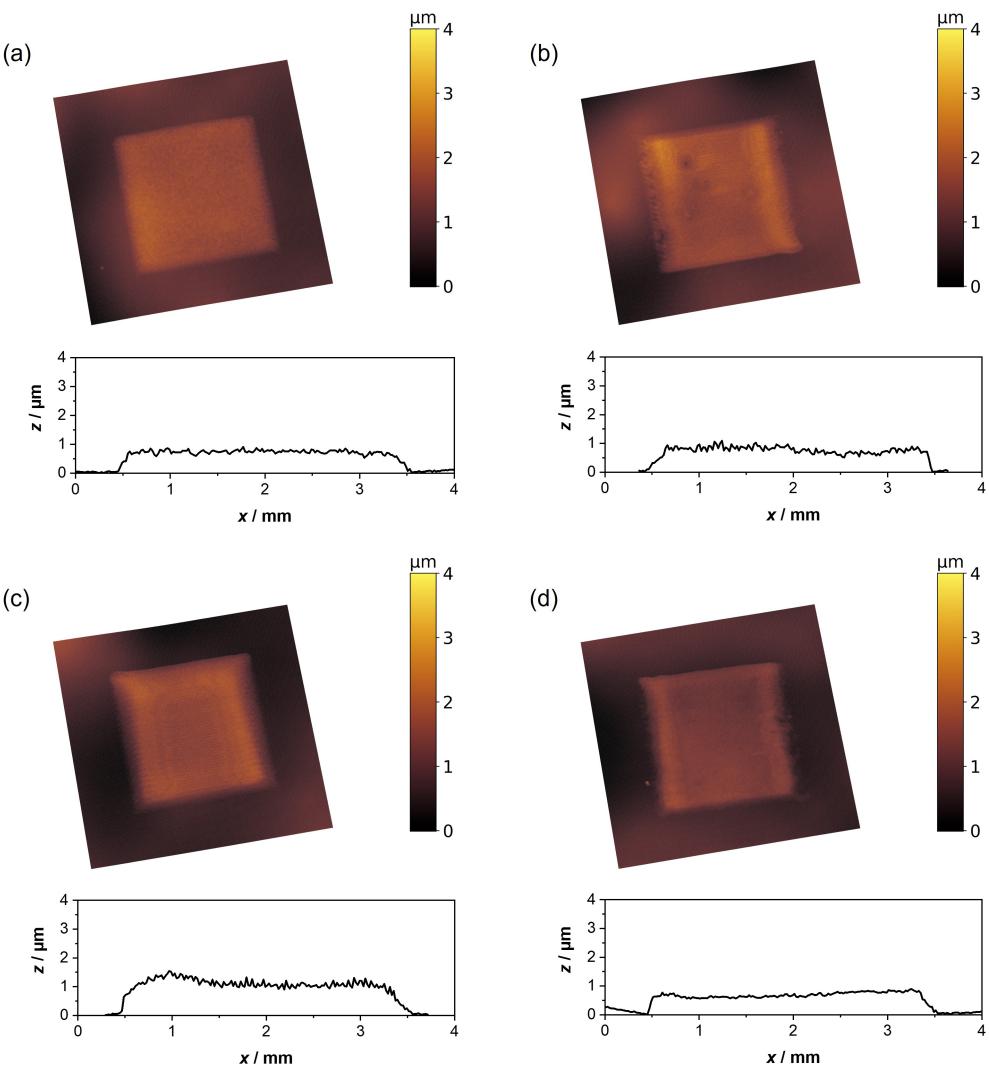


Abbildung 9.4.: Darstellung der Topografien und der Profile von (a) BST/P(VDF-TrFE) mit $p = 50 \mu\text{m}$, (b) BST/P(VDF-TrFE)/Cu (5 Vol.-%) mit $p = 60 \mu\text{m}$, (c) BST/P(VDF-TrFE)/Cu (7,5 Vol.-%) mit $p = 60 \mu\text{m}$ und (d) BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%) mit $p = 60 \mu\text{m}$, welche über die Weißlichtinterferometrie aufgenommen wurden. Die Aufnahme der Profile erfolgte orthogonal zur Druckrichtung. Der Druck der Schichten erfolgte bei $T_n = 30^\circ\text{C}$ und bei $T_t = 80^\circ\text{C}$.

Kupfertinte werden bei der Substrattemperatur von 80°C aber am Rand der Dielektrika leichte Erhebungen sichtbar (s. Abbildung 9.4b-d). Die Druckrichtung erfolgt hier von links nach rechts, wobei bei einem CSE eine Materialablagerung in sowohl der x- als auch der y-Achse erfolgen müsste. Nichtsdestotrotz implizieren diese Topografien eine von dem BST/P(VDF-TrFE)-Referenzmaterial abweichendes Trocknungsverhalten. Bei einer weiteren Erhöhung der Substrattemperatur wäre aber nach dem Trocknungsverhalten, wie sie in Abbildung 7.4 beobachtet wurde, die Ausbildung eines CSE zu erwarten. Da aber die Profile orthogonal zur Druckrichtung vermessen werden, sind diese nicht in der Darstellung des Profils sichtbar. Die Druckrichtung der oberen Elektrode erfolgt ebenfalls senkrecht zur Druckrichtung, weshalb diese Randerscheinung für die dielektrischen Messungen

keinen Einfluss haben sollten z.B. durch die Unterbrechung der Leiterbahnen durch einen erhöhten Rand des Dielektrikums. Die effektiven Flächen der Varaktoren wurden über die optische Mikroskopie bestimmt und liegen sehr eng aneinander mit einer Fläche von $0,017 - 0,018 \text{ mm}^2$. Auch hier wurde zur genauen Schichtdickenbestimmung der Dielektrika jeweils ein Querschnitt der Proben angefertigt und mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Querschnitte zeigen insgesamt uniforme Schichtdicken der gedruckten Dielektrika, wobei BST/P(VDF-TrFE) eine Schichtdicke von $0,93 \pm 0,11 \mu\text{m}$ (s. Abbildung A.14) aufweist. Bei Zugabe von Kupfer wird die dünste Schicht für BST/P(VDF-TrFE)/Cu (5 Vol.-%) mit $0,77 \pm 0,07 \mu\text{m}$ erhalten (s. Abbildung A.15) und die dickste Schicht ist bei BST/P(VDF-TrFE)/Cu (7,5 Vol.-%) mit $1,13 \pm 0,16 \mu\text{m}$ zu finden (s. Abbildung A.16). Für BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%) wird eine Dicke von $0,97 \pm 0,10 \mu\text{m}$ (s. Abbildung A.17) gemessen. Beim Vergleich der Schichtdicken, welche über die Bildanalyse mittels REM-Aufnahmen und der Weißlichtinterferometrie aufgenommen wurden, fällt auf, dass die Messungen der Profile relativ ähnlich sind im Vergleich zu den Messungen, die in Kapitel 7 durchgeführt wurden. Hier wurde aufgrund des Kupfers ein „Farbstoff“ in die dielektrische Schicht eingebracht. Somit wurde die Transparenz des Dielektrikums verringert und ermöglicht bessere topografische Aufnahmen. Bei Untersuchungen der dielektrischen Schicht sind im reinen BST/P(VDF-TrFE) (s. Abbildung A.14) vereinzelt größere BST-Partikel zu erkennen. Jedoch ist die Morphologie sehr homogen. Diese Beobachtung wird ebenfalls durch die dazugehörigen Element-Mappings bestätigt, bei der die oberen und unteren Silberelektroden (blau) deutlich erkennbar sind und das Titan (violett) durchgehend homogen verteilt ist (s. Abbildung 9.5a). Diese post-mortem-Aufnahmen zeigen, dass in der dielektrischen Schicht keine Silberpartikel präsent sind. Dies weist darauf hin, dass in diesem System, bei der Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften, durch das Anlegen einer Spannung, keine Silbermigration zwischen den Elektroden stattfand [192]. Bei der Zugabe von Kupferpartikeln (orange) in Form von Kupfertinte werden im Dielektrikum sphärische und elliptische Partikel sichtbar (s. Abbildung 9.5b-d). Dies wird im Element-Mapping von Kupfer nochmal deutlicher sichtbar (s. Abbildungen A.15 - A.17). Im Element-Mapping des Titans sind dabei dementsprechend dort, wo das Kupfer lokalisiert ist, Leerstellen vorzufinden.

In der zusammenfassenden Darstellung der zwei- und dreiphasigen dielektrischen Schichten in Abbildung 9.5 ist ersichtlich, dass die Kupferpartikel nicht homogen verteilt sind, sondern zu Agglomerationen tendieren, wie es auch in Abbildung 9.2 zu sehen ist. Mit steigender Kupferkonzentration wird dieser Effekt weiter verstärkt. Bei einer Konzentration von 10 Vol.-% ist bereits erkennbar, dass die obere und untere Elektrode durch die Agglomeration der Kupferpartikel beinahe miteinander verbunden werden (s. Abbildung 9.5d). Bei einer weiteren Erhöhung der Kupferkonzentrationen ist somit davon auszugehen, dass die Elektroden miteinander in Kontakt kommen und ein Kurzschluss erfolgt. Tatsächlich wurde eine Kupferkonzentration von 15 Vol.-% getestet, welche bereits beim Anlegen einer Spannung von 10 V durchgeschlagen ist (s. Abbildung A.18). Auch hier ist zu beachten, dass die dargestellten REM-Aufnahmen stark auf einen Bereich eingegrenzt sind. Es ist durchaus möglich, dass die Verteilung der Kupferpartikel in der dielektrischen Schicht durch die Agglomeration vereinzelt in bestimmten Regionen verstärkt präsent sind und damit die Wahrscheinlichkeit eines Kurzschlusses deutlich erhöhen. Bei den an-

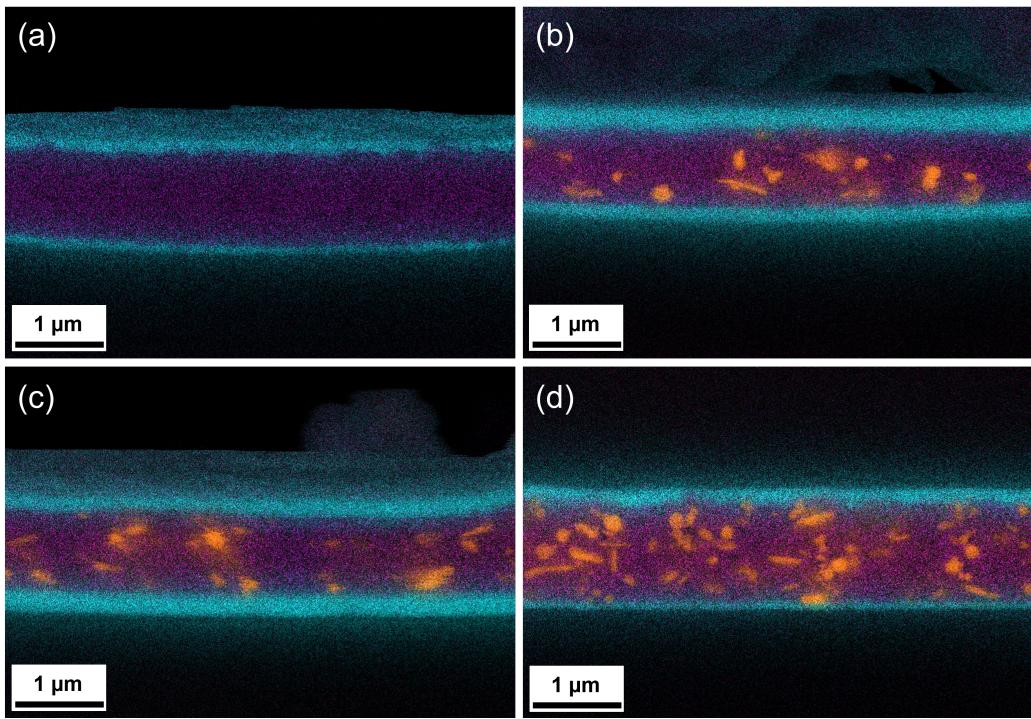


Abbildung 9.5.: Querschnitte der BST/P(VDF-TrFE) und BST/P(VDF-TrFE)/Cu Varaktoren an denen ein Element-Mapping für Silber (blau), Titan (violett) und Kupfer (orange) mittels EDX angefertigt wurden.

schließend diskutierten Ergebnissen der dielektrischen Eigenschaften sind beispielsweise für BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%) 13 von 16 funktionierenden Varaktoren beim Anlegen der Höchstspannung von 40 V irreversibel durchgeschlagen.

9.3. Dielektrische Eigenschaften

Für die dielektrische Charakterisierung der dreiphasigen Kompositintensysteme wurden die Kapazitäten C und der Gütefaktor der Varaktoren vermessen. Mithilfe der Information über die Kapazitäten konnten daraus die relativen Permittivitäten und die Steuerbarkeiten berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.1 und Abbildung 9.6 zu finden.

Tabelle 9.1.: Zusammenfassung der Schichtdicken d und der Flächen A der Varaktoren, sowie der Kapazitäten C , Gütefaktoren Q , relativen Permittivitäten und Steuerbarkeiten der BST/P(VDF-TrFE) und BST/P(VDF-TrFE)/Cu Varaktoren.

Varaktor	d [μm]	A [mm ²]	C [pF]	Gütefaktor	ϵ_r	$\tau @ 35 \text{ V} \mu\text{m}^{-1}$ [%]	$\tau_{max} @ 40 \text{ V}$ [%]
BST/P(VDF-TrFE)/x							
x = -	$0,93 \pm 0,11$	$0,018 \pm 0,001$	$5,07 \pm 0,35$	$16,5 \pm 2,0$	$29,6 \pm 4,4$	$11,32 \pm 0,09$	$13,64 \pm 0,09$
x = Cu (5 Vol.-%)	$0,77 \pm 0,07$	$0,017 \pm 0,002$	$5,44 \pm 0,86$	$15,8 \pm 1,9$	$27,8 \pm 6,0$	$11,44 \pm 0,14$	$16,18 \pm 0,14$
x = Cu (7,5 Vol.-%)	$1,13 \pm 0,16$	$0,018 \pm 0,001$	$3,76 \pm 0,30$	$9,5 \pm 0,5$	$26,7 \pm 4,6$	$24,04 \pm 0,08$	$24,35 \pm 0,08$
x = Cu (10 Vol.-%)	$0,97 \pm 0,10$	$0,017 \pm 0,001$	$2,51 \pm 0,25$	$17,8 \pm 7,9$	$16,2 \pm 2,8$	$27,56 \pm 0,10$	$40,32 \pm 0,10$

Die Kapazität des BST/P(VDF-TrFE)-Varaktors beträgt 5,07 pF, durch die Zugabe von Kupfer wird eine Kapazität von 5,44 pF für BST/P(VDF-TrFE)/Cu (5 Vol.-%) erhalten, welche durch die Schichtdickenerniedrigung begründet werden kann. Mit Zunahme der Kupferkonzentration verringert sich die Kapazität von 3,76 pF für BST/P(VDF-TrFE)/Cu (7,5 Vol.-%) auf 2,51 pF für BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%). Bei der Bestimmung der relativen Permittivität kann ein ähnlicher Trend beobachtet werden, bei dem das Referenzmaterial den höchsten Wert mit $\epsilon_r = 29,6$ besitzt. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Ergebnissen aus Kapitel 7, sodass die Verringerung des Feststoffgehaltes der Tinte von 4 Vol.-% auf 2 Vol.-% keinen signifikanten Einfluss auf ϵ_r zu haben scheint. Bei einer Kupferkonzentration von 5 Vol.-% und 7,5 Vol.-% wird eine relative Permittivität von jeweils 27,8 und 26,7 berechnet und bei der Höchstkonzentration von 10 Vol.-% wird ein ϵ_r von 16,2 erhalten. Diese kontinuierliche Verringerung der relativen Permittivität ist nicht mit den Befunden aus der Literatur übereinstimmend, welche eine Erhöhung von ϵ_r bei Zusatz einer leitfähigen Phase vorhersagen [142, 147, 157]. Dessen Ursprung liegt zum einen an der Raumladungspolarisation [193, 194] und zum anderen an der Erhöhung der Kapazität durch die Ausbildung eines Mikrokondensatornetzwerks. An der Perkolationschwelle sind die leitfähigen Partikel nur noch durch eine geringe Schicht des isolierenden Dielektrikums voneinander getrennt. Dadurch verringert sich nach Gleichung 3.3 der Abstand d und es kommt zu einem enormen Anstieg der Kapazität (s. Abbildung 3.7 und 3.8).

Interessanterweise steigt jedoch trotz der Erniedrigung der relativen Permittivität die dielektrische Steuerbarkeit mit Erhöhung der Kupferkonzentration an (s. Abbildung 9.6d). So wird für das reine BST/P(VDF-TrFE) bei einer elektrischen Feldstärke von $35 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ eine Steuerbarkeit von 11,3 % erreicht. Dabei befindet sich die Steuerbarkeit von BST/P(VDF-TrFE)/Cu (5 Vol.-%) in einem ähnlichen Bereich wie BST/P(VDF-TrFE), welches sich auch schon bei der vergleichbaren Kapazität bemerkbar gemacht hat (s. Abbildung 9.6a). Hier scheint die zugesetzte Kupfermenge noch keinen messbaren Einfluss zu bewirken. Wird der Kupferanteil auf 7,5 Vol.-% erhöht, so kommt es zu einem mehr als doppelten Anstieg der Steuerbarkeit auf 24,0 % bei derselben Steuerfeldstärke. Wird die Konzentration auf 10 Vol.-% erhöht, so wird $\tau = 27,6$ % gemessen. Der Unterschied zwischen 7,5 Vol.-% Cu und 10 Vol.-% Cu wird erst bei höheren Steuerfeldstärken deutlicher, da die dielektrische Schicht von BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%) vergleichsweise dünner ist und somit eine höhere maximale Steuerbarkeit von $\tau_{max} = 40,3$ % @40 V erreicht werden kann. Um hier den Einfluss der Kupferkonzentration präziser bestimmen zu können, müsste die BST/P(VDF-TrFE)/Cu (7,5 Vol.-%)-Schicht dünner gedruckt werden. Da aber die Steuerbarkeit des BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%)-Varaktors im Vergleich zu den restlichen Varaktoren bei den verwendeten Steuerfeldstärken kein lineares Verhalten zu zeigen scheint, wäre es möglich, dass bei noch höheren Steuerfeldstärken der Unterschied größer wird.

Eine Erklärung für die Erhöhung der Steuerbarkeit trotz sinkender Kapazität bzw. relativen Permittivität lässt sich anhand der Verteilung der Kupferpartikel erklären (s. Abbildung 9.7). In einer dielektrischen Schicht mit einer 5x5-Matrix werden zunächst 25 identische Einzelkondensatoren mit der Kapazität C_{einzel} angenommen, welche miteinander sowohl parallel als auch seriell geschaltet sind (s. Abbildung 9.7a). Hier ist die Gesamtkapazität C_{ges} identisch zu der Kapazität eines einzelnen Kondensators C_{einzel} unter Beachtung der Gle-

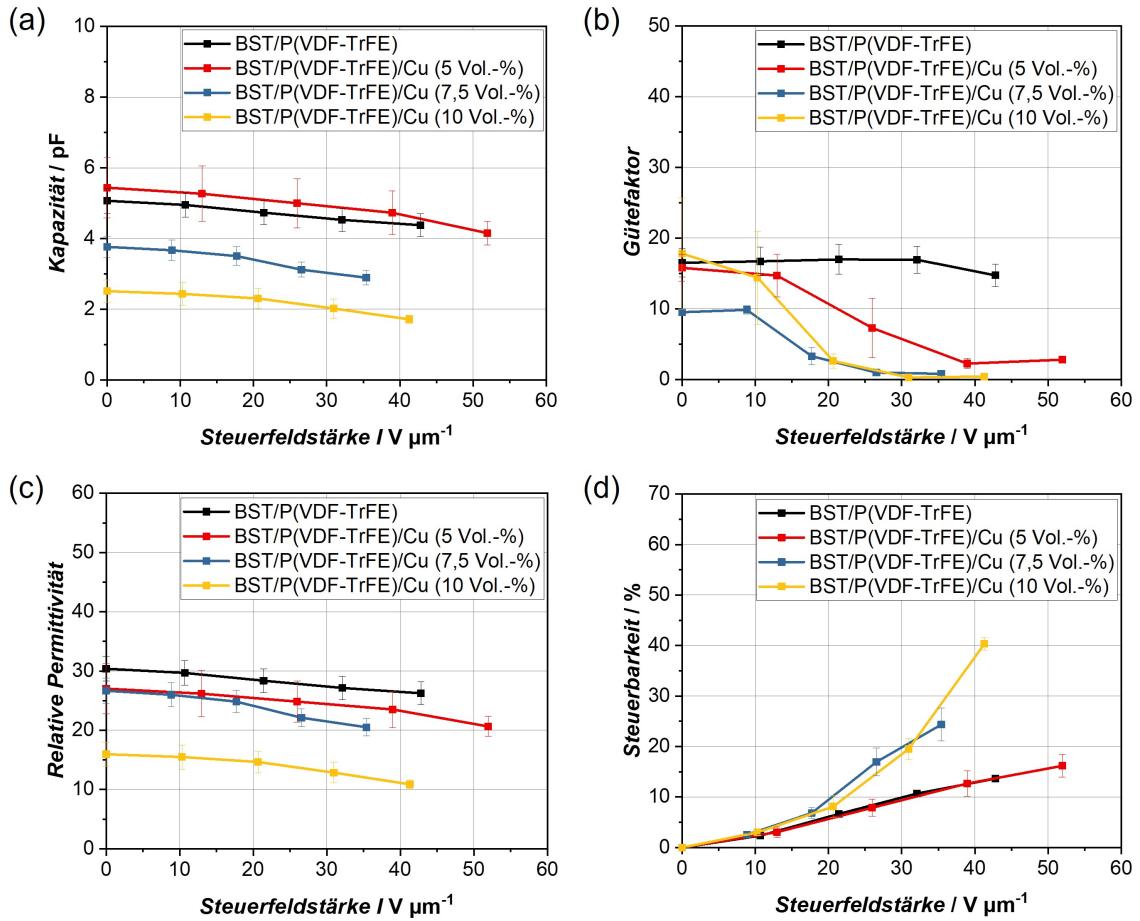


Abbildung 9.6.: Darstellung (a) der Kapazität, (b) des Gütefaktors, (c) der relativen Permittivität und (d) der Steuerbarkeit in Abhängigkeit des elektrischen Feldes für die BST/P(VDF-TrFE) und BST/P(VDF-TrFE)/Cu Varaktoren bei 200 kHz.

chungen 3.4 und 3.5. Werden in dieses System zehn leitfähige Partikel (orange) eingebracht, fungieren diese als Kondensatorplatten für die verbleibenden 15 Einzelkondensatoren (Vgl. Abbildung 3.8). Abhängig davon, wie die Kupferpartikel in der dielektrischen Schicht angeordnet sind, d.h. je nachdem ob parallel oder seriell geschaltete Anteile überwiegen, kann sich die Gesamtkapazität erhöhen bzw. erniedrigen. Bei einem hohen Anteil an parallelen Schaltungen erfolgt nach den Kirchhoffsschen Regeln eine Erhöhung der Kapazität. Dominiert hingegen der seriell geschaltete Anteil, so kommt es insgesamt zu einer Erniedrigung der Gesamtkapazität. Bei einer homogenen Anordnung der Partikel parallel zu den Elektroden, wie sie in den Abbildungen 9.7b und c gezeigt sind, wird die Schichtdicke des Dielektrikums erniedrigt, sodass die Fälle (b) und (c) in eine Verringerung der Anzahl an seriell geschalteten Kondensatoren resultieren und es somit nach Gleichung 3.3 zu einer Erhöhung der Gesamtkapazität kommt. Die Verringerung der Schichtdicke auf $\frac{3}{5}d$ resultiert in einer Erhöhung der Kapazität um $\frac{5}{3}$. Dabei spielt es keine Rolle ob die leitfähigen Partikel in Kontakt mit der Elektrode stehen oder nicht, wie es in den Fällen (b) und (c) gezeigt ist.

(a)	$\varphi = 20 \text{ V}$	(b)	(c)	(d)	(e)
R1					
R2					
R3					
R4					
R5					
	$\varphi = 0 \text{ V}$				
<hr/>					
$C_{\text{ges}} = C_{\text{einzel}}$	$C_{\text{ges}} = 1,67 C_{\text{einzel}}$	$C_{\text{ges}} = 0,44 C_{\text{einzel}}$	$C_{\text{ges}} = 0,61 C_{\text{einzel}}$		
$U_{R1-5} = \frac{1}{5} U_{\text{ges}}$	$U_{R1-2} = -$	$U_{R1} = \frac{60}{137} U_{\text{ges}}$	$U_{R1} = -$		
	$U_{R3-5} = \frac{1}{3} U_{\text{ges}}$	$U_{R2} = \frac{30}{137} U_{\text{ges}}$	$U_{R2} = \frac{20}{33} U_{\text{ges}}$		
		$U_{R3} = \frac{20}{137} U_{\text{ges}}$	$U_{R3} = \frac{5}{33} U_{\text{ges}}$		
		$U_{R4} = \frac{15}{137} U_{\text{ges}}$	$U_{R4} = \frac{4}{33} U_{\text{ges}}$		
		$U_{R5} = \frac{12}{137} U_{\text{ges}}$	$U_{R5} = \frac{4}{33} U_{\text{ges}}$		
$\tau_{\text{ges}} = 4,0 \%$	$\tau_{\text{ges}} = 6,7 \%$	$\tau_{\text{ges}} = 5,7 \%$	$\tau_{\text{ges}} = 8,6 \%$		

Abbildung 9.7.: Schematische Darstellung einer dielektrischen Schicht mit einer 5x5-Matrix, bestehend aus (a) reinem BST/P(VDF-TrFE), in der 25 Einzelkondensatoren angenommen werden. Bei der Zugabe von zehn leitfähigen Kupferpartikeln, welche (b,c) homogen und (d,e) inhomogen im Dielektrikum verteilt sind, reduziert sich die Anzahl der Einzelkondensatoren auf 15. In Abhängigkeit von der Verteilung der Kupferpartikel, überwiegt entweder der Anteil an parallelen oder seriell geschalteten Kondensatoren, welches in eine Erhöhung oder Erniedrigung der Gesamtkapazität resultiert. Aufgrund von Strukturierungseffekten durch die Kupferpartikel, kann zudem eine erhöhte Steuerbarkeit aufgrund einer Veränderung der internen Feldverteilung beobachtet werden, wobei für das BST/P(VDF-TrFE) eine lineare Steuerbarkeit von $\tau = 1 \% \cdot \frac{\text{Reihe}}{V}$ angenommen wurde. Die Berechnungen für die Fälle (a) und (d) sind im Anhang A.4 und A.5 zu finden.

