Fester Entschluss kann Himmel und Erde bewegen

- Tsunetomo Yamamoto, Hagakure

Entwicklung eines biochemisch sensitiven Transducers für einen interferometrischen Affinitätssensor

Dissertation zur Erlangung des Grades des Doktors der Ingenieurwissenschaften der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III der Universität des Saarlandes

> von Erik Bartscherer

> > Saarbrücken 2006

Tag des Kolloquiums:	01.12.2006
Dekan:	Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Prof. Dr. Elmar Heinzle
Berichterstatter:	Prof. Dr. Rolf Clasen
	Prof. Dr. Rita Bernhardt

Inhalt

1 Einleitung	1
1.1 Die Untersuchung biochemischer Wechselwirkungen	1
1.1.1 Die Bedeutung biochemischer Reaktionen	1
1.1.2 Biochemische Affinitätssensorik	1
1.1.3 Die Prinzipien biochemischer Prozesse	2
1.2 Etablierte Messverfahren	3
1.2.1 Messung über den Brechungsindex	5
1.2.2 Oberflächenplasmonenresonanz	5
1.2.3 Prismen- und Gitterkoppler	7
1.2.4 Bewertung der etablierten Verfahren	9
1.3 Der interferometrische Biosensor	9
1.4 Die Umsetzung des Konzepts	11
1.4.1 Voraussetzungen	11
1.4.2 Das Transducermaterial	11
1.4.3 Transparente PLZT Keramiken	13
1.4.4 Die Immobilisierung von Biomolekülen	13
2 Aufgabenstellung	15
3 Stand der Technik	16
3.1 Der Herstellungsprozess keramischer Werkstoffe	16
3.2 Pulverherstellung	17
3.2.1 Mischoxidverfahren	20
3.2.2 High-Energy Ball Milling	22
3.2.3 Nasschemische Synthesen	23
3.2.4 Trocknen	25
3.2.5 Sprühtrocknen	27
3.2.6 Gefriertrocknen	28
3.2.7 Alkoholtrocknen	28
3.2.8 Kopräzipitation	29
3.2.9 Hydrothermale Synthese	32
3.2.10 Elektrolytische Fällung	35
3.2.11 Sol – Gel – Verfahren	35
3.2.12 Kalzinieren	36
3.2.13 Kombinationen verschiedener Verfahren	37
3.3 Formgebung	38
3.3.1 Trockenpressen	39
3.3.2 Schlicker- und Foliengießen	39
3.4 Sintern	40
3.4.1 Flüssigphasensintern	40
3.4.2 Heißpressen	41
3.4.3 Heißisostatisches Pressen	42

3.5 Sintern transparenter PLZT Keramiken	43
3.6 Weitere viel versprechende Technologien	43
3.6.1 Mikrowellenkalzinieren und Sintern	44
3.6.2 Elektrophoretische Abscheidung	44
3.7 Aufbringen der biochemisch sensitiven Schicht	44
3.7.1 Immobilisierung von Biomolekülen	45
3.7.2 Die kovalente Immobilisierung	46
3.7.3 Chemische Aktivierung der Transduceroberfläche	47
3.7.4 Silanisierung	48
3.7.5 Struktur der Beschichtung	49
3.7.6 Bindung des Proteins	50
3.7.7 Reaktionen zur Bindung an Aminogruppen	53
3.7.8 Reaktionen zur Bindung an Carboxylgruppen	54
3.7.9 Reaktionen zur Bindung an die Thiolgruppe des Cysteins	55
3.7.10 Reaktionen zur Bindung an Phenolgruppen	58
3.7.11 Immobilisierung unter Erhalt der biochemischen Funktionalität	60
3.8 Herstellung des biochemisch sensitiven Transducers	60
3.8.1 PLZT Keramik als Transducermaterial	60
3.8.2 Aufbringen der biochemisch sensitiven Schicht	61
4 Experimentelle Durchführung	64
4.1 Aufbau der verwendeten Öfen	64
4.2 Herstellung des PLZT Pulvers	66
4.2.1 Herstellung des PLZT Pulvers nach dem Mischoxidverfahren	66
4.2.2 Mikrowellenkalzinierung	68
4.2.3 Charakterisierung der PLZT Pulver	69
4.3 Herstellung der PLZT Grünkörper	69
4.3.1 Herstellung von Grünkörpern durch uniaxiales Kaltpressen	69
4.3.2 Suspensionsherstellung	70
4.3.3 Elektrophoretische Abscheidung	70
4.3.4 Elektrophoretische Abscheidung nach dem Membranverfahren	70
4.4 Sintern der PLZT Keramiken	71
4.4.1 Freies Sintern	71
4.4.2 Sintern unter Schutzatmosphäre	72
4.4.3 Mikrowellensintern	73
4.4.4 Heißpressen	73
4.4.5 Heißisostatisches Pressen	74
4.5 Charakterisierung der hergestellten PLZT Keramiken	75
4.5.1 Dichtebestimmung	75
4.5.2 Strukturanalyse mittels mikroskopischer Techniken	76
4.5.3 Optische Spektroskopie	76
4.5.4 Elektrooptische Charakterisierung der Keramiken	76
4.6 Aufbringen einer biochemisch sensitiven Schicht	78
	 3.5 Sintern transparenter PLZT Keramiken 3.6 Weitere viel versprechende Technologien 3.6.1 Mikrowellenkalzinieren und Sintern 3.6.2 Elektrophoretische Abscheidung 3.7 Aufbringen der biochemisch sensitiven Schicht 3.7.1 Immobilisierung von Biomolekülen 3.7.2 Die kovalente Immobilisierung 3.7.3 Chemische Aktivierung der Transduceroberfläche 3.7.4 Silanisierung 3.7.5 Struktur der Beschichtung 3.7.6 Bindung des Proteins 3.7.7 Reaktionen zur Bindung an Aminogruppen 3.7.9 Reaktionen zur Bindung an Carboxylgruppen 3.7.10 Reaktionen zur Bindung an Phenolgruppen 3.7.10 Reaktionen zur Bindung an Phenolgruppen 3.7.11 Immobilisierung unter Erhalt der biochemischen Funktionalität 3.8 Herstellung des biochemisch sensitiven Transducers 3.8.1 PLZT Keramik als Transducermaterial 3.8.2 Aufbringen der biochemisch sensitiven Schicht 4 Experimentelle Durchführung 4.1 Aufbau der verwendeten Öfen 4.2.1 Herstellung des PLZT Pulvers 4.2.3 Charakterisierung der PLZT Pulver 4.3 Herstellung der PLZT Grünkörper 4.3.4 Elektrophoretische Abscheidung 4.3.3 Elektrophoretische Abscheidung 4.3.4 Elektrophoretische Abscheidung 4.4.5 Intern unter Schutzatmosphäre 4.4.3 Mikrowellensintern 4.4.5 Heißisostatisches Pressen 4.5.4 Heißisostatisches Pressen 4.5.4 Elektrophoretische Abscheidung der Keramiken 4.5.1 Dichtebestimmung 4.5.2 Strukturanalyse mittels mikroskopischer Techniken 4.5.3 Optische Spektroskopie 4.5.4 Elektrospopie 4.5.4 Elektrospopie 4.5.4 Elektrospopie

4.6.1 Reinigung der Glasoberflächen	78
4.6.2 Klassische Silanisierung	78
4.6.3 Silanisierung bei niedriger Silankonzentration	79
4.6.4 Funktionalisierung mit 6-Maleinimido-capronsäure-N-succinimidyl-ester	79
4.6.5 Charakterisierung der funktionalisierten Oberflächen	79
4.6.6 Immobilisierung und Nachweis von Cytochrom c	80
5 Ergebnisse	81
5.1 Herstellung des PLZT Pulvers	82
5.1.1 Charakterisierung der verwendeten Oxidpulver	83
5.1.2 Mischen und Mahlen	85
5.1.3 Kalzinieren	86
5.1.4 Mahlen der kalzinierten Pulver	91
5.2 Formgebung durch uniaxiales Pressen	93
5.3 Sintern ohne Schutzatmosphäre	96
5.4 Sintern unter Schutzatmosphäre	104
5.4.1 Massenverhältnis zwischen Schutzpulver und Sintergut	105
5.4.2 Gefügeanalyse	106
5.4.3 Relative Dichte und Bleioxidgehalt	108
5.4.4 Fehler beim Sintern	114
5.5 Sintern transparenter PLZT Keramiken	115
5.5.1 Einfluss der Sinterdauer	115
5.5.2 Optische Eigenschaften	118
5.5.3 Bleioxidgehalt, Dichte und Gefüge der transparenten PLZT Keramiken	121
5.5.4 Elektrooptische Eigenschaften	124
5.6 Mikrowellenprozesse zur Herstellung von PLZT Keramiken	125
5.6.1 Mikrowellenkalzinieren	125
5.6.2 Mikrowellensintern	126
5.7 Druckunterstütztes Sintern	128
5.7.1 Heißpressen	129
5.7.2 Heißisostatisches Pressen	129
5.8 Elektrophoretische Formgebung	131
5.8.1 Direkte elektrophoretische Abscheidung	131
5.8.2 Elektrophoretische Abscheidung nach dem Membranverfahren	132
5.8.3 Abscheidung dickerer Grünkörper	134
5.8.4 Einfluss des Formgebungsverfahrens auf das keramische Gefüge und die op	otischen
Eigenschaften	136
5.9 Immobilisierung von Proteinen auf der Transduceroberfläche	139
5.9.1 Oberflächenfunktionalisierung	140
5.9.2 Aktivierung der mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan beschichteten Oberflächen	142
5.9.3 Immobilisierung von Cytochrom c	143
6 Diskussion und Fazit	146
6.1 Der Herstellungsprozess transparenter PLZT Keramiken	147

6.1.1 Sintern ohne Schutzatmosphäre	148
6.1.2 Sintern mit Schutzatmosphäre	148
6.1.3 Einfluss überschüssigen Bleioxids auf das keramische Gefüge	149
6.1.4 Die chemische Zusammensetzung von PLZT	150
6.1.5 Zerfall von Bleioxid unter nicht oxidierenden Bedingungen	151
6.1.6 Transparente Keramiken	152
6.2 Vorteile der Verwendung nanoskaliger Pulver im Mischoxidverfahren	154
6.2.1 Zerkleinern und Mischen der Oxidpulver	154
6.2.2 Kalzinieren	155
6.2.3 Zerkleinern des kalzinierten Pulvers	156
6.2.4 Sintern	157
6.2.5 Eignung der Pulver für die Herstellung transparenter Keramiken	157
6.3 Nutzung der Mikrowellenerwärmung im Herstellungsprozess von PLZT Keramiken	158
6.3.1 Mikrowellenkalzinierung	159
6.3.2 Mikrowellensintern	159
6.4 Einfluss des Formgebungsverfahrens auf die optischen Eigenschaften	160
6.4.1 Herstellung von Presslingen	161
6.4.2 Druckunterstützte Sinterverfahren	162
6.4.3 Elektrophoretische Abscheidung	164
6.4.4 Vergleich der optischen Eigenschaften	165
6.5 Immobilisierung von Proteinen auf oxidischen Oberflächen	165
6.5.1 Silanisierung	166
6.5.2 Immobilisierung von Proteinen	167
6.6 Weitere Vorgehensweise	167
6.6.1 Vorgeschlagene Prozessroute zur Herstellung des Transducers	168
6.6.2 Mögliche weitere Verbesserungen des Herstellungsprozesses	169
6.6.3 Aufbau eines Funktionsmusters	170
7 Zusammenfassung	172
8 Literatur	175
9 Abkürzungen	182
10 Verzeichnis der Tabellen	183
11 Verzeichnis der Gleichungen	184
12 Verzeichnis der Abbildungen	185

1Einleitung

1.1 Die Untersuchung biochemischer Wechselwirkungen

1.1.1 Die Bedeutung biochemischer Reaktionen

Alles Leben basiert auf der Interaktion biochemischer Moleküle. Diese Interaktionen, wie die Umsetzung von Substraten durch Enzyme, die Signalübertragung durch Hormone und Neurotransmitter, die Transkription und Replikation von DNA und Antigen-Antikörper-Reaktionen, spielen eine zentrale Rolle im Stoffwechsel lebender Systeme. Daher gilt dem Nachweis und der Untersuchung solcher Interaktionen ein immenses Interesse. Die Erforschung biologischer Prozesse auf der Ebene biochemischer Moleküle hat bereits zu einigen der wichtigsten Entdeckungen des letzten Jahrhunderts geführt. Diese eröffnen uns ein neues Verständnis für die Funktionsweise des Lebens. Ein Projekt mit monumentalem Charakter war die Entschlüsselung des menschlichen Erbguts. Sie gibt uns Einblick in die Baupläne des Lebens. Molekularbiologische Verfahren erlauben mittlerweile die biotechnologische Herstellung von Proteinen nach diesen Plänen. Zur Aufklärung der biologischen Funktion dieser Proteine ist es notwendig, ihre Interaktionen untereinander und mit anderen biochemischen Bausteinen, wie DNA, RNA, Zuckern und Lipiden zu untersuchen.

1.1.2 Biochemische Affinitätssensorik

Der Zweig der analytischen Chemie, welcher sich mit dem Nachweis und der Charakterisierung dieser Interaktionen beschäftigt, wird Bio- oder Affinitätssensorik genannt. Diese analytischen Verfahren kommen nicht nur in der bereits erwähnten biochemischen Grundlagenforschung sondern auch in anwendungsnahen Bereichen der Forschung zum Einsatz. Das Wissen über das Reaktionsvermögen von Enzymen und die Geschwindigkeit der Umsetzung von Substraten ermöglicht die Entwicklung einer Vielzahl neuer Therapien und ist oft entscheidend für die Auswahl neuer Wirkstoffe. Unter Verwendung kombinatorischer Verfahren liefert die pharmazeutische Forschung eine nahezu unüberschaubare Menge an potentiellen Wirkstoffen, die auf ihre medizinische Eignung hin untersucht werden müssen. Auch im Bereich der medizinischen Diagnostik bieten sich zahlreiche interessante Anwendungsmöglichkeiten. Ein weiteres Anwendungsfeld bietet die Biotechnologie.

Sie hat sich Hand in Hand mit dem wissenschaftlichen Fortschritt in diesem Bereich zu einem bedeutenden Wirtschaftszweig entwickelt. Hier kommt Affinitätssensoren im Bereich der Prozesskontrolle eine wachsende Bedeutung zu. Der Einzug der Biotechnologie in unser tägliches Leben erzeugt ebenfalls einen steigenden Bedarf an analytischen Verfahren zur Nahrungsmittel- und Umweltanalytik.

In all diesen Anwendungsbereichen haben sich bereits biosensorische Verfahren durchgesetzt und kommen zahlreich zur Anwendung. Dennoch besteht weiterhin ein wachsender Bedarf an einfachen, robusten und kostengünstigen Methoden zur Identifizierung und Charakterisierung biochemischer Reaktionen.

1.1.3 Die Prinzipien biochemischer Prozesse

Bei den zu betrachtenden biochemischen Reaktionen handelt es sich um chemische Prozesse, die unter Beteiligung zumindest eines biologischen Makromoleküls ablaufen. Alle diese biochemischen Reaktionen beruhen auf meist sehr spezifischen Reaktionen eines Liganden bzw. Substrats mit einem Rezeptor. Die Möglichkeiten solche Prozesse zu untersuchen und die Reaktivitäten der Reaktionspartner zu ermitteln, sind so vielfältig wie diese Reaktionen selbst. Da Protein-Protein- und Protein-Substrat-Wechselwirkungen von besonderem Interesse sind, soll die Problematik der Messung solcher Wechselwirkungen und Reaktionen an diesem Typ beispielhaft erläutert werden.



Abb. 1: Prinzip einer Protein-Protein-Reaktion: Ein Protein (grün) bindet an seinen Wechselwirkungspartner (violett) und bildet einen Komplex. Nach erfolgter Bindung findet eine Reaktion statt, die die Bindungspartner biochemisch verändert. Dann löst sich die Bindung zwischen den Reaktionspartnern wieder.

Eine solche Reaktion (Abb. 1) kann in drei Schritte gegliedert werden. Zunächst führt ein zufälliger Zusammenstoss der Reaktionspartner zur Bildung eines Komplexes. Ist diese Verbindung hergestellt, erfolgt eine Reaktion, wobei eine chemische Veränderung der Bindungspartner stattfindet, die sich im letzten Reaktionsschritt trennen. Eine eingehendere Betrachtung dieses Prozesses ist für das Verständnis der Funktionsweise der biochemischen Affinitätssensorik zunächst nicht notwendig, es genügt, eine Vorstellung vom Ablauf solcher Reaktionen zu haben.

1.2 Etablierte Messverfahren

Die Ansprüche an ein analytisches Verfahren zur Untersuchung biochemischer Reaktionen sind vielfältig. Neben den generellen Voraussetzungen für eine analytische Anwendung, wie Reproduzierbarkeit und Genauigkeit, ergibt sich aus dem Gegenstand der Analyse eine Reihe besonderer Anforderungen. Da biochemischen Verfahren zur Proteinherstellung im Labormaßstab oft nur geringe Produktmengen ergeben, muss diese kleine Substanzmenge für die kinetische Analyse genügen. Wegen der großen Zahl der zu testenden Substanzen muss das Verfahren einfach zu handhaben und schnell durchzuführen sein.

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten biochemischer Prozesse ist oft nicht einfach. Die gängigen chemischen Verfahren zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten sind nicht ohne weiters auf biochemische Prozesse zu übertragen. Für die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit ist eine genaue Messung der Konzentration der beteiligten Moleküle während des Verlaufs der Reaktion nötig. Die unauffällige Chemie von Biomolekülen und ihr komplexes Reaktionsumfeld machen einen Nachweis oder eine Konzentrationsbestimmung schwierig. Edukte und Produkte solcher Reaktionen unterscheiden sich chemisch nur wenig, daher sind die Konzentrationen der beteiligten Biomoleküle oft nur mit aufwendigen Verfahren zu bestimmen.

Die klassischen Verfahren zur Charakterisierung biochemischer Wechselwirkungen arbeiten mit einer radioaktiven Markierung einer der wechselwirkenden Komponenten. Die radioaktive Markierung ermöglicht eine einfache quantitative Bestimmung der gebundenen und ungebundenen Spezies. Daher bleibt als analytische Herausforderung die Trennung der gebundenen von der ungebundenen Form. Dazu stehen einige etablierte Methoden zur Verfügung. Die wichtigsten Trenntechniken sind die Elektrophorese, Fällung, Filtration und Ultrazentrifugation. Die Gleichgewichtsdialyse ^[1, 2] ist ein alternatives Verfahren, das nicht wie die anderen auf einer Trennung der gebundenen und ungebunden Spezies beruht. Sie

nutzt den osmotischen Druck zur indirekten Bestimmung der Konzentration eines Wechselwirkungspartners. Eine erhebliche Erleichterung brachte die Entwicklung nicht-radioaktiver Markierungsreagenzien^[3], so entfällt das aufwendige Arbeiten mit strahlenden Substanzen.

Der entscheidende Schritt zu einfach zu handhabenden Testverfahren war jedoch die Immobilisierung eines der Reaktionspartner auf einer Festphase. Die Immobilisierung kann entweder in einer Schicht auf der Oberfläche oder dreidimensional in einer polymeren Matrix erfolgen. Dies ermöglicht die Trennung von gebundenem und ungebundenem Liganden ohne aufwendige Verfahren (Abb. 2). Der ungebundene Teil der Liganden kann durch Austausch der flüssigen Phase abgetrennt werden.



Abb. 2: Trennung des ungebundenen vom gebundenen Liganden durch Austausch der flüssigen Phase: Ist ein Wechselwirkungspartner einer biochemischen Reaktion auf einem festen Substrat immobilisiert, können ungebundenen Wechselwirkungspartner durch Austausch oder Entfernen der flüssigen Phase entfernt werden.

Letztendlich traten neue Methoden ^[4, 5], die ohne die Markierung eines der Reaktionspartner arbeiten, ihren Siegeszug an. Da die aufwendige und teure Synthese von markierten Liganden entfällt, sind diese Verfahren den herkömmlichen überlegen. Biochemische Bindungsereignisse an Oberflächen können optisch mittels Reflekto- ^[6-8], Ellipso- ^[9, 10] oder Interferometrie ^[11-14] beobachtet werden. Neben diesen optischen Verfahren kann auch die Massenveränderung in der Immobilisierungsschicht zur Detektion genutzt werden. Man verwendet hierfür Quarzmikrowaagen ^[15, 16] oder misst die Frequenzveränderung akustischer Oberflächenwellen ^[17]. Letztendlich haben sich aber optische Verfahren, die auf der Messung des Brechungsindexes beruhen, durchgesetzt. Es handelt sich hierbei um die Oberflächenplasmonenresonanz ^[18, 19], sowie Prismen- und Gitterkoppler ^[20-23]. Diese Verfahren erlauben eine direkte Beobachtung der biochemischen Reaktionen an Oberflächen und damit eine kinetische und thermodynamische Charakterisierung der Affinitätsreaktion.

1.2.1 Messung über den Brechungsindex

Unter den markierungsfreien Verfahren haben sich die Prismen- und Gitterkoppler und vor allem die Oberflächenplasmonenresonanz durchgesetzt. Geräte mit diesen Funktionsprinzipien werden seit einigen Jahren kommerziell vertrieben. Die Oberflächenplasmonenresonanz ist das am weitesten verbreitete Verfahren. Sie ist mittlerweile als Standardmethode etabliert.

Allen Methoden ist gemeinsam, dass mittels eines optischen Verfahrens der Brechungsindex einer biochemisch aktiven Schicht auf den Sensor bestimmt wird. Findet eine Reaktion zwischen fixierten Biomolekülen und ihren Wechselwirkungspartnern statt, so erhöht sich die Konzentration von Biomolekülen im Messbereich. Dies führt zu einer Änderung des Brechungsindexes, was zur indirekten Messung der Proteinkonzentration in der Immobilisierungsschicht genutzt wird.

Da der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte neue interferometrische Biosensor ebenfalls den Brechungsindex an einer Phasengrenze misst, wird im folgenden der Stand der Technik für brechungsindexbasierte Biosensoren ausführlich erörtert.

1.2.2 Oberflächenplasmonenresonanz

Die folgende Grafik (Abb. 3) zeigt das Funktionsprinzip der Oberflächenplasmonenresonanz. Ein Lichtstrahl wird, wenn er in einem genügend flachen Winkel auftrifft, an der flachen Seite eines zylindrischen Prismas total reflektiert. Ist die flache Seite des Prismas mit einem Metall (z. B. Gold) beschichtet, so zeigt die Intensität des reflektierten Lichts bei einem bestimmten Winkel ein Minimum (Abb. 4).

Der Grund für diese winkelabhängige Verringerung der reflektierten Intensität ist eine Wechselwirkung mit den frei beweglichen Elektronen der Goldschicht an der Grenze zwischen Prisma und Metall. Trotz der an der Grenze des Prismas stattfindenden Totalreflexion reicht das elektromagnetische Feld des Lichts in die Goldschicht hinein. So kann die Wolke der freien Elektronen in der Goldschicht durch diese evaneszente Welle zu longitudinalen Dichteschwingungen, ähnlich einer Schallwelle, angeregt werden.



Abb. 3: Funktionsprinzip der Oberflächenplasmonenresonanz: Ein zylindrisches Prisma ist auf der flachen Seite mit einer dünnen, leitfähigen Schicht versehen. Die Intensität des an dieser Schicht reflektierten Lichts wird in Abhängigkeit des Einstrahlwinkels gemessen.



Abb. 4: Winkelabhängige Intensität des reflektierten Lichts: Unter einem bestimmten Winkel zeigt das reflektierte Licht durch die Wechselwirkung mit Oberflächenplasmonen ein Intensitätsminimum. Der Winkel unter dem das Minimum auftritt hängt vom Brechungsindex des an die leitende Schicht grenzenden Materials ab.

Diese Fluktuation der Ladungsdichte heißt Oberflächenplasmon ^[24]. Sie verhält sich wie eine elektromagnetische Welle. Eine Anregung der Oberflächenplasmonen durch die evaneszente Welle des eingestrahlten Lichts erfolgt dann, wenn die Komponente des Wellenvektors entlang der Grenzfläche mit dem Wellenvektor des Plasmons übereinstimmt (Abb. 5). Die Größe der oberflächenparallelen Komponente des Wellenvektors hängt vom Einstrahlwinkel und der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts ab. Bei der Verwendung von monochromatischem Licht kommt es bei einem bestimmten Einstrahlwinkel, dem Resonanzwinkel, zu einem Intensitätsminimum des reflektierten Lichts, da Energie auf Oberflächenplasmonen

übertragen wird. Das Phänomen kann alternativ bei fixem Winkel durch eine Variation der Wellenlänge beobachtet werden.



Abb. 5: Anregung eines Oberflächenplasmons durch ein Photon: Bei einer Übereinstimmung der zur Oberfläche der Metallschicht parallelen Komponente der eingestrahlten Lichtwelle mit der Wellenlänge des Oberflächenplasmons kommt es zu dessen Anregung.

Das elektromagnetische Feld der Oberflächenplasmonen bewegt sich zum Teil durch das an die leitende Schicht grenzende Medium. Die Ausbreitung des elektromagnetischen Feldes in diesem Medium wird durch seinen Brechungsindex beschrieben. Deshalb werden die Resonanzbedingungen für die Anregung von Oberflächenplasmonen durch den Brechungsindex der an die leitende Schicht angrenzenden Materialien mitbestimmt. Eine Änderung des Brechungsindexes verursacht eine Verschiebung des Resonanzwinkels oder der Resonanzwellenlänge und kann so gemessen werden.