Nach Abbildung 3.3 können seriell geschaltete Einzelkondensatoren hinsichtlich ihrer Dicke aufsummiert und parallel geschaltete Einzelkondensatoren bezüglich ihrer Fläche zusammengefasst werden. Aus diesem Grund spielt es für die Berechnung der Kapazität und Steuerbarkeit keine Rolle wie die leitfähigen Partikel in orthogonaler Richtung zu den Elektroden im Dielektrikum verteilt sind, wie in Fall (c) zu sehen ist. Werden die Kupferpartikel hingegen inhomogen im Dielektrikum verteilt, so ist eine Verringerung der Gesamtkapazität zu beobachten. Im Schnitt ist die Reduktion der Schichtdicke dieselbe, jedoch verändert sich je nach Anordnung der Kupferpartikel der Anteil an Parallel- und Reihenschaltungen, sodass für den Fall (d) eine Gesamtkapazität von $0,44 C_{\text{einzel}}$ und für Fall (e) eine Kapazität von $0,61 C_{\text{einzel}}$ erhalten wird. Ein höherer Anteil an Reihenschaltungen, wie es auch in Abbildung 9.5d zu sehen ist, entsteht hierbei durch die Ansammlung an Kupferpartikeln orthogonal zu den gedruckten Silberelektroden. Das Anlegen einer Biasspannung von beispielsweise 20 V, führt in Abhängigkeit von der Partikelverteilung der leitfähigen Phase zu verschiedenen Potentialunterschieden innerhalb der Reihen (R1 - R5) in der dielektrischen Schicht. In der Abwesenheit von leitfähigen Partikeln bzw. bei einer homogenen Anordnung der Partikel ist der Potentialunterschied pro Reihe stets äquivalent, wie es für die Fälle (a) - (c) zu sehen ist. Hier kann für den Fall (a) eine Gesamtsteuerbarkeit von 4,0 % @20 V berechnet werden, unter der Annahme einer linearen Steuerbarkeit von BST/P(VDF-TrFE) mit $1 \% \cdot \frac{\text{Reihe}}{V}$. Für die Fälle (b) - (e) ist die Erhöhung der Steuerbarkeit im

Allgemeinen durch die Verringerung der Schichtdicke aufgrund der Zugabe der leitfähigen Partikel zu erklären. Durch die Beziehung $E = U/d$ führt eine identische Biasspannung bei einer Verringerung von d zu einer Erhöhung der Steuerfeldstärke, welche auf das Dielektrikum einwirkt. Eine inhomogenen Anordnung der Kupferpartikel, wie es in Fall (d) und (e) zu sehen ist, führt zu verschiedenen Potentialunterschieden und Feldverteilungen in den Reihen R1 - R5. Je nachdem wie die Partikel angeordnet sind, können aufgrund dieser Strukturierungseffekte, wie sie auch von Häuser et al. [195] beschrieben wurden, sowohl niedrige Steuerbarkeiten von 5,7 % @20 V für den Fall (d) als auch hohe Steuerbarkeiten von 8,4 % @20 V für den Fall (e) bei gleichzeitiger Erniedrigung der Kapazität erreicht werden. Anders als in der Literatur beschrieben, scheint die Verbesserung der Steuerbarkeit von BST/P(VDF-TrFE)/Cu gegenüber BST/P(VDF-TrFE) in diesem Fall nicht durch die Ausbildung eines Mikrokondensatornetzwerks zu entstammen. Hier ist stattdessen eine inhomogene Verteilung der Kupferpartikel zu beobachten, welche durch ihre Anordnung zu einem höheren Anteil an Reihen- im Vergleich zu Parallelschaltungen führt. Dies hat eine Verringerung der Kapazität, und damit auch der relativen Permittivität bei gleichzeitiger Steigerung der dielektrischen Steuerbarkeit zur Folge. Bei dieser Argumentation wurde der Effekt der Raumladungspolarisation außen vor gelassen wird, welches eine mögliche Feldverzerrung zur Folge hat. Lim et al. [142] hatte zudem im Rahmen von Arbeiten mit Polymer-Keramik-Metall Kompositen Kupferpulver verwendet, wobei hier aber sehr instabile zeitabhängige dielektrische Charakteristika als Problem genannt wurden, dessen Ursprung in der Oxidation der Kupferpulver vermutet wurde. In den meisten Fällen beinhalten die Kupfertinten *capping agents*, welche eine starke kovalente Bindung um die Partikel formen, um diese vor Oxidation und Agglomerationen zu schützen [196]. Diese könnten auch möglicherweise einen Einfluss auf das lokale Feld des Dielektrikums haben, genauso wie mögliche Erwärmungen der Kupferpartikel beim Anlegen einer Spannung, welche auch das BST beeinflussen könnten [197, 198]. Für eine eingehende Untersuchung des Einflusses der inhomogenen Verteilung der Kupferpartikel auf die dielektrischen Eigenschaften wäre eine Modellierung des Systems nach der Finite-Elemente-Methode ein denkbarer Ansatz.

Bei Betrachtung des Gütefaktors kann generell für alle Varaktoren ein geringerer Wert (10 - 18) als im Vergleich zu den in Kapitel 7 erhaltenen Ergebnisse gemessen werden (s. Abbildung 9.6b). Eine Abnahme des Gütefaktors hängt nach Gleichung 3.7 mit der Verringerung des Widerstandes zusammen, da der kapazitive Blindwiderstand X_C , welcher in Gleichung 9.1 dargestellt ist, nur von der Frequenz f und der Kapazität C abhängig ist [86].

$$X_C = \frac{1}{2\pi f C} \quad (9.1)$$

Dieser verringerte Widerstand bzw. erhöhte Leitfähigkeit hängt mit der Dicke der dielektrischen Schicht zusammen, da mit abnehmender Schichtdicke der Leckstrom zunimmt und somit die Wahrscheinlichkeit eines Durchschlags deutlich erhöht wird [199, 200]. In Abbildung 9.8a ist der Gütefaktor von der BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.%) Varaktoren dargestellt, in denen die dielektrische Schicht aus einer Lage (mit einer gemessenen

Schichtdicke von 0,97 µm, gelb), und aus zwei Lagen (mit einer angenommenen doppelten Schichtdicke von 1,94 µm, grün) besteht. Hier ist zu beobachten, dass der zweilagige BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%) Varaktor einen höheren Gütefaktor aufweist.

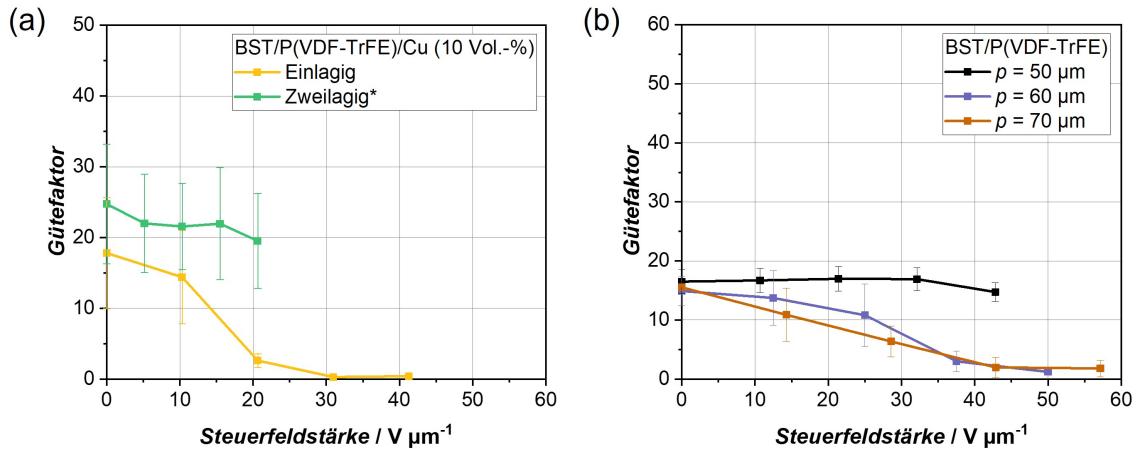


Abbildung 9.8.: Darstellung des Gütefaktors beim Vergleich von (a) ein- und zweilagigem BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%) (*hier wurde für die zweilagige Schicht eine Dicke von 1,94 µm angenommen) und (b) BST/P(VDF-TrFE), welche mit einem Tropfenabstand von $p = 50$ µm, 60 µm (angenommene Schichtdicke von 0,8 µm) und 70 µm (angenommene Schichtdicke von 0,7 µm) gedruckt wurden.

Natürlich können durch die dickere Schicht nur geringe Steuerfeldstärken erreicht werden. Aber bei einer Verringerung der Schichtdicke für den BST/P(VDF-TrFE)-Varaktor von einem Tropfenabstand $p = 50$ µm (Schichtdicke 0,93 µm) auf $p = 60$ µm (angenommene Schichtdicke von 0,8 µm) und $p = 70$ µm (angenommene Schichtdicke von 0,7 µm) wird ersichtlich, dass mit verringelter Dicke der Gütefaktor ein vergleichbares Verhalten aufweist wie es für die BST/P(VDF-TrFE)/Cu-Systeme beobachtet wurde (s. Abbildung 9.8b). Hier erfolgt ebenfalls bei höheren Steuerfeldstärken ein Abfall des Gütefaktors. Bei der Zugabe eines leitfähigen Materials in ein Dielektrikum wird zudem der Widerstand erniedrigt, welches den Gütefaktor weiter absenkt und vor allem bei höheren Steuerfeldstärken noch weiter verringert [201]. Hier ist also insgesamt durch den Einsatz von dünnen Schichten und leitfähigen Kupferpartikeln ein Trade-off zwischen erhöhter Steuerbarkeit und erhöhtem dielektrischen Verlust zu sehen.

9.4. Rekapitulation

Durch die Einführung eines leitfähigen Materials in Form von Kupfertinte konnte basierend auf dem zweiphasigen Referenzsystem BST/P(VDF-TrFE) druckbare dreiphasige BST/P(VDF-TrFE)/Cu Kompositinten hergestellt werden. Zum Erreichen hoher Steuerfeldstärken wurden die Kompositinten verdünnt und es konnten dielektrische Schichtdicken von 0,77 - 1,13 µm realisiert werden. Bei der Charakterisierung der Schichten konnten durch REM-Aufnahmen und EDX-Mappings gezeigt werden, dass die Kupferpartikel im

Dielektrikum eine inhomogene Verteilung aufweisen, welches aufgrund von Strukturierungseffekten zu einer Verbesserung der Steuerbarkeit führt. So wurde mit BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.%) eine Verdreifachung der Steuerbarkeit von 13,6 % @43 V μm^{-1} auf 40,3 % @41 V μm^{-1} erreicht, wobei eine weitere Erhöhung der Kupferkonzentration auf 15 Vol.-% in einen Kurzschluss resultiert, da es hier zu der Ausbildung eines leitfähigen Pfades orthogonal zu den gedruckten Silberelektroden kommt. Dieses Phänomen ist gleichzeitig der Grund, weshalb eine Verringerung der Kapazität mit steigendem Kupfergehalt zu beobachten ist. Bei der Anordnung der Kupferpartikel orthogonal zu den gedruckten Elektroden dominieren die Reihenschaltungen im Kondensatorsystem, welches eine abnehmende Kapazität zur Folge hat. Aus diesem Grund kann hier nicht von einem Mikrokondensatornetzwerk gesprochen werden, da in diesem Fall ein Anstieg der Kapazität und damit eine Erhöhung der relativen Permittivität zu erwarten wäre. Hierfür müsste eine homogene Verteilung der leitfähigen Partikel vorausgesetzt sein. Um dieses Verhalten genauer zu verstehen, wäre eine Modellierung über die Finite-Element-Methode ein sinnvoller Ansatz, welches jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. Auf experimenteller Ebene könnte im Bezug auf den Mischprozess der Tinten ein Ultraschall-Homogenisator verwendet werden, um eine gleichmäßige Vermischung zu erreichen. Weiterhin wäre eine Untersuchung der Lösungsmittelkompatibilität der Cu-Tinte mit dem zweiphasigen Kompositintensystem interessant, um eine homogene Verteilung der Kupferpartikel in der dielektrischen Schicht zu ermöglichen. Hier wäre ein Lösungsmittelaustausch der Kupfertinte denkbar.

Teil VI.

Anwendungsmöglichkeiten

10. BST/P(VDF-TrFE)-Komposite in der Anwendung

10.1. Anwendung der Varaktoren in flexiblen MRT-Spulen

Die hergestellten Varaktoren auf BST/P(VDF-TrFE)-Basis wurden in Kooperation mit Robert Kowal vom Lehrstuhl Hochfrequenz- und Kommunikationstechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg verwendet für erste Vorversuche, um Verstimmungen in Resonanzkreisen zu vermessen. Zusätzlich sollte eine Spezifizierung der Anforderungen an die Varaktoren erstellt werden, um eine Anwendung in flexiblen MRT-Spulen (Magnetresonanztomographie) zu ermöglichen. Dazu wurde als dielektrisches Material BST/P(VDF-TrFE)-Tinte (1:1) mit 4 Vol.-% Feststoffgehalt verwendet. Die Fläche der gedruckten Varaktoren wurde angepasst für eine Kapazität von 45 pF (200 kHz) (s. Abbildung 10.1a).

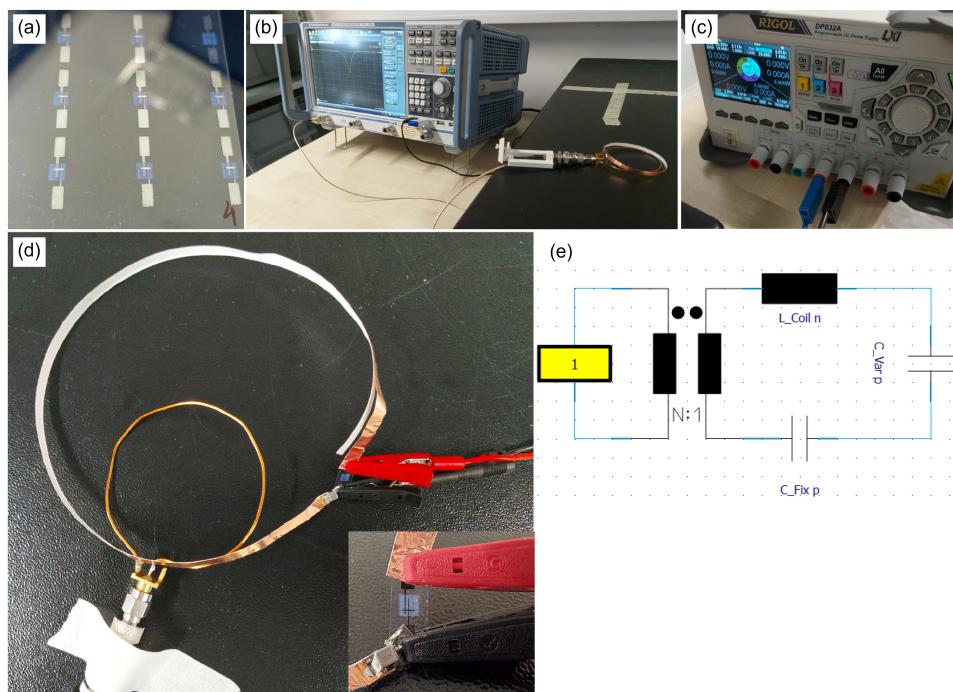


Abbildung 10.1.: Darstellung (a) der neun tintenstrahlgedruckten BST/P(VDF-TrFE)-Varaktoren, welche eine Kapazität von 45 pF aufweisen (b) des Netzwerkanalysators mit Pick-Up-Loop und (c) dem DC Power Supply. In (d) ist der rezonante Loop aus Kupfertape, einem High-Q non-mag Kondensator und der gedruckte Varaktor dargestellt und (e) zeigt das dazugehörige Ersatzschaltbild.

Der Messaufbau bestand hierbei aus einem Netzwerkanalysator mit Pick-Up-Loop, welcher an einen DC Power Supply angeschlossen ist (s. Abbildung 10.1b,c). In Abbildung 10.1d ist eine resonante Loop aus Kupfertape ($\varnothing 12$ cm, L_Coil), High-Q non-mag Kondensator (C_Fix, 1000pF) und der Varaktor (C_Var, 45pF) dargestellt. Dabei ist C_Fix notwendig, um den DC_Bias nicht kurzzuschließen. Dadurch bleibt die Serien-Resonanz durch den hohen Wert von C_Fix quasi nur abhängig von C_Var. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 10.1e gezeigt.

Es erfolgte eine induktive Resonanzmessung mit einem Pick-Up-Loop ($\varnothing 6$ cm) sowie eine S₁₁-Reflexionsmessung mit einem Netzwerkanalysator (ZNB4, Rohde&Schwarz). Die induktive Messung erspart hier zunächst eine Impedanzanpassung und stellt Messverfahren für kabellose MRT-Spulen dar. Es wurde ein DC_Bias von 0 - 32 V mit DC Power Supply (DP832A, Rigol) über Klemmen an den Varaktor geschlossen. Des weiteren wurde ein weiterer Resonator als Referenz verwendet, bei dem C_Var durch einen konventionellen Kondensator ausgetauscht wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10.2 dargestellt. Es konnte eine Verstimmung mit dem Varaktor auf BST/P(VDF-TrFE)-Basis bei 0 V → 32 V um ca. 1 MHz gezeigt werden (s. Abbildung 10.2a). Der Referenzplot zeigt hingegen eine deutlich schmalere Bandbreite, da die Güte wesentlich höher (größer um einen Faktor von 10²) ist (s. Abbildung 10.2b). Bei der Referenz wären beispielsweise eine Verschiebung von 1 MHz hinreichend. Hier wird ersichtlich, dass für die Anwendung der gedruckten Varaktoren im Bereich der MRT-Spulen noch ein hoher Optimierungsbedarf besteht. Besonders im Bezug auf die Steuerbarkeit, den Gütefaktor und die Relaxation, d.h. die zeitliche Geschwindigkeit der Kapazitätsveränderung bei Änderung der Spannung, werden hohe Anforderungen gestellt. Jedoch konnte das Potential der gedruckten BST/P(VDF-TrFE)-Varaktoren für die Anwendung in flexiblen MRT-Spulen für eine Verschiebung der Resonanz aufgezeigt werden, um so im Gegensatz zu herkömmlichen starren MRT-Spulen, einen verbesserten Patientenkomfort sowie eine höhere Anpassungsfähigkeit bzgl. der Patientenpositionierung aufgrund ihres weichen und leichten Aufbau zu ermöglichen und höhere Bildqualität zu realisieren durch eine geringere Distanz der Spule zum zu untersuchenden Körperteil [202–204].

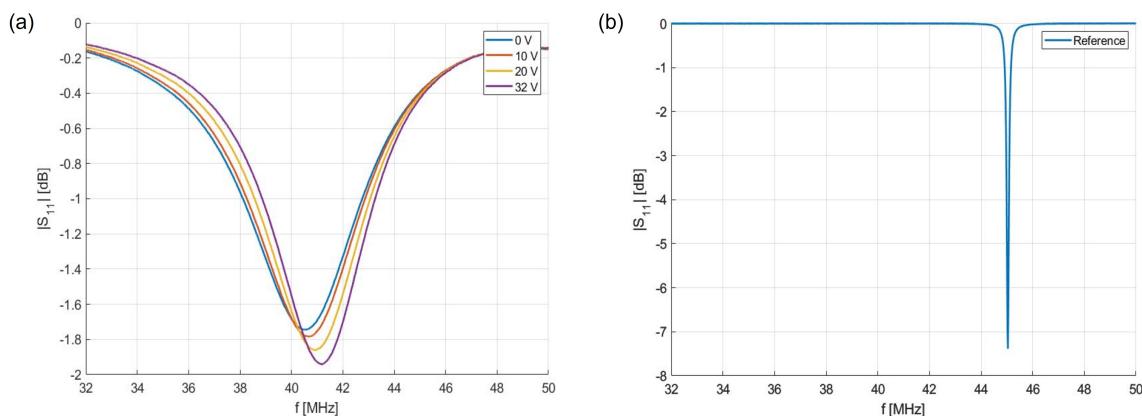


Abbildung 10.2.: Vergleich der S₁₁-Plots für den (a) Varaktor auf BST/P(VDF-TrFE)-Basis sowie (b) eines Resonators mit einem konventionellen Kondensator als Referenz.

10.2. Anwendung als sensitive Schicht in Feuchtesensoren

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der BST/P(VDF-TrFE)-Kondensatoren ist durch ihre Feuchtigkeitsempfindlichkeit gegeben. Dafür wurde mithilfe des Instituts für Automation und angewandte Informatik (IAI) am KIT das Material auf ihr Potential als kapazitiver Feuchtesensor getestet (s. Abbildung 10.3).

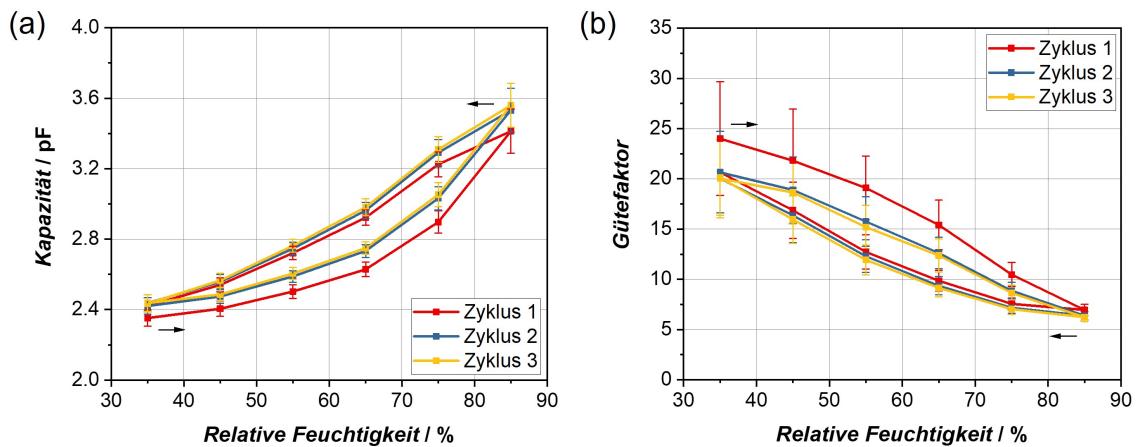


Abbildung 10.3.: Potentielle Anwendung der BST/P(VDF-TrFE)-Varaktoren als Feuchtesensor, wobei in (a) die Änderung der Kapazität und in (b) die Änderung des Gütefaktors bei Veränderung der relativen Luftfeuchtigkeit bei 200 kHz vermessen wurde. Drei Luftfeuchtigkeitszyklen wurden bei 23 °C von 35 % - 85 % relativer Luftfeuchte mit einem Intervall von 10 % in der Klimakammer durchlaufen.

Die Kapazität und Gütefaktor der Varaktoren wurden bei einer Temperatur von 23 °C in einer Klimakammer (CTC256, Memmert GmbH + Co. KG, Schwabach) vermessen, wobei ein Profil mit drei Zyklen von 35 % bis 85 % relativer Luftfeuchte (rF) mit einem Intervall von 10 % durchlaufen wurde. Pro Zyklus wurde für jeden Temperaturschritt die Temperatur um 10 °C in 7 min erhöht (entspricht einer Rampe von 1,4 °C/min) mit einer Haltezeit von 18 min für die dreimalige Messung der Varaktoren. Die Startkapazität der Kondensatoren beträgt für den ersten Zyklus $2,35 \text{ pF} \pm 0,05$ (35 % rF), wobei mit steigender relativen Luftfeuchte die Kapazität ansteigt, bis sie bei 85 % rF eine maximale Kapazität von $3,41 \text{ pF} \pm 0,13$ erreicht, welches einer Kapazitätsänderung von 45 % entspricht. Bei Erniedrigung der relativen Luftfeuchte ist ein reversibles Verhalten, sowie eine Hysterese zu beobachten. Bei der Messung des zweiten und dritten Zyklus pendeln sich die Kapazitäten ein und es werden reversible Kapazitäten von $2,42 \text{ pF} \pm 0,05$ - $2,44 \pm 0,05 \text{ pF}$ bei 35 % rF und $3,53 \pm 0,12 \text{ pF}$ - $3,56 \pm 0,12 \text{ pF}$ bei 85 % erhalten, wobei vor allem bei höheren relativen Luftfeuchten größere Streuungen der Kapazitäten zu sehen sind. Bei Betrachtung des Gütefaktors hingegen sind vor allem bei niedrigen relativen Luftfeuchten Werte von $24 \pm 5,6$ (Zyklus 1), $21 \pm 4,0$ (Zyklus 2) und $20 \pm 3,9$ (Zyklus 3) bei 35 % rF mit großer Standardabweichungen zu sehen. Bei höheren Luftfeuchten von 85 % hingegen verringert sich die Güte auf jeweils $7 \pm 0,6$, $6 \pm 0,4$ und 6 ± 4 , wobei auch die Abweichungen abnehmen. Hier ist eine Veränderung des Gütefaktors um 71 % zu errechnen.