1.2.3 Prismen- und Gitterkoppler

Verfahren auf Basis der Prismen- oder Gitterkopplung (Abb. 6) ähneln sehr stark der Oberflächenplasmonenresonanz. Beide Verfahren nutzen an Stelle der leitenden Schicht eine wellenleitende Doppelschicht (Kopplungs- und Resonanzschicht), auf der eine biochemische Schicht fixiert ist. Die wellenleitende Struktur ist im Fall des Prismenkopplers auf einem Prisma angebracht. Im Fall des Gitterkopplers wird an Stelle des Prismas ein optisches Gitter verwendet. Wie bei der Oberflächenplasmonenresonanz erfolgt eine winkelabhängige Messung des reflektierten Lichts. Unter einem bestimmten Einfallswinkel, den Resonanzwinkel, erfolgt eine Wellenleitung in der Resonanzschicht. Das eingestrahlte Licht wird nur kurz in der leitenden Schicht propagiert, koppelt aus und verlässt das Prisma mit dem totalreflektierten Licht. Da keine Intensitätsverluste beim Einkoppeln in die Resonanzschicht entstehen, lässt sich der Resonanzwinkel nicht durch eine einfache Messung der Intensität des reflektierten Lichts bestimmen. Bei der Weiterleitung in der Resonanzschicht dreht sich die Polarisation des propagierten Lichts. Man verwendet daher zur Bestimmung des Resonanzwinkels einen um 90 ° gegenüber der Eingangspolarisation gedrehten Analysator, welcher Licht nur nach resonanter Reflexion durchlässt. Der so bestimmte Resonanzwinkel ist vom Brechungsindex des an die Resonanzschicht angrenzenden Mediums, in diesem Fall der biochemisch sensitiven Schicht, abhängig. Analog zur Oberflächenplasmonenresonanz kann so ein biochemischer Prozess über die Veränderung des Brechungsindexes beobachtet werden





reflektierter Strahl

Abb. 6: Funktionsweise eines Prismenkopplers: Licht wird über ein Prisma in eine wellenleitende Schichtstruktur eingekoppelt. Der Winkel, unter dem die einfallenden Strahlen in der Resonanzschicht weiterpropagieren, ist von den Verhältnissen der Brechungsindizes an den Grenzen zwischen Kopplungs- und Resonanzschicht, bzw. Resonanzschicht und biochemischer Schicht abhängig. Eine biochemische Reaktion in dieser Schicht verändert deren Brechungsindex und damit die Bedingungen für die Wellenleitung in der Resonanzschicht, was zu einer Verschiebung des für die Wellenleitung nötigen Einstrahlwinkels führt.

1.2.4 Bewertung der etablierten Verfahren

Die Betrachtung der biochemischen Reaktion über den Brechungsindex weist gegenüber anderen Verfahren entschiedene Vorteile auf. Wie bei anderen Festphasentests ist die Trennung von gebundenem und freiem Ligand technisch einfach durchzuführen. Klassische Verfahren hingegen arbeiten mit aufwendigen Trennverfahren. Daher sind Festphasentestverfahren deutlich einfacher und schneller, was für eine analytische Aufgabenstellung mit hohem Durchsatz von großer Bedeutung ist.

Darüber hinaus ist die markierungsfreie Detektion frei von störenden Einflüssen Ein durch Markierungsreagenzien. zusätzlicher und oftmals aufwendiger Arbeitsschritt, die Synthese von markierten Liganden, entfällt. Neben diesen Vorteilen ergeben sich auch einige Nachteile aus den verwendeten Messprinzipien. Besonders problematisch ist die winkelabhängige Messung des reflektierten Lichts. Dies erfordert feinmechanische Bauteile zur Positionierung von Lichtquelle und Detektor. Solche Bauteile sind teuer, wartungsinteniv und empfindlich gegenüber mechanischen Belastungen und aggressiven Umwelteinflüssen. Die Oberflächenplasmonenresonanz ist empfindlich gegen elektromagnetische Felder, die auf die Goldschicht einwirken und die Resonanzbedingungen der Oberflächenplasmonen beeinflussen.

Dem Vorteil der schnellen und einfachen Handhabung von optischen Affinitätssensoren stehen hohe Anschaffungs- und Betriebskosten gegenüber. Dies ist auch ein Hindernis für eine Parallelisierung der Messung zur Steigerung des Durchsatzes. Ein optimaler Sensor zur Messung biochemischer Wechselwirkungen sollte die Vorteile eines markierungsfreien Festphasentests mit einer günstigen und robusten Konstruktionsweise des Messgeräts verbinden.

1.3 Der interferometrische Biosensor

Ein von A. Koch ^[25] vorgeschlagenes interferometrisches Verfahren zur Messung des Brechungsindexes zeigt gegenüber dem geschilderten Stand der Technik deutliche Vorteile, da es mit einem festen Einstrahlwinkel arbeitet. Die Nachteile des winkelabhängigen Messaufbaus entfallen daher.



Abb. 7: Funktionsweise des interferometrischen Biosensors: Durch Mehrfachreflexion eines einfallenden Lichtstrahls im Transducer werden interferierende Strahlen reflektiert. Durch Modulation der optischen Weglänge im Transducer wird ein für das Verhältnis der Brechungsindizes n₀, n₁ und n₂ charakteristischer Intensitätsverlauf des reflektierten Lichts erzeugt.

Der Sensor (Abb. 7) besteht aus einem transparenten Material, das mit einer biochemisch aktiven Schicht versehen ist. Durch diesen Aufbau treffen drei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes, n₀, n₁ und n₂, an zwei Grenzflächen aufeinander. Da beiderseits der optischen Grenzflächen unterschiedliche Brechungsindizes bestehen, wird ein einfallender Lichtstrahl teilweise gebrochen und reflektiert. Durch Bündeln der im Transducer teilreflektierten Strahlen entstehen auf einem Detektor abhängig von dem ihrem zurückgelegten optischen Weg konstruktive oder destruktive Interferenzen. Während sich bei statischen Verhältnissen ein fester Intensitätswert einstellt, ergibt eine Variation des Brechungsindexes n₁ oder der Transducerdicke ein periodischer Intensitätsverlauf. Seine Form ist eine empfindliche Funktion der Brechungsindexverhältnisse an den optischen Grenzflächen.

So ergibt sich ein Messaufbau, der wie Oberflächenplasmonenresonanz, Prismen- oder Gitterkoppler eine sehr genaue Messung des Brechungsindexes einer biochemischen Schicht erlaubt. Da aber im Gegensatz zu den etablierten Verfahren die Messung unter einem festen Winkel vorgenommen wird, entfallen die bekannten Nachteile der winkelabhängigen Messung.

1.4 Die Umsetzung des Konzepts

1.4.1 Voraussetzungen

Bevor man sich dem Aufbau eines Funktionsmusters und der Entwicklung einer geeigneten Steuer- und Messsoftware widmen kann, müssen die Grundlagen für die Konstruktion und Herstellung des biochemisch sensitiven Transducers geschaffen werden. Das Messprinzip des interferometrischen Sensors setzt eine reproduzierbare und reversible Veränderung der optischen Weglänge im Transducer voraus. Der Transducer muss aus einem Material bestehen, dessen Brechungsindex oder Dicke gezielt verändert werden kann. Nur so kann mittels des interferometrischen Messprinzips eine sehr genaue Bestimmung des Brechungsindexes erfolgen. Seine biochemische Sensitivität erhält der Transducer durch auf seiner Oberfläche immobilisierte Biomoleküle.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung des Transducers. Dazu muss ein geeignetes Material gefunden und hergestellt werden. Entscheidend für einen späteren industriellen Einsatz sind neben seinen optischen Eigenschaften die anfallenden Herstellungskosten für den Transducer, da er nur begrenzt wieder verwendbar ist. Ist ein geeignetes Material gefunden und die Herstellung des Transducers soweit möglich optimiert, muss das Bauteil mit der biochemisch sensitiven Schicht versehen werden. Der so hergestellte Transducer kann dann in einen Laboraufbau zur Überprüfung des Messprinzips von A. Koch ^[25] genutzt werden.

1.4.2 Das Transducermaterial

Um die für die Messung nötige interferometrische Modulation der Signalintensität zu erzielen, bieten sich zwei Möglichkeiten. Eine periodische Variation des Brechungsindexes oder der Transducerdicke ergeben die angestrebte Veränderung der optischen Weglänge. Letztendlich führt auch eine Kombination beider Effekte zur Modulation der Signalintensität, sofern ihre Auswirkungen auf die optische Weglänge nicht gegenläufig sind.

Eine reversible Änderung der Transducerdicke kann durch eine elastische Verformung ^[26] des transparenten Materials erreicht werden. Eine auf die Seitenflächen eines Festkörpers wirkende Kraft verursacht eine Längenänderung. Diese Längenänderung wird von einer Änderung der Dicke des Festkörpers

begleitet. Dies gilt, bis auf wenige Ausnahmen, für alle Festkörper. Begrenzt wird dieser Vorgang durch die Druckfestigkeit des verwendeten Materials.

Eine Materialverformung kann auch durch ein elektrisches Feld ^[27] verursacht werden. Hierbei wird zwischen inversem piezoelektrischen Effekt und Elektrostriktion unterschieden. Beim inversen piezoelektrischen Effekt ist die Dickenänderung des Festkörpers proportional zum angelegten elektrischen Feld. Bei der Elektrostriktion ist der Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und Materialverformung quadratisch.

Die Gruppe der piezoelektrischen Materialien kann in Einkristalle und polykristalline Werkstoffe, wie Keramiken, unterteilt werden. Nachteilig für eine optische Anwendung ist die Anisotropie piezoelektrischer Materialien. Ihre Kristallstruktur besitzt eine polare Achse. Wegen dieser kristallografischen Asymmetrie verfügen piezoelektrische Materialien über einen richtungsabhängigen Brechungsindex und zählen zu den doppelbrechenden Materialien. Im Fall von polykristallinen Materialien führt dies zu einer starken Lichtstreuung im Material. Durch Polung der Piezokeramik kann eine Orientierung der polaren Achse in einer Vorzugsrichtung erzwungen werden. Eine exakte Ausrichtung aller Weiss`chen Bezirke kann allerdings nicht erreicht werden. Der Herstellung des Transducers aus Einkristallen stehen die hohen Herstellungskosten für optisch fehlerfreie Einkristalle entgegen.

einer Änderuna der Transducerdicke Neben kommt auch eine Brechungsindexänderung des Transducermaterials zur interferometrischen Signalmodulation in Frage. Es ist möglich, den Brechungsindex eines Materials durch Druck oder elektrische Felder zu beeinflussen. Der physikalische Effekt wird als photoelastischer ^[28] beziehungsweise als elektrooptischer Effekt ^[29, 30] bezeichnet. Wirkt eine Kraft auf einen Körper, kommt es zu einer Veränderung seiner Struktur, was eine Brechungsindexänderung verursacht. Der photoelastische Effekt wird genutzt um Spannungen in belasteten Bauteilen sichtbar zu machen. Bei der elektrisch induzierten Doppelbrechung wird zwischen dem linearen Pockels-^[31] und dem guadratischen Kerreffekt ^[31] unterschieden. Diese Gemeinsamkeit mit den beiden Typen der Materialverformung im elektrischen Feld ist kein Zufall. Die angesprochenen Effekte hängen ursächlich zusammen. Beide Phänomene beruhen auf Wechselwirkungen der Struktur der Materie mit elektrischen Feldern und treten daher gemeinsam auf.

Ideal für die beabsichtigte Anwendung ist eine elektrische Brechungsindexmodulation, die von einer möglichst kleinen Geometrieänderung begleitet wird. Eine sich verändernde Transducergeometrie erscheint in Hinsicht des Baus kostengünstigen eines robusten und Messgeräts problematisch. Ausschlaggebend für die Bevorzugung einer elektrischen Modulation ist die einfachere Realisierbarkeit. Das optimale Material sollte also einen großen elektrooptischen Koeffizienten besitzen, aber nicht piezoelektrisch sein. Ein Material mit solchen Eigenschaften ist das ferroelektrische Bleilanthanzirkonattitanat (9/65/35).

1.4.3 Transparente PLZT Keramiken

Unter den möglichen optischen Werkstoffen, die für eine Verwendung als interferometrischer biochemischer Affinitätssensor in Frage kommen, wird Bleilanthanzirkonattitanat (9/65/35) favorisiert. Es ist mit entsprechendem Aufwand transparent herzustellen und zeigt die größte induzierbare Doppelbrechung aller elektrooptischen Keramiken. Aufgrund ihrer hervorragenden elektrooptischen Eigenschaften und guten Transparenz eignen sich PLZT Keramiken für eine Reihe von Anwendungen^[32] im Bereich der Elektrooptik, als Farbfilter, optische Speicher ^[33, 34], Displays ^[35], Lichtmodulatoren ^[36-38] und optische Wellenleiter ^[37]. Wegen ihrer pyroelektrischen Eigenschaften werden PLZT Keramiken aber auch als IR-Sensoren ^[39] verwendet. Darüber hinaus zeigen tantaldotierte PLZT Keramiken ^[40] einen photovoltaischen Effekt sowie Photostriktion^[40]. Neuerdings gewinnt PLZT wegen seines hohen Brechungsindexes als Material für photonische Strukturen ^[41] an Bedeutung. Die große Zahl von möglichen Anwendungen zeigt das Potenzial dieser Funktionskeramik auf. Lediglich die sehr hohen Produktionskosten transparenter PLZT Keramiken stehen dem beabsichtigten Einsatz als Sensor und einer industriellen Nutzung in anderen Bereichen im Wege. So erfolgt der Blick in die Literatur mit besonderem Fokus auf kostengünstige Herstellungsverfahren. Von Interesse sind auch Herstellungsverfahren verwandter Stoffsysteme wie Bleizirkonat, Bleititanat und Bleizirkonattitanat, da diese auch auf PLZT Keramiken übertragen werden können.

1.4.4 Die Immobilisierung von Biomolekülen

Durch die eingeschränkte Beweglichkeit der immobilisierten Biomoleküle und Wechselwirkungen der Oberfläche mit ihren Reaktionspartnern können sich deutliche

Unterschiede ^[42-44] zu biochemischen in Lösung ergeben. Darüber hinaus können der nötige Massentransport ^[45, 46] zur und in die sensitive Schicht, eine unspezifische Adsorption auf der Schicht und die Veränderung der Bindungseigenschaften beziehungsweise die Blockade von Bindungsstellen des immobilisierten Moleküls die Messung stören. Die verwendete Immobilisierungsstrategie soll einen möglichst kleinen Einfluss auf das Reaktionsverhalten der Wechselwirkungspartner haben. Ein einfaches, kostengünstiges Immobilisierungsverfahren für eine stabile biochemische Schicht ist Voraussetzung für einen günstigen, leicht handhabbaren und robusten Biosensor.

Zur Immobilisierung von biochemischen Molekülen auf Oberflächen wurden zahllose Verfahren entwickelt. Anfangs wurden biochemisch aktive Oberflächen im Bereich der Affinitätschromatographie und für biokompatible medizinische Werkstoffe benötigt. Mit der Einführung von Festphasentests hat sich die biochemische Affinitätssensorik aber schnell zu einem bedeutenden Anwendungsbereich für Immobilisierungsverfahren ^[47] entwickelt. Die Auswahl einer geeigneten Immobilisierungsstrategie richtet sich neben den bereits aufgeführten Kriterien auch nach der chemischen Beschaffenheit des Substrats und des zu immobilisierenden Biomoleküls.

2 Aufgabenstellung

Um das von A. Koch erdachte Messverfahren zu realisieren, muss der biochemisch sensitive Transducer entwickelt und gebaut werden. Als Transducermaterial sind transparente PLZT Keramiken am besten geeignet, da [32] diese sich durch einen besonders großen elektrooptischen Koeffizienten auszeichnen. Da der biochemisch sensitive Transducer nicht beliebig oft wieder verwendet werden kann, sondern nach einigen Messungen ausgetauscht werden muss, dürfen die Kosten für dieses Bauteil nicht zu hoch sein. Um mit etablierten Verfahren (z.B. Oberflächenplasmonenresonanz) konkurrieren zu können, dürfen die Produktionskosten des Transducers 25 € nicht überschreiten. Um diese Rahmenbedingungen einzuhalten, muss ein kostengünstiger Herstellungsprozess für transparente PLZT Keramiken entwickelt werden, der dies im Falle einer Serienproduktion gewährleistet. Von der Entwicklung eines kostengünstigen Herstellungsverfahrens für PLZT Keramiken können auch andere Anwendungen profitieren.

Im zweiten Teil des Herstellungsprozesses wird der Transducer mit einer biochemisch sensitiven Schicht versehen. Dazu muss eine Strategie zur Immobilisierung von Biomolekülen auf dem Transducer entwickelt werden, die weder ihr biochemisches Verhalten noch ihr Reaktionsvermögen beeinträchtigt. Durch eine ausreichend starke Bindung zur Transduceroberfläche muss die Stabilität der biochemischen Schicht über die gesamte Messdauer gewährleistet sein. Darüber hinaus soll die Immobilisierung im Interesse einer einfachen und schnellen Affinitätsmessung mit wenigen Handgriffen auf vorbehandelten Transducern möglich sein. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Grundlagen für die Umsetzung des interferometrischen Messprinzips zur Untersuchung von Protein-Protein-Wechselwirkungen geschaffen werden. Proteine und ihre Wechselwirkungen sind das bedeutendste Feld für die Anwendung von Affinitätssensoren. Ziel der Arbeit ist daher die Entwicklung eines Verfahrens zur Immobilisierung von Proteinen auf PLZT Keramiken.

3 Stand der Technik

Zur Realisierung des interferometrischen Affinitätssensors ist der Transducer aus PLZT Keramik nach einem möglichst kostengünstigen Verfahren herzustellen und mit einer Proteinschicht zu versehen. In Kapitel 3.1 wird zunächst der Herstellungsprozess keramischer Werkstoffe vorgestellt. Im Weiteren (Kap. 3.2) werden etablierte Herstellungsprozesse für PLZT Pulver vorgestellt und hinsichtlich ihrer Eignung für die Herstellungsroute des Transducers bewertet. Kapitel 3.3 befasst sich mit Formgebungsverfahren, die zur Herstellung von PLZT Keramiken Anwendung finden. Der Stand der Technik hinsichtlich der Sinterprozesse für bleioxidhaltige Keramiken wird in Kapitel 3.4 vorgestellt. Die Sinterverfahren, die für die Herstellung eines transparenten Bauteils in Frage kommen, werden in Kapitel 3.5 Kapitel 3.7 beschreibt detailliert die möglichen Verfahren diskutiert. zur Immobilisierung von Proteinen auf oxidischen Oberflächen. Basierend auf dem vorgestellten Stand der Technik erläutert Kapitel 3.8 die zur Herstellung des biochemisch sensitiven Transducers nötigen Arbeiten.

3.1 Der Herstellungsprozess keramischer Werkstoffe

Die Herstellung keramischer Werkstoffe erfolgt über ein gemeinsames Prozessschema, das sich grob in die Bereiche Pulverherstellung und Aufbereitung, Formgebung und Verdichtung gliedern (Abb. 8).



Abb. 8: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses keramischer Werkstoffe: Der Herstellungsprozess einer Keramik kann grob in die drei Schritte, die Pulverherstellung und Aufbereitung, die Formgebung und die Verdichtung gegliedert werden.

Im Detail ist der Prozessverlauf jedoch in hohem Maße vom verwendeten Werkstoff und dem daraus hergestellten Produkt abhängig. Die Vielfalt an möglichen Prozessen kann dennoch auf das dreistufige Flussschema zurückgeführt werden. Die Herstellung einer Keramik beginnt mit der Synthese des keramischen Pulvers. Im einfachsten Fall kann das Pulver durch physikalische Methoden, wie Mahlen und Sieben eines Oxids gewonnen werden. Handelt es sich um komplexere Stoffsysteme, wie PLZT, sind meist chemische Verfahren nötig, um eine homogene Mischung der beteiligten Komponenten zu erhalten. Hierbei kommen sowohl nasschemische als auch festkörperchemische Reaktionen zur Anwendung. Bei nasschemischen Verfahren wird das Pulver durch Fällung der gelösten Komponenten hergestellt. Bei festkörperchemischen Verfahren wird die gewünschte Verbindung in einem Kalzinierungsprozess durch Pyrolyse und Diffusion gebildet. Im zweiten Schritt wird aus dem keramischen Pulver ein Formkörper hergestellt. Diese Formgebung erfolgt im einfachsten Fall durch Pressen. Vorteilhafter sind jedoch Verfahren, bei denen aus dem Pulver eine Suspension oder eine formbaren Masse hergestellt wird. Suspensionen bieten den Vorteil, dass die daraus hergestellten Formkörper homogener als Presslinge sind. Die so hergestellten Grünkörper werden im dritten Schritt zu Keramiken gesintert. Beim Sintern findet eine thermische Umlagerung und Umformung der Pulverpartikel statt, die zur Bildung eines festen keramischen Gefüges führt. Ein auf das Sintergut wirkender Druck beschleunigt diesen Prozess. Druckunterstützte Sinterverfahren nutzen dies zur Herstellung sehr dichter Keramiken.

3.2 Pulverherstellung

Generell liegt der Entwicklung neuer Herstellungsverfahren für synthetische keramische Pulver die folgende Zielsetzung zugrunde:

- 1. Genaue Einstellung der chemischen Zusammensetzung
- 2. Herstellung bestimmter Korngrößen und Korngrößenverteilungen
- 3. Hohe Sinteraktivität der hergestellten Pulver
- 4. Wirtschaftlichkeit

Diese Gesichtspunkte haben auch im Fall der PLZT Keramiken und verwandter Stoffsysteme wie PZT (Bleizirkonattitanat), PT (Bleititanat) und PZ (Bleizirkonat) zur Entwicklung zahlreichen Methoden zur Herstellung keramischer Ausgangspulver geführt.

Traditionell werden ferroelektrische Keramiken, wie PLZT, aus Pulvern gesintert, die aus den einzelnen Oxiden hergestellt werden. Zur Herstellung neuerer elektrooptischer Materialien und für einige andere technische Keramiken werden Pulver verwendet, die mittels chemischer Kopräzipitation oder hydrothermaler Techniken hergestellt werden. Die bevorzugte Methode der Pulverherstellung hängt zu einem großen Anteil von den anfallenden Kosten der Methode ab. Noch bedeutender für die Auswahl des Herstellungsverfahrens ist die beabsichtigte Verwendung. Bei der Produktion elektrooptischer Keramiken sind die Ansprüche an das verwendete Pulver höher als bei Piezokeramiken. Inhomogenitäten sind optisch um ein Vielfaches leichter zu detektieren als auf elektrischem Wege. Daher sind Unreinheiten und Schwankungen der Zusammensetzung im Falle eines optischen Materials ein deutlich größeres Problem als bei Materialien für piezoelektrische Anwendungen. Als Folge dieses Sachverhalts wurden für die Herstellung elektrooptischer Keramiken unterschiedliche Methoden [38] der Pulverherstellung entwickelt und verbessert. Zur Herstellung von Keramiken für piezoelektrische Anwendungen werden nach wie vor Pulver verwendet, die aus den entsprechenden Oxiden synthetisiert werden. Optische Anwendungen erfordern hochwertige Pulver, die mittels chemischer Kopräzipitation oder aus organischen und organometallischen Precursoren hergestellt werden. Tendenziell wird allerdings die Entwicklung eines Prozesses angestrebt, der den Anforderungen beider Einsatzbereiche genügt. Der Trend liegt in veränderten Anforderungen an die Herstellungsprozesse der Pulver begründet. Einerseits erfordert die Herstellung moderner piezoelektrischer Bauteile Materialien höherer Qualität und anderseits verlangt eine breite technische Verwendung elektrooptischer Keramiken einen ökonomischeren Prozess.

Die Eigenschaften der gesinterten Keramik hängen in hohem Maße von ihrem Gefüge ab, welches von der Charakteristik des verwendeten Ausgangspulvers und den Parametern der Formgebung entscheidend beeinflusst wird. Aus diesem Grund kommt den Herstellungsbedingungen der Pulver eine grundlegende Bedeutung zu. Im Folgenden werden Kriterien für die zur Beurteilung der Pulverqualität erläutert.

<u>1. Reinheit</u>

Wichtig ist ein möglichst geringer Gehalt an Verunreinigungen und die exakte Zusammensetzung der herzustellenden Keramik. Verunreinigungen können selbst in

Spuren die elektromechanischen und optischen Eigenschaften piezo- und ferroelektrischer Keramiken beeinflussen. Das Ausmaß dieses Einflusses wird klar, wenn man bedenkt in welch starkem Maße eine Dotierung diese Eigenschaften in gewünschter oder auch ungewünschter Weise verändern kann. Eine Veränderung des Zirkon-Titan Verhältnisses oder der Lanthandotierung von PLZT Keramiken um wenige Prozent kann zu stark veränderten Eigenschaften führen. Im Falle der optischen und elektrooptischen Eigenschaften ist dieser Einfluss noch größer. So ändert sich die Kerr-Konstante von PLZT Keramiken zwischen einem Lanthangehalt von 9,5 % auf 8,5 % um den Faktor 25^[48].

Die mitunter aufwendigen Präparationsverfahren beinhalten viele mögliche Quellen für Verunreinigungen in Form von Fremdionen. In erster Linie sind der Abrieb von Mahlwerkzeugen beim Zerkleinern und der Einsatz von Additiven und Fällungsreagenzien bei nasschemischen Verfahren zu nennen.

2. Homogenität und Phasenreinheit

Entscheidend für die Qualität einer transparenten Keramik sind konstante optische Eigenschaften im Material. Da der Brechungsindex der PLZT Keramik von abhängt, ihrer Zusammensetzung verursachen Inhomogenitäten lokale Schwankungen, was für optische Anwendungen unerwünscht ist. Um gute optische Eigenschaften der PLZT Keramik zu gewährleisten, muss ein möglichst homogenes Pulver verwendet werden. Sehr wichtig ist auch die Phasenreinheit des Pulvers. Es ist auf eine vollständige Ausbildung der PLZT Phase zu achten. Ein Pulver mit PT oder PZ Anteilen oder mit Resten der Oxide ist trotz der makroskopisch richtigen Zusammensetzung ungeeignet, da diese Fremdphasen nicht transparent sind. Ein gutes Kriterium für die gleichmäßige Verteilung der Blei-, Lanthan- Zirkon- und Titanionen ist die für die PLZT Synthese notwendige Kalzinierungstemperatur. Bildet ein Pulver bei niedrigen Temperaturen vollständig die PLZT Phase aus, so deutet dies auf eine gute Durchmischung der einzelnen Bestandteile hin. Allerdings hat auch die Partikelgröße und damit die Reaktivität der Pulver einen Einfluss auf die Kalzinierungstemperatur.

3. Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Partikelform

Eine enge Partikelgrößenverteilung und eine einheitliche Partikelform führen zu einem homogenen Gefüge der Keramik. Im Fall von PLZT Keramiken führen starke Unterschiede der Korngröße zusätzlich zu optischen Inhomogenitäten. Die Reaktivität und Sinteraktivität eines Pulvers hängt in erster Linie von der Partikelgröße und Form ab. Wie schon in Punkt 2. erwähnt, führen kleine Partikel zu niedrigen Kalzinierungstemperaturen. In gleicher Weise verhält es sich mit den Sintertemperaturen. Die Sinteraktivität eines Pulvers wird auch von der Oberfläche der Pulverteilchen beeinflusst. Verunreinigungen auf der Oberfläche der Partikel sind nachteilig für ein gutes Sinterverhalten der Pulver.

Ein großes Problem bei der Herstellung bleioxidhaltiger Keramiken ist der Verlust von Bleioxid durch Verdampfen während der Sinterung. Dieser Verlust kann durch die Verwendung von Pulvern mit höherer Sinteraktivität verringert werden, da der Sinterprozess bei niedrigeren Temperaturen und in kürzerer Zeit erfolgt. Dies ermöglicht eine bessere Kontrolle der Zusammensetzung der Keramik und reduziert die Prozesskosten. Nachteilig ist der große Sinterschrumpf solcher Pulver. Dieser Nachteil muss zu Gunsten bestmöglicher optischer Eigenschaften in Kauf genommen werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass für die Herstellung transparenter PLZT Keramiken sehr reine und homogene PLZT Pulver mit möglichst kleinen Partikeln und enger Teilchengrößenverteilung am geeignetsten erscheinen.

3.2.1 Mischoxidverfahren

Die Herstellung von keramischen Pulvern aus Oxiden^[49, 50] wird Mischoxidroute oder Mischoxidverfahren (Abb. 9) genannt. Hierbei werden die einzelnen Oxide, im Fall von PLZT Keramiken Blei-, Lanthan-, Zirkon- und Titanoxid, zerkleinert und gemischt. Das Oxidgemisch wird durch Erhitzen über eine chemische Festkörperreaktion zur gewünschten Verbindung umgesetzt. Höhere Temperaturen beschleunigen die Diffusion der Ionen und damit die Bildung der PLZT Phase. PLZT Pulver werden bei Temperaturen von 900 bis 1100 °C über mehrere Stunden kalziniert. Das kalzinierte Pulver wird dann je nach Bedarf noch einmal auf die gewünschte Partikelgröße zerkleinert. Neben Oxiden finden auch Verbindungen als Ausgangssubstanzen Verwendung, die während des Kalzinierungsprozesses zu Oxiden umgewandelt werden. Hauptsächlich kommen hierfür Nitrate und Carbonate zum Einsatz. Die Voraussetzung hierfür ist eine vollständige pyrolytische Umwandlung dieser Verbindungen zu den entsprechenden Oxiden während des Kalzinierens (Kap. 3.2.12). Ist die Kalzinierungstemperatur zu niedrig oder die

Kalzinierungsdauer zu kurz, bleiben störende Verunreinigungen und Inhomogenitäten im Pulver zurück.



Abb. 9: Prozessschema des Mischoxidprozesses: Die Einzelnen Oxide werden gemeinsam in einer Kugelmühle gemahlen, was neben der Zeikleinerung der einzelnen Oxide auch der Mischung der Komponenten dient. Anschließend wird das Pulvergemisch kalzieniert und erneut gemahlen.

Das Zerkleinern und Mischen der Oxide wird oftmals in einem einzigen Prozessschritt durchgeführt. Die Pulver werden gemeinsam, meist unter Verwendung von Kugelmühlen, vermahlen. Angestrebt wird eine möglichst homogene Mischung möglichst kleiner Partikel, um einen optimalen Kalzinierungsprozess zu gewährleisten.

Ein Problem bei Mahlprozessen ist die Verunreinigung des Mahlguts durch Abrieb des Mahlwerkzeugs. Das Ausmaß dieses Abriebs hängt von der Härte des Mahlguts, des verwendeten Werkzeugs, der Geschwindigkeit der Kugelmühle und der Dauer des Mahlprozesses ab. Unter Verwendung von Kugelmühlen können Pulver im Normalfall bis auf etwa 1 µm und unter optimalen Bedingungen bis auf 200 nm zerkleinert werden. Kleinere Partikel können nur mit aufwendigeren Verfahren hergestellt werden.

3.2.2 High-Energy Ball Milling

High-Energy Ball Milling bezeichnet einen mechanisch-chemischen Prozess, welcher ursprünglich zur Herstellung keramisch verstärkter Legierungen ^[51] entwickelt wurde. Dieses Verfahren (Abb. 10) konnte erfolgreich zur Synthese von nanoskaligen keramischen Pulvern, wie ZrO₂ ^[52], Fe₂O₃ ^[53], YBCO Supraleitern ^[54], Ferriten ^[55] und Ferroelektrika ^[56, 57] eingesetzt werden. Dabei werden die entsprechenden Oxide als Ausgangsmaterialien in einer speziellen Kugelmühle trocken bei hohen Geschwindigkeiten vermahlen. Die hohe kinetische Energie, die durch die Mahlkugeln dabei auf das Mahlgut übertragen wird, bewirkt nicht nur eine Zerkleinerung des Pulvers, sondern auch eine chemische Reaktion. Um eine Umsetzung der Ausgangspulver zum angestrebten Produkt zu erzielen, sind Prozesszeiten bis zu 48 Stunden ^[58] erforderlich.



Abb. 10: Prozessschema High-Energy Ball Milling: Die einzelnen Oxide werden gemeinsam bei hohen Geschwindigkeiten in einer Kugelmühle gemahlen. Die hohen Kräfte, die dabei auf das Mahlgut wirken, führen zu einer Festkörperreaktion, die unter Bildung der PLZT Phase abläuft.

Dieses mechanische Syntheseverfahren besitzt einige interessante Vorteile. Es verwendet billige und einfach zugängliche Oxide als Ausgangsmaterialien und verzichtet auf den bei anderen Verfahren nötigen Kalzinierungsprozess (Kap. 3.2.12). Das Verfahren wird dadurch deutlich vereinfacht. Im Fall von bleioxidhaltigen Keramiken, wie PZ, PT, PZT und PLZT, kann durch das Vermeiden hoher Temperaturen das Verdampfen von Bleioxid verhindert werden. Ein weiterer Vorteil ist die geringe Größe der durch High-Energy Ball Milling hergestellten Partikel, die eine hohe Sinteraktivität der Pulver zur Folge hat.

Obwohl die Literatur viele Vorteile dieser neuen Methode aufzeigt und High-Energy Ball Milling in vielen Fällen erfolgreich zur Synthese keramischer Pulver eingesetzt werden konnte, ist es zweifelhaft, ob sich das Verfahren zur Herstellung von PLZT Pulvern für optische Keramiken eignet. Nachteilig ist der nicht quantitative Verlauf der Festkörperreaktion, wie bei der Synthese von PZ Pulvern ^[58]. Das Röntgendiffraktogramm des PZ Pulvers zeigt zwar PZ als vorwiegende Phase, aber der Anteil der nicht umgesetzten Oxide geht weit über die Größenordnung von Verunreinigungen oder Spuren hinaus. Die Autoren sehen darin kein Problem, da während des Sinterprozesses der PZ Keramik die Festkörperreaktion zur PZ Phase vervollständigt. Die Röntgendiffraktogramme der fertigen Keramik belegen dies. Die Herstellung transparenter Keramiken erfordert eine bestmögliche Pulverhomogenität, daher ist der nichtquantitative Verlauf der Reaktion ein entscheidender Nachteil. Ein weiteres Problem ist die Phasenumwandlung und die dadurch verursachte Volumenänderung der Partikel während des Sinterprozesses. Diese findet bei der gewöhnlichen Kalzinierungstemperatur (Kap. 3.2.12) von 700 bis 900 °C, weit unter der Sintertemperatur, statt. Das Gefüge des Grünkörpers wird durch diese Volumenänderung gestört. Im Hinblick auf die angestrebte hohe optische Güte ist der Effekt unerwünscht. Um ein homogenes Pulver zu erhalten ist trotz allem eine Kalzinierung der Pulver wie beim Mischoxidverfahren nötig. Da aber laut Literatur im Verzicht auf eben diese Temperaturbehandlung der Pulver der entscheidende Vorteil des High-Energy Ball Milling liegt, ist es für die Synthese von PLZT Pulvern uninteressant. Weiterhin ist die Verunreinigung des Pulvers durch Fremdionen aus dem Abrieb des Mahlwerkzeugs als kritisch zu beurteilen. Die Synthese von Pulvern durch High-Energy Ball Milling erfordert das Mahlen mit hohen Geschwindigkeiten über lange Zeiträume. Diese Bedingungen sind notwendig um die Umsetzung der Pulver zu gewährleisten, verursachen aber durch die großen mechanischen Belastungen auch einen hohen abrasiven Verschleiß des Mahlwerkzeugs. Da dieses üblicherweise aus Wolframcarbid besteht, ist eine Verunreinigung der Pulver mit Wolframionen unvermeidlich. Dieses Problem wäre durch die Verwendung von Mahlwerkzeugen aus Zirkonoxid zu beheben, dennoch erscheint der Prozess für die beabsichtigte Herstellung von PLZT Pulvern hoher Qualität ungeeignet.

3.2.3 Nasschemische Synthesen

Bei der hydrothermalen Synthese, den Trocknungs- und Fällungsverfahren sowie dem Sol-Gel Prozess handelt es sich um nasschemische Synthesewege für PLZT

Pulver. Der entscheidende Vorteil nasschemischer Synthesen ist die verbesserte Homogenität der Pulver. Durch die Lösung der Komponenten findet eine Durchmischung auf atomarer Basis statt, wohingegen trockenchemische Verfahren die Komponenten nur auf partikulärer Ebene vermischen. Wichtig ist, dass diese Homogenität bei der Überführung der Lösung in die feste Phase erhalten bleibt. Es gilt hierbei Entmischungsprozessen durch Kristallisation, Agglomeration und Sedimentation entgegenzuwirken. An dieser Stelle solle zunächst die grundlegenden Gemeinsamkeiten der Verfahren erläutert werden. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren werden im Folgenden dargestellt.

Die Pulver werden aus einer Lösung verschiedener Salze auskristallisiert. Zur Herstellung von PLZT Pulvern werden lösliche Blei-, Lanthan- und Zirkonsalze verwendet. Am besten eignen sich die Nitrate. Da diese bei der späteren Temperaturbehandlung pyrolysierten und das entsprechende Oxid zurückbleibt. Titan wird als Tetraisopropyltitanat in Lösung gebracht, wo es sofort zu Titanhydroxid hydrolysiert. Dieser Niederschlag ist säurelöslich und wird durch Zugabe von Salpetersäure gelöst. Die Lösungen werden dann im richtigen Verhältnis gemischt, um später die gewünschte Pulverzusammensetzung zu erhalten. Der Kristallisationsoder Fällungsprozess wird über eine Änderung des pH-Werts, der Temperatur und des Drucks oder durch Entzug des Lösemittels bewirkt. Eine Kristallisation kann aber auch durch eine Reaktion zu einer unlöslichen Verbindung oder Zugabe eines entsprechenden Gegenions zur Fällung einer unlöslichen Verbindung ausgelöst werden.

Für die Fällungsreaktion des Salzes AB (Gl. 1) gilt gemäß des Massenwirkungsgesetzes der in Gleichung 2 dargestellte Zusammenhang bei der Bildung des festen Produktes AB.

$$A + B \iff AB$$
 (Gl. 1)

$$K = \frac{c(A^+) \cdot c(B^-)}{c(AB)}$$
(GI. 2)

Die Konzentration des gelösten undissoziierten Salzes AB ist klein und bei Gegenwart eines ungelösten AB's konstant. Sie wird deshalb in die Konstante K_L einbezogen (Gl. 3).

$$K_{L} = K \cdot c(AB) = c(A^{+}) \cdot c(B^{-})$$
(GI. 3)

Im Falle einer chemisch reinen Substanz kann durch Fällung oder Kristallisation aus einer entsprechenden Lösung abhängig von den genutzten Prozessparametern ein nanoskaliges Pulver oder ein Einkristall hergestellt werden. Das Verfahren wird in der Chemie auch zur Reinigung von Substanzen eingesetzt und dann als Umkristallisation bezeichnet.

Sollen verschiedene Substanzen aus einer Lösung gefällt werden, so können unterschiedliche K_L Werte zu Problemen führen. Insbesondere im Fall von PLZT Pulvern, wo vier Komponenten beteiligt sind, müssen die chemischen Eigenschaften aller vier Metallionen bedacht werden. Da diese sehr unterschiedlich sind, besteht die Gefahr, dass die Komponenten nacheinander auskristallisieren und so eine Entmischung stattfindet. Die zur Fällung aller Komponenten nötigen Bedingungen müssen sehr schnell in der Lösung eingestellt werden, um eine möglichst zeitgleiche Fällung zu erreichen. Eine solche Vorgehensweise erzeugt kleine Partikel während bei einer langsamen Fällung größere Kristallite heranwachsen können. Nachteilig ist allerdings, dass bei schnellen Fällungsprozessen Fremdionen mitgefällt werden können. Je schneller der Prozess, umso größer ist die Menge mitgefällter Verunreinigungen.

3.2.4 Trocknen

PLZT Pulver können durch Trockenverfahren (Abb. 11), wie Sprüh- und Gefriertrocknen, hergestellt werden. Auch das einfache Trocknen^[59, 60] der gelösten Salze ist eine geeignete Methode. Bei Blei, Lanthan und Zirkon werden die gut löslichen Nitrate verwendet. Lediglich Titan wird als Tetraisopropylat zugefügt. Das aus dem Propylat hydrolysierte Hydroxid wird mittels Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird bei 130 °C bis 150 °C getrocknet. Dabei ist ständiges Rühren nötig, um eine Entmischung der durch Lösemittelentzug kristallisierten Salze zu verhindern. Die hohe Temperatur von 150 °C, ist nötig um das Kristallwasser der Nitrate zu entfernen. In einem zweistufigen Kalzinierungsprozess (Kap. 3.2.12) wird das Gemisch der Nitrate in die PLZT-Phase überführt. Bei einem sechzehnstündigen ersten Schritt werden die Nitrate bei 550 °C zu PLZT reagieren. Das so

hergestellte PLZT Pulver weist Partikelgrößen um 1 μ m ^[59] beziehungsweise 15 μ m ^[60] auf.



Abb. 11: Herstellung von PLZT Pulvern über Trocknungsprozesse: Die in PLZT enthaltenen Kationen werden als Nitrate im richtigen Verhältnis in Wasser gelöst. Durch Entzug von Wasser werden die in der Lösung homogen verteilten Komponenten für die Herstellung des PLZT Pulvers in die feste Phase überführt. Dies kann über verschiedene Prozesse, wie Sprüh- Gefrier oder Alkoholtrocknen geschehen. Das so erhaltene Pulvergemisch wird pyrolysiert, um Hilfsstoffe zu entfernen und die Nitrate zu Oxiden umzusetzen. In einem zweiten Schritt wird das Gemisch kalziniert, was zur Bildung von PLZT führt. Vor der Weiterverwendung wird das PLZT Pulver in einer Kugelmühle zerkleinert.

Der Trocknungsprozess ist unter den nasschemischen Verfahren eindeutig die Methode mit dem geringsten Aufwand. Die so hergestellten Partikel entsprechen mit ihrer Partikelgröße im Mikrometerbereich nur fast den Ansprüchen an das herzustellende Pulver (Kap. 3.2) angestrebt werden Partikelgrößen im Submikrooder Nanometerbereich. Als problematisch muss die mögliche Entmischung der kristallisierten Salze während des Trocknungsprozesses angesehen werden. Diese wird durch unterschiedliche Sedimentationsgeschwindigkeiten der Partikel aufgrund ihrer unterschiedlichen Dichte verursacht. Mit zunehmender Chargengröße wird die Problematik verschärft, da sich die Trockenzeiten verlängern und eine gute Durchmischung schwieriger wird. Der getrocknete Rückstand ist in seiner Zusammensetzung nicht homogen, sondern weist einen Gradienten auf. Durch ein Vermahlen des Produktes könnte die Homogenität der Pulver verbessert werden, aber dieser zusätzliche Prozessschritt macht das Verfahren, welches sich gerade durch seine Einfachheit auszeichnet, wieder komplizierter. Die notwendigen hohen Kalzinierungstemperaturen bedeuten einen hohen Energieverbrauch und sind darüber hinaus ein Indiz für eine schlechte Homogenität der Pulver.

3.2.5 Sprühtrocknen

Eine technische Verbesserung stellt das Sprühtrocknen ^[59] dar. Wie beim Trocknen findet eine Lösung der Nitrate Verwendung. Diese Lösung wird durch eine Düse versprüht und die entstehenden Tropfen werden in einem heißen Luftstrom getrocknet. Die so hergestellten Pulver werden, wie beim Trocknen, in einem zweistufigen Kalzinierungsprozess zu PLZT umgesetzt. Die verwendeten Prozessparameter für die Kalzinierung sind identisch mit den in Kapitel 3.2.4 beschriebenen.

herkömmlichen Trockenverfahrens, Der wesentliche Nachteil des die Entmischung durch Sedimentation der Bleisalze, wird durch das Trocknen einzelner Tropfen anstatt eines großen Volumens behoben. Dadurch wird die Trockendauer verkürzt und das Volumen, indem eine Entmischung stattfinden könnte, drastisch verkleinert. Um ein vorzeitiges Ausfallen des Titananteils zu verhindern, sind pH-Werte um 1,5 nötig. Bei den zur Trocknung nötigen hohen Temperaturen ist eine derart saure Lösung sehr korrosiv. Die Sprühtrockenanlage muss für solche pH-Werte ausgelegt sein. Das ohnehin schon apparativ aufwendige Verfahren wird durch diese Notwendigkeit noch teurer. Wie bei konventionell getrockneten Pulvern erfordert die Kalzinierung (Kap. 3.2.12) der sprühgetrockneten Pulver hohe Temperaturen und lange Prozesszeiten. Thomson ^[59] erwähnt zwar, dass die Bildung der PLZT Phase nach dem ersten Kalzinieren bei 550 °C abgeschlossen ist,

bleibt aber einen Beweis durch eine röntgenographische Untersuchung schuldig. Die Untersuchungen mittels DTA und TGA zeigen lediglich, dass bei etwa 450 °C die Pyrolyse der Nitrate stattfindet. Obwohl der zweite Klazinierungsschritt bei 950 °C ein unerwünschtes Kornwachstum mit sich bringt, wird nicht auf diesen Schritt verzichtet.

3.2.6 Gefriertrocknen

Ein weiteres Trocknungsverfahren ist das Gefriertrocknen. Dieser Prozess wurde von Thomson ^[59] und Akbas ^[61] auf seine Eignung zur Herstellung transparenter PLZT Keramiken untersucht und erscheint unter den Trocknungsverfahren als der Vielversprechendste. Wie die beiden anderen Trockenprozesse wird beim Gefriertrocknen eine Lösung der Nitrate verwendet. Diese Lösung wird in ein auf –70 °C gekühltes Hexan-Bad gesprüht. Dabei entstehen sphärische Eispartikel, denen der Wasseranteil durch Sublimation entzogen wird. Die getrockneten Partikel behalten ihre sphärische Form bei. Die Größe dieser Partikel kann über die Sprühparameter gesteuert werden. Die Bildung der PLZT-Phase erfolgt wie bei den anderen Pulvern aus Trocknungsverfahren über eine zweistufige Kalzinierung.

Auch hier wird, wie beim Sprühtocknen, der entscheidende Nachteil des herkömmlichen Trockenverfahrens, die Entmischung durch Sedimentation aufgrund des separaten Trocknens einzelner Tropfen behoben. Thomson beschreibt in seiner Arbeit einen Aufbau im Labormaßstab. Ob dieses Verfahren für eine technische Umsetzung in Frage kommt, ist unklar. Aus heutiger Sicht ist die Verwendung großer Mengen Hexan als kritisch zu bewerten. Ein weiteres Hindernis für eine technische Umsetzung ist in Analogie zum Sprühtrockenprozess die Notwendigkeit säurefester Apparaturen.

3.2.7 Alkoholtrocknen

Eine andere Variante ^[61, 62] des Trockenprozesses ist das Einsprühen der wässrigen Lösung in ein Alkoholbad. Durch die Mischung des Wassers im Tropfen mit dem Alkohol des Bades kommt es zu einer sprunghaften Änderung der Lösemittelpolarität, was ein Ausfallen der gelösten Salze bewirkt. Dieser Prozess wurde zuerst zur Herstellung homogener feinkörniger Bariumtitanatpulver ^[63] verwendet und später für die Synthese von PZT und PLZT Pulvern ^[62-65] adaptiert. Dieses Verfahren liefert Pulver, die mit gefriergetrockneten Pulvern vergleichbar sind. Akbas selbst, sieht den hohen Verbrauch von Alkohol kritisch und zeigt damit den entscheidenden Nachteil seiner Methode auf.

3.2.8 Kopräzipitation

Im Gegensatz zu den Trocknungsverfahren sind Präzipitationsverfahren (Abb. 12) wirkliche chemische Prozesse. Die Trockenverfahren erzeugen ein Pulver aus einer Lösung durch Entzug des Lösemittels. Bei Fällungsoder Präzipitationsverfahren wird die Mischung der PLZT lonen nicht durch den Entzug des Lösemittels sondern durch einen chemischen Prozess in die feste Phase überführt. Das einfachste Verfahren ist das von Thomson^[59]. Es wurden aber auch viele weitere Varianten ^[66-69] untersucht, die sich mehr oder weniger von Thomsons Verfahren unterscheiden. Die Kopräzipitation findet auch bei verwandten Stoffsystemen wie Bleititanat [70] und PZT [71, 72] nach wie vor Anwendung bei der Pulversynthese.

Die Fällung wird durch eine Änderung des pH-Werts bewirkt. Hierbei wird wieder mit einer Lösung der Nitrate und hydrolysierten Tetraisopropyltitanat gearbeitet. Diese Lösung wird in eine Ammoniaklösung mit pH-Wert 8 gesprüht. Durch ständige Ammoniakzugabe und Rühren wird der pH-Wert der Lösung konstant gehalten. Die starke Veränderung des pH-Werts bewirkt ein sofortiges Ausfallen der Hydroxide. Der Niederschlag wird abfiltriert und gewaschen. Das Waschen dient der Entfernung von Fremdionen, welche dem Niederschlag anhaften. Anschließend wird das Pulver getrocknet und über einen zweistufigen Prozess kalziniert (Kap. 3.2.12). Das fertige PLZT Pulver hat einen mittleren Partikeldurchmesser von 1 µm. Das Einsprühen der Lösung der Metallionen in das Fällungsreagenz garantiert eine sehr schnelle Vermischung der Lösungen und damit einen schnell verlaufenden Fällungsprozess.

Eine Weiterentwicklung des einfachen Kopräzipitationsprozesses ist ein zweistufiges Verfahren ^[73] (Abb. 13). Zuerst werden Zirkoniumoxychlorid und Titanchlorid gelöst und durch Ammoniakzugabe als Hydroxide gefällt. Das Kopräzipitat wird zur Eliminierung der Chlorid- und Ammoniumionen mit entionisiertem Wasser gewaschen und in Salpetersäure gelöst. Diese Lösung wird mit ebenfalls in Salpetersäure gelöstem Lanthanoxid und Bleinitrat gemischt. Wiederum wird durch Zugabe einer Ammoniaklösung ein Gemisch der Hydroxide gefällt. Eine Besonderheit des von Awano entwickelten Verfahrens ist die Trocknung des gefällten Pulvers. Nach einem Waschen mit destilliertem Wasser zum Entfernen anhaftender Ionen wird das abfiltrierte Hydroxid mit Butanol gemischt. Das restliche Wasser wird dem Pulver durch azeotropische Destillation entzogen. Dieser Schritt führt laut Awano zu einer Verbesserung der Sintereigenschaften der Pulver und kann
bei allen Varianten der Präzipitationsverfahren zum Trocknen der Pulver eingesetzt werden.