Insgesamt besitzt das BST/P(VDF-TrFE)-Kompositmaterial eine ausgeprägte Feuchtigkeitsempfindlichkeit und muss daher für eine verlässliche Anwendung in Varaktoren im Bereich der drahtlosen Kommunikation als steuerbare Antennen [11, 205] oder als Phasenregler [82] gut verkapselt werden. Weiterhin besitzt das Kompositmaterial noch viel Potential zur Ausnutzung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit, beispielsweise durch die Modifikation des Keramik-zu-Polymer-Verhältnis. Die ausgeprägte Abhängigkeit von ϵ_r von der relativen Luftfeuchte macht das Material als Sensorschicht für kapazitive Feuchtesensoren geeignet, wobei die Messungen jedoch eine ausgeprägte Hysterese aufweisen. Dies zeigt, dass die Feuchteabsorptions- und -desorptionsgeschwindigkeiten unterschiedlich sind und ist wahrscheinlich auf das Plattenkondensatordesign zurückzuführen. Hier wäre eine Anpassung des Kondensatordesigns auf beispielsweise eines planaren Interdigital-Kondensators denkbar.

Teil VII.

Schlussfolgerung

11. Fazit zur Entwicklung flexibler, tintenstrahlgedruckter Varaktoren

11.1. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die erfolgreiche Herstellung dreier Kompositinten BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA und Al_2O_3 /P(VDF-TrFE). Dazu wurden über die Mahlung von ferroelektrischem BST und nicht-ferroelektrischem Al_2O_3 in der Rührwerkskugelmühle zwei keramische Dispersionen erhalten. Unter Verwendung zweier Polymerlösungen – ferroelektrisches P(VDF-TrFE) und nicht-ferroelektrisches PMMA – konnten diese mit den keramischen Dispersionen vermischt werden, wobei jede Kompositinte mindestens eine ferroelektrische Komponente enthält. Durch die Optimierung der rheologischen Eigenschaften über das Lösungsmittelverhältnis von DMSO/MEK konnte die Druckbarkeit der Tinten realisiert werden. Zusätzlich wurde durch die Anpassung der Trocknungstemperatur der CSE beim Druckprozess erfolgreich unterbunden, sodass homogene Schichten mit einer Dicke von 1,24 - 1,70 μm erhalten werden konnten. Der Druck der Elektroden erfolgte über den Einsatz von Silbernanopartikeltinte, sodass vollständig tintenstrahlgedruckte flexible Varaktoren mit BST/P(VDF-TrFE), BST/PMMA und Al_2O_3 /P(VDF-TrFE) als Dielektrika erzielt werden konnte (s. Abbildung 11.1).

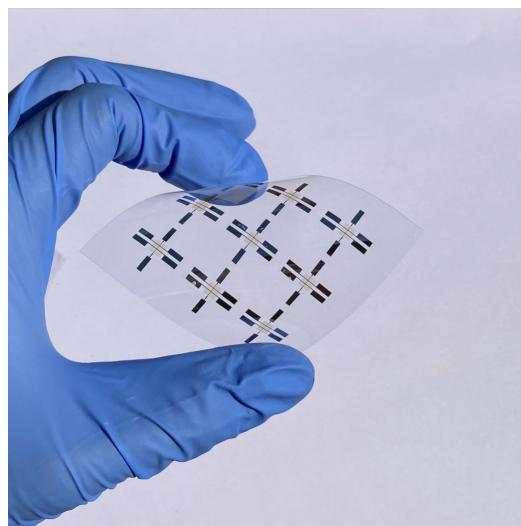


Abbildung 11.1.: Darstellung von tintenstrahlgedruckten flexiblen Varaktoren.

Bei der Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften konnte gezeigt werden, dass die Kompositsysteme, welche das ferroelektrische BST beinhalten – also BST/P(VDF-TrFE) und BST/PMMA – in einem äußeren elektrischen Feld eine Steuerbarkeit von 9,7 % bzw. 6,8 % bei einer Steuerfeldstärke von $23 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ aufweisen. Für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P(VDF-TrFE)}$ hingegen waren keine messbaren Steuerbarkeiten nachweisbar, wobei sie aber über eine relativ hohe Güte von 22,7 verfügen. Bei ähnlicher Schichtdicke wie beim BST/P(VDF-TrFE) war für BST/PMMA eine maximale Steuerbarkeit von 10,3 % bei einer Feldstärke von $33 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ quantifizierbar, wobei aber dafür ein sehr niedriger Gütefaktor von zunächst 3,6 erhalten wurde. Eine mögliche Erklärung liefert der hohe ohmsche Widerstand im hohen $\text{k}\Omega$ -Bereich, welcher für die obere gedruckte Silbernanopartikel-elektrode erhalten wurde und mit in die dielektrischen Gesamtverluste mit einfließt. Durch den Druck mehrlagiger Silberschichten auf die obere Elektrode konnte der Widerstand auf einen einstelligen Ω -Wert verringert werden, sodass für den Gütefaktor ein Anstieg auf einen Wert von 13,8 gemessen wurde. Jedoch waren auch hier an einigen Stellen in der gedruckten Elektrodenschicht poröse Strukturen zu beobachten. Überdies wurde auch in der dielektrischen Schicht des BST/PMMA eine erhöhte Porosität beobachtet, welche möglicherweise auf die Inkompatibilität von BST, PMMA und der verwendeten Lösungsmittel DMSO und MEK zurückzuführen ist, wobei sicherlich auch diese den dielektrischen Verlust negativ beeinflusst [174]. Aus den drei Kompositinten, konnten die besten dielektrischen Eigenschaften für das vollständig ferroelektrische BST/P(VDF-TrFE)-System erlangt werden. Hier kann für die dielektrische Steuerbarkeit ein Maximalwert von 12,8 % @ $30 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) und für den Gütefaktor ein hoher Wert von 27,7 erreicht werden. Im Bezug auf ihre teilweise nicht-ferroelektrischen Analogons BST/PMMA und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P(VDF-TrFE)}$ impliziert dies eine Korrelation der ferroelektrischen Keramik- als auch Polymerkomponenten zu den verbesserten dielektrischen Eigenschaften – vor allem hinsichtlich der Steuerbarkeit.

Ausgehend von diesem Kompositsystem wurden BST-Nanopartikel mit variierender Partikelgröße über die Mahlung mit ZrO_2 Mahlkugeln verschiedener Größen (200 μm , 400 μm und 800 μm) in einer Rührwerkskugelmühle hergestellt. Durch die Implementierung einer thermischen Behandlung der getrockneten BST-Pulver nach dem Mahlprozess bei 700 °C, 900 °C und 1100 °C konnten unterschiedliche Kristallitgrößen verwirklicht werden. Die aus der Sinterung resultierenden Agglomerate konnten durch eine erfolgreiche Redispergierung mittels Planetenkugelmühle gelöst werden, sodass die thermisch behandelten BST-Pulver wieder in dispergierter Form vorlagen und durch Beimischung von P(VDF-TrFE) Kompositinten mit Partikelgrößen von 25 nm bis 175 nm und Kristallitgrößen zwischen 16 nm und 53 nm erlangt werden konnten. Bei der Analyse der gedruckten dielektrischen Schichten, deren Dicke im μm -Bereich lagen, konnte mittels Weißlichtinterferometrie bei Untersuchung der Oberfläche eine hohe Rauheit nachgewiesen werden. Dies trifft insbesondere auf die Proben zu, welche mit größeren ZrO_2 -Mahlkugeln gemahlen, sowie bei höheren Temperaturen behandelt wurden und somit eine erhöhte Partikel- und Kristallitgröße aufweisen. Für den Druckprozess des Tintenstrahldruckers stellt die thermische Behandlung eine Limitierung dar. Bei Sintertemperaturen von 1100 °C wurden bei den hergestellten Tinten Sedimentationsprozesse beobachtet und waren somit für die weitere Verwendung ungeeignet. Für die druckbaren Kompositintensystemen konnten relative Permittivitäten von $\epsilon_r = 34$ erreicht werden. Die Modifizierung der Partikel- und

Kristallitgröße erlauben sogar eine Steigerung bis hin zu $\epsilon_r = 58$, wobei die relative Permittivität und die dielektrische Steuerbarkeit linear von den beiden Größen abhängen. Der Vergleich dieser dielektrischen Eigenschaften mit der Partikelgröße und mit der Kristallitgröße zeigt, dass der Effekt der thermischen Behandlung eine größere Auswirkung auf ϵ_r und τ hat als die Variation der Mahlkugelgröße, und damit auch der Partikelgröße. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Schichtdicke der dielektrischen Schicht ausschlaggebend für die maximale Steuerbarkeit der Varaktoren bei 40 V ist, da dadurch wesentlich höhere Steuerfeldstärken erreicht werden können. Hierbei gilt, dass elektrische Betriebsmittel bei Gleichspannungen von 75 - 1500 V unter den Geltungsbereich der EG-Niederspannungsrichtlinie 2014/35/EU fallen. Für Gleichspannungen unter 60 V hingegen, ist kein Schutz gegen das direkte Berühren der elektrischen Geräte erforderlich. Es konnte gezeigt werden, dass bei einer Schichtdicke von 0,89 μm , der Varaktor A2 (d.h. BST/P(VDF-TrFE, gemahlen mit 200 μm ZrO₂-Mahlkugeln, thermische Behandlung bei 700 °C) die restlichen gedruckten Varaktoren mit einer Steuerbarkeit von 29,6 % in einem elektrischen Feld von 34 V μm^{-1} übertreffen konnte. Dies zeigt, dass nicht nur die Morphologie des Dielektrikums, sondern auch das Design der Varaktoren eine große Rolle spielen, sodass sowohl die Optimierung der thermischen Behandlungsstemperatur, als auch die Verfeinerung der dielektrischen Schichtdicke einen wirkungsvollen Ansatz bieten, um Varaktoren mit hoher Steuerbarkeit zu drucken. Hier liegt die große Herausforderung aber auch in der Druckbarkeit der hoch gesinterten BST-Pulver, sowie der Durchschlagsspannung dünner Schichten bei hohen Steuerfeldstärken. Für diese BST-Pulver wäre die Deposition über andere Druckverfahren wie beispielsweise eines Mikrodispenser [185] sehr aussichtsreich.

Auf der Basis von diesen zweiphasigen BST/P(VDF-TrFE)-Kompositintensystemen konnten durch die Einführung einer weiteren, leitfähigen metallischen Komponente - in Form einer kommerziell erhältlichen partikulären Kupfertinte – druckbare dreiphasige BST/P(VDF-TrFE)/Cu Kompositinten entwickelt werden. Die Kupferpartikel weisen dabei eine inhomogene Verteilung in der dielektrischen Schicht auf und durch Strukturierungseffekte sowie durch eine potentiell erhöhte Polarisation aufgrund von Raumladungseffekten konnte eine Erhöhung der dielektrischen Steuerbarkeit erreicht werden. Mit steigenden Kupferzusätzen konnte ein gradueller Anstieg der Steuerbarkeit im Vergleich zum Referenzsystem beobachtet werden, sodass für BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.%) eine Verdreifachung der Steuerbarkeit von 13,6 % @43 V μm^{-1} auf 40,3 % @41 V μm^{-1} bewirkt werden konnte. Hierbei ist der Druck von dünnen Schichten essentiell für das Erreichen hoher Steuerfeldstärken bei einer Biasspannung von 40 V. Dies erfolgte durch eine Verdünnung der dreiphasigen Kompositinten, wodurch Schichtdicken von 0,77 -1,13 μm realisiert werden konnten. Eine weitere Erhöhung auf 15 Vol.% Cu resultierte hier in einen Kurzschluss, sodass für die Maximierung der Steuerbarkeit ein iterativer Ansatz zur Eingrenzung und Ermittlung des maximalen Kupfergehaltes notwendig ist. Hier könnte auch eine Abstimmung der BST-zu-P(VDF-TrFE)-zu-Cu -Verhältnisse zu einer weiteren Verbesserung der Eigenschaften führen. Denkbar wäre auch eine Optimierung durch das Einbringen von BST-Partikeln mit modifizierter Kristallitgröße (Vgl. Kapitel 8) mit anschließender Zugabe von Kupferpartikeln, welche möglicherweise die dielektrischen Eigenschaften noch weiter verbessert.

Gleichzeitig wird für dieses dreiphasige System eine sinkende Kapazität beobachtet, wengleich die dielektrische Steuerbarkeit mit steigendem Kupfergehalt ansteigt. Hier wird entgegen den Erwartungen durch die Zugabe von leitfähigem Partikeln kein Mikrokondensatornetzwerk ausgebildet. Durch die inhomogene Partikelverteilung des Kupfers erfolgt stattdessen eine Kapazitätserniedrigung durch einen höheren Anteil an seriell zu parallel geschalteten Kondensatoren. Für ein tieferes Verständnis des System, bedarf es jedoch weiterführender Versuche. Rein experimentell, wäre eine Optimierung der Mischprozesse durch die Verwendung eines Ultraschall-Homogenisators oder durch einen Lösungsmittelauftausch der Cu-Tinte für eine bessere Lösungsmittelkompatibilität denkbar, welches in eine homogenere Verteilung der drei Komponenten im BST/P(VDF-TrFE)/Cu-System resultieren könnte. Eine weitere Möglichkeit bietet eine Modellierung über die Finite-Element-Methode um das Verhalten der dreiphasigen Komposittinte besser nachvollziehen zu können.

11.2. Ausblick

Einen interessanten Ansatz bietet auch die Zugabe von leitfähigen, kohlenstoffhaltigen Materialien wie z.B. mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT). Durch die Einbringung von 1,7 Vol.-% MWCNT in das zweiphasige BST/P(VDF-TrFE)-System konnte sowohl eine Erhöhung der Kapazität, und damit einhergehend der relativen Permittivität, als auch eine Steigerung der dielektrischen Steuerbarkeit ermöglicht werden (s. Abbildung 11.2). Mit einer Schichtdicke von 1,3 µm konnte für diese dreiphasige Komposittinte eine Veränderung von $\epsilon_r = 30$ auf $\epsilon_r = 46$ erreicht werden, welches einem Anstieg von 50 % entspricht. Auch die Steuerbarkeit erfährt hier eine Erhöhung von $\tau = 10\%$ auf $\tau = 14\% @ 20\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, wobei aufgrund der vergleichsweise dickeren Schicht keine so hohen Steuerfeldstärken erreicht werden können und somit keine genaue Aussage über den weiteren Verlauf der Steuerbarkeit gemacht werden kann. Zudem ist erkennbar, dass durch den Zusatz von MWCNT der Gütefaktor in der Anwesenheit eines elektrischen Feldes deutlich abnimmt. Hier ist sehr wahrscheinlich eine verringerte Durchschlagstabilität zu beobachten. Dies macht sich auch bei einer Erhöhung der MWCNT-Konzentration auf 2,8 % bemerkbar, bei der es zu einem Kurzschluss kommt. Diese hängt auch stark mit der verzweigten Struktur der MWCNT zusammen wie sie in Abbildung 11.2a zu sehen ist. Dadurch sind definitiv Agglomerationen zu erwarten, welche einen leitfähigen Pfad von der oberen zur unteren Elektrode ermöglichen können. Positiv ist hier jedoch zu bewerten, dass das beobachtete Verhalten der Perkolationstheorie entspricht und auch eine erhöhte dielektrische Steuerbarkeit gemessen kann. Darauf aufbauend wäre eine Erhöhung der MWCNT-Konzentration zur Annäherung an die Perkolationsschwelle bei dünnern Schichten eine interessante Vorgehensweise. Alternativ birgt auch der Einsatz von weniger verzweigten MWCNTs oder auch möglicherweise SWCNTs ein hohes Potential für die erfolgreiche Implementierung eines Mikrokondensatornetzwerkes.

Im Rahmen eines dreimonatigen Auslandsaufenthaltes in der Arbeitsgruppe von Prof. Francisco Molina-Lopez (Department of Materials Engineering, KU Leuven), welches

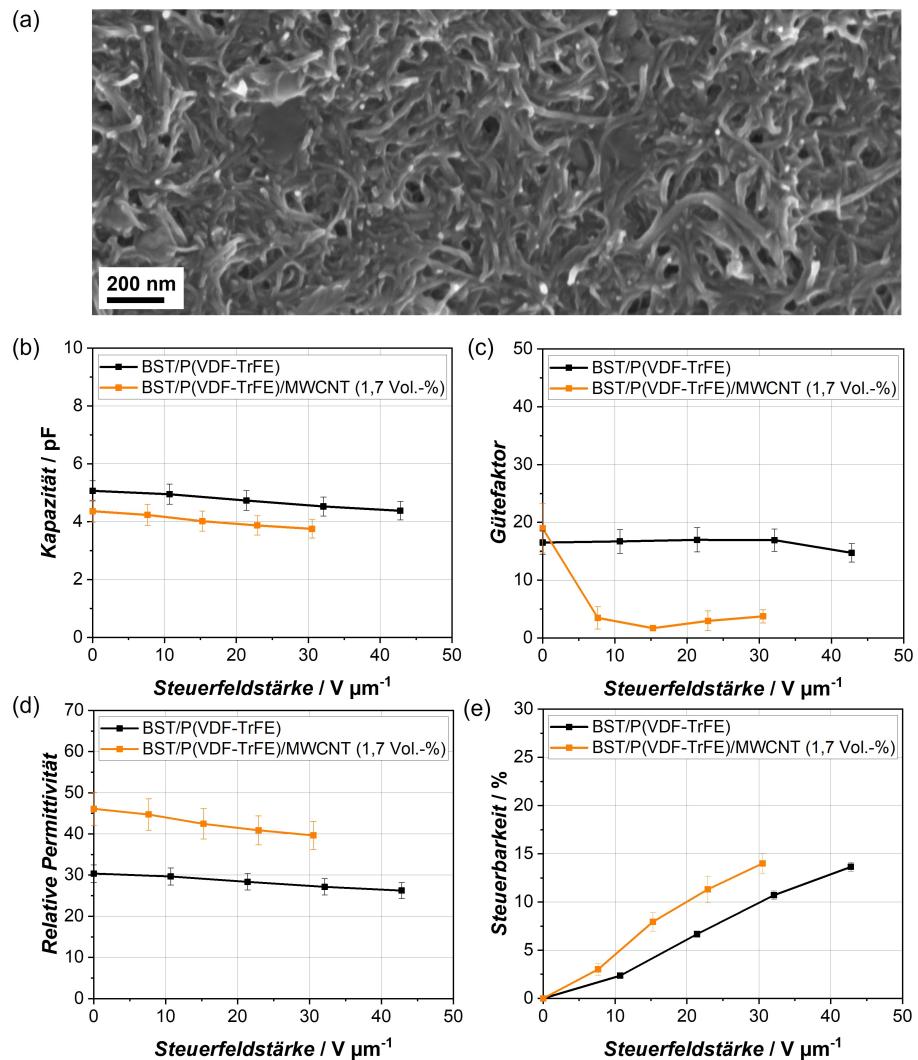


Abbildung 11.2.: Darstellung (a) der REM-Aufnahme von MWCNT, sowie (b) die Kapazität, (c) der Gütefaktors, (d) die relative Permittivität und (e) die Steuerbarkeit in Abhängigkeit des elektrischen Feldes für die BST/P(VDF-TrFE) und BST/P(VDF-TrFE)/MWCNT Varaktoren.

über das KHYS Research Travel Grant finanziert wurde, erfolgte die Untersuchung von BST/P(VDF-TrFE) als dehnbare und flexible piezoelektrische Sensoren. Hierzu wurde für die Ausnutzung des piezoelektrischen Effektes $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ ($T_C = 52^\circ\text{C}$) und für die Realisierung flexibler Filme ein langketziges P(VDF-TrFE) verwendet. Dabei wurden BST/P(VDF-TrFE)-Kompositdispersionen in DMSO mit einem Volumenverhältnis von 50:50 und 25:75 getestet. Die Herstellung dünner flexibler Filme erfolgte über *Drop casting*, bei der Dispersion über eine Spritze auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat aufgetragen wurde. Durch diese Strategie konnte der Film aufgrund der Hydrophobizität von P(VDF-TrFE) nach dem Eintauchen in Wasser problemlos von dem Glassubstrat abgezogen und bei Bedarf auf andere Oberflächen transferiert werden (s. Abbildung 11.3a). Die bestimmten Schichtdicken sind in Tabelle 11.1 dargestellt, wobei BST/P(VDF-TrFE) (50:50) aufgrund des hohen Keramikanteils sehr brüchig waren.

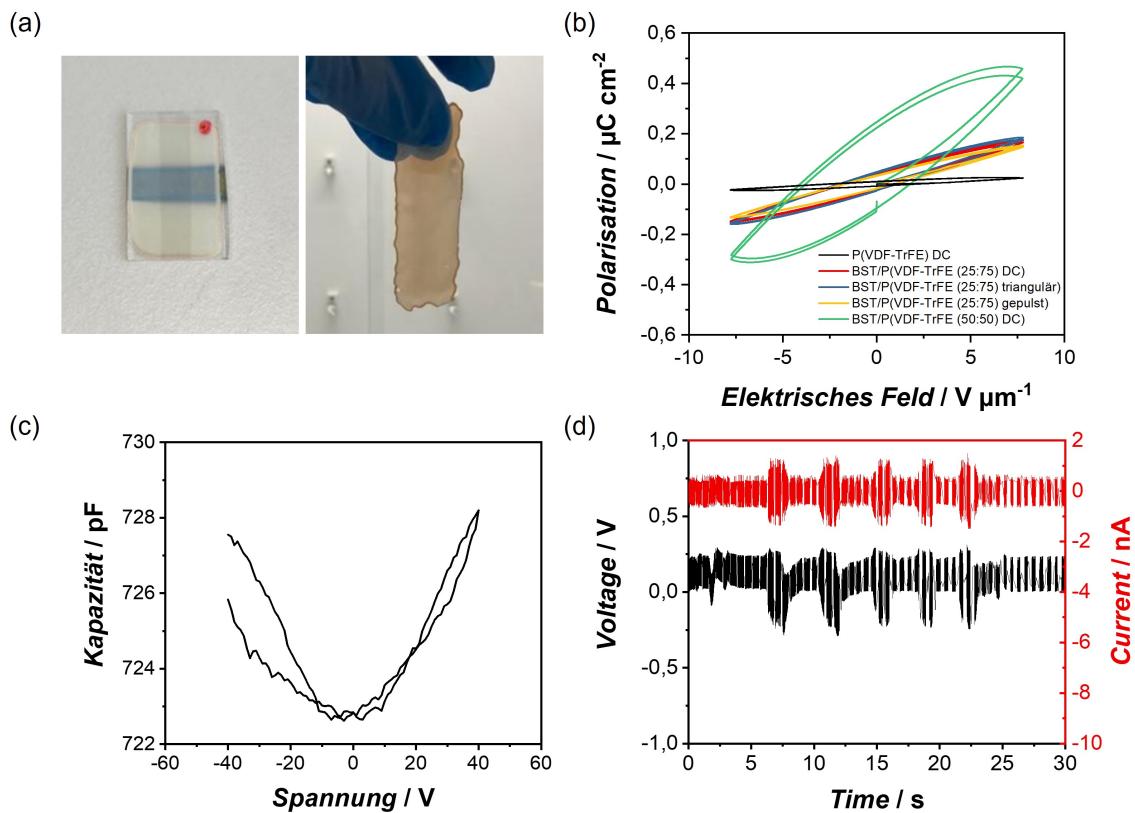


Abbildung 11.3.: (a) Darstellung der piezoelektrischen Sensoren, an denen an P(VDF-TrFE) und verschiedenen BST/P(VDF-TrFE)-Kompositionen (b) P - E -Messungen durchgeführt wurden. (c) zeigt eine beispielhafte C - V -Messung der BST/P(VDF-TrFE)-Filme und (d) zeigt eine V - t -Messung, welches ein fünfmaliges Fingertippen registriert.

Tabelle 11.1.: Gemessene Schichtdicken der hergestellten Filme über *Drop casting*.

Material	Dicke [μm]
P(VDF-TrFE)	$5,2 \pm 0,3$
BST/P(VDF-TrFE) (25:75)	$4,8 \pm 0,2$
BST/P(VDF-TrFE) (50:50)	$5,4 \pm 0,3$

Über Polungsexperimente der piezoelektrischen Materialien über verschiedene Wellenformen (DC, triangulär, gepulst) @400 V getestet und anschließend P - E - und C - V -Messungen durchgeführt. Durch die P - E -Messungen konnte gezeigt werden, dass mit einem höheren BST-Anteil eine höhere Polarisation des Kompositmaterials möglich ist, wobei die Art der Polung aber keinen Einfluss zu haben scheint (s. Abbildung 11.3b). Insgesamt war jedoch das äußere elektrische Feld zu schwach bzw. weisen die Kompositfilme eine zu hohe Dicke auf, wodurch keine Sättigung der Polarisation beobachtet werden konnte. Bei den C - V -Messungen konnten die für die Piezoelektrika typischen *Butterflyloops* beobachtet werden welche eine Hysterese und ein nichtlineares Verhalten implizieren (s. Abbildung 11.3c). Nach der Polung konnten mit den piezoelektrischen Sensoren das fünfmalige Pressen mit

dem Zeigefinger über einen $V-t$ -Plot detektiert werden, welches den Ansatz einer erfolgreichen Implementierung eines Piezoelements zeigt (s. Abbildung 11.3d). Hierbei stellt das BST/P(VDF-TrFE) ein vielversprechendes Material für die Anwendung als piezoelektrische Drucksensoren dar, wobei ein höherer Anteil an BST für die Polarisation von Vorteil ist. Hier wäre die weitere Inkorporation eines dehnbaren Polymermaterials eine denkbare Lösung um sie potentiell im Bereich von *Skin electronics* zu verwenden.