Abb. 12: Kopräzipitationsprozess nach Thomson: Wie im Fall der Tockenprozesse, werden die gelösten Nitrate der zur PLZT-Herstellung nötigen Kationen im richtigen Verhältnis gemischt. Statt durch Entzug des Lösemittels werden die gelösten Komponenten durch eine Fällungsreaktion in die feste Phase überführt. Der so erzeugte Niederschlag wird durch Waschen von Hilfsstoffen, wie dem Fällungsreagenz, befreit. Der weitere Prozessverlauf entspricht dem der Trockenprozesse. Nach einem Pyrolyseschritt erfolgt die Kalzinierung und die anschließende Zerkleinerung des PLZT Pulvers in einer Kugelmühle.



Abb. 13: Zweistufiger Kopräzipitationsprozess: Im ersten Schritt werden die in Wasser Titan- und Zirkonkationen alkalisch durch Ammoniakzugabe gefällt. Das so entstandene, abfiltrierte und gewaschene Hydroxidpulver wird mit den restlichen Komponenten (Bleinitrat und Lanthanoxid) in Salpetersäure gelöst. Im zweiten Fällungsschritt werden, wie beim herkömmlichen Kopräzipitationsprozess, alle Komponenten gemeinsam gefällt und der Niederschlag gewaschen, um anhaftende Hilfsstoffe zu entfernen. Das von Awano beschriebene Verfahren sieht zur Trocknung des Niederschlags eine azeotropische Destillation vor. Das getrocknete Pulvergemisch wird kalziniert und das entstandene PLZT gemahlen. Es ist fraglich, ob die Vorteile des Verfahrens seinen hohen Aufwand rechtfertigen. Wie beim Alkoholtrocknen (Kap. 3.2.7) ist der Einsatz großer Mengen organischer Lösemittel als kritisch anzusehen.

Wie bei allen nasschemischen Verfahren liegen die Vorteile der Kopräzipitation darin, dass auf diesem Wege sehr homogene Pulver hergestellt werden können. Hinzu kommt die meist hohe Sinteraktivität, die auf die geringe Partikelgröße und die hohe spezifische Oberfläche zurückzuführen ist. Nachteilig ist der sehr hohe apparative Aufwand und die vergleichsweise hohen Materialkosten dieser Verfahren. Weitere kritische Punkte sind die eventuelle Mitfällung von Fremdionen und eine mögliche Entmischung der Komponenten durch Sedimentation. Im Hinblick auf ökologische Aspekte ist der hohe Energiebedarf und bei einigen Verfahren der Einsatz organischer Lösemittel als nachteilig anzusehen.

3.2.9 Hydrothermale Synthese

Eine relativ neue Variante der nasschemischen Verfahren zur Herstellung nanoskaliger keramischer Pulver ist die hydrothermale Synthese (Abb. 14). Es handelt sich hierbei um eine Erfolg versprechende Methode, nanoskalige Pulver nahe der Raumtemperatur zu synthetisieren.

Die hydrothermale Synthese wurde zuerst zur Herstellung von dotierten Zirkonoxiden ^[74] verwendet und findet zunehmend auch im Bereich der ferroelektrischen Funktionskeramiken wie PZT^[75], PLZT^[76] und PLT^[77, 78] Einsatz Aus technischer Sicht ist die hydrothermale Synthese ein modifiziertes Kopräzipitationsverfahren, bei dem die Suspension des gefällten Pulvers in einem Autoklaven nachbehandelt wird. Wie bei den anderen Fällungssynthesen werden lösliche Ausgangssubstanzen verwendet, die Lösungen gemischt und ein Pulver oder Pulvergemisch aus dieser vereinigten Lösung gefällt. Der Einsatz eines Autoklaven ermöglicht eine Rekristallisation oder Umkristallisation dieser Pulver. Unter Druck kann die Suspension weit über 100 °C, üblicherweise 150 bis 350 °C, erhitzt werden. Bei diesen Temperaturen lösen sich die gefällten Pulver wieder und bilden beim Abkühlen das gewünschte Pulver oder Pulvergemisch. Da dieser Fällungsprozess über die Temperatur weitaus besser kontrolliert werden kann als eine Fällung, die durch die Mischung zweier Lösungen ausgelöst wird, ist die Qualität der so hergestellten Pulver besser. Diese Variante der hydrothermalen Synthese wird erfolgreich zur Präparation von PZT und PLZT Pulvern genutzt.



Abb. 14: Prozessschema für die hydrothermale Synthese von PLZT Pulvern: Bei der hydrothermalen Synthese werden Blei- und Lanthanacetat in Wasser und Zirkon- und Titanpropanolat in Isopropanol gelöst. Beide Lösungen werden vereinigt und der pH-Wert der Mischung mit Kaliumhydroxidlösung auf 14 eingestellt. Die Lösung wird anschließend im Autoklaven auf 140 °C erhitzt. Der dabei entstandene Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Durch Kalzinieren des Niederschlags erhält man das PLZT Pulver.

Eine zweite Variante der hydrothermalen Synthese erzeugt die gewünschte Verbindung durch thermische Zersetzung oder Umwandlung im Autoklaven. Wie im ersten Fall wird die Fällung über die Temperatur gesteuert. Daher zeichnet sich auch diese zweite Variante durch eine gut kontrollierbare Reaktion aus. Im Vergleich ^[76] mit Pulvern, die mittels der üblichen Festkörperreaktion hergestellt wurden, zeigen hydrothermal synthetisierte Pulver bessere Eigenschaften. Die hydrothermale Synthese liefert phasenreine nanoskalige Pulver mit meist homogener Morphologie.

Ein weiterer Vorteil sind die im Vergleich zur Festkörperreaktion niedrigen Temperaturen.

Die guten Ergebnisse bei der Zirkonoxidsynthese ^[78] sind nicht in vollem Umfang auf PZT und PLZT Pulver übertragbar. Hydrothermal hergestellte PZT und PLZT Pulver zeigen bei der röntgenographischen Analyse nicht die erhoffte Phasenreinheit. Erst nach einer Kalzinierung bei den üblichen Temperaturen (Kap. 3.2.12) erhält man die gewünschten Pulver. Da auf diese Wärmebehandlung im Fall von PLZT Pulver nicht verzichtet werden kann, kommen einige der Vorteile hydrothermaler Synthesen hier nicht zum Tragen. Die hohe Kalzinierungstemperatur von 800 °C ist darüber hinaus ein Indiz für die mäßige Homogenität der Pulver. Sehr homogene Pulver, die meist mittels des Kopräzipitationsverfahrens hergestellt werden, kalzinieren bei deutlich niedrigeren Temperaturen von 500 bis 600 °C. Dieser Sachverhalt spricht gegen eine hohe Reaktivität der hydrothermal synthetisierten Pulver. Auch die Nanoskaligkeit der hydrothermal hergestellten Pulver ist im Falle des Stoffsystems PZT beziehungsweise PLZT nicht gegeben. Bestenfalls sind durchschnittliche Partikelgrößen von 200 bis 300 nm für das unkalzinierte Pulver erreichbar. Diese Größenordnung ist etwas kleiner als die mittels einer Kugelmühle unter guten Bedingungen erreichbare. Es ergeben sich also weder bei den Kalzinierungstemperaturen noch bei der Partikelgröße deutliche Vorteile gegenüber der Herstellung mittels des Mischoxidverfahrens.

Da zur Fällung des Pulvers zusätzliche Reagenzien zugeführt werden, ist auch eine Verunreinigung der Pulver nicht gänzlich auszuschließen. Zwar werden diese Mineralisierungsreagenzien, wie Kalium- und Natriumhydroxid, durch mehrmaliges Waschen aus den Pulvern entfernt, dennoch können zurückbleibende Spuren von Alkalimetallionen nicht ausgeschlossen werden. Hinsichtlich der beabsichtigten Verwendung der PLZT Pulver zur Herstellung transparenter Keramiken ist dies aber als problematisch einzustufen. Da die Wahl des Alkalimetallhydroxids einen entscheidenden Einfluss auf die hydrothermale Synthese hat, wird angenommen, dass die Anwesenheit von Natrium beziehungsweise Kaliumionen sich auf den Kristallisationsprozess der PLZT Pulver auswirkt. Es besteht die Möglichkeit, dass diese Fremdionen in das PLZT Kristallgitter eingebaut werden.

Durch den Einsatz eines Autoklaven ist diese Herstellungsvariante für keramische Pulver durch einen nicht zu vernachlässigenden technischen und apparativen Aufwand gekennzeichnet. Neben den hohen Reaktionstemperaturen von bis zu 350 °C muss der Druckbehälter bei Drücken um 600 kPa betrieben werden.

Hinzu kommen die schlechten Ausbeuten dieses Verfahrens. Im Beispiel der hydrothermalen Synthese von PLZT Pulvern können in einem Autoklaven mit einem Volumen von 800 ml etwa 24 g Pulver hergestellt werden. Wegen der Verwendung eines geschlossenen Druckbehälters ist auch eine kontinuierliche Prozessführung ausgeschlossen.

3.2.10 Elektrolytische Fällung

Bei der elektrolytischen Abscheidung von PZT Schichten^[79] werden die gelösten Blei-, Zirkon- und Titanionen in Kathodennähe als Hydroxide gefällt. Dies geschieht als Folgeprozess der elektrolytischen Zersetzung von Wasser. Die gefällten Hydroxide bleiben an der Elektrode haften, so dass mittels der elektrolytischen Abscheidung PZT Schichten auf leitenden Materialien hergestellt werden können. Das Verfahren vereinigt also zwei Prozessschritte in einem Arbeitsgang. Das keramische Pulver wird gleich in gewünschter Form gebildet. Daher scheint sich das Verfahren zur Herstellung von PLZT Schichten zu eignen. Es zeichnet sich durch die gleichen Vor- und Nachteile wie die anderen Kopräzipitationsverfahren aus. Darüber hinaus hat dieses Verfahren den Vorteil, dass es gleichzeitig zur Formgebung das frisch gefällte Pulver verwendet wird. Das frische Pulver ist nicht durch Trocknungsund Weiterverarbeitungsprozesse agglomeriert oder verunreinigt. Dieser Vorteil kann aber auch für andere Fällungsverfahren geltend gemacht werden, wenn die Pulversuspensionen ohne Trocknung direkt weiterverarbeitet werden. Ein Nachteil der elektrolytischen Fällung ist die mögliche Kontamination der keramischen Pulver mit reduzierten Metallen aus der Lösung. Diese Metallabscheidung findet ebenfalls an der Kathode statt. Zur Herstellung größerer Pulvermengen ist der Prozess aber ungeeignet, da er sich selbst über das Aufwachsen der Pulverschicht an der Elektrode limitiert. Der Festkörper stört die Bewegung der Ionen in Elektrodennähe, so dass mit aufwachsendem Grünkörper die Abscheiderate abnimmt. Die so hergestellten Schichten sind nicht dicker als einige Mikrometer.

3.2.11 Sol – Gel – Verfahren

Mittels des Sol-Gel-Verfahrens ist es möglich, Partikel definierter Größe, Morphologie und Zusammensetzung herzustellen. Das Verfahren wurde ursprünglich zur Herstellung von Uran-Thoriumoxidpartikeln für den Einsatz in Hochtemperaturreaktoren entwickelt. Mittlerweile hat das Sol-Gel-Verfahren eine weite Verbreitung gefunden und wird industriell zur Herstellung einer breiten Palette

von Werkstoffen und Produkten verwendet. Von besonderer Bedeutung ist die Anwendung als Beschichtungsverfahren, wie das Aufbringen von Abrasionsschutzund Entspiegelungsschichten auf optischen Bauteilen oder die Herstellung von hochreinen Quarzglasrohlingen zur Herstellung von Lichtleitfasern. Weiterhin ermöglicht das Sol-Gel-Verfahren die Herstellung oxidischer Submikropartikel mit monomodaler Größenverteilung. Der erste Prozessschritt des Sol-Gel-Verfahrens ist die Herstellung einer kolloidalen Lösung, des Sols. Dies geschieht entweder durch Dispergieren frisch gefällter Hydroxide oder durch die Reaktion aus einer Lösung, wie die Hydrolyse von Alkoxiden. Im Zusammenhang mit PLZT wurde dieses Verfahren unter anderem von Yang ^[80], Tang ^[81], Löbmann ^[82] und vielen anderen ^[83-91] in verschiedenen Varianten behandelt. Besondere Ausprägungen sind das Citrat-^[61, 92-94], das Oxalat- und das Pechiniverfahren ^[93, 95].

Das Sol-Gel-Verfahren ermöglicht die Herstellung hochreiner Produkte mit definierter Zusammensetzung. Im Fall der Pulverherstellung können sphärische Submikro- oder sogar Nanopulver produziert werden. Die direkte Herstellung monolithischer Bauteile mittels des Sol-Gel-Prozesses ist allerdings wegen des großen Sinterschrumpfs schwierig. So vorteilhaft das Sol-Gel-Verfahren aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht auch sein mag, unter ökonomischen Gesichtspunkten lohnt sich die Anwendung dieser Technologie nur selten, wie im Fall der Herstellung von PLZT Fasern [96-98] oder Schichten [99]. Selbst für diese Anwendungen wurden mittlerweile günstigere Verfahren ^[92, 100] entwickelt. Nachteilig bei Sol-Gel-Verfahren sind die hohen Kosten für die notwendigen Rohstoffe und organischen Lösemittel und der hohe Aufwand. Daher hat sich das Sol-Gel-Verfahren vor allem als Beschichtungstechnologie durchgesetzt. Die Herstellung von monolithischen Keramiken aus Sol-Gel-technisch hergestellten Pulvern ist in den meisten Fällen unrentabel.

3.2.12 Kalzinieren

Ursprünglich wurde der Begriff Kalzinieren für das Brennen von Kalkstein zu gebranntem Kalk verwendet. Im Zusammenhang mit der Herstellung von Piezokeramiken wird so die erste Stufe der Temperaturbehandlung der keramischen Pulver bezeichnet. Durch die thermische Behandlung wird aus den einzelnen Edukten die PLZT Phase (GI. 4) gebildet. Es handelt sich hierbei um eine chemische Festkörperreaktion. Durch Diffusion wird aus den einzelnen Oxiden die perowskitische PLZT Phase. Diese Reaktion findet unterhalb der Schmelztemperatur

der Edukte statt. Falls nicht die Oxide, sondern Carbonate, Nitrate oder andere Precursoren eingesetzt werden, kommt es vor der Bildung der PLZT Phase zum Zerfall der temperaturempfindlichen Anionen. Diese pyrolytischen Zersetzungen bilden die entsprechenden Metalloxide bei Temperaturen um 400 °C. Bei dieser Zersetzung werden Wasser, Kohlendioxid oder Stickoxide frei. Die eigentliche Bildung der PLZT Phase läuft ohne die Entstehung von Nebenprodukten.

0,91 PbO + 0,045 La₂O₃ + 0,65 ZrO₂ + 0,35 TiO₂

→

(Gl. 4)

$Pb_{0,91}La_{0,09}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$

Je nach Qualität der Pulver sind unterschiedlich hohe Temperaturen zur vollständigen PLZT Ausbilduna der Phase nötia. Die Höhe der Kalzinierungstemperatur hängt in erster Linie vom Grad der Durchmischung der einzelnen Komponenten ab. Je kleiner die einzelnen Partikel und je besser diese miteinander vermischt sind, umso kürzer sind die Diffusionswege der einzelnen Ionen. Daher zeichnen sich gut durchmischte und feinkörnige Ausgangspulver durch niedrige Kalzinierungstemperaturen und kurze Kalzinierungszeiten aus. Aus diesem Grund werden festkörperchemisch hergestellte Pulver bei deutlich höheren Temperaturen als Präzipitationspulver kalziniert. Die niedrigsten Temperaturen zur Ausbildung der PLZT Phase benötigen Sol-Gel-Pulver. In Tabelle 1 werden die gängigen Kalzinierungsparameter der betrachteten Verfahren zur Pulverherstellung gegenübergestellt.

Methode der Pulverherstellung	Kalzinierungstemperatur	Kalzinierungsdauer
Mischoxidverfahren	850 – 1250 °C	2 h
Trocknen	700 – 900 °C	2 h
Sprühtrocknen	500 – 700 °C	1 h
Gefriertrocknen	500 – 700 °C	1 h
Sol-Gel	400 – 600 °C	1 h

 Tab. 1:
 Vergleich der Kalzinierungsbedingungen verschiedener PLZT Pulver

3.2.13 Kombinationen verschiedener Verfahren

Auch eine gezielte Kombination von Festkörperreaktion und nasschemischen Methoden kann zum Ziel führen, wie Nagata ^[101] zeigt. Hierbei wird zunächst eine

Mischung von Zirkon- und Titanoxid kopräzipativ hergestellt und bei 1400 °C kalziniert. Dieses Pulver wird dann mit Blei- und Lanthanoxid entsprechend des [102] Mischoxidverfahrens verarbeitet. Abe zeiat die Tauglichkeit dieser Vorgehensweise anhand der Präparation von Magnesium- und Tantaldotierten PZT Pulvern. Abe und Nagata legen großen Wert auf die gute Durchmischung der Zirkon und Titan Komponenten. Um dies zu erreichen verwenden sie ein aufwendiges Präzipitationsverfahren verwendet. Für die Mischung des ZT Pulvers mit den restlichen Komponenten genügt ein einfaches Mahlen. Ein anderes Verfahren ^[103] teilt die chemische Festkörperreaktion in zwei Stufen auf. Zunächst werden Zirkonund Titanoxid gemischt und bei 1400 °C kalziniert. Anschließend wird dieses Precursorpulver mit Blei- und Lanthanoxid gemischt und bei üblichen Bedingungen kalziniert.

Aus den Befunden von Laurent und Abe lässt sich folgern, dass der Grund für die mangelnde Qualität von nach den Mischoxidverfahren hergestellten PLZT Pulvern in der schlechten Durchmischung der Titan- und Zirkonionen liegt. Ihre niedrigen Diffusionskoeffizienten verhindern eine homogene Durchmischung durch eine Festkörperreaktion unter konventionellen Bedingungen. Eine höhere Temperatur würde zwar ihre Beweglichkeit verbessern, aber auch zu Verlusten von Bleioxid durch Verdampfen führen. Abe löst das Problem durch Kopräzipitation der Titan- und Zirkonionen und erhält so einen Precursor mit gut gemischten Bestandteilen. Laurent hingegen erzeugt den Titan-Zirkonoxid-Precursor durch eine Festkörperreaktion, die ohne den problematischen Beiloxidanteil bei 1400 °C ablaufen kann.

In beiden Fällen ist sowohl die Qualität der Pulver als auch der daraus hergestellten Keramiken deutlich besser als bei konventionellen Pulvern, die nach dem Mischoxidverfahren synthetisiert wurden.

3.3 Formgebung

Nach der Herstellung des keramischen Pulvers ist die Formgebung der zweite Prozessschritt zur Fertigung einer Keramik. Dabei wird aus dem Pulver ein Festkörper geformt. Diese Vorstufe der fertigen Keramik wird Grünkörper genannt. Übliche Methoden der Formgebung sind beispielsweise Trockenpressen, Schlickerguss, Spritzguss und Extrusion. Eine Sonderstellung nehmen die Heißpressverfahren (Kap. 3.4.2 und 3.4.3) ein, da sie die Formgebung und Sinterung in einem Prozessschritt vereinigen. Ihnen kommt in Bezug auf die Herstellung transparenter Keramiken eine besondere Bedeutung zu. Bei einer überwiegenden Zahl der Herstellungsmethoden für transparente PLZT Keramiken erfolgt die Formgebung und Sinterung durch Heißpressen. Eine Betrachtung der Einzelheiten dieser Verfahren erfolgt zusammen mit den anderen Sinterprozessen (Kap. 3.4).

Das Ziel des Formgebungsprozesses ist es, das lockere Pulver in einen möglichst dichten und homogenen Partikelverband zu überführen. Je dichter der Grünkörper ist, umso schneller führt ein Sintern zu einem dichten keramischen Gefüge und umso kleiner sind verbleibende Poren.

3.3.1 Trockenpressen

Bei der Herstellung von PLZT Keramiken sind Pressverfahren die am häufigsten angewendeten Methoden der Grünkörperherstellung. Dabei wird das Pulver in eine Pressform gefüllt, die Form mit einem Stempel verschlossen und das Pulver durch Druck auf diesen Stempel verdichtet.

Dieses Verfahren ist einfach und setzt lediglich rieselfähige Pulver voraus, unterliegt aber hinsichtlich der Geometrie des Grünkörpers starken Einschränkungen. Mit steigendem Verhältnis von Durchmesser zur Höhe der Pressform wird es zunehmend schwieriger, einen konstanten gleichmäßigen Pressdruck auf das Pulver aufzubringen. Dadurch kommt es vor allem bei flächigen Presslingen zu Dichteinhomogenitäten. Komplexe Formen sind mit dieser Methode nicht herzustellen. Durch eine Aufbereitung der Pulver kann das Ergebnis allerdings noch optimiert werden. Der Zusatz von Gleitmitteln und anderen Hilfsstoffen ist aber eine Quelle für mögliche Kontaminationen der Keramik.

3.3.2 Schlicker- und Foliengießen

Im Fall des Schlickergusses wird einer Suspension des keramischen Pulvers in einer Form die flüssige Phase entzogen und so ein Grünkörper hergestellt. Die Herstellung von PLZT Keramiken erfolgt vorwiegend mittels Foliengießen ^[104, 105]. Dabei wird die Suspension auf einer Trägerfolie verteilt und getrocknet, um so flächige Grünkörper herzustellen. Im Hinblick auf die Herstellung transparenter PLZT Keramiken haben Gießprozesse jedoch noch keine Anwendung gefunden, da sie aufwendiger als das etablierte uniaxiale Pressen sind.

3.4 Sintern

Die Überführung des Grünkörpers in ein festes polykristallines Gefüge geschieht durch den Sinterprozess. Es handelt sich hierbei um einen thermischen Prozess, der durch Überdruck unterstützt werden kann. Der Sinterprozess besteht aus drei Phasen der Gefügeveränderung, die sich teilweise überlagern. Dabei handelt es sich um eine Umordnung der Pulverpartikel, eine Verdichtung durch Abnahme der Porosität und um ein Wachstum der einzelnen Körner. Die treibende Kraft hierbei ist eine Reduktion der Oberflächenenergie der Pulverteilchen durch die Verringerung ihrer Oberfläche.

3.4.1 Flüssigphasensintern

Im Fall von PLZT Keramiken ist der Sinterprozess ^[101] ein Flüssigphasensintern. Bei der flüssigen Phase handelt es sich um Bleioxid, das bei 880 °C, also weit unterhalb der üblichen Sintertemperaturen von etwa 1200 °C, schmilzt und den Verdichtungsprozess beschleunigt. Die Vorgänge, welche beim Sintern eine Verdichtung bewirken, laufen in Anwesenheit einer flüssigen Phase deutlich schneller und vollständiger ab. Die Umformung der einzelnen Körner geschieht über Lösungs- und Abscheidungsprozesse in die beziehungsweise aus der flüssigen Phase. Um die positiven Auswirkungen der flüssigen Phase auf den Sinterprozess zu nutzen wird dem PLZT Pulver ein zusätzliches Bleioxid zugesetzt. Je nach Qualität des Pulvers müssen zwischen 3 und 15 % Bleioxid zugesetzt werden. Zum Entfernen dieses Überschusses durch Verdampfen sind Sinterzeiten von bis zu 150 Stunden erforderlich. Neben dem überschüssigen kann auch das im PLZT gebundene Bleioxid abdampfen, was zu einer Zersetzung der PLZT Phase führt. Daher werden alle bleioxidhaltigen Keramiken, auch PZT, PZ und PT. in einer Bleioxidatmosphäre gesintert. Die einfachste Methode hierfür ist das Einbetten des Grünkörpers in ein Schutzpulver in einem geschlossenen Tiegel. Als Schutzpulver werden das PLZT Pulver selbst, PZ, PT oder PZT verwendet, die noch zusätzlich mit Bleioxid angereichert werden können. Der Verlust von Bleioxid aus dem Grünkörper hängt von vielen Einflussgrößen ab. Die relevanten Herstellungsbedingungen für transparente PLZT Keramiken sind:

- 1. Partikelgröße des PLZT Pulvers
- 2. Bleioxidüberschuss im PLZT Pulver
- 3. Relative Dichte des Grünkörpers

- 4. Verhältnis Oberfläche/Masse des Grünkörpers
- 5. Partikelgröße des Schutzpulvers
- 6. Bleioxidgehalt im Schutzpulver
- 7. Massenverhältnis Grünkörper/Schutzpulver
- 8. Dichtigkeit des Sintertiegels
- 9. Gasbewegung im Ofen
- 10. Sinterdauer

Der Prozess wird meist über eine Variation der Sinterdauer optimiert. Es wurden etliche Versuche unternommen diesen Prozess zu verbessern. Eine Sauerstoffatmosphäre ist nach Sun ^[106] vorteilhaft für die optischen Eigenschaften der Keramik. Der hohe Sauerstoffpartialdruck verschiebt das Reaktionsgleichgewicht der Zersetzung des Bleioxids (Gl. 5) nach links und verlangsamt so das Abdampfen.

$$PbO \stackrel{\bullet}{\Longrightarrow} Pb + \frac{1}{2}O_2 \qquad (Gl. 5)$$

Einen anderen erfolgreichen Ansatz verfolgt Nagata ^[101], indem er eine Vorsinterung im Vakuum durchführt. Nachdem der Formkörper keine offene Porosität mehr aufweist, wird in Bleioxidatmosphäre weitergesintert. Dies hat den Vorteil, dass der Druck in den geschlossenen Poren dem des Vakuumsinterschritts entspricht. Wird unter Normaldruck weitergesintert, unterstützt der Druckunterschied zwischen Poreninnerem und Umgebung den Sinterprozess. Durch Zugabe von Sinterhilfen kann die Verdichtung der PLZT Keramik noch beschleunigt und die Sintertemperatur gesenkt werden. Wang ^[107] nutzt eine Mischung aus Lithiumwismutoxid und Kupfer(II)oxid für PZT Keramiken. Bei der Herstellung transparenter PLZT Keramiken ist eine Zugabe von Sinterhilfen nicht vorteilhaft. Die optischen Eigenschaften werden durch diese Zusätze nachteilig beeinflusst, auch wenn diese Zusätze den Verlauf des Sinterprozesses verbessern. Daher hat diese Methode bei der Herstellung transparenter PLZT Keramiken keine Bedeutung.