Zusammengefasst konnten über die Verwendung von zweiphasigen BST/P(VDF-TrFE)-Komposittinten vollständig gedruckte Varaktoren hergestellt werden, welche im Bezug auf ihre Materialeigenschaften und Mikrostruktur eingehend untersucht wurden. Zusätzlich wurde durch die Zugabe von leitfähigem Kupfer das Repertoire der dielektrischen, steuerbaren Komposittinten um dreiphasige Tintensysteme erweitert, welches viel Potential für weitere Optimierungen bietet. Besonders vielversprechend sind in diesem Zusammenhang auch die CNT-basierten Materialien als dritte Phase, die aufgrund ihrer leitfähigen Eigenschaften ebenfalls die Steuerbarkeit der Varaktoren positiv beeinflussen. Diese vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, die von der Verwendung von Varaktoren in flexiblen MRT-Spulen bis hin zur Applikation als Sensoren in Form von feuchteempfindlichen Schichten und piezoelektrischen Filmen reichen, unterstreichen das vielversprechende Potenzial dieser Kompositmaterialien.

Literatur

- [1] K. Janeczek. "Composite Materials for Printed Electronics in Internet of Things Applications". In: *Bulletin of Materials Science* 43.1 (Mai 2020), S. 124. ISSN: 0973-7669. DOI: 10.1007/s12034-020-02101-x. (Besucht am 24. 06. 2024).
- [2] C. S. Buga und J. C. Viana. "The Role of Printed Electronics and Related Technologies in the Development of Smart Connected Products". In: *Flexible and Printed Electronics* 7.4 (Okt. 2022), S. 043001. ISSN: 2058-8585. DOI: 10.1088/2058-8585/ac91de. (Besucht am 24. 06. 2024).
- [3] *Flexible & Printed Electronics 2023-2033: Forecasts, Technologies, Markets*. Juni 2023. ISBN: 978-1-915514-71-4. (Besucht am 24. 06. 2024).
- [4] Abhinav M. Gaikwad u. a. "A Flexible High Potential Printed Battery for Powering Printed Electronics". In: *Applied Physics Letters* 102.23 (Juni 2013), S. 233302. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.4810974. (Besucht am 24. 06. 2024).
- [5] Rifat Kaçar u. a. "A Review of High-End Display Technologies Focusing on Inkjet Printed Manufacturing". In: *Materials Today Communications* 35 (Juni 2023), S. 105534. ISSN: 2352-4928. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.105534. (Besucht am 24. 06. 2024).
- [6] *Conductive Inks Market 2024-2034: Technologies, Applications, Players*. Mai 2024. ISBN: 978-1-83570-041-9. (Besucht am 24. 06. 2024).
- [7] Libin Wang u. a. "Functional Inks for Printable Energy Storage Applications Based on 2 D Materials". In: *ChemSusChem* 13.6 (2020), S. 1330–1353. ISSN: 1864-564X. DOI: 10.1002/cssc.201902019. (Besucht am 24. 06. 2024).
- [8] Francesco Bonaccorso u. a. "2D-Crystal-Based Functional Inks". In: *Advanced Materials* 28.29 (2016), S. 6136–6166. ISSN: 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.201506410. (Besucht am 24. 06. 2024).
- [9] Takahiro Tsujii, Naoya Koizumi und Takeshi Naemura. "Inkantatory Paper: Dynamically Color-Changing Prints with Multiple Functional Inks". In: *Adjunct Proceedings of the 27th Annual ACM Symposium on User Interface Software and Technology*. UIST '14 Adjunct. New York, NY, USA: Association for Computing Machinery, Okt. 2014, S. 39–40. ISBN: 978-1-4503-3068-8. DOI: 10.1145/2658779.2659103. (Besucht am 24. 06. 2024).
- [10] X L Sun, S W Cheung und T I Yuk. "Frequency-Tunable Antenna for Dual-band WLAN Applications". In: *Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings* (2012), S. 819–822.

- [11] Oleg Y. Buslov u. a. "Active Integrated Antenna Based on Planar Dielectric Resonator With Tuning Ferroelectric Varactor". In: *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 55.12 (Dez. 2007), S. 2951–2956. ISSN: 0018-9480. DOI: 10.1109/TMTT.2007.909151. (Besucht am 24.06.2024).
- [12] M. Nikfalazar u. a. "Steerable Dielectric Resonator Phased-Array Antenna Based on Inkjet-Printed Tunable Phase Shifter With BST Metal-Insulator-Metal Varactors". In: *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters* 15 (2016), S. 877–880. ISSN: 1548-5757. DOI: 10.1109/LAWP.2015.2478959.
- [13] S. Kolev, B. Delacressonniere und J.-L. Gautier. "Using a Negative Capacitance to Increase the Tuning Range of a Varactor Diode in MMIC Technology". In: *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 49.12 (Dec./2001), S. 2425–2430. ISSN: 00189480. DOI: 10.1109/22.971631. (Besucht am 24.06.2024).
- [14] Siddharth Rajan u. a. "AlGaN/GaN Polarization-Doped Field-Effect Transistor for Microwave Power Applications". In: *Applied Physics Letters* 84.9 (März 2004), S. 1591–1593. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1652254. (Besucht am 24.06.2024).
- [15] SHENG SU. "Tunable Ferroelectric Thin Film Devices for Microwave Applications". Thesis. Aug. 2011. (Besucht am 24.06.2024).
- [16] Chun Chu u. a. "Q-Factor Characterization of RF GaN-based Metal-Semiconductor-Metal Planar Interdigitated Varactor". In: *Electron Device Letters, IEEE* 26 (Aug. 2005), S. 432–434. DOI: 10.1109/LED.2005.851181.
- [17] Josef Lutz u. a. *Semiconductor Power Devices*. Cham: Springer International Publishing, 2018. ISBN: 978-3-319-70916-1 978-3-319-70917-8. DOI: 10.1007/978-3-319-70917-8. (Besucht am 24.06.2024).
- [18] Spartak Gevorgian. *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems: Physics, Modeling, Fabrication and Measurements*. Springer Science & Business Media, Mai 2009. ISBN: 978-1-84882-507-9.
- [19] Yaser Javed, Mohtashim Mansoor und Irtiza Ali Shah. "A Review of Principles of MEMS Pressure Sensing with Its Aerospace Applications". In: *Sensor Review* 39.5 (Jan. 2019), S. 652–664. ISSN: 0260-2288. DOI: 10.1108/SR-06-2018-0135. (Besucht am 25.06.2024).
- [20] Robert Bogue. "MEMS Sensors: Past, Present and Future". In: *Sensor Review* 27.1 (Jan. 2007). Hrsg. von Hejun Du, S. 7–13. ISSN: 0260-2288. DOI: 10.1108/02602280710729068. (Besucht am 25.06.2024).
- [21] T.G.S.M. Rijks u. a. "RF MEMS Tunable Capacitors with Large Tuning Ratio". In: *17th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems. Maastricht MEMS 2004 Technical Digest*. Maastricht, Netherlands: IEEE, 2004, S. 777–780. ISBN: 978-0-7803-8265-7. DOI: 10.1109/MEMS.2004.1290700. (Besucht am 24.06.2024).
- [22] Jack W. Judy. "Microelectromechanical Systems (MEMS): Fabrication, Design and Applications". In: *Smart Materials and Structures* 10.6 (Nov. 2001), S. 1115. ISSN: 0964-1726. DOI: 10.1088/0964-1726/10/6/301. (Besucht am 24.06.2024).

- [23] Xuepei Wang u. a. "Inkjet-Printed Flexible Sensors: From Function Materials, Manufacture Process, and Applications Perspective". In: *Materials Today Communications* 31 (Juni 2022), S. 103263. ISSN: 2352-4928. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.103263. (Besucht am 25. 06. 2024).
- [24] T. Mikolajick u. a. "Next Generation Ferroelectric Materials for Semiconductor Process Integration and Their Applications". In: *Journal of Applied Physics* 129.10 (März 2021), S. 100901. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/5.0037617. (Besucht am 25. 06. 2024).
- [25] Ju Yong Park u. a. "A Perspective on Semiconductor Devices Based on Fluorite-Structured Ferroelectrics from the Materials–Device Integration Perspective". In: *Journal of Applied Physics* 128.24 (Dez. 2020), S. 240904. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/5.0035542. (Besucht am 25. 06. 2024).
- [26] Yoseph Bar-Cohen und Iain A. Anderson. "Electroactive Polymer (EAP) Actuators—Background Review". In: *Mechanics of Soft Materials* 1.1 (März 2019), S. 5. ISSN: 2524-5619. DOI: 10.1007/s42558-019-0005-1. (Besucht am 15. 06. 2024).
- [27] Musavir Bashir und Parvathy Rajendran. "A Review on Electroactive Polymers Development for Aerospace Applications". In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 29.19 (Nov. 2018), S. 3681–3695. ISSN: 1045-389X. DOI: 10.1177/1045389X18798951. (Besucht am 15. 06. 2024).
- [28] Robert D. Deegan u. a. "Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops". In: *Nature* 389.6653 (Okt. 1997), S. 827–829. ISSN: 1476-4687. DOI: 10.1038/39827. (Besucht am 31. 08. 2022).
- [29] Francesca Spyarakis und Tommaso A. Dragani. "The EU's Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Ban: A Case of Policy over Science". In: *Toxics* 11.9 (Sep. 2023), S. 721. ISSN: 2305-6304. DOI: 10.3390/toxics11090721. (Besucht am 15. 05. 2024).
- [30] Morten Mikolajek u. a. "Direct Inkjet Printing of Dielectric Ceramic/Polymer Composite Thick Films". In: *Advanced Engineering Materials* 17.9 (2015), S. 1294–1301. ISSN: 1527-2648. DOI: 10.1002/adem.201400451. (Besucht am 28. 10. 2020).
- [31] B. Liu u. a. "Barium Strontium Titanate Overlay Capacitor Fabrication on Printed Circuit Board". In: *2021 IEEE 19th International Symposium on Antenna Technology and Applied Electromagnetics (ANTEM)*. Aug. 2021, S. 1–2. DOI: 10.1109/ANTEM51107.2021.9518478.
- [32] Zhibo Xu u. a. "Simultaneous Enhancement of Tunability and Reduction of Permittivity in P(VDF-TrFE)-MgO Ferroelectric-Dielectric Composite Films". In: *Journal of Alloys and Compounds* 863 (Mai 2021), S. 158766. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158766. (Besucht am 11. 09. 2023).
- [33] Stephen D. Hoath. *Fundamentals of Inkjet Printing: The Science of Inkjet and Droplets*. John Wiley & Sons, März 2016. ISBN: 978-3-527-33785-9.
- [34] Vimanyu Beedasy und Patrick J. Smith. "Printed Electronics as Prepared by Inkjet Printing". In: *Materials* 13.3 (Jan. 2020), S. 704. ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma13030704. (Besucht am 30. 04. 2024).

- [35] Barrett Comiskey u. a. "An Electrophoretic Ink for All-Printed Reflective Electronic Displays". In: *Nature* 394.6690 (Juli 1998), S. 253–255. ISSN: 1476-4687. DOI: 10.1038/28349. (Besucht am 10. 06. 2024).
- [36] Chandra Kant u. a. "Large Area Inkjet-Printed OLED Fabrication with Solution-Processed TADF Ink". In: *Nature Communications* 14.1 (Nov. 2023), S. 7220. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-023-43014-7. (Besucht am 14. 06. 2024).
- [37] Chaoyu Xiang u. a. "High Efficiency and Stability of Ink-Jet Printed Quantum Dot Light Emitting Diodes". In: *Nature Communications* 11.1 (Apr. 2020), S. 1646. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-020-15481-9. (Besucht am 15. 06. 2024).
- [38] Mohit Pandey, Mohammed Rashiku und Shantanu Bhattacharya. "Chapter 10 - Recent Progress in the Development of Printed Electronic Devices". In: *Chemical Solution Synthesis for Materials Design and Thin Film Device Applications*. Hrsg. von Soumen Das und Sandip Dhara. Elsevier, Jan. 2021, S. 349–368. ISBN: 978-0-12-819718-9. DOI: 10.1016/B978-0-12-819718-9.00008-X. (Besucht am 10. 06. 2024).
- [39] Giorgio Mattana u. a. "Inkjet-Printing: A New Fabrication Technology for Organic Transistors". In: *Advanced Materials Technologies* 2.10 (2017), S. 1700063. ISSN: 2365-709X. DOI: 10.1002/admt.201700063. (Besucht am 14. 06. 2024).
- [40] Ali Sajedi-Moghaddam, Elham Rahamanian und Naimeh Naseri. "Inkjet-Printing Technology for Supercapacitor Application: Current State and Perspectives". In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 12.31 (Aug. 2020), S. 34487–34504. ISSN: 1944-8244. DOI: 10.1021/acsami.0c07689. (Besucht am 14. 06. 2024).
- [41] Mohammad Reza Khosravani und Tamara Reinicke. "3D-printed Sensors: Current Progress and Future Challenges". In: *Sensors and Actuators A: Physical* 305 (Apr. 2020), S. 111916. ISSN: 0924-4247. DOI: 10.1016/j.sna.2020.111916. (Besucht am 10. 06. 2024).
- [42] Alaaldeen Al-Halhouli u. a. "Inkjet Printing for the Fabrication of Flexible/Stretchable Wearable Electronic Devices and Sensors". In: *Sensor Review* 38.4 (Jan. 2018), S. 438–452. ISSN: 0260-2288. DOI: 10.1108/SR-07-2017-0126. (Besucht am 14. 06. 2024).
- [43] B. Andò u. a. "An Inkjet Printed CO₂ Gas Sensor". In: *Procedia Engineering*. Euro-sensors 2015 120 (Jan. 2015), S. 628–631. ISSN: 1877-7058. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.08.755. (Besucht am 14. 06. 2024).
- [44] Thomas Boland u. a. "Application of Inkjet Printing to Tissue Engineering". In: *Biotechnology Journal* 1.9 (2006), S. 910–917. ISSN: 1860-7314. DOI: 10.1002/biot.200600081. (Besucht am 14. 06. 2024).
- [45] Gerd Grau u. a. "Gravure-Printed Electronics: Recent Progress in Tooling Development, Understanding of Printing Physics, and Realization of Printed Devices". In: *Flexible and Printed Electronics* 1.2 (Juni 2016), S. 023002. ISSN: 2058-8585. DOI: 10.1088/2058-8585/1/2/023002. (Besucht am 10. 06. 2024).

- [46] D. Tuttle. "Flexographic Printing Presses". In: *Chemistry and Technology of Water Based Inks*. Hrsg. von P. Laden. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997, S. 43–110. ISBN: 978-94-009-1547-3. DOI: 10.1007/978-94-009-1547-3_3. (Besucht am 10.06.2024).
- [47] D. Mc Phail. "Screen Printing Is a Science, Not an Art". In: *Soldering & Surface Mount Technology* 8.2 (Jan. 1996), S. 25–28. ISSN: 0954-0911. DOI: 10.1108/09540919610777654. (Besucht am 10.06.2024).
- [48] Ethan B. Secor. "Principles of Aerosol Jet Printing". In: *Flexible and Printed Electronics* 3.3 (Juli 2018), S. 035002. ISSN: 2058-8585. DOI: 10.1088/2058-8585/aace28. (Besucht am 10.06.2024).
- [49] Pere Serra und Alberto Piqué. "Laser-Induced Forward Transfer: Fundamentals and Applications". In: *Advanced Materials Technologies* 4.1 (2019), S. 1800099. ISSN: 2365-709X. DOI: 10.1002/admt.201800099. (Besucht am 10.06.2024).
- [50] B. Derby. "Inkjet Printing Ceramics: From Drops to Solid". In: *Journal of the European Ceramic Society*. Special Issue ICCPS 11: 11th International Conference of Ceramic Processing Science 31.14 (Nov. 2011), S. 2543–2550. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.016. (Besucht am 28.10.2020).
- [51] Rokas Šakalys, Bita Soltan Mohammadlou und Ramesh Raghavendra. "Fabrication of Multi-Material Electronic Components Applying Non-Contact Printing Technologies: A Review". In: *Results in Engineering* 15 (Sep. 2022), S. 100578. ISSN: 2590-1230. DOI: 10.1016/j.rineng.2022.100578. (Besucht am 10.06.2024).
- [52] Shaili Falina u. a. "Two-Dimensional Non-Carbon Materials-Based Electrochemical Printed Sensors: An Updated Review". In: *Sensors* 22.23 (Dez. 2022), S. 9358. ISSN: 1424-8220. DOI: 10.3390/s22239358. (Besucht am 30.08.2023).
- [53] Brian Derby. "Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet Printing". In: *Engineering* 1.1 (März 2015), S. 113–123. ISSN: 2095-8099. DOI: 10.15302/J-ENG-2015014. (Besucht am 28.10.2020).
- [54] Hamed Abdolmaleki, Preben Kidmose und Shweta Agarwala. "Droplet-Based Techniques for Printing of Functional Inks for Flexible Physical Sensors". In: *Advanced Materials* 33.20 (2021), S. 2006792. ISSN: 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.202006792. (Besucht am 18.11.2022).
- [55] Oshadha K. Ranasingha u. a. "Formulation and Characterization of Sinterless Barium Strontium Titanate (BST) Dielectric Nanoparticle Ink for Printed RF and Microwave Applications". In: *Journal of Electronic Materials* 50.6 (Juni 2021), S. 3241–3248. ISSN: 1543-186X. DOI: 10.1007/s11664-021-08915-7. (Besucht am 04.03.2022).
- [56] Brian Derby und Nuno Reis. "Inkjet Printing of Highly Loaded Particulate Suspensions". In: *MRS Bulletin* 28.11 (Nov. 2003), S. 815–818. ISSN: 0883-7694, 1938-1425. DOI: 10.1557/mrs2003.230. (Besucht am 11.06.2024).
- [57] André R. Studart, Esther Amstad und Ludwig J. Gauckler. "Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions". In: *Langmuir* 23.3 (Jan. 2007), S. 1081–1090. ISSN: 0743-7463. DOI: 10.1021/la062042s. (Besucht am 11.06.2024).

- [58] R. H. Davis und A. Acrivos. "Sedimentation of Noncolloidal Particles at Low Reynolds Numbers". In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 17. Volume 17, 1985 (Jan. 1985), S. 91–118. ISSN: 0066-4189, 1545-4479. DOI: 10.1146/annurev.fl.17.010185.000515. (Besucht am 11.06.2024).
- [59] Saeed Farrokhpay. "A Review of Polymeric Dispersant Stabilisation of Titania Pigment". In: *Advances in Colloid and Interface Science* 151.1 (Okt. 2009), S. 24–32. ISSN: 0001-8686. DOI: 10.1016/j.cis.2009.07.004. (Besucht am 11.06.2024).
- [60] Gareth H. McKinley und Michael Renardy. "Wolfgang von Ohnesorge". In: *Physics of Fluids* 23.12 (Dez. 2011), S. 127101. ISSN: 1070-6631, 1089-7666. DOI: 10.1063/1.3663616. (Besucht am 11.06.2024).
- [61] R. Prichard u. a. "Chapter 13 - A Review of Fluid Flow in and around the Brain, Modeling, and Abnormalities". In: *Multiscale Biomechanical Modeling of the Brain*. Hrsg. von Raj Prabhu und Mark Horstemeyer. Academic Press, Jan. 2022, S. 209–238. ISBN: 978-0-12-818144-7. DOI: 10.1016/B978-0-12-818144-7.00015-3. (Besucht am 11.06.2024).
- [62] "Weber Number". In: *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. Hrsg. von Dongqing Li. Boston, MA: Springer US, 2008, S. 2185–2185. ISBN: 978-0-387-48998-8. DOI: 10.1007/978-0-387-48998-8_1689. (Besucht am 11.06.2024).
- [63] J. E. Fromm. "Numerical Calculation of the Fluid Dynamics of Drop-on-Demand Jets". In: *IBM Journal of Research and Development* 28.3 (Mai 1984), S. 322–333. ISSN: 0018-8646. DOI: 10.1147/rd.283.0322. (Besucht am 20.05.2024).
- [64] J. H. Song und H. M. Nur. "Defects and Prevention in Ceramic Components Fabricated by Inkjet Printing". In: *Journal of Materials Processing Technology*. Proceedings of the International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies: Part 2 155–156 (Nov. 2004), S. 1286–1292. ISSN: 0924-0136. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2004.04.292. (Besucht am 12.06.2024).
- [65] Robert D. Deegan u. a. "Contact Line Deposits in an Evaporating Drop". In: *Physical Review E* 62.1 (Juli 2000), S. 756–765. ISSN: 1063-651X, 1095-3787. DOI: 10.1103/PhysRevE.62.756. (Besucht am 12.06.2024).
- [66] Dileep Mampallil und Huseyin Burak Eral. "A Review on Suppression and Utilization of the Coffee-Ring Effect". In: *Advances in Colloid and Interface Science* 252 (Feb. 2018), S. 38–54. ISSN: 0001-8686. DOI: 10.1016/j.cis.2017.12.008. (Besucht am 07.05.2024).
- [67] An He u. a. "Tunable Coffee-Ring Effect on a Superhydrophobic Surface". In: *Optics Letters* 42.19 (Okt. 2017), S. 3936–3939. ISSN: 1539-4794. DOI: 10.1364/OL.42.003936. (Besucht am 12.06.2024).
- [68] Lifeng Chen und Julian R. G. Evans. "Drying of Colloidal Droplets on Superhydrophobic Surfaces". In: *Journal of Colloid and Interface Science* 351.1 (Nov. 2010), S. 283–287. ISSN: 1095-7103. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.07.037.

- [69] H. B. Eral u. a. "Suppressing the Coffee Stain Effect: How to Control Colloidal Self-Assembly in Evaporating Drops Using Electrowetting". In: *Soft Matter* 7.10 (Mai 2011), S. 4954–4958. ISSN: 1744-6848. DOI: 10.1039/C1SM05183K. (Besucht am 12. 06. 2024).
- [70] Carl Marangoni. "Ueber Die Ausbreitung Der Tropfen Einer Flüssigkeit Auf Der Oberfläche Einer Anderen". In: *Annalen der Physik* 219.7 (1871), S. 337–354. ISSN: 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.18712190702. (Besucht am 12. 06. 2024).
- [71] A. Friederich, J. R. Binder und W. Bauer. "Rheological Control of the Coffee Stain Effect for Inkjet Printing of Ceramics". In: *Journal of the American Ceramic Society* 96.7 (2013), S. 2093–2099. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/jace.12385. (Besucht am 09. 02. 2021).
- [72] Timo Reinheimer, Raheleh Azmi und Joachim R. Binder. "Polymerizable Ceramic Ink System for Thin Inkjet-Printed Dielectric Layers". In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 12.2 (Jan. 2020), S. 2974–2982. ISSN: 1944-8244, 1944-8252. DOI: 10.1021/acsami.9b18610. (Besucht am 28. 10. 2020).
- [73] Paul A. Tipler und Gene Mosca. *Tipler Physik: für Studierende der Naturwissenschaften und Technik*. Hrsg. von Peter Kersten. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2024. ISBN: 978-3-662-67935-7. DOI: 10.1007/978-3-662-67936-4. (Besucht am 26. 05. 2024).
- [74] Ellen Ivers-Tiffée und Waldemar von Münch. *Werkstoffe der Elektrotechnik*. 10., überarb. und erw. Aufl. Lehrbuch Elektrotechnik. Wiesbaden: Teubner, 2007. ISBN: 978-3-8351-0052-7.
- [75] M. E. Lines u. a. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. Oxford, New York: Oxford University Press, Feb. 2001. ISBN: 978-0-19-850778-9.
- [76] J. Müller u. a. "Ferroelectric Zr_{0.5}Hf_{0.5}O₂ Thin Films for Nonvolatile Memory Applications". In: *Applied Physics Letters* 99.11 (Sep. 2011), S. 112901. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.3636417. (Besucht am 26. 05. 2024).
- [77] T. Mikolajick, U. Schroeder und S. Slesazeck. "The Past, the Present, and the Future of Ferroelectric Memories". In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 67.4 (Apr. 2020), S. 1434–1443. ISSN: 0018-9383, 1557-9646. DOI: 10.1109/TED.2020.2976148. (Besucht am 26. 05. 2024).
- [78] Zulkifli Ahmad u. a. "Chapter 1 - Introduction to Polymers". In: *Polymers in Electronics*. Hrsg. von Zulkifli Ahmad u. a. Elsevier, Jan. 2023, S. 3–31. ISBN: 978-0-323-98382-2. DOI: 10.1016/B978-0-323-98382-2.00007-7. (Besucht am 27. 05. 2024).
- [79] A.K. Tagantsev u. a. "Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications". In: *Journal of Electroceramics* 11.1/2 (Sep. 2003), S. 5–66. ISSN: 1385-3449. DOI: 10.1023/B:JECR.0000015661.81386.e6. (Besucht am 21. 08. 2022).