3.4.2 Heißpressen

Die ersten transparenten PLZT Keramiken wurden mittels Heißpressen ^[49, 108, 109] hergestellt. Der Prozess findet nach wie vor bei der Herstellung von PLZT Keramiken Verwendung ^[62, 110, 111]. Es handelt sich um einen druckunterstützten Sinterprozess,

der Formgebung und Sinterung in einem Schritt vereint. Das PLZT Pulver wird in einer temperaturbeständigen Pressmatrize erwärmt und dann gepresst. Übliche Prozessparameter für die Herstellung transparenter PLZT Keramiken sind 1150 °C und 40 MPa bei einer Dauer von 4 bis 16 Stunden.

Da die Kombination der thermischen Behandlung mit einer Druckbelastung starke plastische Fließvorgänge verursacht, wird der Verdichtungsprozess beschleunigt und die erreichbare Enddichte erhöht. Der entscheidende Vorteil dieser Methode ist die hohe optische Qualität der Keramiken. Durch die Sinterung unter uniaxialem Druck werden Gaseinschlüsse, die bei der Sinterung in geschlossenen Poren festsitzen, senkrecht zur Wirkungsrichtung des Drucks aus der Keramik gepresst. Nachteilig sind der hohe apparative Aufwand und die mangelnde Flexibilität dieser Methode bezüglich der Größe und Form der Keramik. Durch die Verwendung einer Matrize steht nur ein kleiner Teil des Ofens für das Sintergut zu Verfügung. Das Matrizenmaterial muss temperatur- und druckbeständig sein. Zudem muss das Matrizenmaterial auch unter Sintertemperaturen beständig gegen die Bestandteile der PLZT Keramik sein. Im Hinblick auf eine endformnahe Fertigung ist dieser Prozess nur für einfache Geometrien geeignet, da eine gleichmäßige Druckverteilung in komplizierten Pressformen nicht zu bewerkstelligen ist.

3.4.3 Heißisostatisches Pressen

Eine andere Variante des Heißpressens ist das heißisostatische Pressen. Hierbei wirkt der Druck analog zum isostatischen Kaltpressen aus allen Richtungen auf den auf Sintertemperatur erwärmten Grünkörper. Eine heißisostatische Presse besteht aus einem Hochtemperaturofen, der in einen gekühlten Autoklaven eingebaut ist. Beim heißisostatischen Pressen werden zwei Varianten unterschieden. Bereits Keramiken mit geschlossener Restporosität gesinterte können durch heißisostatisches Pressen nachverdichtet werden. Liegt eine offene Porosität vor, so muss die Keramik gekapselt werden. Kapseln unter Unterdruck verringert den Gasdruck in den Poren und führt zu einer weiteren Verbesserung der Resultate. Durch Kapseln kann auch keramisches Pulver heißisostatisch gepresst werden. Üblicherweise wird Glas als Kapselmaterial verwendet. Dies ist aber bei PLZT Keramiken nicht möglich, da das Bleioxid der Keramik sich im Glas löst. Als Alternative kann aber auch ein dünnwandiger Metallbehälter verwendet werden. Mittels heißisostatischem Pressen ist es gelungen, die Restporosität von bereits gesinterten PLZT Keramiken deutlich zu verringern ^[39]. Hierbei wurde nicht das Ziel

verfolgt, eine transparente Keramik herzustellen. Die Parameter für das heißisostatische Pressen von PLZT Keramiken sind 196 MPa bei 1150 °C über eine Stunde.

Im Gegensatz zum Heißpressen wird keine Pressmatrize verwendet, daher ist das heißisostatische Pressen nicht auf einfache Geometrien beschränkt. Das eingeschlossene Gas wird beim heißisostatischen Pressen nicht wie beim Heißpressen aus der Keramik hinaus gedrückt, sondern nur auf ein kleineres Volumen reduziert. Optische Fehler werden dabei nicht beseitigt, sondern nur verkleinert. Unter allen Sinterverfahren, die für die Herstellung transparenter PLZT Keramiken in Frage kommen, ist dieses das aufwendigste und teuerste.

3.5 Sintern transparenter PLZT Keramiken

Die ersten transparenten PLZT Keramiken wurden durch Heißpressen von festkörperchemisch hergestellten Pulvern hergestellt. Um den aufwendigen Heißpressvorgang ^[108] zu umgehen, wurden Pulver höherer Qualität durch nasschemische Synthesen hergestellt. Über Kopräzipitation oder Sol-Gel-Prozesse gewonnene Pulver konnten mit mehrstufigen Sinterprozessen ^[101, 112] zu transparenten Keramiken verarbeitet werden. Der aufwendige Heißpressprozess wurde so aber nur durch komplizierte Pulversynthesen ersetzt. Der gesamte Herstellungsprozess transparenter PLZT Keramiken wurde dadurch nicht wesentlich einfacher oder günstiger. Nach wie vor stehen einer breiten Anwendung des attraktiven Werkstoffes PLZT die aufwendigen Herstellungsverfahren im Wege. Um ihm einen Weg zu einer breiten Anwendbarkeit zu bahnen, müssen alle Schritte der Herstellung transparenter PLZT Keramiken verbessert werden.

3.6 Weitere viel versprechende Technologien

Neben den bereits erläuterten Herstellungsverfahren für PLZT Keramiken und verwandte bleioxidhaltige Ferroelektrika erscheinen auch einige weitere Technologien, die im Zusammenhang mit der Herstellung anderer technischer Keramiken erfolgreich angewandt werden, für eine Erprobung im Zusammenhang mit PLZT Keramiken als interessant.

3.6.1 Mikrowellenkalzinieren und Sintern

Die Verwendung von Mikrowellenöfen bei der Kalzinierung und Sinterung von PLZT Keramiken sehr interessant. So konnte zum Beispiel der Sinterprozess anderer technischer Keramiken, wie Wismutzinkoxid ^[113], durch die Nutzung von Mikrowellenöfen auf Zeiten im Minutenbereich verkürzt werden. Das Verfahren konnte bereits erfolgreich auf PZT Keramiken ^[114] übertragen werden. Hierbei wurde eine Verkürzung der Sinterzeiten von 80 % erreicht. Diese Resultate lassen vermuten, dass eine Nutzung der Mikrowellentechnologie für die Herstellung von PLZT Keramiken vorteilhaft ist. Besonders interessant ist, dass die Prozesszeiten bei Temperaturen über 800 °C, die zum Verdampfen des Bleioxids aus der Keramik führen, deutlich kürzer ausfallen. Kürzere Prozesszeiten würden die Menge des nötigen Bleioxids und die Umweltbelastung reduzieren.

3.6.2 Elektrophoretische Abscheidung

Die elektrophoretische Abscheidung ist ein Formgebungsverfahren, das die Bewegung geladener Partikel im elektrischen Feld zur Bildung eines Grünkörpers nutzt. Je nach Ladung der Partikel bewegen sich diese in Richtung von Anode oder Kathode und bilden dort einen Grünkörper. Dieses Verfahren findet in verschiedenen Formen Anwendung zur Herstellung von PZT Keramiken ^[115, 116] und anderen piezoelektrischen Materialien ^[117]. Zur Herstellung von PLZT Keramiken wurde das Verfahren bisher noch nicht angewendet.

Die elektrophoretische Abscheidung ermöglicht die Herstellung sehr homogener Grünkörper mit hohen relativen Dichten, was genau den Anforderungen bei der Herstellung transparenter Keramiken entspricht. Ein weiterer Vorteil ist die Flexibilität des Verfahrens bezüglich der Form des Grünkörpers. Es ermöglicht die endformnahe Herstellung komplexer Bauteile und strukturierter Oberflächen bis in den Mikrometerbereich.

3.7 Aufbringen der biochemisch sensitiven Schicht

Im Folgenden ist der Stand der Technik in Bezug auf die Immobilisierung von Proteinen ausführlich erläutert. Es wird erklärt, warum eine kovalente Immobilisierung auf den Transducer gegenüber anderen Immobilisierungsverfahren vorteilhaft ist. Zur kovalenten Immobilisierung stehen zahlreiche gut untersuchte Verfahren zur Verfügung ^[118]. Lediglich die Silanisierung, ein Verfahren zur Bindung funktioneller

Gruppen auf oxidischen Oberflächen ist nicht ganz unproblematisch. In flüssiger Phase tendieren Silane neben ihrer Reaktion mit oxidischen Oberflächen auch zur Polymerisation, was zu einer Verunreinigung der Oberfläche mit Silanpartikeln führt. Dies ist ein Problem, was bei einer Reaktion in der Gasphase nicht auftritt. Eine Silanisierung in Gasphase ist aber apparativ deutlich aufwendiger. Daher gehört zu den Zielen dieser Arbeit die Optimierung der Flüssigphasensilanisierung im Hinblick auf einen polymerisationsfreien Reaktionsverlauf.

3.7.1 Immobilisierung von Biomolekülen

Die zahlreichen etablierten Immobilisierungsverfahren können nach der Art der Wechselwirkung zwischen Protein, und der Substratoberfläche eingeteilt werden. Nicht alle Arten der Bindung zwischen Protein und Substrat sind für die beabsichtigte Anwendung geeignet. Sie den in Kapitel 1.5 erläuterten Anforderungen entsprechen müssen.

Die einfachste Methode zur Bindung von Proteinen auf Oberflächen beruht auf Physisorption. In diesem Fall haften die Proteine durch hydrophobe Wechselwirkungen und Coulombkräfte auf einer hydrophoben Oberfläche. Sie bilden dabei eine einlagige wenig stabile und ungeordnete Schicht. Besonders nachteilig für die beabsichtigte Anwendung sind die schlechte Stabilität der Schicht und die mögliche unspezifische Reaktion mit weiteren Proteinen sowie die geringe Oberflächenkonzentration an aktivem Protein.

Eine andere Möglichkeit ist das Fixieren von Proteinen durch eine kovalente Bindung zur Oberfläche. Entscheidend für die Wahl des Immobilisierungsverfahrens ist hier die Beschaffenheit der Oberfläche und des Biomoleküls zwischen denen eine chemische Bindung geknüpft werden soll. Dementsprechend wurde eine Vielzahl von Verfahren ^[119-122] für verschiedene Oberflächen entwickelt. Im Gegensatz zur Physisorption ergibt sich hierbei eine stabile Fixierung des Proteins.

Die letzte Möglichkeit zur Immobilisierung ist eine biochemische Affinitätsreaktion. Dabei reagiert das Protein mit einer biochemisch aktiven Komponente, die bereits durch Physisorption oder eine kovalente Bindung immobilisiert ist. Bei der biochemisch aktiven Komponente kann es sich um ein anderes Protein ^[123], einen Antikörper oder Biotin ^[124-126] beziehungsweise Avidin handeln. Eine andere Möglichkeit ist die Bindung über einen Metallchelatkomplex ^[127-129].

Für die beabsichtigte Anwendung gibt es keine Alternative zur kovalenten Immobilisierung. Sie ergibt eine genügend stabile Bindung und eine ausreichende Oberflächenkonzentration des Proteins. Es ist auf diesem Wege möglich, geordnete Schichten zu erzeugen, in denen die Aktivität der immobilisierten Komponente weit gehend erhalten bleibt.

3.7.2 Die kovalente Immobilisierung

Zur chemischen Bindung eines Proteins an eine Oberfläche benötigt man ein Molekül, das zum einen chemisch mit der Oberfläche reagiert und zum anderen in der Lage ist, mit einer anderen funktionellen Gruppe an ein Protein zu binden. Es besteht also aus einem Grundgerüst und einer Funktion O, die an die Oberfläche bindet, sowie einer Funktion P, die mit dem Protein reagiert.



Abb. 15: Schematischer Aufbau einer kovalenten Proteinimmobilisierung: Die Bindung des Proteins (grün) an die Oberfläche (blau) kann mittels einer bifunktionalen Kupplungsmoleküls (links) erfolgen. Es verfügt über funktionelle Gruppen zur Bindung an die Transduceroberfläche (O) und an Proteine (P). Alternativ kann die Schicht zu Bindung von Proteinen auch in zwei oder mehr Reaktionsschritten aufgebracht werden (rechts). Dabei reagiert das erste Molekül über die Gruppe O mit der Oberfläche. Daran wird durch Reaktion der Gruppen a und b ein Molekül mit der zur Proteinbindung nötigen funktionellen Gruppe P gebunden.

Dieses Molekül kann als Ganzes eingesetzt oder erst in mehreren Schritten auf der Oberfläche synthetisiert werden (Abb. 15). Dabei wird zunächst ein Molekül über die funktionelle Gruppe O an die Oberfläche gebunden. Dieses Molekül reagiert über die Gruppe a mit der Gruppe b eines zweiten Moleküls. Diese verfügt über die chemische Funktion P für die Bindung eines Proteins. Die Wahl der reaktiven Gruppe O hängt von der zu beschichtenden Oberfläche, die der Gruppe P vom Protein ab. Letztendlich hat aber auch das restliche Molekül einen Einfluss auf die Eigenschaften der Beschichtung.

3.7.3 Chemische Aktivierung der Transduceroberfläche

Wie die Bindung an die Oberfläche erfolgt, hängt stark von deren chemischer Beschaffenheit ab. Je nach Material ist eine andere funktionelle Gruppe O (Abb. 15) nötig, um eine stabile Bindung an die Oberfläche zu erzielen. Einige organische Polymere verfügen schon über eine chemisch aktive Oberfläche, die zum Beispiel Hydroxylgruppen aufweist. Andere Polymere sind durch eine Umesterung chemisch zugänglich zu machen. Inerte organische Polymere lassen sich durch Oxidation unselektiv funktionalisieren. Bei oxidischen Oberflächen, wie sie Gläser, Metalloxide und unedle Metalle aufweisen, ist die Silanisierung ^[130-132] (Abb. 16) mit Alkoxy- und Chlorsilanen eine geeignete und oft genutzte Methode.



Abb. 16: Funktionalisierung oxidischer Oberflächen mit Alkoxysilanen: Durch die Silanisierung oxidischer Oberflächen können funktionelle Gruppen, wie Thiol- (oben) und Aminogruppen (unten) aufgebracht werden.

Im Fall von edlen Metalloberflächen, z. B. Gold, ist eine chemische nur schwer zu realisieren. Statt dessen eignen sich für edle Metalloberflächen selbstorganisierende Schichten ^[16, 133, 134], die durch langkettige Thiole gebildet werden. Werden bifunktionale Alkanthiole ^[135] verwendet, so ergibt sich eine sehr homogene Beschichtung. Zwischen Thiol und Metalloberfläche bildet sich zwar keine kovalente Bindung, aber die Stabilität einer Proteinimmobilisierung auf selbstorganisierenden

Thiolschichten ist ausreichend für biosensorische Anwendungen. Wie diese Thiolschichten basieren auch andere Filmtechniken nicht auf kovalenten Bindungen zur Oberfläche sondern auf physikalischen Wechselwirkungen. Für die Proteinimmobilisierung sind hier polyionische Schichten ^[128], Lipidschichten ^[136, 137] und Langmuir-Blodgett-Filme ^[47, 138, 139] interessant. Solche Schichten sind meist einfach herzustellen und bei der Wahl des Substrats ist man nicht auf Edelmetalle beschränkt. Allerdings ist die Stabilität dieser Schichten im Vergleich zu Thiolschichten und kovalent immobilisierten Schichten gering.

3.7.4 Silanisierung

Bei der in Kapitel 3.7.3 angesprochenen Silanisierung handelt es sich um eine Reaktion zwischen einem Silan und Hydroxylgruppen der oxidischen Oberfläche. Bei dieser nukleophilen Substitution (Abb. 17) werden Halogen- oder Alkoxy-Substituenten am Siliziumatom gegen oberflächengebundene O⁻ - oder OH -Gruppen ausgetauscht, was eine chemische Bindung zur Oberfläche herstellt.



 Abb. 17: Reaktionsmechanismus der Silanisierung: Die Bindung des Silans an die OH-Gruppen der Oberfläche erfolgt über eine nukleophile Substitution. Dabei wird zunächst eins der drei, an das Siliziumatom gebundenen Chloratome durch den Sauerstoff der Oberfläche ersetzt. Die beiden restlichen Chlor-Substituenten können ebenfalls nach diesem Mechanismus durch oberflächengebundene Sauerstoffatome ausgetauscht werden.

Hierbei wird eine vollständige Reaktion angestrebt, also der Austausch aller vorhandenen Abgangsgruppen. Die Reaktion kann in Lösung oder über die Gasphase erfolgen. Neben den drei Abgangsgruppen ist ein Alkylrest (meist Propyl), der in ω - Position eine funktionelle Gruppe (Amin, Carboxyl, Thiol,...) trägt, an das Siliziumatom gebunden. Die funktionelle Gruppe des Alkyls gibt der Oberfläche nach der Silanisierung ihre gewünschten chemischen Eigenschaften zur Immobilisierung von Proteinen oder Bindung von Kupplungsreagenzien.

Geringe Mengen Wasser begünstigen den Verlauf der Silanisierungsreaktion. Zuviel Wasser führt zu einer schnellen Hydrolyse des Silans und verhindert die Bindung an die Oberfläche. Daher sind in der Literatur verschiedene Verfahren zu finden, die mehr oder weniger wasserfrei arbeiten. Eine Variante einer wasserfreien Silanisierung ^[132] ist die in wasserfreiem Toluol. Nachteilig für den Erhalt einer sauberen funktionalisierten Oberfläche ist die Polymerisation des Silans. Dabei bilden sich Ablagerungen auf der Oberfläche, die die optischen Eigenschaften der Oberfläche verschlechtert. Diese Polymerisation tritt im Gegensatz zur Silanisierung in Lösung bei einer Reaktion in der Gasphase ^[131] nicht auf.

3.7.5 Struktur der Beschichtung

Betrachtet man die Struktur von Immobilisierungsschichten, so muss zwischen zwei Varianten (Abb. 18) unterschieden werden. Beide werden in der Biosensorik genutzt. Die Immobilisierung von Biomolekülen kann in einer Monolage oder in einer dreidimensionalen Matrix erfolgen. Entscheidend ist hierbei die Gerüststruktur der Immobilisierungsreagenzien bestimmt. Je nach Kettenlänge und Zahl der möglichen Reaktionsstellen für Proteine ergeben sich andere Strukturen. Ein dreidimensionaler Aufbau kann in seiner Struktur durch Polymerisation der einzelnen Ketten untereinander stabilisiert werden. Die in Verwendung einer solchen dreidimensionalen Matrix ermöglicht die Nutzung des gesamten sensitiven Bereichs einer Affinitätsmessung über den Brechungsindex. Dies erlaubt die Betrachtung einer größeren Stoffmenge. Eine einlagige Fixierung füllt nur einen Bruchteil des Messbereichs mit immobilisierten Proteinen. Ein mit einer Monolage arbeitendes Verfahren muss um eine Größenordnung empfindlicher sein als die Messung an einer dreidimensionalen Matrix.

Die Fixierung in einer Matrix hat aber auch Nachteile. Da die Liganden in der Matrix nicht frei beweglich sind, hat der Transport der Liganden durch die Matrix einen Einfluss auf das gemessene Interaktionsverhalten. Bei der Auswertung müssen Massentransportphänomene berücksichtigt werden. Die Wahl der Immobilisierungsstrategie hängt in erster Linie von der Leitungsfähigkeit des

Messverfahrens ab. Wenn möglich, ist eine Schicht gegenüber einer Matrix vorzuziehen.



Abb. 18: Vergleich der möglichen Immobilisierungsstrategien: Die Bindung eines Wechselwirkungspartners kann entweder flächig auf einer funktionellen Schicht erfolgen (links) oder im Volumen in einer funktionalisierten polymeren Matrix (rechts). Im Vergleich zur Schicht bindet die Matrix zwar deutlich mehr Proteine pro Fläche, allerdings beeinflusst die Diffusion des Substrats durch die Matrix das die Messung der Wechselwirkung.

3.7.6 Bindung des Proteins

Auch hier gibt es, wie schon bei der Bindung an die Oberfläche, eine große Anzahl möglicher Verfahren ^[118]. Proteine bestehen aus Aminosäuren, die über eine Peptidbindung zu einem Polymer (Abb. 19) verknüpft sind.



Abb. 19: Aufbau von Proteinen: Die einzelnen Aminosäuren sind über die α-ständige Aminogruppe mit der Carbonsäurefunktion der nächsten Aminosäure zu einem Polymer (hier aus sechs Aminosäuren) verbunden. Die einzelnen Aminosäuren tragen unterschiedliche Seitenketten R1 bis R6 Beispielhaft für die einzelnen Monomere ist die Aminosäure mit der Seitenkette R4 grau hinterlegt. An den Enden der Aminosäurenkette liegen die Carboxyl- (C-Terminus) und α-Aminogruppe (N-Terminus) frei vor.

Die zum Protein verbundenen einzelnen Aminosäuren tragen an ihren Seitenketten funktionelle Gruppen, die sich zum Knüpfen einer kovalenten Bindung eignen. Dabei handelt es sich um Amino-, Thiol-, Hydroxyl- und Carboxylgruppen. Proteine enthalten viele dieser potenziellen Bindungsgruppen, so dass es eine Vielzahl von möglichen Immobilisierungsreaktionen geben sollte. Es gibt aber einige Faktoren, die diese große Zahl einschränken. Die polymere Aminosäurenkette bildet eine dreidimensionale Struktur, die durch Wasserstoffbücken, ionische und hydrophobe Wechselwirkungen der Aminosäurenseitenketten stabilisiert wird. Hydrophobe aliphatische Aminosäuren (Abb. 20) sind dabei vorwiegend ins Innere der Struktur orientiert und für Kupplungsreaktionen nicht zugänglich.



Abb. 20: Struktur der vorwiegend hydrophoben aliphatischen Aminosäuren

Neben diesem sterischen Hindernis spricht noch eine weitere Tatsache gegen die Bindung an aliphatische Aminosäuren. Da die Immobilisierung unter Erhalt der Proteinfunktionalität erfolgen soll, können nur Kupplungsreaktion genutzt werden, die in wässrigem Medium unter milden Bedingungen ablaufen. Wegen ihres hydrophoben Charakters sind die aliphatischen Aminosäuren für solche Reaktionen nicht zugänglich.

Unter den essenziellen Aminosäuren gibt es drei Vertreter mit aromatischen Seitenketten. Im Fall von Tyrosin bildet dieser aromatische Ring mit einer Hydroxylgruppe eine Phenolgruppe. Wegen ihrer abweichenden chemischen Eigenschaften wird sie bei dieser Klassifizierung zu den ionisierbaren Aminosäuren (Abb. 23) gezählt.



Abb. 21: Struktur der aromatischen Aminosäuren

Phenylalanin (Abb. 21) besitzt aufgrund seiner Phenylseitenkette einen zu hydrophoben Charakter. Der Indonylring von Tryptophan (Abb. 21) ist eine reaktive und für Kupplungsreaktionen geeignete Funktionalität. Allerdings ist Tryptophan wegen seiner Hydrophobizität ebenfalls sterisch schlecht zugänglich ist.

Die restlichen essenziellen Aminosäuren sind vorwiegend hydrophil. Unter ihnen gibt es vier Vertreter (Abb. 22), die eine polare Seitenkette aufweisen.



Abb. 22: Struktur der polaren Aminosäuren mit hydrophiler Seitenkette

Diese Aminosäuren sind vorwiegend auf oder nahe der Oberfläche der dreidimensionalen Proteinstruktur zu finden. Sie sind zwar sterisch für Bindungsreaktionen zugänglich, aber nicht sonderlich reaktiv, da sich die Nukleophilie ihrer Hydroxyl- und Aminogruppen nicht wesentlich von der des Wassers unterscheidet.