- [80] P. Bao u. a. "Barium Strontium Titanate Thin Film Varactors for Room-Temperature Microwave Device Applications". In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 41.6 (Feb. 2008), S. 063001. ISSN: 0022-3727. DOI: 10.1088/0022-3727/41/6/063001. (Besucht am 28.05.2024).
- [81] Stanis Courreges u. a. "Electronically Tunable Ferroelectric Devices for Microwave Applications". In: *Microwave and Millimeter Wave Technologies from Photonic Bandgap Devices to Antenna and Applications*. Hrsg. von Igor Minin. InTech, März 2010. ISBN: 978-953-7619-66-4. DOI: 10.5772/9048. (Besucht am 16.02.2022).
- [82] S. B. Majumder u. a. "Sol-Gel Derived Grain Oriented Barium Strontium Titanate Thin Films for Phase Shifter Applications". In: *Journal of Applied Physics* 90.2 (Juli 2001), S. 896–903. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.1378811. (Besucht am 03.11.2023).
- [83] A. Victor u. a. "A Voltage Controlled Oscillator Using Barium Strontium Titanate (BST) Thin Film Varactor". In: *Proceedings. 2004 IEEE Radio and Wireless Conference (IEEE Cat. No.04TH8746)*. Sep. 2004, S. 91–94. DOI: 10.1109/RWCON.2004.1389079.
- [84] Milton Ohring. *Engineering Materials Science*. Nov. 1995. ISBN: 978-0-12-524995-9. (Besucht am 05.06.2024).
- [85] Honghui Wu u. a. "Polymer-/Ceramic-based Dielectric Composites for Energy Storage and Conversion". In: *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS* 5.2 (Apr. 2022), S. 486–514. ISSN: 2575-0356, 2575-0356. DOI: 10.1002/eem2.12237. (Besucht am 04.11.2023).
- [86] Peter Bastian u. a. *Fachkunde Elektrotechnik*. 28. Aufl. Haan-Gruiten: Europa-Lehrmittel, Jan. 2012. ISBN: 978-3-8085-3189-1.
- [87] D. Rytz, U. T. Höchli und H. Bilz. "Dielectric Susceptibility in Quantum Ferroelectrics". In: *Physical Review B* 22.1 (Juli 1980), S. 359–364. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.22.359. (Besucht am 28.05.2024).
- [88] In-Seon Kim, Mitsuru Itoh und Tetsurō Nakamura. "Electrical Conductivity and Metal-Nonmetal Transition in the Perovskite-Related Layered System $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$ ($n = 2, 3, \text{And} \infty$)". In: *Journal of Solid State Chemistry* 101.1 (Nov. 1992), S. 77–86. ISSN: 0022-4596. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90203-8. (Besucht am 28.05.2024).
- [89] K. A. Müller und H. Burkard. "SrTiO₃: An Intrinsic Quantum Paraelectric below 4 K". In: *Physical Review B* 19.7 (Apr. 1979), S. 3593–3602. DOI: 10.1103/PhysRevB.19.3593. (Besucht am 28.05.2024).
- [90] Aftab Ahmed, Irene A. Goldthorpe und Amir K. Khandani. "Electrically Tunable Materials for Microwave Applications". In: *Applied Physics Reviews* 2.1 (März 2015). nice paper, S. 011302. DOI: 10.1063/1.4906255. (Besucht am 04.03.2022).
- [91] W. P. Chen u. a. "A Strong Correlation of Crystal Structure and Curie Point of Barium Titanate Ceramics with Ba/Ti Ratio of Precursor Composition". In: *Physica B: Condensed Matter* 403.4 (März 2008), S. 660–663. ISSN: 0921-4526. DOI: 10.1016/j.physb.2007.09.070. (Besucht am 31.05.2024).

- [92] Jae-Ho Jeon. "Effect of SrTiO₃ Concentration and Sintering Temperature on Microstructure and Dielectric Constant of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃". In: *Journal of the European Ceramic Society. Electroceramics VIII* 24.6 (Jan. 2004), S. 1045–1048. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00385-6. (Besucht am 20.06.2022).
- [93] O. G. Vendik und S. P. Zubko. "Ferroelectric Phase Transition and Maximum Dielectric Permittivity of Displacement Type Ferroelectrics (Ba_xSr_{1-x}TiO₃)". In: *Journal of Applied Physics* 88.9 (Nov. 2000), S. 5343–5350. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.1317243. (Besucht am 25.05.2024).
- [94] Ya Shen u. a. "Tunable and Flexible Barium Strontium Titanate (BST) Varactors on Liquid Crystal Polymer (LCP) Substrates". In: *2012 IEEE/MTT-S International Microwave Symposium Digest*. Juni 2012, S. 1–3. DOI: 10.1109/MWSYM.2012.6259668.
- [95] Seongtae Kwon u. a. "Nonlinear Dielectric Ceramics and Their Applications to Capacitors and Tunable Dielectrics". In: *IEEE Electrical Insulation Magazine* 27.2 (März 2011), S. 43–55. ISSN: 1558-4402. DOI: 10.1109/MEI.2011.5739422.
- [96] Hongzhe Wang, Yaoxuan Dong und Zengmei Wang. "High Tunable Dielectric Properties of Zn and Mg Alternately Doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ Film Varactors". In: *Journal of Alloys and Compounds* 745 (Mai 2018), S. 651–658. ISSN: 0925-8388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.077. (Besucht am 21.12.2021).
- [97] H. M. Abomostafa, G. M. El-Komy und G. M. Turky. "Microstructure and Dielectric Study of Pure BST and Doped BSTF Ceramic Materials by Broadband Dielectric Spectroscopy". In: *Current Applied Physics* 20.5 (Mai 2020), S. 611–618. ISSN: 1567-1739. DOI: 10.1016/j.cap.2020.02.011. (Besucht am 02.01.2024).
- [98] TeJing Jiao u. a. "High Tunability and Low Loss via Establishing an Internal Electric Field in LiFe₅O₈/Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ Composite Films Using Chemical Solution Deposition Method". In: *Applied Surface Science* 590 (Juli 2022), S. 153112. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.153112. (Besucht am 09.09.2023).
- [99] Bo Wang u. a. "Enhanced Tunability Achieving at Low Permittivity and Electric Field in (Ba_{0.91}Ca_{0.09})(Sn_xZr_{0.2-x}Ti_{0.8})O₃₋₂ Mol% CuO-1 Mol% Li₂CO₃ Ceramics". In: *Materials* 16.15 (Jan. 2023), S. 5226. ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma16155226. (Besucht am 09.09.2023).
- [100] Wolfgang Meneskou u. a. "Nonlinear Ceramics for Tunable Microwave Devices Part I: Materials Properties and Processing". In: *Microsystem Technologies* 17.2 (Feb. 2011), S. 203–211. ISSN: 1432-1858. DOI: 10.1007/s00542-011-1277-z. (Besucht am 09.01.2023).
- [101] Janet S. Ho und Steven G. Greenbaum. "Polymer Capacitor Dielectrics for High Temperature Applications". In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.35 (Sep. 2018), S. 29189–29218. ISSN: 1944-8244. DOI: 10.1021/acsami.8b07705. (Besucht am 15.06.2024).
- [102] A. Salleo u. a. "Polymer Thin-Film Transistors with Chemically Modified Dielectric Interfaces". In: *Applied Physics Letters* 81.23 (Dez. 2002), S. 4383–4385. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1527691. (Besucht am 15.06.2024).

- [103] Vamsi K. Palukuru u. a. "Inkjet-Printed RF Structures on BST–Polymer Composites: An Application of a Monopole Antenna for 2.4 GHz Wireless Local Area Network Operation". In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 8.4 (2011), S. 940–946. ISSN: 1744-7402. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2010.02532.x. (Besucht am 28. 10. 2020).
- [104] Adnan Ahmed u. a. "Wide-Range Humidity–Temperature Hybrid Flexible Sensor Based on Strontium Titanate and Poly 3,4 Ethylenedioxythiophene Polystyrene Sulfonate for Wearable 3D-Printed Mask Applications". In: *Sensors* 23.1 (Jan. 2023), S. 401. ISSN: 1424-8220. DOI: 10.3390/s23010401. (Besucht am 04. 11. 2023).
- [105] Joseph S. Hyland u. a. "Advancement of Printed Electronics for Use in IoT Applications and Wireless Health Care Devices". In: *2022 IEEE Canadian Conference on Electrical and Computer Engineering (CCECE)*. Sep. 2022, S. 378–383. DOI: 10.1109/CCECE49351.2022.9918283. (Besucht am 03. 11. 2023).
- [106] Mengfan Guo u. a. "High-Energy-Density Ferroelectric Polymer Nanocomposites for Capacitive Energy Storage: Enhanced Breakdown Strength and Improved Discharge Efficiency". In: *Materials Today* 29 (Okt. 2019), S. 49–67. ISSN: 1369-7021. DOI: 10.1016/j.mattod.2019.04.015. (Besucht am 15. 06. 2024).
- [107] Shah Mohammed Reduwan Billah. "Dielectric Polymers". In: *Functional Polymers*. Hrsg. von Mohammad Abu Jafar Mazumder, Heather Sheardown und Amir Al-Ahmed. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. Cham: Springer International Publishing, 2018, S. 1–49. ISBN: 978-3-319-92067-2. DOI: 10.1007/978-3-319-92067-2_8-1. (Besucht am 16. 02. 2024).
- [108] Hong Wang, Feng Xiang und Kecheng Li. "Ceramic–Polymer Ba0.6Sr0.4TiO₃/Poly(Methyl Methacrylate) Composites with Different Type Composite Structures for Electronic Technology". In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 7.4 (2010), S. 435–443. ISSN: 1744-7402. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2009.02481.x. (Besucht am 25. 10. 2022).
- [109] Suman Mahendia, A. K. Tomar und Shyam Kumar. "Electrical Conductivity and Dielectric Spectroscopic Studies of PVA–Ag Nanocomposite Films". In: *Journal of Alloys and Compounds* 508.2 (Okt. 2010), S. 406–411. ISSN: 0925-8388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.08.075. (Besucht am 15. 06. 2024).
- [110] Yali Qiao u. a. "Dielectric Polymers with Novel Chemistry, Compositions and Architectures". In: *Progress in Polymer Science* 80 (Mai 2018), S. 153–162. ISSN: 0079-6700. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2018.01.003. (Besucht am 15. 06. 2024).
- [111] Jie Chen u. a. "Engineering the Dielectric Constants of Polymers: From Molecular to Mesoscopic Scales". In: *Advanced Materials* n/a.n/a (), S. 2308670. ISSN: 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.202308670. (Besucht am 15. 06. 2024).
- [112] R.G. Kepler und R.A. Anderson. "Ferroelectric Polymers". In: *Advances in Physics* 41.1 (Feb. 1992), S. 1–57. ISSN: 0001-8732. DOI: 10.1080/00018739200101463. (Besucht am 15. 06. 2024).

- [113] Rajeev Gupta u. a. "Advances in Micro and Nano-Engineered Materials for High-Value Capacitors for Miniaturized Electronics". In: *Journal of Energy Storage* 55 (Nov. 2022), S. 105591. ISSN: 2352-152X. doi: 10.1016/j.est.2022.105591. (Besucht am 27. 11. 2023).
- [114] Liuxia Ruan u. a. "Properties and Applications of the β Phase Poly(Vinylidene Fluoride)". In: *Polymers* 10.3 (Feb. 2018), S. 228. ISSN: 2073-4360. doi: 10.3390/polym10030228. (Besucht am 27. 04. 2023).
- [115] Rubaiyet Iftekharul Haque u. a. "Inkjet Printing of High Molecular Weight PVDF-TrFE for Flexible Electronics". In: *Flexible and Printed Electronics* 1.1 (März 2016), S. 015001. ISSN: 2058-8585. doi: 10.1088/2058-8585/1/1/015001. (Besucht am 04. 01. 2021).
- [116] S. G. Lu u. a. "Large Electric Tunability in Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Based Polymers". In: *Applied Physics Letters* 93.4 (Juli 2008), S. 042905. ISSN: 0003-6951. doi: 10.1063/1.2966934. (Besucht am 22. 08. 2022).
- [117] A. N. Arshad u. a. "Dielectric and Structural Properties of Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF) and Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) Filled with Magnesium Oxide Nanofillers". In: *Journal of Nanomaterials* 2019 (Apr. 2019), e5961563. ISSN: 1687-4110. doi: 10.1155/2019/5961563. (Besucht am 19. 01. 2024).
- [118] Z.-M. Dang u. a. "Giant Dielectric Permittivities in Functionalized Carbon-Nanotube/Electroactive-Polymer Nanocomposites". In: *Advanced Materials* 19.6 (2007), S. 852–857. ISSN: 1521-4095. doi: 10.1002/adma.200600703. (Besucht am 15. 06. 2024).
- [119] Andrew J. Lovinger. "Ferroelectric Polymers". In: *Science* 220.4602 (Juni 1983), S. 1115–1121. doi: 10.1126/science.220.4602.1115. (Besucht am 15. 06. 2024).
- [120] Yuljae Cho u. a. "Enhanced Ferroelectric Property of P(VDF-TrFE-CTFE) Film Using Room-Temperature Crystallization for High-Performance Ferroelectric Device Applications". In: *Advanced Electronic Materials* 2.10 (Okt. 2016), S. 1600225. ISSN: 2199-160X, 2199-160X. doi: 10.1002/aem.201600225. (Besucht am 15. 06. 2024).
- [121] Haixiong Tang, Yirong Lin und Henry A. Sodano. "Ultra High Energy Density Nanocomposite Capacitors Using Surface-Functionalized BaTiO₃ Nanowires and PVDF-TrFE-CFE". In: *Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites* 2012. Bd. 8342. SPIE, März 2012, S. 33–40. doi: 10.1117/12.917390. (Besucht am 15. 06. 2024).
- [122] Yusra Hambal u. a. "High Energy Storage Density in Nanocomposites of P(VDF-TrFE-CFE) Terpolymer and BaZr0.2Ti0.8O₃ Nanoparticles". In: *Materials* 15.9 (Jan. 2022), S. 3151. ISSN: 1996-1944. doi: 10.3390/ma15093151. (Besucht am 15. 06. 2024).
- [123] S. -W. Han u. a. "Investigation of Frequency-Dependent Permittivity Tunability of P(VDF-TrFE) Metal-Ferroelectric-Metal Capacitor". In: *Results in Physics* 12 (März 2019), S. 469–470. ISSN: 2211-3797. doi: 10.1016/j.rinp.2018.11.089. (Besucht am 21. 12. 2021).

- [124] R. E. Newnham, D. P. Skinner und L. E. Cross. "Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites". In: *Materials Research Bulletin* 13.5 (Mai 1978), S. 525–536. ISSN: 0025-5408. DOI: 10.1016/0025-5408(78)90161-7. (Besucht am 17.11.2022).
- [125] Vladimir O. Sherman u. a. "Ferroelectric-Dielectric Tunable Composites". In: *Journal of Applied Physics* 99.7 (Apr. 2006), S. 074104. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.2186004. (Besucht am 21.08.2022).
- [126] K. Lichtenecker. "Die Dielektrizitätskonstante Natürlicher Und Künstlicher Mischkörper". In: *Physikalische Zeitschrift* 27 (1926), S. 115–158. (Besucht am 17.11.2022).
- [127] N. Jayasundere und B. V. Smith. "Dielectric Constant for Binary Piezoelectric 0-3 Composites". In: *Journal of Applied Physics* 73.5 (März 1993), S. 2462–2466. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.354057. (Besucht am 17.11.2022).
- [128] H. Looyenga. "Dielectric Constants of Heterogeneous Mixtures". In: *Physica* 31.3 (März 1965), S. 401–406. ISSN: 0031-8914. DOI: 10.1016/0031-8914(65)90045-5. (Besucht am 17.11.2022).
- [129] Morten Mikolajek u. a. "Fabrication and Characterization of Fully Inkjet Printed Capacitors Based on Ceramic/Polymer Composite Dielectrics on Flexible Substrates". In: *Scientific Reports* 9.1 (Sep. 2019), S. 13324. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-019-49639-3. (Besucht am 28.10.2020).
- [130] Tao Hu u. a. "Dielectric Properties of BST/Polymer Composite". In: *Journal of the European Ceramic Society*. Refereed Reports ELECTROCERAMICS X 2006 27.13 (Jan. 2007), S. 3997–4001. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.082. (Besucht am 22.08.2022).
- [131] Konrad Godziszewski u. a. "BST/PVDF Ferroelectric Composites Characteristics at Microwave Frequencies". In: *2020 23rd International Microwave and Radar Conference (MIKON)*. Warsaw, Poland: IEEE, Okt. 2020, S. 95–98. ISBN: 978-83-949421-7-5. DOI: 10.23919/MIKON48703.2020.9253856. (Besucht am 30.11.2020).
- [132] Guoxin Hu u. a. "Preparation and Dielectric Properties of Poly(Vinylidene Fluoride)/Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ Composites". In: *Journal of Alloys and Compounds* 619 (Jan. 2015), S. 686–692. ISSN: 0925-8388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.09.005. (Besucht am 26.11.2020).
- [133] Ehsan Hajisaeid u. a. "Printed Planar Tunable Composite Right/Left-Handed Leaky-Wave Antenna Based on a Tunable Polymer-BST Substrate". In: *Microwave and Optical Technology Letters* 63.2 (2021), S. 626–637. ISSN: 1098-2760. DOI: 10.1002/mop.32639. (Besucht am 02.09.2022).
- [134] Li Wang u. a. "Enhanced Dielectric Tunability and Energy Storage Properties of Plate-like Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/Poly(Vinylidene Fluoride) Composites through Texture Arrangement". In: *Composites Science and Technology* 158 (Apr. 2018), S. 112–120. ISSN: 0266-3538. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.02.015. (Besucht am 18.11.2022).

- [135] Yiting Guo u. a. "Characterization and Performance of Plate-like Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/Poly(Vinylidene Fluoride – Trifluoroethylene -Chlorotrifluoroethylene) Composites with High Permittivity and Low Loss". In: *Polymer* 203 (Aug. 2020), S. 122777. ISSN: 0032-3861. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122777. (Besucht am 26. 11. 2020).
- [136] M. Haghzadeh, C. Armiento und A. Akyurtlu. "All-Printed Flexible Microwave Varactors and Phase Shifters Based on a Tunable BST/Polymer". In: *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 65.6 (Juni 2017), S. 2030–2042. ISSN: 1557-9670. DOI: 10.1109/TMTT.2017.2659227.
- [137] Qing Xu u. a. "Effect of Sintering Temperature on Structure and Nonlinear Dielectric Properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ Ceramics Prepared by the Citrate Method". In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71.11 (Nov. 2010), S. 1550–1556. ISSN: 0022-3697. DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.07.024. (Besucht am 17. 10. 2022).
- [138] M. T. Craton u. a. "Additively Manufactured Interdigitated Capacitors Using Barium Titanate Nanocomposite Inks". In: *2019 49th European Microwave Conference (EuMC)*. Okt. 2019, S. 488–491. doi: 10.23919/EuMC.2019.8910820.
- [139] R. M. Mutiso und K. I. Winey. "7.17 - Electrical Conductivity of Polymer Nanocomposites". In: *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Hrsg. von Krzysztof Matyjaszewski und Martin Möller. Amsterdam: Elsevier, Jan. 2012, S. 327–344. ISBN: 978-0-08-087862-1. DOI: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00196-5. (Besucht am 21. 06. 2024).
- [140] David S. McLachlan, Michael Blaszkiewicz und Robert E. Newnham. "Electrical Resistivity of Composites". In: *Journal of the American Ceramic Society* 73.8 (Aug. 1990), S. 2187–2203. ISSN: 0002-7820, 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb07576.x. (Besucht am 01. 09. 2022).
- [141] A. L. Efros und B. I. Shklovskii. "Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold". In: *physica status solidi (b)* 76.2 (Aug. 1976), S. 475–485. ISSN: 0370-1972. DOI: 10.1002/pssb.2220760205. (Besucht am 20. 06. 2024).
- [142] Eun-Sub Lim u. a. "Dielectric Characteristics of Polymer-Ceramic-Metal Composites for the Application of Embedded Passive Devices". In: *Integrated Ferroelectrics* 74.1 (Sep. 2005), S. 53–60. ISSN: 1058-4587. DOI: 10.1080/10584580500413863. (Besucht am 20. 06. 2024).
- [143] C. Pecharromán und J. S. Moya. "Experimental Evidence of a Giant Capacitance in Insulator-Conductor Composites at the Percolation Threshold". In: *Advanced Materials* 12.4 (Feb. 2000), S. 294–297. ISSN: 0935-9648, 1521-4095. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:4<294::AID-ADMA294>3.0.CO;2-D. (Besucht am 01. 09. 2022).
- [144] V E Dubrov, M E Levenshtein und M S Shur. "Permittivity Anomaly in Metal-Dielectric Transitions. Theory and Simulation". In: 43 (1976).
- [145] D. Stroud. "Generalized Effective-Medium Approach to the Conductivity of an Inhomogeneous Material". In: *Physical Review B* 12.8 (Okt. 1975), S. 3368–3373. DOI: 10.1103/PhysRevB.12.3368. (Besucht am 21. 06. 2024).

- [146] You Yuan u. a. "Achieving Excellent Dielectric and Energy Storage Performance in Core-Double-Shell-Structured Polyetherimide Nanocomposites". In: *Polymers* 15.14 (Jan. 2023), S. 3088. ISSN: 2073-4360. doi: 10.3390/polym15143088. (Besucht am 21.06.2024).
- [147] V. Annapu Reddy u. a. "Tunability in Three-component Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃-graphite-poly(Vinylidene Fluoride) Nano-Composite Films". In: *Science of Advanced Materials* 6.2 (Feb. 2014), S. 235–242. ISSN: 19472935, 19472943. doi: 10.1166/sam.2014.1707. (Besucht am 25.11.2020).
- [148] H. Samavati u. a. "Fractal Capacitors". In: *IEEE Journal of Solid-State Circuits* 33.12 (Dec./1998), S. 2035–2041. ISSN: 00189200. doi: 10.1109/4.735545. (Besucht am 21.06.2024).
- [149] Y. Kuga u. a. "Experimental and Numerical Studies of Dielectric Properties of Ba-TiO/Sub 3-/Platinum Composites at Microwave Frequencies". In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 12.4 (Aug. 2005), S. 827–834. ISSN: 1070-9878. doi: 10.1109/TDEI.2005.1511109. (Besucht am 22.06.2024).
- [150] Sumesh George und Mailadil Thomas Sebastian. "Three-Phase Polymer-Ceramic-Metal Composite for Embedded Capacitor Applications". In: *Composites Science and Technology* 69.7 (Juni 2009), S. 1298–1302. ISSN: 0266-3538. doi: 10.1016/j.compscitech.2009.03.003. (Besucht am 17.03.2024).
- [151] Kecheng Li u. a. "Surface Functionalized Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ /Poly(Vinylidene Fluoride) Nanocomposites with Significantly Enhanced Dielectric Properties". In: *Applied Physics Letters* 95.20 (Nov. 2009), S. 202904. ISSN: 0003-6951. doi: 10.1063/1.3257371. (Besucht am 02.05.2023).
- [152] Pornsawan Kum-onsa u. a. "Gold-Nanoparticle-Deposited TiO₂ Nanorod/Poly(Vinylidene Fluoride) Composites with Enhanced Dielectric Performance". In: *Polymers* 13.13 (Jan. 2021), S. 2064. ISSN: 2073-4360. doi: 10.3390/polym13132064. (Besucht am 22.06.2024).
- [153] Zhuo Wang u. a. "Enhancement of Dielectric and Electrical Properties in BFN/Ni/PVDF Three-Phase Composites". In: *Composites Science and Technology* 146 (Juli 2017), S. 139–146. ISSN: 0266-3538. doi: 10.1016/j.compscitech.2017.04.023. (Besucht am 22.06.2024).
- [154] Alexey Tsyganov u. a. "Permittivity and Dielectric Loss Balance of PVDF/K1.6Fe1.6Ti6.4O16/MWCNT Three-Phase Composites". In: *Polymers* 14.21 (Jan. 2022), S. 4609. ISSN: 2073-4360. doi: 10.3390/polym14214609. (Besucht am 22.06.2024).
- [155] Fu-An He u. a. "Novel Syndiotactic Polystyrene/BaTiO₃-graphite Nanosheets Three-Phase Composites with High Dielectric Permittivity". In: *Polymer Testing* 32.5 (Aug. 2013), S. 927–931. ISSN: 0142-9418. doi: 10.1016/j.polymertesting.2013.05.002. (Besucht am 22.06.2024).
- [156] Jingni Liu u. a. "Enhanced Dielectric Permittivity of a Flexible Three-Phase Polyimide-Graphene-BaTiO₃ Composite Material". In: *Materials Letters* 124 (Juni 2014), S. 117–119. ISSN: 0167-577X. doi: 10.1016/j.matlet.2014.02.105. (Besucht am 22.06.2024).