Für eine Kupplungsreaktion am besten geeignet sind Aminosäuren (Abb. 23), mit ionisierbaren Seitenketten. Zu dieser Gruppe sind auch die C- und N-terminalen Aminosäuren der Peptidkette zu rechnen. Im unprotonierten Zustand enthalten diese Aminosäuren starke Nukleophile, die sich für Additions- und Substitutionsreaktionen eignen.



Abb. 23: Struktur der polaren Aminosäuren mit ionisierbarer Seitenkette

3.7.7 Reaktionen zur Bindung an Aminogruppen

Die Bindung an die Aminogruppen (Abb. 24) des zu immobilisierenden Proteins kann über Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen erfolgen. Die Alkylierung ist eine nukleophile Substitution statt, in deren Verlauf eine Abgangsgruppe des Alkylsubstituenten gegen die Aminogruppe ausgetauscht wird. Die Acylierung läuft nach demselben Mechanismus ab. Hierbei wird eine Abgangsgruppe einer aktivierten Carbonsäure gegen die nukleophile Aminogruppe ausgetauscht.



Abb. 24: Reaktionsverlauf der Alkylierung (oben) und Acylierung (unten) einer Aminogruppe: Bei Reaktionen verlaufen nach dem Mechanismus der nukleophilen Substitution. Bei der Alkylierung wird eine Abgangsgruppe X an einem Alkyl gegen ein Nukleophil, hier eine Aminogruppe, ausgetauscht. Die Acylierung verläuft nach einem ähnlichen Schema. Im Unterschied zur Alkylierung erfolgt die Substitution an einer aktivierten Carbonsäure.

3.7.8 Reaktionen zur Bindung an Carboxylgruppen

Durch Umsetzung der Carbonylgruppe zu einem Aktivester, Knüpfung einer Amidbindung oder einer anderen reaktiven Carbonylverbindung wird sie aktiviert. Sie kann so als Acylierungsreagenz an Hydroxyl-, Thiol- oder Aminogruppen binden (Abb. 25). Die Bildung eines Aktivesters ^[140] erfolgt durch Reaktion mit Carbodiimid. Die Acylierung erfolgt über eine Amidzwischenstufe durch Reaktion mit einem Amid bildenden Reagenz, wie zum Beispiel Carbonyldiimidazol. Dabei entsteht Imidazol und Kohlendioxid als Nebenprodukt. Die Carbonylgruppe kann auch durch Reaktion mit einem Carbodiimid, zum Beispiel Sulfo-NHS ^[141] aktiviert werden. Alle Reaktionen wandeln die Carboxylgruppe in ein Acylierungsreagenz um. Sie kann so mit Alkoholen zu Estern, mit Thiolen zu Thioestern und mit Aminen zu Amiden reagieren.

Über die drei angesprochenen Reaktionsverläufe ist es möglich eine Bindung zwischen einer Carboxylgruppe des Proteins und Hydroxyl-, Thiol- oder Aminogruppe auf der Transduceroberfläche knüpfen.



Abb. 25: Reaktionen zur Bindung an Carboxylgruppen. Die Bindung an Carboxylgruppen erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird die Carbonsäure in ein reaktives Acylierungsreagenz überführt. Dies kann durch Bildung eines Aktivesters (links), Umsetzung zu einem Carbonsäureimids (Mitte) oder Umsetzung mit Sulfo-NHS erfolgen. Die so aktivierte Carbonsäure kann dann an Thiole, Alkohole und Amine binden

3.7.9 Reaktionen zur Bindung an die Thiolgruppe des Cysteins

Unter den möglichen Reaktionen zur Bindung der Thiolgruppe (Abb. 27) des Cysteins auf die Transduceroberfläche ist die Bildung von Disulfidbrücken (Abb. 26) hervorzuheben. Disulfidbrücken dienen in Proteinen zu Stabilisierung der Tertiärstruktur. Anstatt zwischen zwei Cysteinen des Proteins kann eine Disulfidbrücke zwischen einem freien Cystein des Proteins und einer Thiolgruppe auf der Transduceroberfläche geknüpft werden. Wie im Fall der Aminogruppen (Kap. 3.7.7) kann die Bindung an Thiolgruppen auch durch Acylierungs- und Alkylierungsreaktionen erfolgen.



Abb. 26: Bildung von Disulfidbrücken: Die Bindung zwischen zwei Thiolgruppen können über Redoxreaktionen geknüpft und aufgebrochen werden. Dies gilt in gleicher Weise für Disulfidbrücken zwischen zwei Cysteinen und Brücken zwischen Cystein und einem anderen Molekül, welches eine Thiolgruppe enthält.



Abb. 27: Mögliche Reaktionen zur Bindung an die Thiolgruppe des Cysteins: Thiole reagieren mit Alkylierungsreagenzien zu Thioetern (oben links). Ensprechend ergibt eine Umsetzung mit Acylierungsreagenzien Thioester (oben rechts). Durch Reaktion mit Pyridindisulfidverbindungen (rechts unten) kann über eine Schwefelbrücke eine Bindung geknüpft werden. Diese ist wie die Bindung an Maleimid selektiver als Acylierung und Alkylierung.

3.7.10 Reaktionen zur Bindung an Phenolgruppen

Tyrosin ist die einzige Aminosäure mit einer Hydroxylgruppe, die für eine Immobilisierungsreaktion interessant ist. Zusammen mit der Hydroxylgruppe bildet mit dem aromatischen Ring des Tyrosins eine Phenolgruppe. Zur Bindung an die Phenolgruppe (Abb. 28) eignen sich wie schon im Fall der Amino- und Thiolgruppe Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen. Eine weitere Möglichkeit ist die Umsetzung mit einer Diazoniumverbindung zu einer Azoverbindung. Durch Reaktion mit einen Amin und Formaldehyd, der Mannisch Kondensation, kann ebenfalls eine Bindung zum Tyrosin geknüpft werden. Die Mannisch Kondensation und Reaktionen mit Diazoverbindungen binden nicht direkt an die Hydroxylgruppe, sondern in Meta-Position an den aromatischen Ring.



Abb. 28: Mögliche Reaktionen zur Bindung an die Phenolgruppe von Tyrosin: Alkylierungs- (oben links) oder Acylierungsreagenzien (oben rechts) können durch nukleophile Substitution ihre Abgangsgruppe X gegen die Hydroxylgruppe des Tyrosins tauschen und so eine Bindung bilden. Die Umsetzung mit Diazoverbindungen (unten links) und die Mannisch Kondensation (unten rechts) knüpfen im Unterschied zu Alkylierung und Acylierung eine Bindung an den aromatischen Ring.

3.7.11 Immobilisierung unter Erhalt der biochemischen Funktionalität

Die immobilisierte Proteinschicht muss nach der Bindung an die Transduceroberfläche weiterhin biochemisch aktiv sein. Nur so ist die Beobachtung immobilisierten der Wechselwirkung Proteins mit potenziellen Wechselwirkungspartnern möglich. Durch die Immobilisierung darf es zu keiner chemischen Veränderung des reaktiven Zentrums des Proteins oder sterischen Blockade des Reaktionszentrums kommen. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die Immobilisierungsstrategie individuell an das zu untersuchende Protein anzupassen. Sind mehrere funktionelle Gruppen für die Immobilisierung zugänglich, so ergeben sich auch mehrere mögliche räumliche Orientierungen des fixierten Proteins auf der Transduceroberfläche. Die ideale funktionelle Gruppe für die Immobilisierung des Proteins liegt möglichst weit von dessen reaktiven Zentrum entfernt, um den Zugang für die entsprechenden Wechselwirkungspartner nicht zu verlegen und kommt auf der Oberfläche des Proteins nur einmal vor.

3.8 Herstellung des biochemisch sensitiven Transducers

3.8.1 PLZT Keramik als Transducermaterial

Transparente PLZT Keramiken sind Werkstoffe mit einem sehr großen Anwendungspotenzial. Umso erstaunlicher ist, dass ein derart interessanter Werkstoff noch immer zu keiner breiten technischen Anwendung gefunden hat. Bis auf die militärische Nutzung und die Verwendung als Bauteil in lithografischen Großgeräten ^[48] konnte sich dieses interessante Material bisher nicht durchsetzen. Einer breiten technischen Nutzung stehen zu hohe Produktionskosten entgegen. Die Herstellung nach dem Stand der Technik ist zu aufwendig. Günstige, nach dem Mischoxidverfahren hergestellte Pulver können nur über druckunterstützte Sinterverfahren zu transparenten Keramiken verarbeitet werden. Einfache Sinterverfahren erfordern zur Herstellung transparenter Keramiken qualitativ hochwertige Pulver, die nasschemisch hergestellt werden müssen ^[101]. Es wurden zahlreiche Versuche ^[48] unternommen, den Produktionsaufwand für transparenter PLZT Keramiken zu reduzieren. Ein einfacher Weg zur Herstellung transparenter PLZT Keramiken wurde bisher nicht gefunden.

Nach den Überlegungen in Kapitel 3.2.13 sollte die Verwendung nanoskaliger Titan- und Zirkonoxidpulver eine Herstellung qualitativ hochwertiger PLZT Pulver

über den Mischoxidprozess ermöglichen. Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von PLZT Pulvern über die Mischoxidroute und die Fertigung transparenter Keramiken über einfachen Sinterprozess. Gelingt dies, so ist nach über 35 Jahren Forschung auf dem Gebiet der transparenten PLZT Keramiken ein einfacher Weg zur Herstellung dieses interessanten Materials gefunden.

Eine weitere zu beantwortende Fragestellung ist die Anwendbarkeit der Mikrowellentechnologie zur Erwärmung von Materialien für den Kalzinierungs- und Sinterprozess von PLZT Keramiken. Wie in Kapitel 3.6 erläutert wurde, kann die Nutzung von Mikrowellenöfen zu einer Verkürzung der Prozesszeiten bei der Herstellung von PLZT Keramiken führen.

Ein weiteres Problem bei der Herstellung transparenter PLZT Keramiken wurde erst im Laufe der durchgeführten Untersuchungen offensichtlich. Wie die durchgeführten Sinterexperimente gezeigt haben (Kap. 5.5.2), tritt bei der Herstellung transparenter PLZT Keramiken aus Presslingen eine hohe Ausschussrate auf. Dieses Phänomen wurde in der Literatur bisher nicht behandelt. Die Ursachen für die schlechten optischen Eigenschaften eines Teils der Keramiken liegen in der mangelnden Homogenität und Gründichte der Presslinge und werden in Kapitel 6.4 eingehend diskutiert. Es ist bekannt, dass mittels elektrophoretischer Abscheidung homogene Grünkörper mit hoher Gründichte geformt werden können. Daher soll dieses im Zusammenhang mit der Herstellung transparenter PLZT Keramiken noch nicht genutzte Verfahren hinsichtlich seiner Tauglichkeit geprüft werden. Führt es zu einer deutlichen Verringerung der Ausschussrate, so sollte dies die Herstellungskosten transparenter PLZT Keramiken äquivalent senken und die Herstellung großflächiger Stücke unter ökonomischen Gesichtspunkten ermöglichen.

3.8.2 Aufbringen der biochemisch sensitiven Schicht

Die zahlreichen Möglichkeiten und Varianten zur Immobilisierung von Biomolekülen auf dem Transducer wurden in Kapitel 3.7 behandelt. Für die beabsichtigte Anwendung, dem Aufbringen einer biochemisch sensitiven Beschichtung auf der Oberfläche des interferometrischen Transducer, ist eine kovalente Immobilisierung von Proteinen am besten geeignet. Eine Immobilisierung über Physisorption ergibt keine Schichten, die bezüglich Stabilität und Ordnung der Zielanwendung genügen. Eine auf einer Affinitätsreaktion beruhende Immobilisierung setzt ohnehin die Immobilisierung eines Biomoleküls voraus, so dass dieses Verfahren auf eine kovalente Immobilisierung zurückgeführt werden kann. Für die

kovalente Proteinimmobilisierung steht eine große Auswahl gut untersuchter Strategien zur Verfügung.

Da der Transducer aus PLZT Keramik bestehen soll, empfiehlt sich für die Bindung an die Transduceroberfläche eine Silanisierungsreaktion. Bis auf die bereits angesprochene Problematik der Polymerisation und Bildung von Mehrfachschichten ist die Silanisierung von Oberflächen technisch ausgereift und wird in vielen Bereichen der Oberflächenbehandlung und Veredlung genutzt. Gerade diese Bildung von polymeren Agglomeraten auf der Oberfläche des Transducers ist als ausgesprochen kritisch für die Zielanwendung zu sehen. Da das Messprinzip die Bestimmung des Verhältnisses der Brechungsindizes an der Grenzschicht zwischen Transducer und mobiler Phase vorsieht, können sich polymere Ablagerungen ohne biochemische Aktivität in diesem Bereich als störend erweisen. Es ist daher im Rahmen dieser Arbeit zu überprüfen, ob diese Polymerisation bei Silanisierung in flüssiger Phase verhindert werden kann. Ein Ansatz ist die deutliche Verringerung der Konzentration an Silan während der Beschichtung.

Die Auswahl der funktionellen Gruppe, über die das Protein gebunden werden soll, ist in hohem Maße vom Protein selbst abhängig. Für ein optimales Ergebnis empfiehlt es sich die Immobilisierungsstrategie in diesem Punkt speziell auf das betreffende Protein anzupassen. Im Fall dieser Arbeit wurde Cytochrom c als Modellprotein ausgewählt. Cytochrom c ist aufgrund seiner intensiven Farbe gut für spektrometrische Nachweise geeignet und soll für die Immobilisierungsversuche verwendet werden. Die Auswahl einer funktionellen Gruppe für die Immobilisierung ist einfach, da Cytochrom c eine einzige zugängliche Thiolgruppe besitzen, was eine Fixierung mit homogener Orientierung ermöglicht. Dazu empfehlen sich nach dem Stand der Forschung zwei unterschiedliche Strategien.

Eine Möglichkeit ist eine einstufige Immobilisierung, die direkt ein Silan mit einer Thiolgruppe an die Oberfläche bindet. Dazu kann 3-Mercaptotrimethoxypropylsilan verwendet werden (Abb. 16). Die zweite Variante arbeitet mit einer zweistufigen Kopplungsreaktion, bei der zunächst durch Silanisierung 3mit Aminotrimethoxypropylsilan Aminogruppen auf die Oberfläche gebracht werden. Mittels eines bifunktionalen Kopplungsreagenzes, welches eine funktionelle Gruppe zur Bindung an Aminogruppen und eine funktionelle Gruppe zur Bindung an Thiolgruppen besitzt, wird dann die Verbindung zwischen Oberfläche und Protein hergestellt. 6-Maleinimidocapronsäure-N-succinimidylester erscheint für diese Reaktion geeignet. Beide Varianten zeichnen sich im Vergleich mit anderen

Kopplungsreaktionen, wie Acylierungen und Alkylierungen, durch eine hohe Selektivität für die Bindung an die Thiolgruppe des Cytochrom c aus und sollen im Rahmen dieser Arbeit erprobt und verglichen werden.

4 Experimentelle Durchführung

Die durchgeführten Experimente dienten der Herstellung von PLZT Keramiken und der Immobilisierung von Proteinen auf oxidischen Oberflächen. Kapitel 4.1 erklärt den Aufbau der Öfen zum Kalzinieren der PLZT Pulver und Sintern der Keramiken. In Kapitel 4.2 werden die Herstellung von PLZT Pulvern mittels des Mischoxidverfahrens und die Analyse dieser Pulver beschrieben. Anschließend werden in Kapitel 4.3 verschiedene Verfahren zur Herstellung von Grünkörpern aus PLZT Pulvern und deren Charakterisierung erläutert. In Kapitel 4.4 werden verschiedenen Sinterverfahren für PLZT Keramiken und deren optische Charakterisierung vorgestellt. Kapitel 4.6 beschreibt zwei Verfahren zur Silanisierung von Glasoberflächen, zwei Strategien zur Immobilisierung von Proteinen und Methoden zur Charakterisierung der modifizierten Oberflächen und Proteinschichten.

4.1 Aufbau der verwendeten Öfen

Für die Kalzinierungs- und Sinterexperimente wurden zwei Rohröfen verwendet. In einem der Öfen (Abb. 30) wurden die Kalzinierungsexperimente unter normaler Atmosphäre durchgeführt. Der andere Ofen (Abb. 33) wurde für Sinterversuche unter verschiedenen Atmosphären verwendet. Beiden Öfen lag ein gemeinsames Aufbauprinzip zugrunde. Sie unterschieden sich bis auf kleine Details lediglich in den Maßen der Arbeitsrohre (siehe Tab. 2). Der Sinterofen wurde zusätzlich für den Betrieb mit verschiedenen Gasen ausgelegt. Beide Öfen bestanden aus einem zvlindrischen Fibrothal-Heizelement der Firma KANTHAL mit einem Innendurchmesser von 90 mm und einer Länge von 500 mm. Ein Keramikrohr aus Aluminiumoxid diente als Probenkammer. Zur Wärmeisolierung wurde der Spalt zwischen Heizelement und Ofenrohr mit Keramikfasermatten verschlossen. Im Inneren des Rohrs wurden Zirkar-Faserplatten als Isolierung verwendet. Diese Maßnahmen verbesserten die Heizeffizienz und sorgten für ein gleichmäßiges Temperaturprofil im Ofenrohr. Im Kalzinierungsofen wurde auf beiden Seiten eine Faserplatte eingesetzt. Im Sinterofen wurden jeweils zwei Faserplatten im Abstand von etwa 5 cm in das Rohr eingesetzt. Im Fall des Sinterofens mussten diese Platten regelmäßig nach 10 bis 15 Sinterversuchen ausgetauscht werden, da die Platten sich in der Bleioxidatmosphäre veränderten und sich zersetzten.

Tab. 2:	Technische Daten der in	der Arbeit verwendeten	Kalzinierungs- und Sinteröfen
---------	-------------------------	------------------------	-------------------------------

Daten	Kalzinierungsofen	Sinterofen
Heizelement	Fibrothal (KANTHAL)	Fibrothal (KANTHAL)
T _{max} (°C)	1300	1300
Länge	500 mm	500 mm
Innendurchmesser	83 – 87 mm	82 – 87 mm
Arbeitsrohr	AI_2O_3	AI_2O_3
Länge (mm)	1000	1000
Innendurchmesser (mm)	70	50
Außendurchmesser (mm)	80	60
Thermoelement	Pt-Rh	Pt-Rh
Arbeitsatmosphäre	Luft	Luft, Ar, O ₂ , H ₂ , N ₂



Abb. 29: Konstruktionszeichnung der Flansche; zum Anschluss an kommerziell erhältliche Vakuumbauteile DIN KF50 (links) für Aluminiumoxidkeramikrohre mit einem Außendurchmesser von 60 mm und Flanschdeckel für Aluminiumoxidkeramikrohre mit einem Außendurchmesser von 70 mm

An beiden Enden der Ofenrohre wurden mit Epoxidharz Flanschen (Abb. 29) aus Aluminium aufgeklebt. Die zugehörigen Flanschdeckel wurden mit Schlauchanschlüssen versehen.
4.2 Herstellung des PLZT Pulvers

4.2.1 Herstellung des PLZT Pulvers nach dem Mischoxidverfahren

Die Herstellung des PLZT Pulvers erfolgte über das Mischoxidverfahren (Abb. 9). Dieses Verfahren wurde für alle synthetisierten Pulver verwendet. Zur Herstellung von reinem PLZT Pulver wurden die einzelnen Oxide, Blei- (SIGMA ALDRICH), Lanthan- (FLUKA), sowie nanoskaliges Zirkon- und Titanoxid (beides DEGUSSA), entsprechend der Überlegungen in Kapitel 3.8.1 in der stöchiometrischen Zusammensetzung gemäß der Gleichung 6 eingesetzt.

$$Pb_{1-x}La_{x}(Ti_{y}Zr_{1-y})_{1-\frac{1}{4}x}$$
 (GI. 6)

Neben diesem reinen PLZT Pulver wurden auch Pulver mit einem Bleioxidüberschuss von 5 und 10 % bezüglich des Bleioxidgehalts nach Gleichung 6 hergestellt. Das zusätzliche Bleioxid wurde entweder direkt mit der stöchiometrischen Bleioxidmenge eingesetzt oder nach der Kalzinierung im zweiten Mahlprozess mit dem PLZT Pulver vermahlen. Gemäß Tabelle 3 wurden Titan- und Zirkonoxid eingewogen und in 350 ml Ethanol suspendiert. Diese Suspension wurde mit den entsprechenden Mengen Blei- und Lanthanoxid in einen 500 ml Mahlbecher eingefüllt.

Tab. 3:Einwaage der Blei-, Lanthan-, Titan- und Zirkonoxidpulver zur Herstellung von 0,5 molPLZT Pulver

Pulver	PbO (g)	$La_2O_2(g)$	ZrO ₂ (g)	TiO₂ (g)
PLZT, rein	121,867	8,797	46,976	16,397
PLZT + 5 % PbO	127,960	8,797	46,976	16,397
PLZT + 10 % PbO	134,054	8,797	46,976	16,397

Es fanden Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 30 mm Verwendung. Um eine Verunreinigung mit Fremdionen durch Abrieb des Mahlwerkzeugs zu verhindern, wurden Mahlkugeln und Becher aus Zirkonoxidkeramik verwendet. Das Gemisch aus Oxidpulvern wurde sechs Stunden mittels einer Kugelmühle (RETSCH) gemahlen und dann über Nacht im Abzug getrocknet. Um das restliche Ethanol aus dem Pulvergemisch zu entfernen, wurde es anschließend 12 Stunden im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.



Abb. 30: Schematische Darstellung des Aufbaus des Kalzinierungsofens: Das zu kalzinierende Oxidgemisch (PbO, La₂O₃, ZrO₂ und TiO₂) (7) wurde in einem Aluminiumoxidtiegel (5) in einem Ofenrohr aus Aluminiumoxidkeramik (6), an den Aluminiumflanschen (2) mit Epoxidharz befestigt sind, platziert. Der Aufbau wurde mittels eines Fibrothal-Heizelements (4) erwärmt. Zur besseren Isolation wurden im Rohr und in den Freiräumen zwischen Rohr und Heizelement Keramikfasermatten (3) bzw. Zirkar-Faserplatten (1) angebracht. Die Temperaturmessung erfolgte über ein Pt/Rh-Peltierelement (8).

Das so erhaltene Pulvergemisch wurde in ein Aluminiumoxidschiffchen in einem Rohrofen (Abb. 30) kalziniert. Die Pulver wurden zwischen 15 und 120 Minuten bei einer Temperatur von 500 bis 1000 °C behandelt (Abb. 31). Die kalzinierten Pulver werden dann wiederum sechs Stunden unter Verwendung des Zirkonoxidkeramikmahlwerkzeuges in Ethanol gemahlen, über Nacht im Abzug und dann 12 Stunden im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.



Abb. 31: Temperaturverlauf im Rohrofen während der Kalzinierungsexperimente: Die Aufheizrate betrug 5 °C pro Minute, so dass nach 100 bis 200 Minuten die angestrebte Kalzinierungstemperatur erreicht wurde. Nach einer Kalzinierungsdauer von 60 Minuten wurde der Ofen zunächst kontrolliert mit ebenfalls 5 °C pro Minute abgekühlt. Ab einer Temperatur von etwa 400 °C sank die natürliche Abkühlgeschwindigkeit des Ofenaufbaus unter 5 °C pro Minute, so dass ab dieser Temperatur ein Abkühlen mit natürlicher Abkühlrate erfolgt. Es werden exemplarisch die Temperaturprofile für Kalzinierungsexperimente bei 500 °C (hellblau), 600 °C (dunkelblau), 700 °C (rot), 800 °C (grün), 900 °C (türkis) und 1000 °C (violett) dargestellt.

4.2.2 Mikrowellenkalzinierung

Als Alternative zu der herkömmlichen Kalzinierung im Ofen wurde eine Erwärmung mittels Mikrowellen erprobt. Zur besseren Handhabbarkeit wurden aus den, wie beim herkömmlichen Mischoxidverfahren vermahlenen, Oxidpulvern Presslinge gefertigt. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Pyrometers (HEIMANN), das anhand einer im Ofen erwärmten PLZT Probe kalibriert (Abb. 32) wurde. Die Proben wurden zwischen 5 und 30 Minuten auf 500 bis 1000 °C erwärmt. Die Presslinge wurden nach der Kalzinierung sechs Stunden in Ethanol gemahlen und das gemahlene Pulver 12 Stunden im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.



Abb. 32: Kalibrierung des Pyrometers; Ein Pressling aus PLZT beziehungsweise aus dem unkalzinierten Oxidgemisch (PbO, La₂O₃, ZrO₂ und TiO₂) wurde im offenen Rohrofen erwärmt, wobei seine Temperatur mit einem Thermoelement (Pt/Rh) und dem Pyrometer gemessen wurde.

4.2.3 Charakterisierung der PLZT Pulver

Die Charakterisierung der PLZT Pulver erfolgte vorrangig durch Röntgendiffraktometrie. Die Messungen wurden mit einem Röntgendiffraktometer (D500, SIEMENS) mit einem ortsauflösenden Detektor unter Verwendung von CuK_{α 1} Strahlung ausgeführt. Die Partikelgröße und Form wurde durch Untersuchung der Pulver mit einem Rasterelektronenmikroskop (JXA-840A, JOEL) bestimmt. Die Partikelgrößenverteilung wurde durch Photonenkorrellationsspektroskopie (Zeta-Sizer 3000, MALVERN) ermittelt.

4.3 Herstellung der PLZT Grünkörper

4.3.1 Herstellung von Grünkörpern durch uniaxiales Kaltpressen

Durch uniaxiales Kaltpressen wurden zylindrische Presslinge hergestellt. Presswerkzeuge mit Durchmessern von 9 bis 60 mm fanden dabei Verwendung. Die Presslinge wurden mittels einer hydraulischen Presse hergestellt. Zur Ermittlung geeigneter Pressparameter wurden Probenreihen von bei verschieden starkem Druck verdichteten Presslingen untersucht. Die Pressdauer betrug 5 Minuten.

4.3.2 Suspensionsherstellung

Abscheideexperimente PLZT Für die wurden Suspensionen mit unterschiedlichen Füllgraden und Additiven hergestellt. Als Dispergiermedium wurde bidestilliertes Wasser verwendet. Die Einstellung des pH-Werts erfolgte mittels Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) als Base und Essigsäure. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter (CG843, SCHOTT) gemessen. Die PLZT Pulver wurden sukzessive mit Hilfe eines Dissolvers (LDV1, PC LABORSYSTEME) im Wasser suspendiert. Es wurden Suspensionen mit und ohne Dispergiermittel hergestellt. Je nach pH-Wert wurden Dispex A oder Dispex N (beides CHIBA) verwendet. Die Dosierung des Dispersionsmittels entsprach 0,1 bis 2 % der Masse des zu dispergierenden PLZT Pulvers. Die Stabilität der Suspensionen wurde durch Sedimentationsversuche in einem 10 ml Messzylinder untersucht.

4.3.3 Elektrophoretische Abscheidung

Die elektrophoretische Formgebung erfolgte in einer Elektrophoresezelle mit einem effektiven Querschnitt von 40 x 40 mm². Die Abscheidung erfolgte senkrecht zur Wirkungsrichtung der Gravitation. Als Elektrodenmaterial wurde Grafit verwendet. Grafit wurde wegen seiner chemischen Beständigkeit und seiner leicht von Blei und Blei(IV)oxid zu reinigenden Oberflächen gewählt. Der Elektrodenabstand betrug 25 mm. Die Elektrophoresezelle wurde etwa 3 cm hoch mit einer Suspension der PLZT Pulvern gefüllt. Die elektrische Leitfähigkeit der verwendeten Suspensionen wurde mit einer Leitfähigkeitsmesszelle (LF340, WTW) ermittelt.

4.3.4 Elektrophoretische Abscheidung nach dem Membranverfahren

Im Unterschied zur einfachen elektrophoretischen Abscheidung wurde beim Membranverfahren die Elektrophoresezelle durch eine Membran in zwei Bereiche unterteilt. Als Membran fanden Folien aus regenerierter Zellulose Anwendung. Diese wurden zur Verbesserung ihrer Stabilität zwischen zwei Kunststoffrahmen eingespannt. Vor ihrem Einsatz wurden die Membranen 30 min in destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Die PLZT Suspension wurde so in die geteilte Zelle eingefüllt, dass sich die PLZT Partikel im elektrischen Feld an der Membran

abscheiden. Die andere Hälfte der Zelle wurde mit destilliertem Wasser gefüllt. Die Leitfähigkeit des Wassers wurde mit einer Leitfähigkeitsmesszelle (LF340, WTW) bestimmt und mit TMAH beziehungsweise Essigsäure auf Werte zwischen 3 und 12 eingestellt.

4.4 Sintern der PLZT Keramiken

4.4.1 Freies Sintern

Der apparative Aufbau der Sinterexperimente (Abb. 33) entspricht weit gehend dem der Kalzinierungsversuche. Die zu sinternden Grünkörper wurden in einem offenen Tiegel aus Aluminiumoxidkeramik platziert. Der Tiegel wurde mittig in das Rohr des Sinterofens gestellt. Um ein gleichmäßiges Temperaturprofil im Ofen zu erreichen, wurden auf beiden Seiten des Rohrs je zwei Isolierplatten aus Zirkar-Fasern aufgestellt.



Abb. 33: Schematische Darstellung des Aufbaus des Sinterofens: Die zu sinternden PLZT Grünkörper (7) wurden in einem Aluminiumoxidtiegel (5) in einem Ofenrohr aus Aluminiumoxidkeramik (6), an dem Aluminiumflanschen (2) mit Epoxidharz befestigt wurden, platziert. Der Aufbau wurde mittels eines Fibrothal-Heizelements (4) erwärmt. Zur besseren Isolation wurden im Rohr und in den Freiräumen zwischen Rohr und Heizelement Keramikfasermatten (3) bzw. Zirkar-Faserplatten (2) angebracht. Die Temperaturmessung erfolgte über ein Pt/Rh-Peltierelement (8).

Um die Kontamination der Raumluft mit Bleioxiddämpfen zu vermeiden, wurde der Gasauslass des Ofens mit dem Hausabgassystem über eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche verbunden, dies sorgte für einen leichten Unterdruck im Ofenrohr. Die PLZT Grünkörper wurden bei 950 bis 1250 °C über einen Zeitraum von einer bis 20 Stunden gesintert (Abb. 34).



Abb. 34: Temperaturverlauf Sinterexperimente: Die Aufheizrate betrug 5 °C pro Minute, so dass nach 180 bis 240 Minuten die jeweils angestrebte Sintertemperatur erreicht wurde. Es wurden Sinterexperimente mit Sinterzeiten von einer bis 100 Stunden durchgeführt. Hier sind exemplarisch Experimente mit Sinterzeiten von 120 Minuten dargestellt. Nach diesen 120 Minuten wurde der Ofen zunächst kontrolliert mit ebenfalls 5 °C pro Minute abgekühlt. Ab einer Temperatur von etwa 700 °C sank die natürliche Abkühlgeschwindigkeit des Ofenaufbaus unter 5 °C pro Minute, so dass ab dieser Temperatur ein Abkühlen mit natürlicher Abkühlrate erfolgte.

4.4.2 Sintern unter Schutzatmosphäre

Der apparative Aufbau dieser Experimente entspricht weit gehend dem des freien Sinterns (Abb. 33). Die Grünkörper wurden zusätzlich in PLZT Pulver eingebettet und der Aluminiumoxidtiegel wurde mit einer Platte aus Aluminiumoxid abgedeckt (Abb. 35). Es wurde mit verschiedenen Masseverhältnissen zwischen Schutzpulver und Grünkörpern gearbeitet. Verhältnisse von 1:1 bis 1:100 wurden erprobt. Die Sinterexperimente wurden in Luft bei leichtem Unterdruck und in Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Dazu wurde der Ofen über die Gaszufuhr des Ofenrohrs mit Sauerstoff bei einem Gasfluss von 100 ml/min gespült. Die Grünkörper wurden bei 1020 bis 1220 °C über einen Zeitraum von bis zu 50 h gesintert.



Abb. 35: Schematische Darstellung des Aufbaus des Sinterversuchs mit Schutzatmosphäre: Die zu sinternden PLZT Grünkörper (7) werden in PLZT Pulver eingebettet in einem abgedeckten Aluminiumoxidtiegel (5) in einem Ofenrohr aus Aluminiumoxidkeramik (6), an dem Aluminiumflanschen (2) mit Epoxidharz befestigt sind, platziert. Der Aufbau wird mittels eines Fibrothal-Heizelements (4) erwärmt. Zu besseren Isolation wurden im Rohr und in den Freiräumen zwischen Rohr und Heizelement Keramikfasermatten (3) bzw. Zirkar-Faserplatten (2) angebracht. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Pt/Rh-Peltierelement (8).

4.4.3 Mikrowellensintern

Alternativ zur Sinterung durch konventionelle Erwärmung der Grünkörper wurden Sinterexperimente in einem Mikrowellenofen durchgeführt. Dazu wurde die Mikrowellenanlage verwendet, in der auch die Kalzinierungsexperimente (Kap. 4.2.2) durchgeführt wurden.

4.4.4 Heißpressen

Zum Zwecke vergleichender Untersuchungen wurden Keramiken mittels druckunterstützter Sinterverfahren hergestellt. Im Fall des Heißpressens wurde das PLZT Pulver zunächst auf herkömmlichem Wege zu Presslingen verarbeitet. Diese Grünkörper wurden in einer Grafitpressform mit passendem Innendurchmesser induktiv auf 1200 °C erwärmt und dann unter einem Druck von 50 MPa verdichtet (Abb. 36).



Abb. 36: Temperatur- (rot) und Druckverlauf (blau) während des Heißpressexperiments

4.4.5 Heißisostatisches Pressen

Im Fall des heißisostatischen Pressens wurden vorgesinterte PLZT Keramiken verwendet, um kapselfrei arbeiten zu können. Es wurde eine heißisostatische Presse (Labohip, PHI TECHNOLOGIES) mit Platin-Heizelement verwendet und Argon als Betriebsgas eingesetzt. Die vorgesinterten PLZT Keramiken wurden in einem verschließbaren Tiegel aus Aluminiumoxid im Druckbehälter der Presse platziert. Es wurden aus der Literatur bekannte und schon durch die vorangegangenen Sinterexperimente bestätigte Prozessparameter gewählt (Abb. 37).



Abb. 37: Temperatur- (rot) und Druckverlauf (blau) während des heißisostatischen Pressens

4.5 Charakterisierung der hergestellten PLZT Keramiken

4.5.1 Dichtebestimmung

Die Dichte der getrockneten Grünkörper, sowie der bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Keramiken wurde gravimetrisch nach der archimedischen Auftriebsmethode mit Hilfe einer Analysenwaage (AC211S, SARTORIUS) und eines Dichtebestimmungs-Sets (YDK01, SARTORIUS) gemessen. Dazu wurden die Proben zunächst an Luft gewogen (m_L) und anschließend ihr Auftriebsgewicht in Wasser bestimmt (m_A). Währenddessen wurde die Temperatur der Flüssigkeit gemessen. Die Dichte der verwendeten Flüssigkeit (δ_{FI}) bei der jeweiligen Temperatur wurde der Literatur entnommen. Um ein Eindringen der Flüssigkeit in die offenen Poren und damit eine Verfälschung der Auftriebsmasse zu vermeiden, wurden die Proben zuvor mit einer dünnen Lackschicht versiegelt. Mit Hilfe von Gleichung 7 konnten aus den so ermittelten Daten die relativen Dichten δ_r , bezogen auf den theoretischen Wert der Dichte von PLZT (9/35/65) (δ_{TD} = 7,80 g/cm³), berechnet werden. Bei Proben mit geschlossener Porosität wurde zugunsten einer höheren Genauigkeit auf die Versiegelung mit Lack verzichtet.

$$\delta_{\rm r} = \frac{\delta}{\delta_{\rm TD}} = \frac{1}{\delta_{\rm TD}} \cdot \left(\frac{\rm m_L}{\rm m_L - \rm m_{FL}} \cdot \delta_{\rm FL} \right)$$
(GI. 7)

4.5.2 Strukturanalyse mittels mikroskopischer Techniken

Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (JXA-840A, JEOL) wurden Aufnahmen der Oberflächen und Bruchkanten von Grünkörpern und gesinterten Keramiken zur Untersuchung ihrer Gefügestruktur angefertigt. Die Proben wurden zur Vermeidung von elektrostatischen Aufladungen mit einer 3 - 8 nm dicken Goldschicht besputtert. Die optischen Fehler der transparenten Keramiken wurden mit einem Mikroskop (LMDM, LEICA) untersucht. Dazu wurden die Proben so präpariert, dass zwei polierte planparallele Oberflächen erhalten wurden.

4.5.3 Optische Spektroskopie

Transmission und Absorption gesinterter PLZT Keramiken wurden im Wellenlängenbereich von 190 bis 1100 nm mit Hilfe eines UV/VIS-Spektrometers (Lambda 35, PERKIN ELMER) bestimmt. Die Proben wurden zuvor materialographisch so präpariert, dass zwei polierte planparallele Oberflächen erhalten wurden.

4.5.4 Elektrooptische Charakterisierung der Keramiken

Das elektrooptische Verhalten der PLZT Keramiken nach dem von Haertling ^[48] beschriebenen üblichen Verfahren bestimmt. Hierbei wurden die planparallel geschliffenen und polierten PLZT Keramiken mit Elektroden (Abb. 38) versehen. Die Elektroden wurden durch Besputtern mit Gold aufgebracht. Dazu wurden die PLZT Proben in einer Sputteranlage (SCD 050, BALTEC) auf jeder Seite 200 s bei 30 mA behandelt. Der Bereich in der Mitte der Keramik wurde durch eine aufgeklebte Maske geschützt. Zur Kontaktierung wurden Kabel angelötet. Die so gepolte Keramik wurde zwischen zwei Polarisationsfiltern im Stahlengang eines HeNe-Lasers (λ = 633 nm) aufgebaut (Abb. 39). Die Achsen der Polarisationsfilter waren um +45° und -45° gegen die Achse des an die Keramik angelegten elektrischen Feldes gedreht.



Abb. 38: Anordnung der aufgesputterten Goldelektroden auf der PLZT Keramik für die Messung des elektrooptischen Verhaltens



Abb. 39: Optischer Aufbau zur Bestimmung des elektrooptischen Verhaltens der PLZT Keramiken: Die elektrisch kontaktierte Keramik wurde zwischen gekreuzten Polfiltern (+45°, -45° bezüglich der Richtung des elektrischen Felds) in den Strahlengang eines Lasers gebracht und die Intensität des transmittierten Lichts in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gemessen.

Die Intensität des durch den Aufbau transmittierten Lichts wurde in Abhängigkeit von der an die Keramik angelegten Spannung gemessen. Nach Gleichung 8 wurde aus der gemessenen Intensität I und der Intensität I₀ (gemessen bei parallelen Polfiltern und abgeschalteter Spannung) die optische Verzögerung Γ bestimmt.

$$\Gamma = \arcsin \sqrt{\frac{I}{I_0}}$$
 (GI. 8)

Die Doppelbrechung Δn wurde nach Gleichung 9 aus der Verzögerung Γ , der Wellenlänge des Lasers λ und des in der Keramik zurückgelegten optischen Wegs I berechnet.

$$\Delta n = \frac{\Gamma \lambda}{2\pi l} \tag{Gl. 9}$$

Die Kerr-Konstante wurde nach Gleichung 10 aus der Doppelbrechung, dem Brechungsindex von PLZT (n=2,5) und dem an die Keramik angelegten elektrischen Feld E ermittelt.

$$R = \frac{\Delta n}{n^3 E^2}$$
 (GI. 10)

4.6 Aufbringen einer biochemisch sensitiven Schicht

Als Modell für keramische Oberflächen wurden Objektträger aus Kalk-Natron-Glas für die Immobilisierung von Proteinen verwendet. Im Hinblick auf die verwendeten Silanisierungsreaktionen besteht zwischen Glas und Oxidkeramiken eine hinreichende Ähnlichkeit. Die Objektträger sind aber im Vergleich zu Keramiken für eine Charakterisierung aufgebrachter Schichten wesentlich besser zugänglich. Sie bieten eine bis in den Submikrometerbereich glatte Oberfläche und können spektrometrisch leicht untersucht werden.

4.6.1 Reinigung der Glasoberflächen

Die Objektträger wurden 30 min in einer Mischung (2:1) aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxid gereinigt und anschließend mehrfach mit entionisiertem Wasser und Ethanol gespült. Dann erfolgte eine 30 minütige Behandlung (in entionisiertem Wasser) in einem Ultraschallbad und jeweils drei weitere Spülvorgänge mit Ethanol und entionisiertem Wasser. Die gereinigten Objektträger wurden im Trockenschrank bei 120 °C über Nacht getrocknet.

4.6.2 Klassische Silanisierung

Beim klassischen Verfahren zur Silanisierung von Oberflächen wurde die gesamte Menge Silan zu Beginn der Beschichtungsreaktion zugegeben. Dazu wurden die gereinigten Objektträger in einem Dreihalskolben mit einer 5 %igen Lösung des Silans in trockenem Chloroform unter Rückfluss erwärmt. Zur Optimierung des Funktionalisierungsprozesses wurden Reaktionszeiten zwischen 10 und 180 min erprobt. Anschließend wurden die Objektträger mit Chloroform und Ethanol gewaschen und dann bei 120 °C im Trockenschrank 4 Stunden getrocknet. Diese Oberflächenfunktionalisierung wurde mit 3-Aminotrimethoxypropylsilan und 3-Mercaptotrimethoxypropylsilan durchgeführt. Die Charakterisierung der funktionalisierten Oberflächen erfolgte durch Messung des Benetzungswinkels (Kap. 4.6.5).

4.6.3 Silanisierung bei niedriger Silankonzentration

Die Silanisierung bei niedriger Silankonzentration ist eine Variante des klassischen Verfahrens. Im Unterschied dazu wurden die Objektträger in trockenem Chloroform unter Rückfluss erwärmt und das Silan gleichmäßig über die gesamte Reaktionsdauer in Form einer 20 %igen Lösung in Chloroform mittels eines Tropftrichters in den Dreihalskolben zugetropft. Hier wurden, wie beim klassischen Verfahren, Reaktionszeiten zwischen 10 und 180 Minuten erprobt. Die Charakterisierung erfolgte ebenfalls mittels der Messung des Benetzungswinkels (Kap. 4.6.5).

4.6.4 Funktionalisierung mit 6-Maleinimido-capronsäure-N-succinimidyl-ester

Zur Addition von 6-Maleinimidocapronsäure-N-succinimidylester an die Oberfläche der mit Aminopropylsilan funktionalisierten Objektträger wurden diese 30 Minuten in einer 5 %igen wässrigen Lösung mit 6-Maleinimidocapronsäure-Nsuccinimidylester gerührt. Die Reaktion wurde in einem abgedeckten Becherglas durchgeführt.

4.6.5 Charakterisierung der funktionalisierten Oberflächen

Zur Charakterisierung der Oberflächenfunktionalisierung wurde das Benetzungsverhalten durch Wasser mit Hilfe der Methode des liegenden Tropfens ^[142] mit einem Kontaktwinkelmessgerät (OCA20, DATAPHYSICS) untersucht. Dazu wurde jeweils eine definierte Menge an Wasser über eine Kapillare auf die Objektträger aufgegeben. Mittels einer CCD-Videokamera wurde ein Film (10 Bilder pro Sekunde) des Tropfens auf der Oberfläche der Membran aufgenommen. Die Tropfenkontur konnte somit zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach dem Aufbringen

79

des Tropfens auf die Oberfläche mit Hilfe der zugehörigen Bildanalysesoftware (SCA 20) nach dem Laplace-Young-Verfahren ^[142] automatisch angenähert und daraus der statische Kontaktwinkel berechnet werden.

4.6.6 Immobilisierung und Nachweis von Cytochrom c

Die funktionalisierten Objektträger wurden 5 min in eine Lösung von Cytochrom c in Wasser getaucht und anschließend in entionisiertem Wasser zur Entfernung nicht immobilisierter Proteine gewaschen. Die Menge des gebundenen Proteins wurde mittels UV-VIS-Spektroskopie bestimmt. Dazu wurde die Absorptionskurve der Objektträger mit einen UV-VIS Spektrometer (SHIMADZU und PERKIN ELMER Lambda 35) gemessen. Die beschichteten Objektträger wurden mittels einer Pappmaske im Strahlengang des Photometers befestigt. Durch Abzug des Absorptionsspektrums eines unbeschichteten Objektträgers ergibt sich des Spektrum des immobilisierten Cytochrom c. Eine Abschätzung der Menge des immobilisiertem Proteins erfolgte anhand des für Cytochrom c charakteristischen Absorptionsmaximums bei 409 nm. Eine Skalierung wurde nicht vorgenommen, daher liefert diese Messung nur einen relativen Vergleich der Effizienz der verschiedenen Immobilisierungsstrategien.

5 Ergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung eines biochemisch sensitiven Transducers für die Detektion biochemischer Affinitätsreaktionen nach den von A. Koch vorgeschlagenen interferometrischen Messprinzip ^[25]. Dabei sollte die Herstellung des Transducers nach einem möglichst einfachen und kostengünstigen Verfahren erfolgen. Die Ergebnisse der dazu durchgeführten Experimente und Untersuchungen werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

Die zur Herstellung transparenter PLZT Keramiken nötigen PLZT Pulver wurden entsprechend der in Kapitel 3.4 gemachten Überlegungen, nach dem Mischoxidverfahren aus nanoskaligen Oxidpulvern synthetisiert (Kap. 5.1). Aus diesen Pulvern wurden mittels uniaxialem Pressen Grünkörper hergestellt (Kap. 5.2), die für die Untersuchung des Sinterverhaltens und die Herstellung transparenter PLZT Keramiken verwendet wurden. Um die Ausmaße des aus der Literatur bekannten Problems des Bleioxidverlusts aus der Keramik während des Sinterns abzuschätzen, wurde das Sinterverhalten der PLZT Grünkörper untersucht, ohne dabei Vorkehrungen gegen diesen Bleioxidverlust zu treffen (Kap. 5.3). Diese Versuche haben gezeigt, dass der Bleioxidverlust aus den PLZT Keramiken während des Sintern einer Verdichtung entgegen wirkt, die Bildung eines dichten keramischen Gefüges verhindert und zu einer teilweisen Zersetzung des PLZT's führt. Daher wurden die Grünkörper bei allen weiteren Sinterexperimenten in PLZT Pulver eingebettet, um mit der sich einstellenden Bleioxidatmosphäre das Abdampfen von Bleioxid aus der Keramik zu verlangsamen. Nach der Ermittlung geeigneter Sinterbedingungen konnten auf diesem Wege dichte PLZT Keramiken hergestellt werden (Kap. 5.4), die allerdings noch nicht die für eine Anwendung als Transducermaterial nötige Transparenz zeigten. Die Erhöhung der Sinterzeit auf bis zu 100 Stunden und die Verwendung von PLZT Pulvern mit einem Bleioxidüberschuss von 10 % ermöglichten die Herstellung von PLZT Keramiken mit nahezu maximaler Transparenz (Kap. 5.5). Etwa die Hälfte der so hergestellten Keramiken war nicht für die Verwendung als Transducer geeignet, da sie Trübungen aufwiesen. Der Grund für diese optischen Fehler waren nicht geschlossene Poren. Daher wurden als Alternative, beziehungsweise Ergänzung, zu dem geschilderten einfachen Sinterverfahren druckunterstützte Sinterprozesse erprobt (Kap. 5.7). Das Problem der, durch Poren verursachten, optischen Fehler der Keramiken konnte aber erst durch den Einsatz der elektrophoretischen Abscheidung (Kap. 5.8) als Formgebungsverfahren behoben werden. Neben alternativen Formgebungs- und

81

Sinterverfahren wurde auch die Nutzung von Mikrowellenöfen im Herstellungsprozess transparenter PLZT Keramiken (Kap. 5.6) erprobt. Dies war nur im Fall des Mikrowellenkalzinierens erfolgreich, eine Mikrowellensinterung transparenter PLZT Keramiken ist nicht gelungen. Die letzten, in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse betreffen die Immobilisierung von Proteinen auf dem Transducer (Kap. 5.9), welche ihm die nötige biochemische Sensitivität für die beabsichtigte Anwendung gibt.

Für die hier präsentierten Resultate wurden PLZT Pulver verschiedener Zusammensetzung verwendet. Dies waren reines PLZT Pulver und Pulver mit einem Bleioxidüberschuss von 5 % und 10 %. Die Untersuchungen zur Pulverherstellung (Kap. 5.1) und Mikrowellenkalzinierung (Kap. 5.6.1) wurden mit reinen PLZT Pulvern mit einer Zusammensetzung nach (Gl. 6) durchgeführt, da ein Überschuss an Bleioxid die Charakterisierung der kalzinierten Pulver (Kap. 5.1.3) durch Röntgenbeugung erschwert. Die ersten Sinterexperimente (Kap. 5.3) dienten der Untersuchung des Verlusts von Bleioxid unter Sinterbedingungen und wurden nur mit Proben aus reinem PLZT Pulver durchgeführt. Die Versuche zur Herstellung transparenter Keramiken (Kap. 5.5) haben gezeigt, dass nur die Proben mit 10 % Bleioxidüberschuss zu transparenten Keramiken gesintert werden konnten. Daher werden im Folgenden, soweit nicht anders vermerkt, nur die Experimente mit Proben mit einem Bleioxidüberschuss von 10 % behandelt. Eine detaillierte Untersuchung der Sintereigenschaften von PLZT Pulvern mit niedrigerem Bleioxidüberschuss ist nicht von Interesse.

5.1 Herstellung des PLZT Pulvers

Die für alle geschilderten Versuche verwendeten PLZT Pulver wurden nach dem Mischoxidverfahren hergestellt. Dabei war die Qualität der verwendeten Oxide von großer Bedeutung. Daher wurden zunächst die verwendeten Ausgangsmaterialien der Kalzinierungsexperimente wurden charakterisiert. Zur Validierung die hergestellten PLZT Pulver mittels Röntgenbeugung untersucht. Der Erfolg der anschließenden Pulverzerkleinerung und Aufbereitung wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie Photonenkorellationsspektroskopie und zur Bestimmung der Pulvermorphologie und Partikelgrößenverteilung überprüft. Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse beziehen sich auf die Herstellung von reinem PLZT Pulver.