- [157] Hoejin Kim u. a. "Enhanced Dielectric Properties of Three Phase Dielectric MW-CNTs/BaTiO₃/PVDF Nanocomposites for Energy Storage Using Fused Deposition Modeling 3D Printing". In: *Ceramics International* 44.8 (Juni 2018), S. 9037–9044. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.02.107. (Besucht am 04.09.2022).
- [158] M.E. Araghi, Nima Shaban und Mahmood Bahar. "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Barium Strontium Titanate Powder by a Modified Sol-Gel Processing". In: *Materials Science-Poland* 34 (März 2016). DOI: 10.1515/msp-2016-0020.
- [159] H. D. Lutz u. a. "Raman and Infrared Spectra of Barium and Strontium Hydroxides and Hydroxide Hydrates". In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 37.7 (Jan. 1981), S. 561–567. ISSN: 0584-8539. DOI: 10.1016/0584-8539(81)80048-7. (Besucht am 27.06.2024).
- [160] A. A. Coelho. "TOPAS and TOPAS-Academic: An Optimization Program Integrating Computer Algebra and Crystallographic Objects Written in C++". In: *Journal of Applied Crystallography* 51.1 (Feb. 2018), S. 210–218. ISSN: 1600-5767. DOI: 10.1107/S1600576718000183. (Besucht am 19.04.2024).
- [161] P. Scherrer. "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen". In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 1918 (1918), S. 98–100. (Besucht am 19.04.2024).
- [162] Caroline A. Schneider, Wayne S. Rasband und Kevin W. Eliceiri. "NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis". In: *Nature Methods* 9.7 (Juli 2012), S. 671–675. ISSN: 1548-7105. DOI: 10.1038/nmeth.2089. (Besucht am 29.08.2022).
- [163] Martin Ungerer u. a. "Automated Characterisation of Printed Electronics Under Adjustable Ambient Conditions". In: *Nanoscience & Nanoengineering III. Physical Phenomena & Applications*. Eingereicht.
- [164] Tim P. Mach u. a. "Fabrication of Inkjet Printed Tunable BST/P(VDF-TrFE) Dielectrics for Flexible Varactors". In: *Polymer Composites* (Eingereicht).
- [165] C. Knieke u. a. "Nanoparticle Production with Stirred-Media Mills: Opportunities and Limits". In: *Chemical Engineering & Technology* 33.9 (2010), S. 1401–1411. ISSN: 1521-4125. DOI: 10.1002/ceat.201000105. (Besucht am 13.06.2023).
- [166] Dan Soltman und Vivek Subramanian. "Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect". In: *Langmuir* 24.5 (März 2008), S. 2224–2231. ISSN: 0743-7463. DOI: 10.1021/la7026847. (Besucht am 01.12.2023).
- [167] Byung Ju Kang und Je Hoon Oh. "Geometrical Characterization of Inkjet-Printed Conductive Lines of Nanosilver Suspensions on a Polymer Substrate". In: *Thin Solid Films* 518.10 (März 2010), S. 2890–2896. ISSN: 0040-6090. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.10.126. (Besucht am 19.05.2024).
- [168] Kenjiro Fukuda u. a. "Profile Control of Inkjet Printed Silver Electrodes and Their Application to Organic Transistors". In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 5.9 (Mai 2013), S. 3916–3920. ISSN: 1944-8244. DOI: 10.1021/am400632s. (Besucht am 19.05.2024).

- [169] Jonathan Stringer und Brian Derby. "Formation and Stability of Lines Produced by Inkjet Printing". In: *Langmuir* 26.12 (Juni 2010), S. 10365–10372. ISSN: 0743-7463. DOI: [10.1021/la101296e](https://doi.org/10.1021/la101296e). (Besucht am 19.05.2024).
- [170] Yanchuan Li, Chun Fu und Jun Xu. "Topography of Thin Film Formed by Drying Silver Nanoparticle Dispersion Droplets". In: *Japanese Journal of Applied Physics* 46.10R (Okt. 2007), S. 6807. ISSN: 1347-4065. DOI: [10.1143/JJAP.46.6807](https://doi.org/10.1143/JJAP.46.6807). (Besucht am 23.08.2022).
- [171] Kin'ya Ozawa, Eisuke Nishitani und Masao Doi. "Modeling of the Drying Process of Liquid Droplet to Form Thin Film". In: *Japanese Journal of Applied Physics* 44.6R (Juni 2005), S. 4229. ISSN: 0021-4922, 1347-4065. DOI: [10.1143/JJAP.44.4229](https://doi.org/10.1143/JJAP.44.4229). (Besucht am 19.05.2024).
- [172] K. Kitagawa. "3D Profiling of a Transparent Film Using White-Light Interferometry". In: *SICE 2004 Annual Conference*. Bd. 1. Aug. 2004, 585–590 vol. 1.
- [173] Sebastian Nau u. a. "Inkjet-Printed Resistive Switching Memory Based on Organic Dielectric Materials: From Single Elements to Array Technology". In: *Advanced Electronic Materials* 1.1-2 (Feb. 2015), S. 1400003. ISSN: 2199-160X, 2199-160X. DOI: [10.1002aelm.201400003](https://doi.org/10.1002aelm.201400003). (Besucht am 16.05.2024).
- [174] B. Praveen Kumar, H. H. Kumar und D. K. Kharat. "Effect of Porosity on Dielectric Properties and Microstructure of Porous PZT Ceramics". In: *Materials Science and Engineering: B* 127.2 (Feb. 2006), S. 130–133. ISSN: 0921-5107. DOI: [10.1016/j.mseb.2005.10.003](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.10.003). (Besucht am 14.03.2024).
- [175] Prabhakaran Sreekumari Anjana u. a. "Low Dielectric Loss PTFE/CeO₂ Ceramic Composites for Microwave Substrate Applications". In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 5.4 (2008), S. 325–333. ISSN: 1744-7402. DOI: [10.1111/j.1744-7402.2008.02228.x](https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02228.x). (Besucht am 14.03.2024).
- [176] Hülya Birey. "Thickness Dependence of the Dielectric Constant and Resistance of Al₂O₃ Films". In: *Journal of Applied Physics* 48.12 (Aug. 2008), S. 5209–5212. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.323603](https://doi.org/10.1063/1.323603). (Besucht am 19.01.2024).
- [177] Tim P. Mach, Yingfang Ding und Joachim R. Binder. "Impact of Particle and Crystallite Size of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ on the Dielectric Properties of BST/P(VDF-TrFE) Composites in Fully Printed Varactors". In: *Polymers* 14.22 (Nov. 2022), S. 5027. ISSN: 2073-4360. DOI: [10.3390/polym14225027](https://doi.org/10.3390/polym14225027). (Besucht am 21.11.2022).
- [178] Arno Kwade. "Determination of the Most Important Grinding Mechanism in Stirred Media Mills by Calculating Stress Intensity and Stress Number". In: *Powder Technology* 105.1 (Nov. 1999), S. 382–388. ISSN: 0032-5910. DOI: [10.1016/S0032-5910\(99\)00162-X](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00162-X). (Besucht am 03.09.2024).
- [179] Matthias Eifler. "Tendenzen und Herausforderungen in der geometrischen Produkt-spezifikation am Beispiel der Rauheitsmesstechnik". Diss. Technische Universität Kaiserslautern, 2019. ISBN: 9783959741170. (Besucht am 16.06.2024).

- [180] M. W. Cole u. a. "Structure–Property Relationships in Pure and Acceptor-Doped Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Thin Films for Tunable Microwave Device Applications". In: *Journal of Applied Physics* 92.1 (Juli 2002), S. 475–483. ISSN: 0021-8979, 1089-7550. DOI: 10.1063/1.1484231. (Besucht am 28.08.2022).
- [181] Hsing-I Hsiang u. a. "Effects of Particle Size of BaTiO₃ Powder on the Dielectric Properties of BaTiO₃/Polyvinylidene Fluoride Composites". In: *Journal of Materials Science* 36.15 (Aug. 2001), S. 3809–3815. ISSN: 1573-4803. DOI: 10.1023/A:1017946405447. (Besucht am 19.05.2024).
- [182] Venkata Ramana Mudinepalli u. a. "Effect of Grain Size on Dielectric and Ferroelectric Properties of Nanostructured Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ Ceramics". In: *Journal of Advanced Ceramics* 4.1 (März 2015), S. 46–53. ISSN: 2227-8508. DOI: 10.1007/s40145-015-0130-8. (Besucht am 21.08.2022).
- [183] K. Zhou u. a. "Dielectric Response and Tunability of a Dielectric-Paraelectric Composite". In: *Applied Physics Letters* 93.10 (Sep. 2008), S. 102908. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.2982086. (Besucht am 01.09.2022).
- [184] Xianghui Zhou u. a. "Characterization of Metal (Fe, Co, Ni, Cu) and Fluorine Codoped Barium Strontium Titanate Thick-Films for Microwave Applications". In: *Journal of Electroceramics* 24.4 (Juni 2010), S. 345–354. ISSN: 1573-8663. DOI: 10.1007/s10832-009-9580-0. (Besucht am 29.08.2022).
- [185] Ubaldo Robles u. a. "3-D Printed Structures by Microdispensing Materials Loaded With Dielectric and Magnetic Powders". In: *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* 8.3 (März 2018), S. 492–498. ISSN: 2156-3985. DOI: 10.1109/TCMT.2017.2781723.
- [186] Shlomo Magdassi. *The Chemistry Of Inkjet Inks*. World Scientific, Juli 2009. ISBN: 978-981-4470-92-6.
- [187] Jakub Matusiak und Elżbieta Grządka. "Stability of Colloidal Systems - a Review of the Stability Measurements Methods". In: *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, sectio AA – Chemia* 72.1 (Dez. 2017), S. 33. ISSN: 2083-358X, 0137-6853. DOI: 10.17951/aa.2017.72.1.33. (Besucht am 19.06.2024).
- [188] Wanli Li u. a. "The Rise of Conductive Copper Inks: Challenges and Perspectives". In: *Applied Materials Today* 18 (März 2020), S. 100451. ISSN: 2352-9407. DOI: 10.1016/j.apmt.2019.100451. (Besucht am 19.06.2024).
- [189] Jin Sung Kang u. a. "Inkjet Printed Electronics Using Copper Nanoparticle Ink". In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 21.11 (Nov. 2010), S. 1213–1220. ISSN: 1573-482X. DOI: 10.1007/s10854-009-0049-3. (Besucht am 19.06.2024).
- [190] Shlomo Magdassi, Michael Grouchko und Alexander Kamyshny. "Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability". In: *Materials* 3.9 (Sep. 2010), S. 4626–4638. ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma3094626. (Besucht am 19.06.2024).

- [191] Venkata Abhinav K u. a. "Copper Conductive Inks: Synthesis and Utilization in Flexible Electronics". In: *RSC Advances* 5.79 (Juli 2015), S. 63985–64030. ISSN: 2046-2069. doi: 10.1039/C5RA08205F. (Besucht am 19. 06. 2024).
- [192] Timo Reinheimer u. a. "Dielectric Behavior of Thin Polymerized Composite Layers Fabricated by Inkjet-Printing". In: *Nanomaterials* 13.3 (Jan. 2023), S. 441. ISSN: 2079-4991. doi: 10.3390/nano13030441. (Besucht am 23. 01. 2023).
- [193] Shewli Pratihar u. a. "Enhanced Dielectric, Ferroelectric, Energy Storage and Mechanical Energy Harvesting Performance of ZnO–PVDF Composites Induced by MWCNTs as an Additive Third Phase". In: *Soft Matter* 17.37 (2021), S. 8483–8495. doi: 10.1039/D1SM00854D. (Besucht am 04. 05. 2023).
- [194] Z.-M. Dang, Y. Shen und C.-W. Nan. "Dielectric Behavior of Three-Phase Percolative Ni–BaTiO₃/Polyvinylidene Fluoride Composites". In: *Applied Physics Letters* 81.25 (Dez. 2002), S. 4814–4816. ISSN: 0003-6951. doi: 10.1063/1.1529085. (Besucht am 01. 09. 2022).
- [195] Kevin Häuser u. a. "Network-Structured BST/MBO Composites Made from Core-Shell-Structured Granulates". In: *Materials* 16.2 (Jan. 2023), S. 710. ISSN: 1996-1944. doi: 10.3390/ma16020710. (Besucht am 30. 03. 2023).
- [196] Xianghui Zeng u. a. "Copper Inks for Printed Electronics: A Review". In: *Nanoscale* 14.43 (2022), S. 16003–16032. doi: 10.1039/D2NR03990G. (Besucht am 19. 06. 2024).
- [197] Rishi Gupta und Phil Foster. "Measuring Electrical Breakdown of a Dielectric-Filled Trench Used for Electrical Isolation of Semiconductor Devices". In: () .
- [198] Hongyu Li u. a. "Lattice Distortion Embedded Core–Shell Nanoparticle through Epitaxial Growth Barium Titanate Shell on the Strontium Titanate Core with Enhanced Dielectric Response". In: *Advanced Composites and Hybrid Materials* 5.3 (Sep. 2022), S. 2631–2641. ISSN: 2522-0136. doi: 10.1007/s42114-022-00548-6. (Besucht am 20. 06. 2024).
- [199] M. Mibus u. a. "Anodic Metal Oxides for Electrowetting Systems". In: *Current Nanoscience* 11.3 (Apr. 2015), S. 333–342. ISSN: 15734137. doi: 10.2174/1573413711666150213000518. (Besucht am 20. 06. 2024).
- [200] John J. O'Dwyer. *Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*. Oxford: Oxford University Press, Sep. 1973. ISBN: 978-0-19-851332-2.
- [201] F. Peruani u. a. "Dielectric Breakdown Model for Composite Materials". In: *Physical Review E* 67.6 (Juni 2003), S. 066121. ISSN: 1063-651X, 1095-3787. doi: 10.1103/PhysRevE.67.066121. (Besucht am 22. 06. 2024).
- [202] Andreas Mehmann u. a. "Automatic Resonance Frequency Retuning of Stretchable Liquid Metal Receive Coil for Magnetic Resonance Imaging". In: *IEEE Transactions on Medical Imaging* 38.6 (Juni 2019), S. 1420–1426. ISSN: 1558-254X. doi: 10.1109/TMI.2018.2888959. (Besucht am 06. 10. 2024).
- [203] Bili Wang u. a. "A Flexible MRI Coil Based on a Cable Conductor and Applied to Knee Imaging". In: *Scientific Reports* 12.1 (Sep. 2022), S. 15010. ISSN: 2045-2322. doi: 10.1038/s41598-022-19282-6. (Besucht am 07. 10. 2024).

- [204] Joseph R. Corea u. a. "Screen-Printed Flexible MRI Receive Coils". In: *Nature Communications* 7.1 (März 2016), S. 10839. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/ncomms10839. (Besucht am 06.10.2024).
- [205] Y. Zheng u. a. "Tunable Ferroelectric Ceramic Components for Reconfigurable Wireless Communications". In: *Additional Conferences (Device Packaging, HiTEC, HiTEN, and CICMT) 2012.CICMT* (Sep. 2012), S. 000455–000463. ISSN: 2380-4491. DOI: 10.4071/CICMT-2012-WP12. (Besucht am 30.09.2024).

A. Appendix

A.1. Formelzeichen und Abkürzungen

Physikalische Werte

α	Winkel
β	Halbwertsbreite
γ	Scherrate
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante
ϵ_r	Relative Permittivität
η	Dynamische Viskosität
θ	Bragg-Winkel
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte
σ	Oberflächenspannung, Elektrische Leitfähigkeit
τ	Dielektrische Steuerbarkeit
τ_{max}	Maximale dielektrische Steuerbarkeit
φ	Phasenverschiebungswinkel
φ_i	Volumenanteil der Komponente i
χ	Elektrische Suszeptibilität
A	Fläche
a	Düsendurchmesser
C	Kapazität
$D = \tan \delta$	Verlustfaktor
d	Dicke, Partikelgröße
E	Steuerfeldstärke

f	Volumenanteil der leitfähigen Phase, Frequenz
f_c	Perkolationsschwelle
I_{bc}	Kapazitiver Blindstrom
I_w	Verluststrom
M	Molare Masse
m	Masse
M_w	Gewichtsmittlere Molmasse
n	Stoffmenge, Tropfenanzahl
Oh	Ohnesorge-Zahl
P	Polarisation
p	Tropfenabstand
p/p_0	Partialdampfdruck/Sättigungsdampfdruck
Q	Ladung, Gütefaktor
R_v	Paralleler Verlustwiderstand
R_a	Arithmetischer Mittenrauwert
Re	Reynolds-Zahl
T	Temperatur
T_c	Curie-Temperatur
U	Spannung
We	Weber-Zahl
X_c	Kapazitiver Blindwiderstand

Abkürzungen

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BST	Barium-Strontium-Titanat
BT	Bariumtitanat
BET	Brunauer, Emmett und Teller
CIJ	Continuous Inkjet
COC	Cycloolefin-Copolymer
CSE	<i>Coffee stain effect</i>
DC	Gleichspannung
DOD	<i>Drop-on-Demand</i>
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EAP	Elektroaktive Polymere
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IoT	<i>Internet of Things</i>
IPL	<i>Intense pulsed light</i>
ITO	Indiumzinoxid
LDPE	<i>Low-density polyethylene</i>
LIFT	<i>Laser-Induced Forward Transfer</i>
LM	Lösungsmittel
MEK	Butan-2-on
MEMS	Mikroelektromechanisches System
MIM	<i>Metall-Isolator-Metall</i>
MRT	<i>Magnetresonanztomographie</i>
MWCNT	<i>Multi-walled carbon nanotubes</i>
OLED	<i>Organic light-emitting diode</i>
PCB	<i>Printed Circuit Board</i>

PEDOT/PSS	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)-poly(styrolsulfonat)
PEG-DA	Poly(ethylenglykol)-diacrylat
PFAS	Per- und Polyfluoroalkylsubstanzen
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
PVDF	Poly(vinylidenfluorid)
P(VDF-TrFE)	Poly(vinylidenfluorid- <i>co</i> -trifluoroethylen)
P(VDF-TrFE-CTFE)	Poly(vinylidenfluorid-trifluoroethylen-chlorofluoroethylen)
QLED	<i>Quantum light-emitting diode</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rF	Relative Luftfeuchte
RT	Raumtemperatur
SSA	Spezifische Oberfläche
MWCNT	<i>Multi-walled carbon nanotubes</i>
SWCNT	<i>Single-walled carbon nanotubes</i>
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMSPMA	Methacrylsäure-3-trimethoxysilylpropylester
VCO	<i>Voltage-controlled oscillator</i>
XRD	Röntgendiffraktometrie

A.2. Gleichungen und Berechnungen

Gleichungen der Konnektivitätsmodelle nach Sherman [125]

Säulenmodell (1-3):

$$\epsilon_{eff,(1-3)} = (1 - q)\epsilon_p + q\epsilon_c \quad (\text{A.1})$$

Schichtmodell (2-2):

$$\frac{1}{\epsilon_{eff,(2-2)}} = \frac{(1 - q)}{\epsilon_p} + \frac{q}{\epsilon_c} \quad (\text{A.2})$$

Kugelmodell (0-3):

$$\epsilon_{eff,(0-3)} = \frac{-a + \sqrt{8\epsilon_c\epsilon_p + a^2}}{4} \quad \text{mit} \quad a = -\epsilon_c + 3q\epsilon_c + 2\epsilon_p - 3q\epsilon_p \quad (\text{A.3})$$

Beispielrechnung des Strukturierungseffekts

Zur Berechnung des Strukturierungseffekts wurde unter der Verwendung der Kirchhoff-schen Regeln für den Fall (a) die Gesamtkapazität, sowie für den Potentialunterschied für jede beliebige Reihe $Rx = 1 - 5$ über die Gleichung A.4 berechnet, wobei über die Gleichung 3.2 die Beziehung $C_1 \cdot U_1 = C_2 \cdot U_2$ hergeleitet werden kann.

$$C_{ges} = \frac{1}{\frac{1}{5C_{einzel}} + \frac{1}{5C_{einzel}} + \frac{1}{5C_{einzel}} + \frac{1}{5C_{einzel}} + \frac{1}{5C_{einzel}}} = C_{einzel} \quad (\text{A.4})$$

$$U_{Rx} = \frac{C_{ges}}{C_{Rx}} \cdot U_{ges} = \frac{C_{einzel}}{5C_{einzel}} \cdot U_{ges} = \frac{1}{5} U_{ges}$$

Für den Fall (d) gilt die folgende Berechnung, wie sie in Gleichung A.5 dargestellt ist.

$$C_{ges} = \frac{1}{\frac{1}{1C_{einzel}} + \frac{1}{2C_{einzel}} + \frac{1}{3C_{einzel}} + \frac{1}{4C_{einzel}} + \frac{1}{5C_{einzel}}} = 0,44 C_{einzel} \quad (\text{A.5})$$

$$U_{R1} = \frac{C_{ges}}{C_{R1}} \cdot U_{ges} = \frac{0,44 C_{einzel}}{1 C_{einzel}} \cdot U_{ges} = \frac{60}{137} U_{ges}$$

$$U_{R2} = \frac{C_{ges}}{C_{R2}} \cdot U_{ges} = \frac{0,44 C_{einzel}}{2 C_{einzel}} \cdot U_{ges} = \frac{30}{137} U_{ges}$$

$$U_{R3} = \frac{C_{ges}}{C_{R3}} \cdot U_{ges} = \frac{0,44 C_{einzel}}{3 C_{einzel}} \cdot U_{ges} = \frac{20}{137} U_{ges}$$

$$U_{R4} = \frac{C_{ges}}{C_{R4}} \cdot U_{ges} = \frac{0,44 C_{einzel}}{4 C_{einzel}} \cdot U_{ges} = \frac{15}{137} U_{ges}$$

$$U_{R5} = \frac{C_{ges}}{C_{R5}} \cdot U_{ges} = \frac{0,44 C_{einzel}}{5 C_{einzel}} \cdot U_{ges} = \frac{12}{137} U_{ges}$$

Mithilfe der Informationen zu dem Potentialunterschied pro Reihe U_{Rx} , kann die dazugehörige Einzelkapazität pro Reihe $C_{Rx,neu}$ berechnet werden. Hierbei wird für das BST/P(VDF-TrFE)-Komposit eine lineare Kapazitätsabnahme von $1\% \cdot \frac{Reihe}{V}$ angenommen.

$$C_{Rx,neu} = C_{Rx} - (C_{Rx} \cdot 0,01 \cdot U_{Rx}) \quad (\text{A.6})$$

Nach dem oben beschriebenen Verfahren kann mit der Kenntnis über $C_{Rx,neu}$ die neue Gesamtkapazität $C_{ges,neu}$ berechnet werden. Anschließend kann die Steuerbarkeit des Systems über Gleichung A.7 erhalten werden.

$$\tau = \frac{C_{ges} - C_{ges,neu}}{C_{ges}} \cdot 100\% \quad (\text{A.7})$$

A.3. Experimentelle Daten

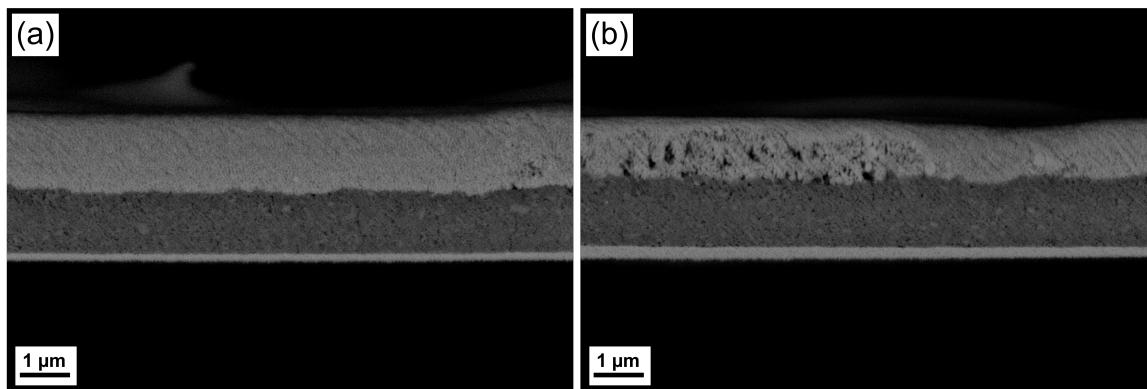


Abbildung A.1.: Querschnitt einer BST/PMMA-Probe bei der die obere Elektrode aus drei gedruckten Schichten besteht, wobei sie in (a) eine kompakte und in (b) eine poröse Struktur aufweist.

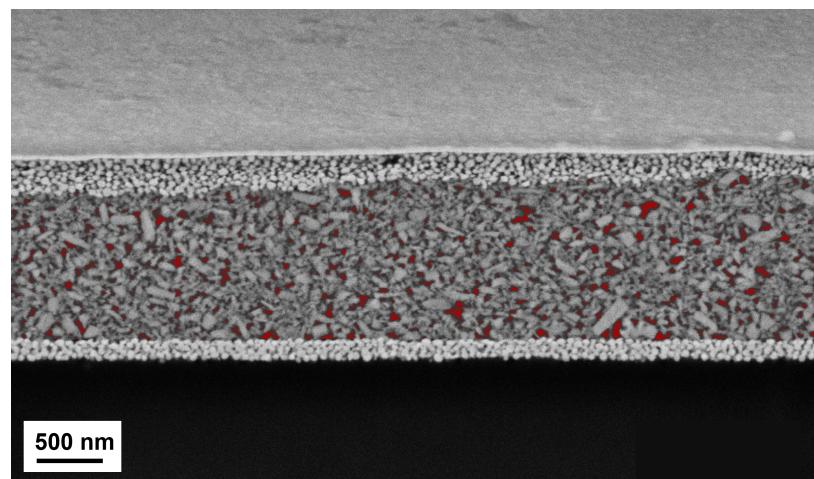


Abbildung A.2.: Querschnitt einer BST/PMMA-Probe mit einer berechneten Porosität von 8 %, erhalten über Bildanalyse.

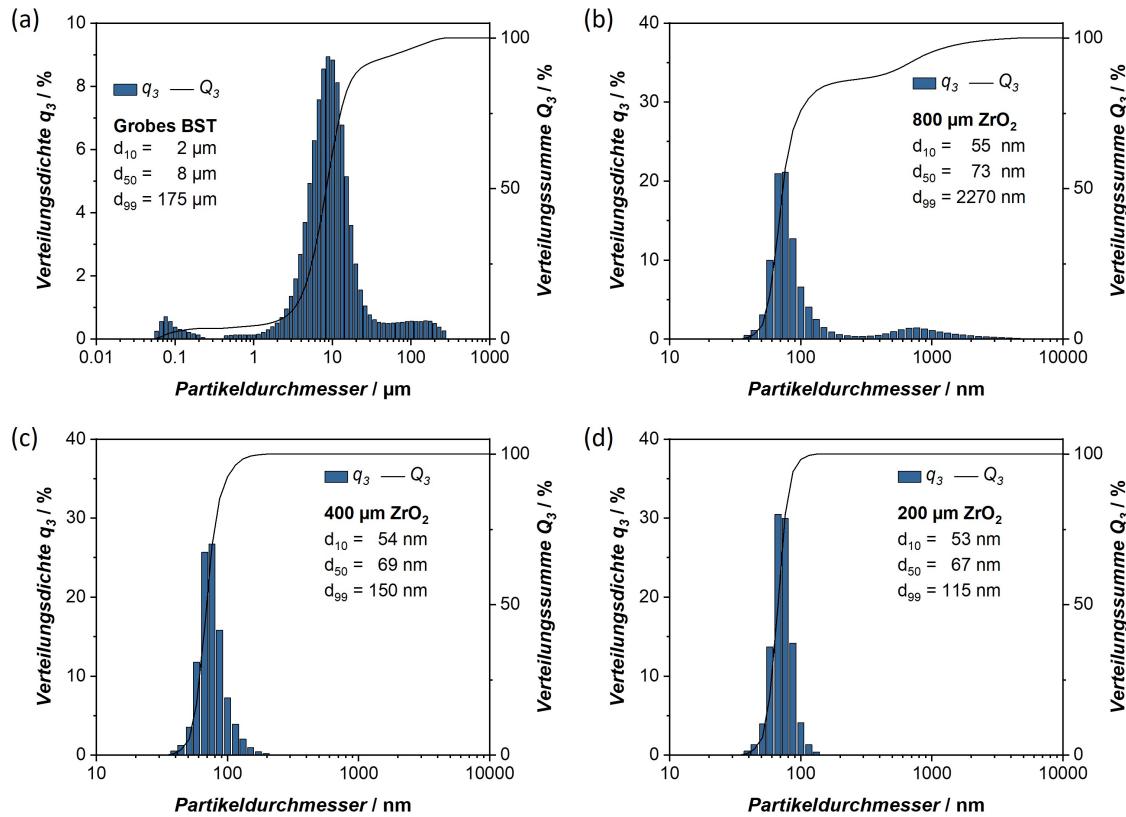


Abbildung A.3.: Partikelgrößenverteilung des (a) groben BST-Pulvers und die Dispersionen, welche mit (b) 800 μm , (c) 400 μm und (d) 200 μm ZrO_2 -Mahlkugeln gemahlen wurden.

Tabelle A.1.: Ergebnisse der Vorversuche für Kristallitgröße und Gitterkonstanten von BST Partikeln, welche mit 400 μm ZrO_2 Mahlkugeln gemahlen und anschließend thermisch bei RT und 500 - 1100 °C behandelt wurden.

Temperatur [°C]	Kristallitgröße [nm]	Gitterkonstante [Å]
RT	$19 \pm 0,2$	3,965
500	$20 \pm 0,1$	3,965
600	$24 \pm 0,2$	3,965
700	$29 \pm 0,2$	3,967
800	$33 \pm 0,3$	3,968
900	$41 \pm 0,5$	3,969
1000	$53 \pm 0,8$	3,969
1100	$73 \pm 1,3$	3,970

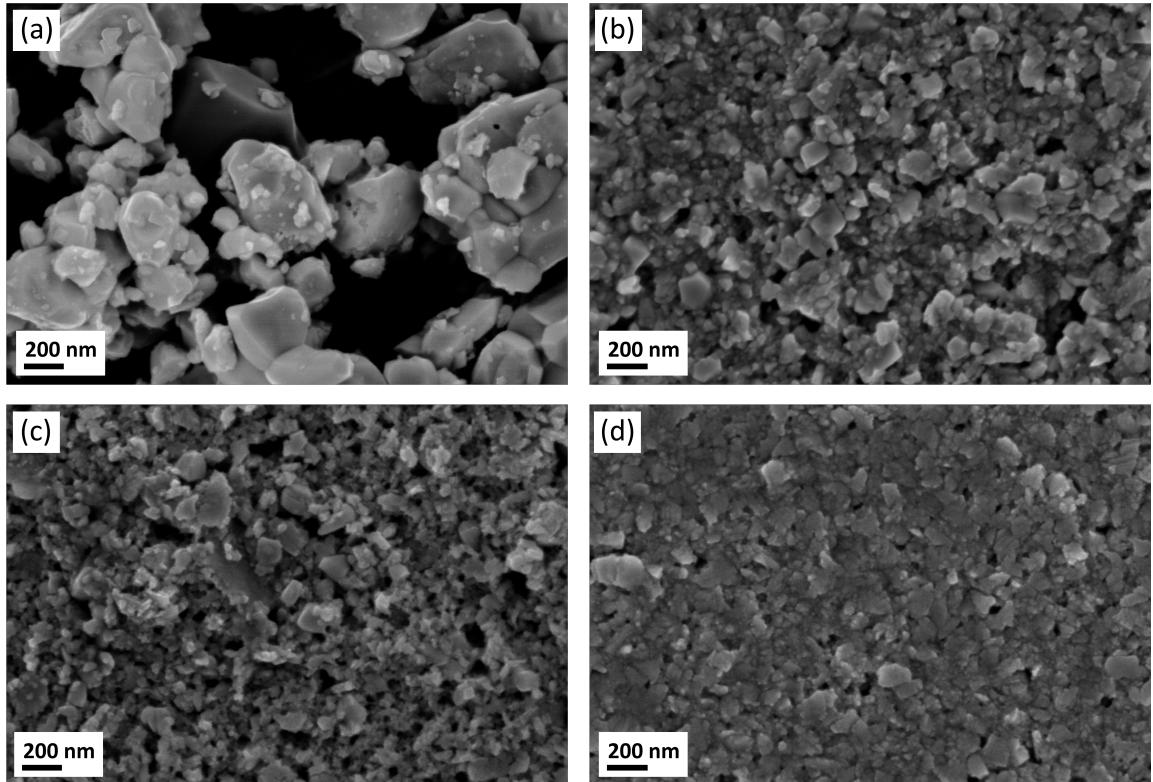


Abbildung A.4.: REM-Aufnahmen des (a) groben BST-Pulvers und der mit (b) 800 µm, (c) 400 µm und (d) 200 µm ZrO₂-Mahlkugeln gemahlenen Pulver.

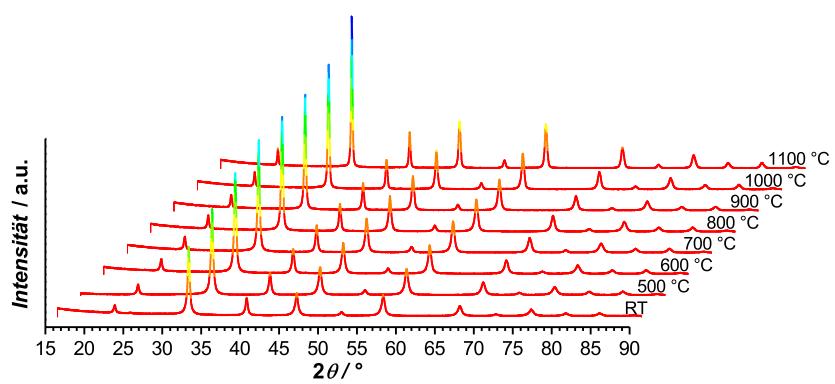


Abbildung A.5.: Röntgendiffraktogramme der BST Partikel, welche mit 400 µm ZrO₂ Mahlkugeln gemahlen und anschließend thermisch bei RT und 500 - 1100 °C behandelt wurden.

A. Appendix

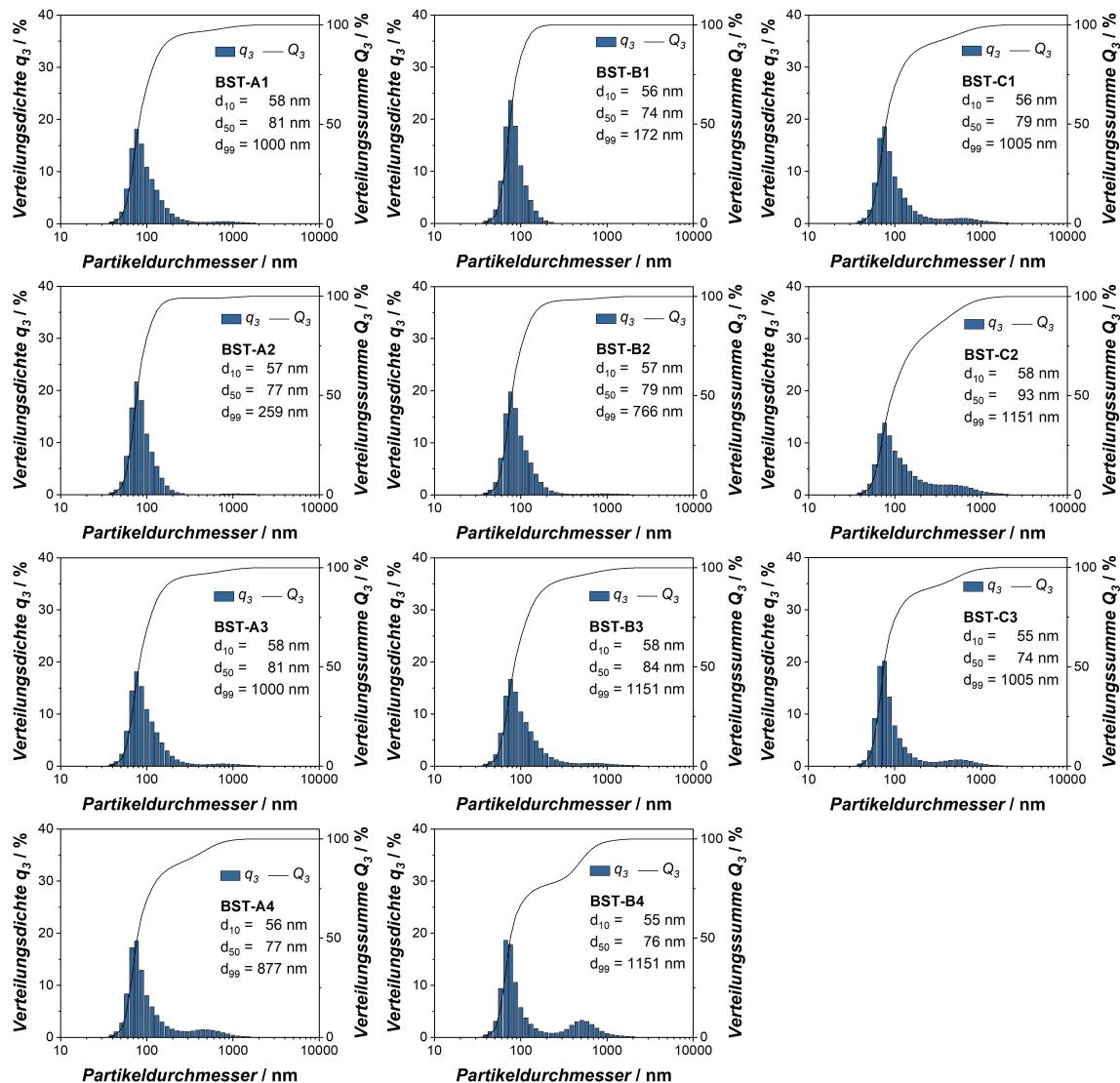


Abbildung A.6.: Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung der BST-Dispersionen BST-A1 - A4, BST-B1 - B4 und BST-C1 - C3 nach dem Redispersierungsprozess.

Tabelle A.2.: Fluidmechanische Eigenschaften der Tinten A0 - A3, B2 und C2.

Tinte	Viskosität [mPa s]	Oberflächenspannung [mN m ⁻¹]	Oh-Zahl [a.u.]
A0	7,5	24,7	0,18
A1	9,2	22,2	0,23
A2	6,4	23,7	0,15
A3	6,3	22,6	0,15
B2	6,4	19,5	0,17
C2	6,1	18,7	0,16

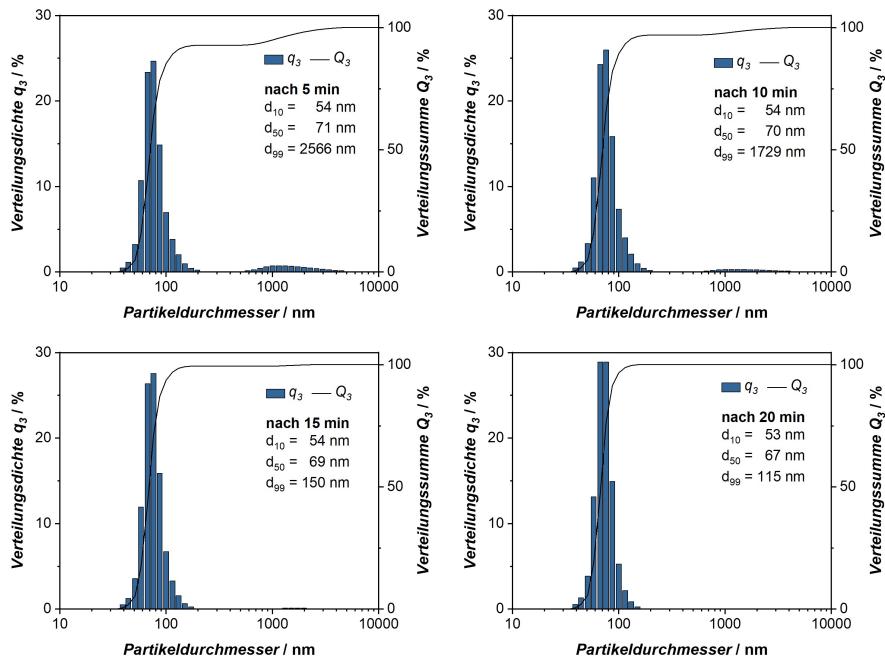


Abbildung A.7.: Entwicklung der Partikelgrößenverteilung während des Redispersierungsprozesses von BST-A1 mit fortschreitender Mahldauer.

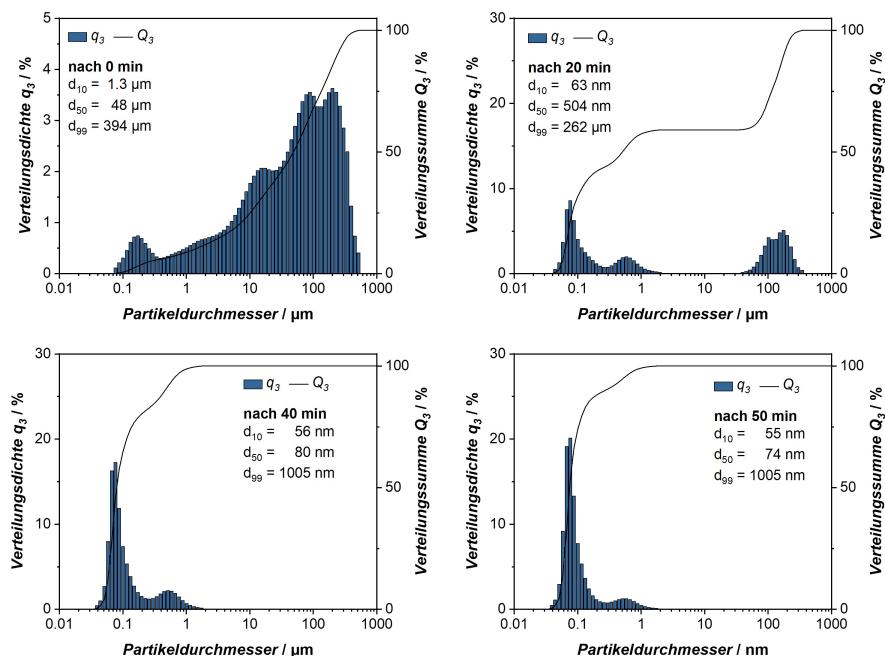


Abbildung A.8.: Entwicklung der Partikelgrößenverteilung des Redispersierungsprozesses von BST-C3 mit fortschreitender Mahldauer.

Nach Thermischer Behandlung

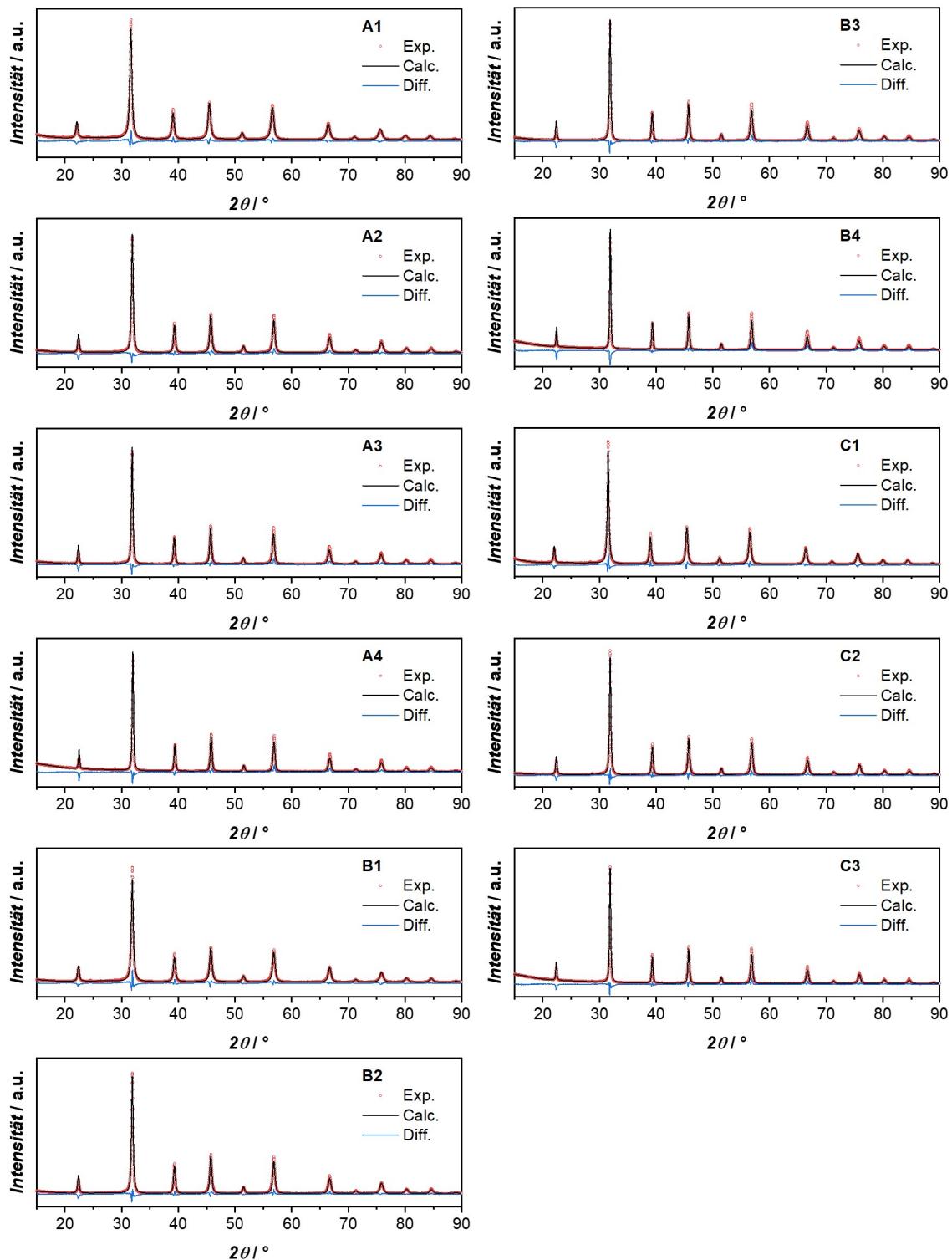


Abbildung A.9.: Röntgendiffraktogramme der BST Pulver A1 - C3 nach der thermischen Behandlung inklusive der durchgeföhrten Rietveldanalyse.

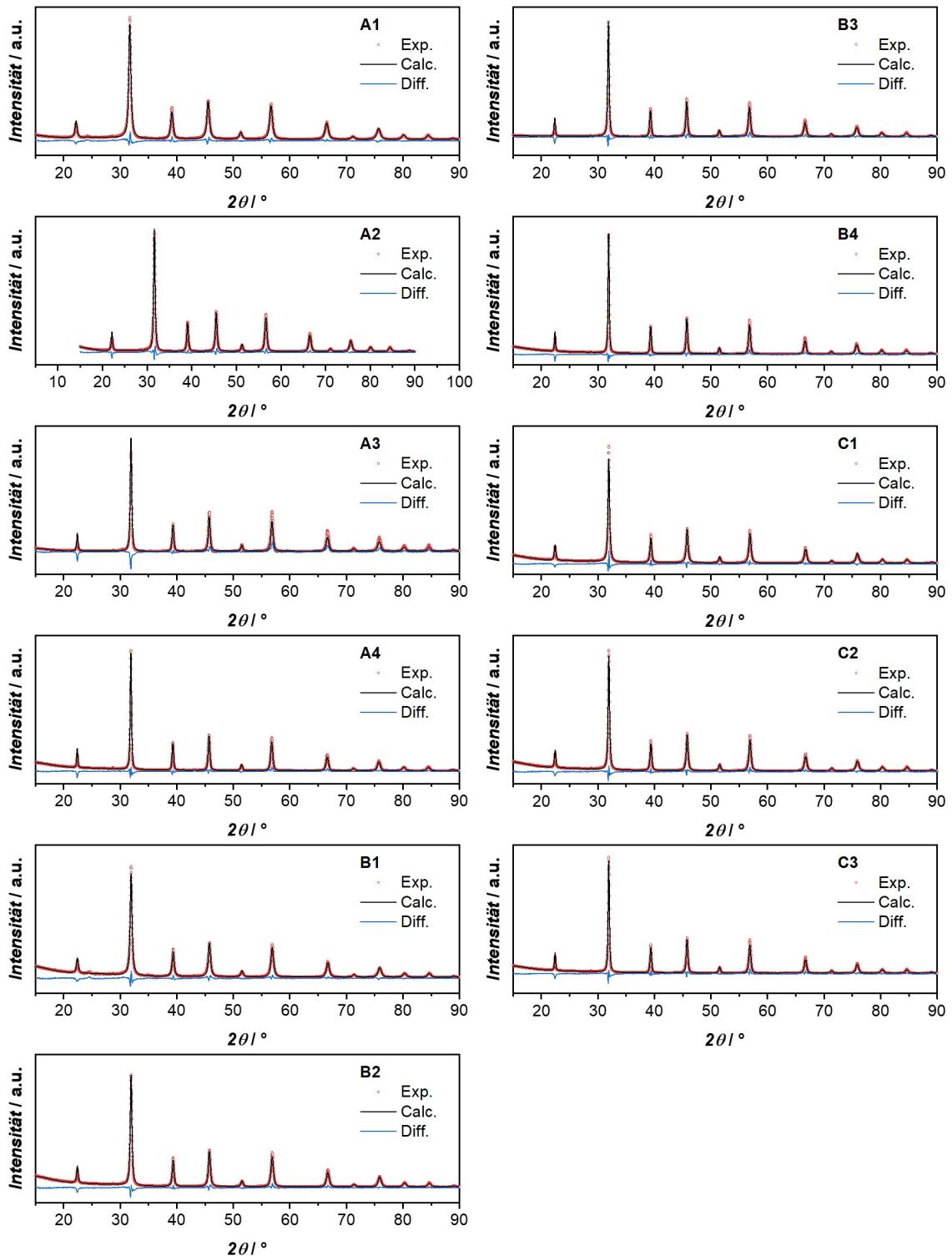
Nach Redispergierung

Abbildung A.10.: Röntgendiffraktogramme der BST Pulver A1 - C3 nach der Redispergierung inklusive der durchgeführten Rietveldanalyse..

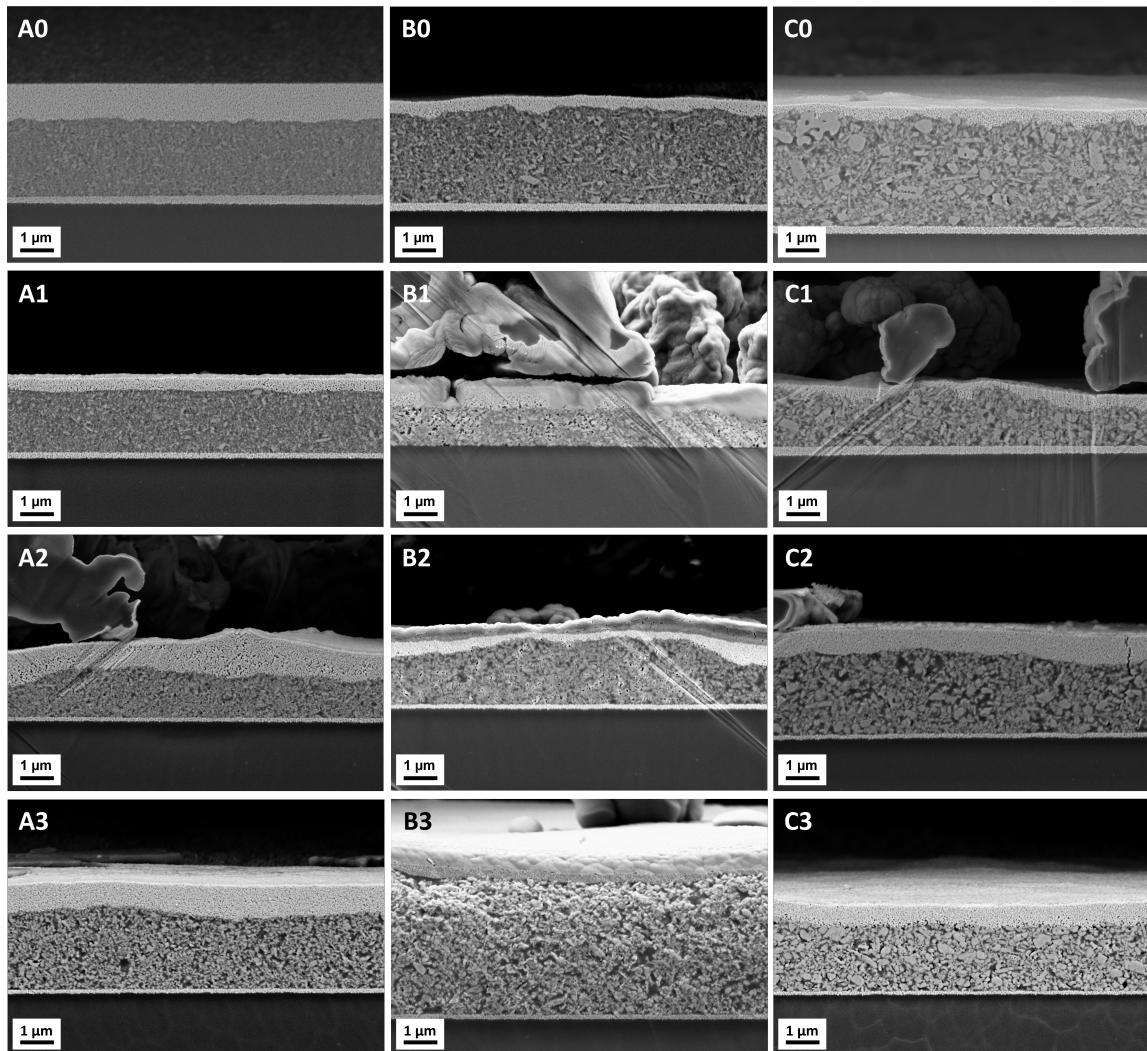


Abbildung A.11.: Zusammenfassung der Querschnitte der gedruckten Varaktoren A0 - C3 mit variierender Schichtdicke und Homogenität durch die Veränderung der Partikelgröße und der Kristallitgröße.

Tabelle A.3.: Fluidmechanische Eigenschaften der zweiphasigen BST/P(VDF-TrFE) und dreiphasigen BST/P(VDF-TrFE)/Cu-Kompositinten.

Tinte	Viskosität [mPa s]	Oberflächenspannung [mN m ⁻¹]	Oh-Zahl [a.u.]
BST/P(VDF-TrFE)	4,2	23,2	0,10
BST/P(VDF-TrFE)/Cu (5 Vol.-%)	4,4	14,4	0,14
BST/P(VDF-TrFE)/Cu (7,5 Vol.-%)	4,7	18,9	0,13
BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%)	4,6	23,0	0,12

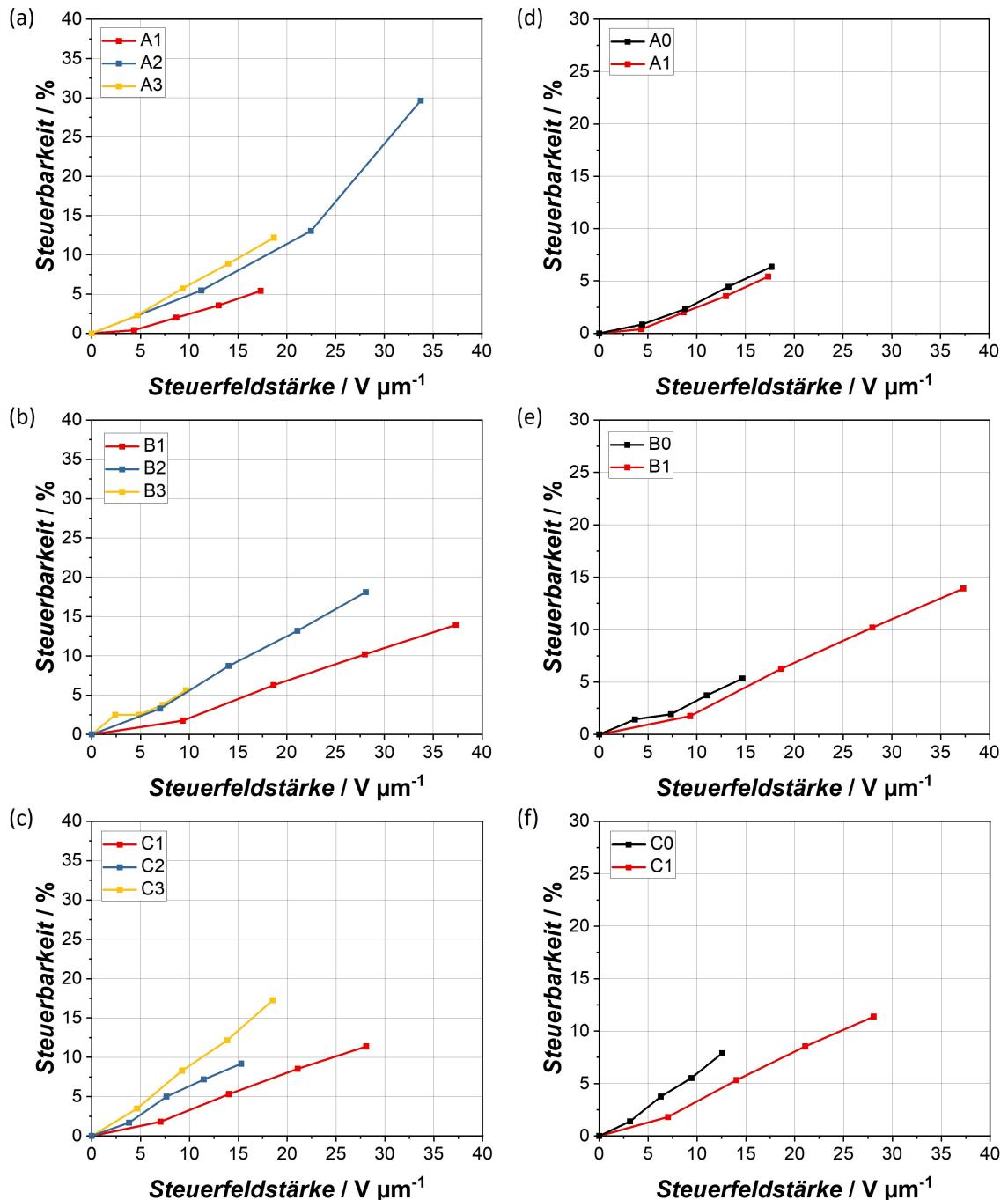


Abbildung A.12.: Vergleich der Steuerbarkeiten zwischen den Varaktoren mit steigender Behandlungstemperatur für (a) A1 - A3, (b) B1 - B3, (c) C1 - C3, sowie Vergleich zwischen den Varaktoren der Standardproben und RT-Proben für (d) A0 und A1, (e) B0 und B1 und (f) C0 und C1 bei 200 kHz.

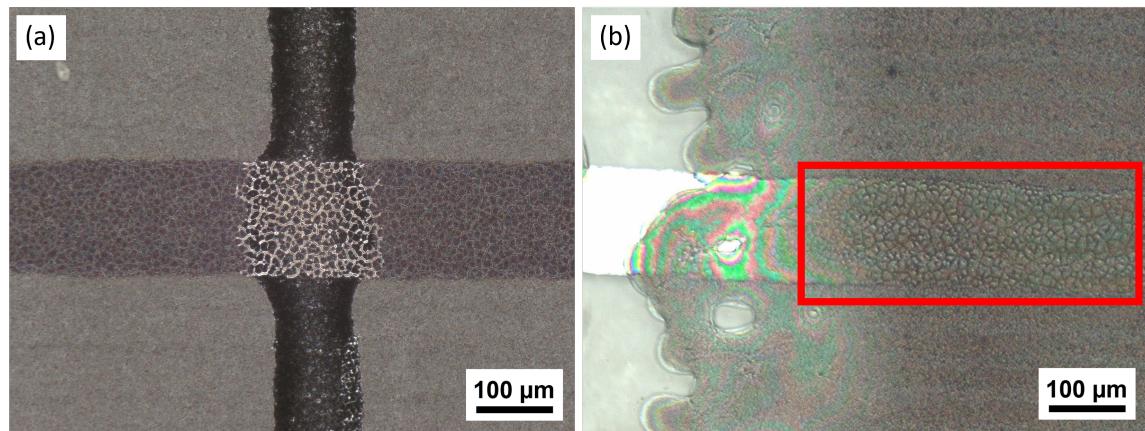


Abbildung A.13.: Optische Mikroskopaufnahmen eines BST/P(VDF-TrFE)/Cu-Varaktors, welches bei einem Trocknungstemperaturbereich von $T_t = 45 - 75^\circ\text{C}$ Mikrorisse in der dielektrischen Schicht aufweist.

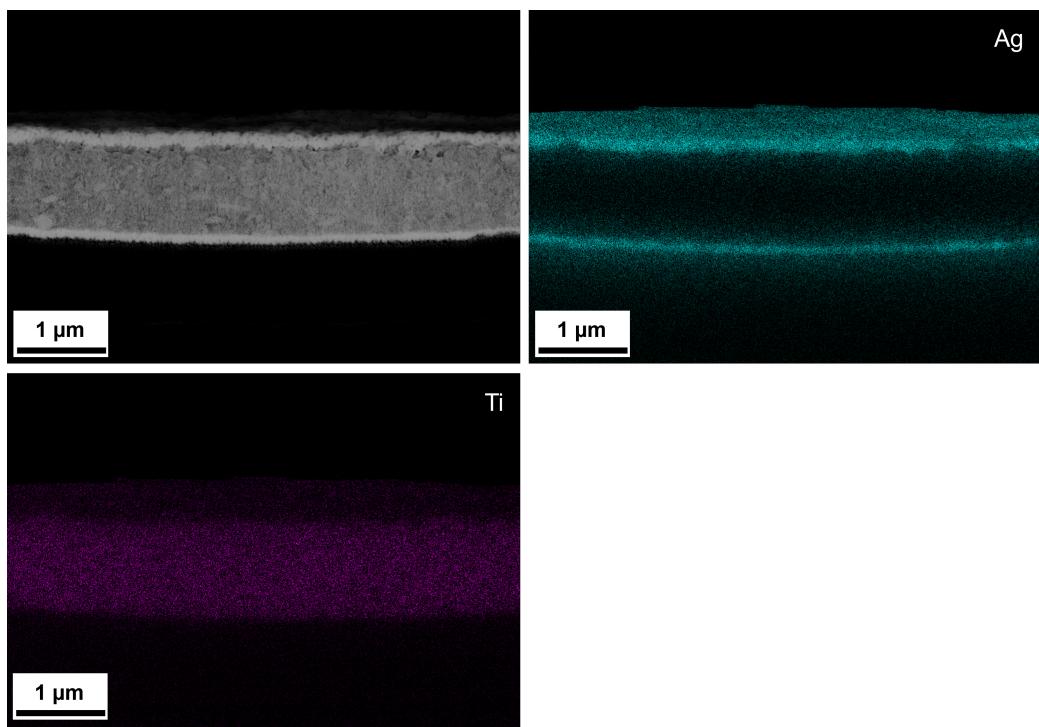


Abbildung A.14.: REM-Aufnahme eines BST/P(VDF-TrFE) Varaktorquerschnitts (oben links) mit den dazugehörigen Element-Mappings hinsichtlich Silber und Titan über EDX.

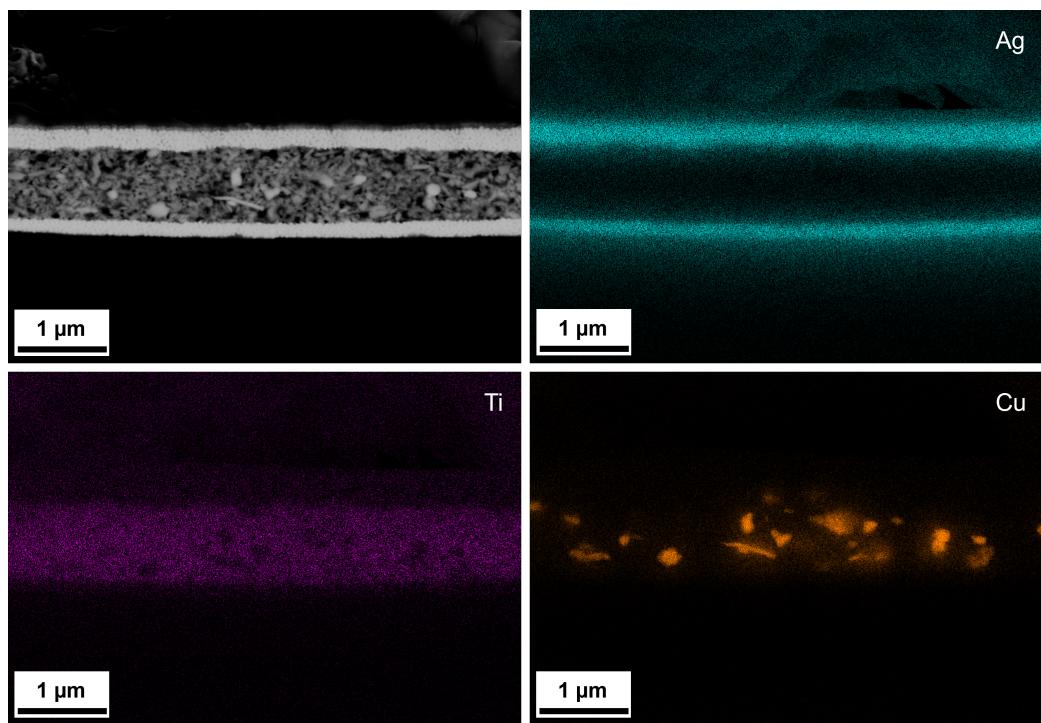


Abbildung A.15.: REM-Aufnahme eines BST/P(VDF-TrFE)/Cu (5 Vol.-%) Varaktorquerschnitts (oben links) mit den dazugehörigen Element-Mappings hinsichtlich Silber, Titan und Kupfer über EDX.

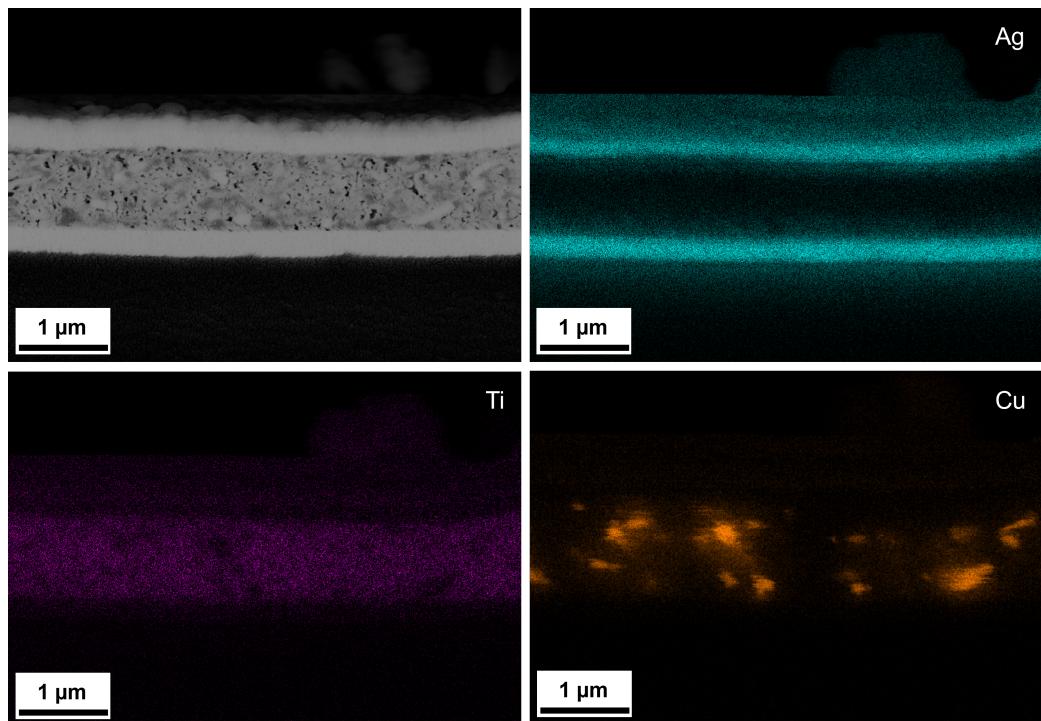


Abbildung A.16.: REM-Aufnahme eines BST/P(VDF-TrFE)/Cu (7,5 Vol.-%) Varaktorquerschnitts (oben links) mit den dazugehörigen Element-Mappings hinsichtlich Silber, Titan und Kupfer über EDX.

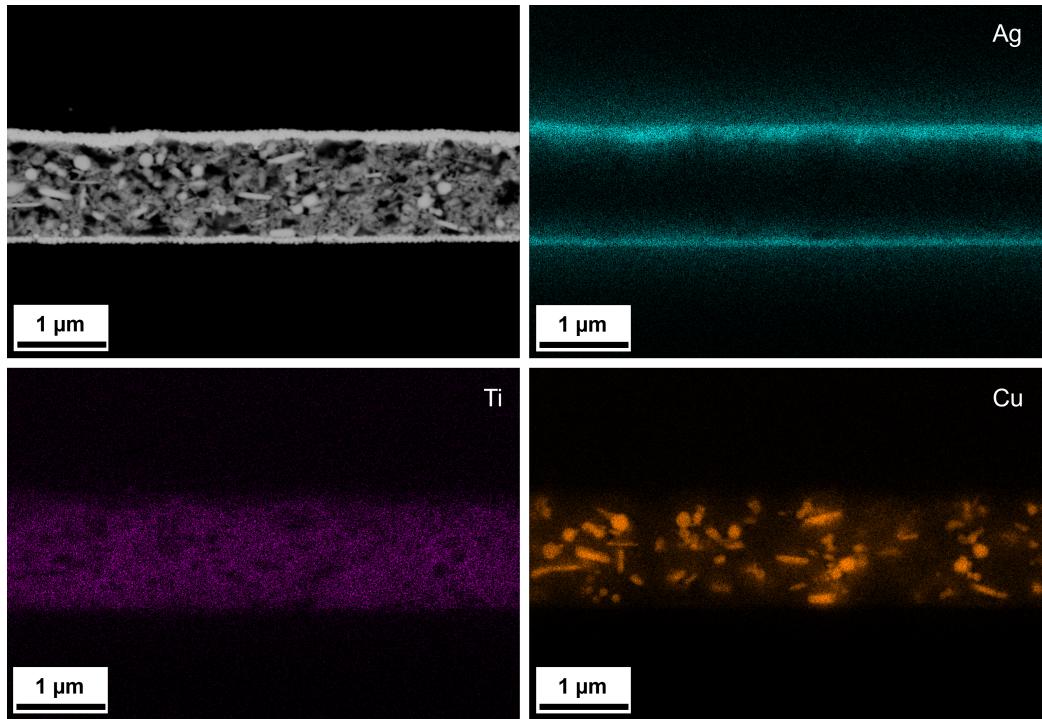


Abbildung A.17.: REM-Aufnahme eines BST/P(VDF-TrFE)/Cu (10 Vol.-%) Varaktorquerschnitts (oben links) mit den dazugehörigen Element-Mappings hinsichtlich Silber, Titan und Kupfer über EDX.

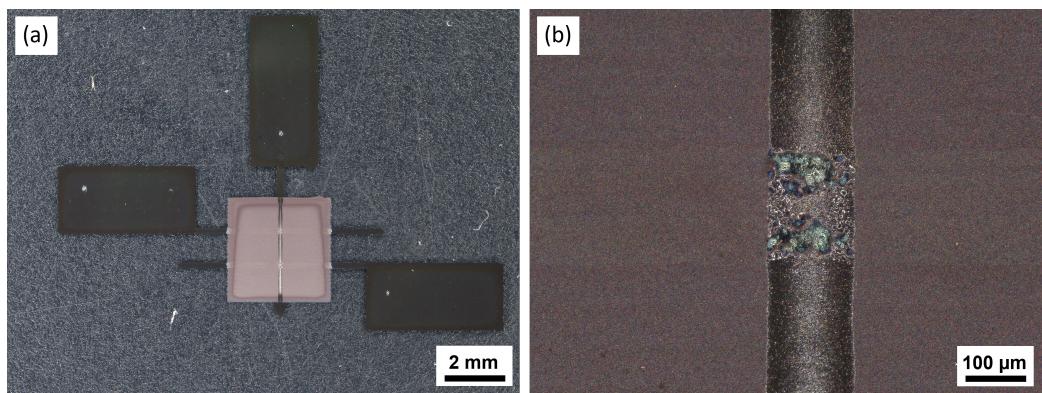


Abbildung A.18.: Optische Mikroskopaufnahmen eines BST/P(VDF-TrFE)/Cu (15 Vol.-%)-Varaktors, welches beim Anlegen einer Spannung von 10 V durchgeschlagen ist.

B. Eigene Publikationen

Schriftliche Beiträge

- [S1] T. P. Mach, Y. Ding, J. R. Binder. „Impact of Particle and Crystallite Size of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ on the Dielectric Properties of BST/P(VDF-TrFE) Composites in Fully Printed Varactors“. *Polymers* **2022**.
- [S2] 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**.
- [S3] Z. Chen, U. Gengenbach, L. Koker, L. Huang, T. P. Mach, K.-M. Reichert, R. Thelen, M. Ungerer. „Systematic Investigation of Novel, Controlled Low-Temperature Sintering Processes for Inkjet Printed Silver Nanoparticle Ink“. *Small* **2024**.
- [S4] M. Ungerer, Z. Chen, T. P. Mach, K.-M. Reichert, U. Gengenbach, M. Lindmüller, J. R. Binder, M. Reischl, L. Koker „Automated Characterisation of Printed Electronics Under Adjustable Ambient Conditions“. *Nanoscience & Nanoengineering III. Physical Phenomena & Applications* **Eingereicht**.
- [S5] L. Huang, T. P. Mach, J. R. Binder, R. Thelen, R. Curticean, I. Wacker, R. R. Schröder, U. Gengenbach. „Repetitive Ultramicrotome Trimming and SEM Imaging for Characterizing Printed Multilayer Structures“. *Scientific Reports* **Eingereicht**.
- [S6] T. P. Mach, L. Huang, N. R. MD Ashif, U. Gengenbach, J. R. Binder. „Fabrication of Inkjet Printed Tunable BST/P(VDF-TrFE) Dielectrics for Flexible Varactors“. *Polymer Composites* **Eingereicht**.

Vorträge

- [V1] T. P. Mach, L. Huang, U. Gengenbach, J. R. Binder. „Fabrication of Inkjet Printed Tunable BST/P(VDF-TrFE) Dielectrics for Flexible Varactors“. *CIMTEC 2022, Perugia 2022*.

Poster

- [P1] T. P. Mach, L. Huang, U. Gengenbach, J. R. Binder. „Fabrication of Inkjet Printed Tunable BST/P(VDF-TrFE) Dielectrics for Flexible Varactors“. *MRS Spring Meeting, San Francisco 2023*.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialen – Energiespeichersysteme (IAM-ESS) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) und ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die mich auf diesem Weg begleitet haben. Mein besonderer Dank geht zunächst an Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für die Ermöglichung dieser Arbeit an seinem Institut sowie seine Unterstützung. Des Weiteren möchte ich Prof. Dr. Patrick Théato für die Übernahme des Zweitgutachtens danken, sowie für seine ansteckende Leidenschaft für die Polymerchemie, welche mich inspiriert hat.

Ein weiterer Dank geht an das Karlsruher House of Young Scientists (KHYS) für die Ermöglichung eines Auslandsaufenthaltes in der KU Leuven, Belgien im Rahmen des Research Travel Grants in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Francisco Molina-Lopez. Hier möchte ich auch meinen Dank an ihn und seine gesamte Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme und schöne Zeit richten. Weiterhin möchte ich Prof. Dr. Holger Maune und Robert Kowal von der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg für die Testversuche mit den gedruckten Varaktoren danken.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitgliedern des IAM-ESS für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die tolle Zeit zusammen bedanken. Insbesondere möchte ich Joe für seine volle Unterstützung meiner Arbeit danken, welche durch sein Vertrauen und seine wertvollen Ratschläge dazu führten, dass ich mich frei entfalten und weiterentwickeln konnte. Auch bei Margret möchte ich mich herzlichst für ihre positive und hilfreiche Art bedanken, die für mich immer ein offenes Ohr hatte. Marcus danke ich für die zahlreichen Hilfestellungen, wenn es um das Ionenätzen oder REM-Aufnahmen ging sowie die abwechslungsreichen Unterhaltungen. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Nicole für ihre Unterstützung bei diversen BST-bezogenen Thematiken bedanken und auch bei Ulrike, für die tolle Büroatmosphäre mit schönen Geschichten begleitet von Salbeitee, sowie bei Bianka S. für ihre administrative Unterstützung. Ein weiterer Dank geht ebenso an die „last heroes“ Francesco und Johann für ihre Gesellschaft während den späten Abendstunden. Ebenso möchte ich Marcel, Andreas G. und Andreas H. für die ein oder andere Spielerunde danken. Ein großer Dank geht auch an meine Studenten Yingfang, Vincent und Hadi, die zu dieser Arbeit beigetragen haben. Bei Dr. Thomas Bergfeldt vom IAM-AWP bedanke ich mich ganz herzlich für die ICP-OES Messungen. Auch möchte ich den Personen des Instituts für Automation und angewandte Informatik (IAI) mit Uli, Martin, Liyu, Zehua, Klaus-Martin, Moritz und Ashif für den informativen Austausch über das Thema der gedruckten Elektronik, sowie fachliche als auch mentale Unterstützungen danken. Hier möchte ich mich auch bei Bokai und Jean von der KU Leuven für ihre Expertise und die großartige Zeit in Leuven bedanken. Zudem will ich meinen Dank an meine Freunde richten, die ich auf dieser Reise innerhalb und auch außerhalb des Studiums kennenlernen

durfte.

Mein wohl größter Dank aber gilt meiner Familie für ihre stetige Unterstützung durch meine gesamte Ausbildung und im Besonderen meiner Freundin Yi Ying für ihre Aufmunterungen und ihren Rückhalt während dieser gesamten Zeit. Danke, dass du in meinem Leben bist.