82

5.1.1 Charakterisierung der verwendeten Oxidpulver

Bei denen zur Synthese des PLZT Pulvers mittels des Mischoxidverfahrens verwendeten kommerziell erhältlichen Oxiden waren vor allem die Reinheit sowie die Partikelgröße von Interesse. Die Untersuchung des Bleioxids (SIGMA) mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 40) ergab eine breite Verteilung der Partikelgrößen zwischen 1 µm und 30 µm. Die größeren Partikel waren quaderförmig. Bei den kleineren Partikeln handelte es sich um Bruchstücke der großen Quader.



Abb. 40: REM Aufnahmen des für die PLZT Synthese verwendeten Bleioxidpulvers: Man erkennt deutlich Aggregate mit Größen von 1μm bis 30 μm, die aus Plättchen und Stäbchen mit rechtwinkliger Geometrie gebildet werden.

Die Analyse des Bleioxids mittels EDX zeigte keine Verunreinigungen mit Fremdionen, allerdings zu wenig Sauerstoff. Der Sauerstoffmangel von 2% deutet auf eine Verunreinigung durch metallisches Blei hin. Für die Herstellung von PLZT Pulvern war diese Verunreinigung nicht problematisch, da das metallische Blei während des folgenden Prozesses bei ausreichender Belüftung oxidierte. Das Lanthanoxid (SIGMA) wies Partikelgrößen zwischen 1 μm und 10 μm auf (Abb. 41). Die größeren Partikel waren sphärisch, im Gegensatz zu den kleineren, bei denen es sich um Splitter dieser sphärischen Partikel handelte. Die Analyse mittels EDX zeigte keinerlei Verunreinigungen.



Abb. 41: REM Aufnahmen des zur PLZT Synthese verwendeten Lanthanoxidpulvers: Das Pulver ist wenig agglomeriert und besteht aus 1 bis 10 μm großen Partikeln.

Die entscheidende Voraussetzung um durch das Mischoxidverfahren PLZT Pulver hoher Qualität herzustellen ist eine möglichst gute Mischung der einzelnen Oxide. Die Partikel des Blei- und Lanthanoxids waren zu groß, um im Mikrometerbereich homogen durchmischtes Pulver zu erhalten. Sie mussten noch zerkleinert werden.

In dieser Hinsicht waren die Zirkon- und Titanoxidpulver unproblematisch. Es handelte sich in beiden Fällen (Abb. 42 und Abb. 43) um nanoskalige Pulver mit enger Partikelgrößenverteilung. Eine Untersuchung durch EDX konnte weder im Titanoxid noch im Zirkonoxid Unreinheiten nachweisen. Zu Herstellung von PLZT Pulvern nach der in Kapitel 3.8.1 erarbeiteten Strategie, mussten das Blei- und Lanthanoxidpulver noch auf einen möglichst kleinen Partikeldurchmesser zerkleinert und mit dem nanoskaligen Titan- und Zirkonoxidpulver vermischt werden. Bis auf diesen Sachverhalt genügten die ausgewählten Pulver den gestellten Anforderungen zur Herstellung des PLZT Pulvers.



Abb. 42: TEM Aufnahme des zur PLZT Synthese verwendeten Zirkonoxidnanopulvers (Degussa): Die Zirkonoxidpartikel sind sphärisch geformt und zwischen 10 μm und 70 nm groß.



Abb. 43: TEM Aufnahme des zur PLZT Synthese verwendeten Titanoxidnanopulvers (Degussa):
Die Titanoxidpartikel sind sphärisch geformt und zwischen 8 μm und 60 nm groß.

5.1.2 Mischen und Mahlen

Das Zerkleinern und Mischen der Edukte wurde durch Mahlen einer Suspension der Pulver in Ethanol in einer Kugelmühle realisiert. Die REM-Aufnahmen (Abb. 44) zeigten, dass nach dem Mahlen in der Kugelmühle keine zu großen Partikel mehr vorhanden waren. Die Partikel des Oxidgemischs waren deutlich kleiner als 1 μm. Die Mahldauer von zwei Stunden war ausreichend, um die Blei- und Lanthanoxidpartikel zu zerkleinern.

Das getrocknete Pulver zeichnete sich durch eine gleichmäßige orangene Farbe aus. Da diese Farbe von der einzigen nicht weißen Komponente, dem Bleioxid, herrührt, musste dieses homogen verteilt sein. Die befürchtete Separation der dichten Bleioxidpartikel von den weniger dichten Pulvern durch Sedimentation während des Trocknens des nass vermahlenen Pulver fand also nicht statt. Da die gemahlene Suspension sehr viskos war und schnell trocknete, stand die für eine Separation der Partikel nötige Zeit nicht zur Verfügung. Die für die Kalzinierung nötige Zerkleinerung und Mischung der Oxidpulver konnten so durch Mahlen in der Kugelmühle erreicht werden.



Abb. 44: REM Aufnahmen des zwei Stunden in der Kugelmühle gemahlenen Pulvergemischs: Man erkennt mehrere μm große Agglomerate aus Partikeln mit Größen von etwa 100 nm. Die Morphologie der Ausgangspulver ist nicht mehr zu erkennen

5.1.3 Kalzinieren

Zum Kalzinieren wurde das gemahlene Oxidgemisch auf eine Temperatur zwischen 500 °C und 1100 °C erwärmt. Wie schon beim Mischen der Pulver, bot die intensive orangerote Farbe des Bleioxids einen guten Anhaltspunkt für eine optische Analyse. PLZT ist weiß, daher war die Verfärbung der erhitzen Pulver von orange nach weiß ein gutes Indiz für den Fortschritt der Umwandlung der Oxide zu PLZT. Darüber hinaus konnte der Kalzinierungsprozess der PLZT Pulver mittels Röntgendiffraktometrie gut beurteilt werden. Das Beugungsdiagramm (Abb. 45) wies die Reflexe aller Edukte auf. Eine eindeutige Indizierung war aufgrund der Vielzahl der Reflexe nicht möglich. Das Röntgenspektrum des bei 500 °C kalzinierten Pulvergemischs (Abb. 46) entsprach noch weit gehend dem des unbehandelten Pulvers. Bei dieser Temperatur hatte also noch keine Bildung der PLZT Phase stattgefunden. Das bei 600 °C behandelte Pulver (Abb. 47) zeigte schon Röntgenbeugungsreflexe, die das unbehandelte sowie das vollständig kalzinierte PLZT Pulver (Abb. 50) nicht aufwiesen. Sie stammen von Zwischenprodukten wie Bleizirkonat und Bleititanat oder einer PLZT Phase, die nicht die erwünschte Zusammensetzung oder Kristallstruktur aufwies. Einige schwache Reflexe konnten

86

allerdings schon der PLZT Phase zugeordnet werden. Das Röntgenspektrum der bei 700 °C behandelten Pulver (Abb. 48) zeigte schon deutlich das bekannte Spektrum der perowskitischen PLZT Phase. Das Beugungsdiagramm wies allerdings noch Reflexe (bei 28 °) auf, die nicht PLZT eindeutig zugeordnet werden konnten. Diese Reflexe wurden bei höheren Kalzinierungstemperaturen kleiner, verschwanden aber nie gänzlich. Das bei 800 °C kalzinierte Pulver zeigte das Röntgenbeugungsdiagramm (Abb. 49) der PLZT Phase. Die Peaks waren im Vergleich zu denen der bei 700 °C behandelten Pulver schärfer. Diese Entwicklung setzte sich bei den bei 900 °C kalzinierten Pulver (Abb. 50) fort. Sie zeigten das Röntgenspektrum von PLZT der Zusammensetzung (9/65/35). Eine eindeutige Identifizierung der Verunreinigung war aufgrund der röntgenografischen Untersuchung nicht eindeutig möglich. Dazu reichte die Zahl die gefundenen Reflexe nicht aus. Da die Untersuchung der Ausgangspulver keine Verunreinigung mit Fremdionen ergab, konnte es sich bei den gefundenen Verunreinigungen nur um Ausgangspulver oder ein Neben- oder Zwischenprodukt der Reaktion der Oxide zum PLZT handeln. Die gefundenen Reflexe deuten auf Bleioxid hin. Die Ursache für diesen Überschuss Bleioxid im Reaktionsgemisch wird in Kapitel 6.1 erklärt.

Bei einigen Experimenten war das kalzinierte PLZT Pulver grau gefärbt. Dies war immer dann der Fall, wenn das Pulver während des Kalzinierens nicht ausreichend belüftet wurde. Für die graue Färbung war metallisches Blei verantwortlich, das durch den Zerfall von Bleioxid bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffausschluss entstand. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 6.1.5 erläutert. Die grau gefärbten Pulver wurden nicht weiter verwendet.



Abb. 45: Röntgenbeugungsdiagramm des zwei Stunden in der Kugelmühle gemahlenen unkalzinierten Pulvergemischs: Eine Indizierung der Reflexe ist aufgrund der Vielzahl der Peaks nicht möglich.



Abb. 46: Röntgenbeugungsdiagramm eines 30 min bei 500 °C kalzinierten PLZT Pulvers: Wie schon im Fall des unbehandelten Pulvers ist eine Zuordnung der Peaks nicht mit Sicherheit möglich. Allerdings sind Unterschiede zwischen den Diagrammen zu erkennen, was auf eine chemische Veränderung hindeutet.



Abb. 47: Röntgenbeugungsdiagramm eines 30 min bei 600 °C kalzinierten PLZT Pulvers: Es sind erste, einer PLZT Phase zu zuordnende, Signale zu erkennen. Die entsprechenden Reflexe sind indiziert.



Abb. 48: Röntgenbeugungsdiagramm eines 30 min bei 700 °C kalzinierten PLZT Pulvers: Es sind fast nur noch die Peaks der PLZT Phase zu erkennen. Die große Zahl der Reflexe, der bei niedrigeren Temperaturen behandelten Proben, wird durch klare, aber noch sehr breite Peaks abgelöst.



Abb. 49: Röntgenbeugungsdiagramm eines 30 min bei 800 °C kalzinierten PLZT Pulvers: Im Vergleich zu 700 °C (Abb. 48) sind die Signale der PLZT Phase schärfer und stärker ausgeprägt. Der nicht indizierte Reflex (27 °) kann von einem Überschuss an Bleioxid stammen.



Abb. 50: Röntgenbeugungsdiagramm eines 30 min bei 900 °C kalzinierten PLZT Pulvers: Die Peaks der PLZT Phase sind bei der bei 900 °C behandelten Probe am deutlichsten. Auch hier kann wie bei 800 °C (Abb. 49) ein Reflex (bei 27 °) nicht dem PLZT zugeordnet werden. Er stammt möglicherweise von überschüssigem Bleioxid.

5.1.4 Mahlen der kalzinierten Pulver

Nach dem Kalzinieren wurde das PLZT Pulver erneut gemahlen. Das Ziel dieses Prozessschrittes war die Homogenisierung des Pulvers, das Zerkleinern von unter den Kalzinierungsbedingungen entstandenen Agglomeraten und der Erhalt eines PLZT Pulvers mit einer möglichst kleinen und einheitlichen Partikelgröße. Zur Optimierung des Mahlprozesses der PLZT Pulver wurde die Partikelgrößenverteilung verschiedenen mittels Photonenkorellationsspektroskopie nach Mahlzeiten gemessen (Abb. 51). Schon nach zwei Stunden lag die durchschnittliche Partikelgröße unter einem Mikrometer. Wie zu erkennen ist, wurden die Partikel zunächst schnell zerkleinert. Nach etwa sechs Stunden näherte sich die durchschnittliche Partikelgröße dann einem Minimum (Abb. 52). Nach einem achtstündigen Mahlprozess war keine weitere Zerkleinerung der PLZT Partikel durch Mahlen mehr möglich. Mit Annäherung an dieses Minimum wurde die Verteilung der Partikelgrößen schmäler.



Abb. 51: Messung der Partikelgrößenverteilung des fertig kalzinierten PLZT Pulvers in Abhängigkeit von der Mahldauer mittels Photonenkorellationsspektroskopie



Abb. 52: Veränderung der durchschnittlichen Partikelgröße des PLZT Pulvers mit der Mahldauer: Die durchschnittliche Partikelgröße nimmt in den ersten sechs Stunden sehr stark ab danach verändert sie sich kaum noch.

Das sechs Stunden gemahlene PLZT Pulver zeichnete sich durch eine einheitliche Partikelform und -größe aus. Die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 53) kugelförmige Partikel zeigte mit Partikelgrößen im Bereich zwischen 200 nm und 300 nm. Das Pulver wies also eine sehr homogene Morphologie auf. Damit war zunächst das Ziel, ein qualitativ hochwertiges PLZT Pulver auf einfachem und günstigem Wege herzustellen erreicht. Die Eignung des Pulvers für die Herstellung transparenter PLZT Keramiken wird in den folgenden Kapiteln demonstriert.



Abb. 53: REM Aufnahme des sechs Stunden gemahlenen PLZT Pulvers: Man erkennt vorwiegend kugelförmige Partikel in einer Größenordnung von etwa 200 nm bis 300 nm.

5.2 Formgebung durch uniaxiales Pressen

Der nächste Schritt im Herstellungsprozess von Keramiken ist die Formgebung. Dabei wird aus dem PLZT Pulver ein Rohling, der Grünkörper, geformt, der im nächsten Prozessschritt zur Keramik gesintert wird. Das Herstellen von Presslingen durch uniaxiales Pressen ist die einfachste Methode zur Herstellung von Grünkörpern, sie zeichnet sich durch einen niedrigen Aufwand aus und ermöglicht die schnelle Herstellung von Grünkörpern für die anstehenden Sinterexperimente. Um den geeigneten Pressdruck zur Herstellung von PLZT Presslingen zu ermitteln, wurde das Verdichtungsverhalten des PLZT Pulvers untersucht.

Bei niedrigen Drücken von etwa 20 MPa wurden Dichten von fast 2,6 g/cm³ erreicht, was einer relativen Dichte von 34 % entsprach. Die Dichte-Pressdruck-Kurve zeigte zunächst einen steilen Anstieg. Bei einem Druck von 140 MPa erreichten die Presslinge Dichten von fast 3,5 g/cm³, also relative Dichten von über 42 %. Mit höheren Drücken von bis zu 370 MPa konnten nur geringfügig höhere Dichten bis zu 3,7 g/cm³, respektive relative Dichten von 47 % erreicht werden. Allerdings traten ab einem Pressdruck von 150 MPa Dichteschwankungen im Pressling auf. Es kam zur Lamination, einer Schichtbildung senkrecht zur Wirkungsrichtung des Pressdrucks. Diese experimentell festgestellte Grenze bei der Herstellung qualitativ hochwertiger Presslinge entsprach etwa der aus Dichte-Druck-Diagramm (Abb. 54) ermittelten Grenze zwischen plastischer und elastischer Verformung des Pressguts. Ab einem Druck von 200 MPa wurden die Grünkörper so brüchig, dass ihre Handhabung deutlich erschwert war. Die Lamination war aber auch schon bei niedrigerem Druck ein Problem im Hinblick auf die Herstellung transparenter Keramiken. Die Bedeutung dieser Problematik für die optischen Eigenschaften der hergestellten PLZT Keramiken wird in den Kapiteln 5.5.2 und 5.8.4 aufgezeigt und in Kapitel 6.4 diskutiert. Der optimale Druck zur Herstellung von Grünkörpern durch uniaxiales Pressen liegt demnach bei etwa 110 MPa. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der bei 110 MPa gepressten Grünkörper (Abb. 55) zeigte ein homogenes Gefüge ohne große Poren oder Risse. Die Grünkörper wiesen die, bei der relativen Dichte von 44 % zu erwartende, lockere Packung der Pulverpartikel auf.



Abb. 54: Verdichtungsverhalten des PLZT Pulvers bei uniaxialem Pressen: Dargestellt sind die erzielten absoluten (rot) und relativen Dichten (blau) in Abhängigkeit vom verwendeten Pressdruck bei einer Pressdauer von 5 min. Bis zu Drücken von 115 MPa findet eine plastische Verformung des Presslings statt, bei höheren Drücken eine elastische.



Abb. 55: REM-Aufnahmen der Bruchfläche eines Presslings: Der Grünkörper wurde aus PLZT Pulver ohne Bleioxidüberschuss hergestellt. Der Grünkörper wurde durch fünf Minuten langes Pressen bei einem Druck von 110 MPa hergestellt. Es sind keine Risse oder Hohlräume im Gefüge zu erkennen.

Die Pulver mit 5 und 10 % Bleioxidüberschuss zeigten ein ähnliches Verdichtungsverhalten wie das reine PLZT Pulver. Die maximalen noch erzielbaren Pressdichten lagen mit 4,8 und 5,0 g/cm³ höher als die des reinen PLZT Pulvers. Dies lag aber teilweise an der höheren Dichte der Pulver, welche durch den größeren Anteil an Bleioxid verursacht wurde. Dementsprechend fiel der Unterschied bei Betrachtung der relativen Dichten geringer aus. Zur Ermittlung der relativen Dichten wurde die theoretische Dichte der Pulver mit Bleioxidüberschuss nach der Gleichung 11 geschätzt, wobei δ_{PLZT} für die Dichte des PLZT Pulvers, w_x für den relativen Massenanteil der Komponente X und δ_x für die Dichte der Komponente X steht.

$$\delta_{PLZT} = \sum w_x \delta_x$$
 (GI. 11)

So konnte eine Betrachtung des Verdichtungsverhaltens unter Berücksichtigung der des Einflusses des Bleioxidüberschusses erfolgen (Abb. 56). Mit höherem Bleioxidüberschuss konnten bei gleichem Pressdruck höhere relative Dichte des Grünkörpers erreicht werden.



 Abb. 56: Vergleich der relativen Dichten in Abhängigkeit vom Pressdruck (Pressdauer: 5 min) der Presslinge aus reinem PLZT Pulver (grüne Linie) und PLZT Pulvern mit 5 (rote Linie) und 10 % Bleioxidüberschuss (blaue Linie).

5.3 Sintern ohne Schutzatmosphäre

Die Sinterexperimente ohne Schutzatmosphäre wurden mit Presslingen aus reinem PLZT Pulver durchgeführt, da sie der Untersuchung des Zerfalls von PLZT unter Sinterbedingungen dienten. Aus der Literatur (Kap. 3.4) ist bekannt, dass die Sinterung von bleioxidhaltigen Keramiken problematisch ist. Bei Temperaturen über 900 °C beginnt das Bleioxid zu verdampfen. Daher zerfallen PLZT Keramiken oberhalb dieser Temperatur langsam in ihre Bestandteile. Um einen Eindruck dieser Problematik zu gewinnen, wurden Sinterexperimente ohne Vorkehrungen gegen den Bleiverlust durchgeführt. Die Abbildungen 57 bis 66 zeigen die Ergebnisse der Sinterexperimente ohne Maßnahmen gegen das Verdampfen von Bleioxid. Die Experimente ergaben einen mit Sintertemperatur und Dauer steigenden Verlust von Bleioxid aus dem zu sinternden Material von weniger als 1 % des Gesamtgewichts bei 900 °C und 2 Stunden bis zu 35 % bei 1250 °C und 20 Stunden. Die relative Dichte der Proben, bezogen auf die Dichte von PLZT, stieg bei Sintertemperaturen bis 1150 °C an, um dann bei längeren Sinterzeiten wieder zu fallen. Dieses Dichtemaximum verschob sich mit steigenden Sintertemperaturen zu kürzeren Zeiten, so dass ab 1200 °C nur eine Abnahme der Dichte mit steigender Sinterdauer festgestellt werden konnte. Längere Sinterzeiten hatten nur bei niedrigen Temperaturen eine größere Verdichtung zur Folge. Ab etwa 1000 °C nahm die Dichte der Proben mit steigender Sinterdauer ab.



Abb. 57: Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 900 °C Sintertemperatur: Die Entwicklung der relativen Dichte (blau) und der relative Gewichtsverlust (rot) ist in Abhängigkeit von der Sinterdauer aufgetragen.



Abb. 58: Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 950 °C Sintertemperatur: Die Entwicklung der relativen Dichte (blau) und der relative Gewichtsverlust (rot) ist in Abhängigkeit von der Sinterdauer aufgetragen.



Abb. 59: Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 1000 °C Sintertemperatur: Die Entwicklung der relativen Dichte (blau) und der relative Gewichtsverlust (rot) ist in Abhängigkeit von der Sinterdauer aufgetragen.



Abb. 60: Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 1050 °C Sintertemperatur: Die Entwicklung der relativen Dichte (blau) und der relative Gewichtsverlust (rot) ist in Abhängigkeit von der Sinterdauer aufgetragen.



Abb. 61: Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 1100 °C Sintertemperatur: Die Entwicklung der relativen Dichte (blau) und der relative Gewichtsverlust (rot) ist in Abhängigkeit von der Sinterdauer aufgetragen.



Abb. 62: Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 1150 °C Sintertemperatur: Die Entwicklung der relativen Dichte (blau) und der Gewichtsverlust (rot) ist in Abhängigkeit von der Sinterdauer aufgetragen.



Abb. 63: Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 1200 °C Sintertemperatur: Die Entwicklung der relativen Dichte (blau) und der relative Gewichtsverlust (rot) ist in Abhängigkeit von der Sinterdauer aufgetragen.



Abb. 64: Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 1250 °C Sintertemperatur: Die Entwicklung der relativen Dichte (blau) und der relative Gewichtsverlust (rot) ist in Abhängigkeit von der Sinterdauer aufgetragen.



Abb. 65: Vergleich der Abhängigkeit der relativen Dichte von der Sintertemperatur für verschieden Sinterzeiten



Abb. 66: Vergleich des Gewichtsverlusts der Keramiken in Abhängigkeit der Sintertemperatur für verschieden Sinterzeiten

Diese Befunde wurden durch die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (Abb. 67) des Gefüges der Proben bestätigt. Ab etwa einer Sintertemperatur von 1050 °C zeigten sich die für einen beginnenden Sinterprozess charakteristischen
Umlagerungen der Partikel. Es waren im Vergleich zur Struktur der Grünkörper verdichtete Bereiche zu erkennen. Daneben gab es weniger dichte Bereiche, wo Poren in der Größenordnung von 1-5 Partikeldurchmessern entstanden waren. Die bei 1100 °C gesinterten Proben (Abb. 68) wiesen an der Bruchkante polygone Korngrenzen auf. Allerdings besaßen sie eine für dieses Sinterstadium ungewöhnlich hohe Porosität. Die bereits zusammengesinterten Bereiche zeigten aber scharfe Kanten und Spitzen und schrumpften zu einer dünnen skelettartigen Struktur. Auch höhere Sintertemperaturen führten nicht zum Erhalt eines dichteren Gefüges. Der Materialverlust wirkte einer Verdichtung der Proben entgegen. Dies wurde bei längeren Sinterzeiten deutlicher, wie an den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 69) einer bei 1200 °C und einer Sinterzeit von fünf Stunden behandelten Probe zu erkennen ist.



Abb. 67: REM Aufnahmen der Bruchflächen gesinterter PLZT Keramiken: Die Proben wurden bei 1000 (oben) und 1050 °C (unten) eine Stunde gesintert. In beiden Fällen ähnelt das Gefüge dem eines Grünkörpers.



Abb. 68: REM Aufnahmen der Bruchflächen gesinterter PLZT Keramiken; Sintertemperatur von oben nach unten 1100, 1150 und 1200 °C; Sinterdauer 1 Stunde: Man erkennt, dass trotz des einsetzenden Sinterprozesses kein porenfreies Gefüge gebildet wird.

Das Sintern dichter PLZT Keramiken war ohne Vorkehrungen gegen den Verlust von Bleioxid nicht möglich. Eine maximale relative Dichte von 58 % konnte nach 2 bis 4 Stunden und Sintertemperaturen von etwa 1170 °C erreicht werden. Allerdings verlor die Keramik dabei 10 bis 15 % ihres Gewichts in Form von verdampfendem Bleioxid. Daher musste für die Herstellung transparenter Keramiken auf ein anderes Verfahren zurückgegriffen werden. Eine Möglichkeit den Verlust von Bleioxid aus der Keramik während des Sinterns zu verhindern, ist das Einbetten der Grünkörper in PLZT Pulver in einem geschlossenen Tiegel. Dadurch wird während des Sinterns in Tiegel eine gesättigte Bleioxidatmosphäre eingestellt, die dem Verdampfen aus der Keramik entgegenwirkt. Diese Vorgehensweise wurde bei den folgenden Untersuchungen (Kap. 5.4) erprobt und optimiert.



Abb. 69: REM Aufnahmen der Bruchflächen bei 1200 °C 5 Stunden gesinterter PLZT Keramiken: Auch längere Sinterzeiten führen nicht zu einem Dichten Gefüge der Proben. Wegen des fortschreitenden Verlusts von Bleioxid bilden sich skelettartige Strukturen.

5.4 Sintern unter Schutzatmosphäre

Wie in Kapitel 5.3 gezeigt wurde, ist ein einfaches Sintern von PLZT Keramiken wegen des Verlusts von Bleioxid während des Sinterprozesses nicht möglich. Das Verdampfen von Bleioxid führte zur Zersetzung des PLZT's und verhinderte das Entstehen eines dichten Gefüges. Um den Verlust von Bleioxid zu verlangsamen wurde das Sintergut in einem geschlossenen Tiegel in PLZT Pulver eingebettet. Zusätzlich wurden Grünkörper und Schutzpulver mit einem Überschuss Bleioxid verwendet. Nach der Ermittlung eines geeigneten Verhältnisses zwischen Sintergut und Schutzpulver wurden durch Analyse des Gefüges, der Dichte und des Bleioxidgehalts optimale Sinterbedingungen für die Herstellung transparenter PLZT Keramiken ermittelt.

Weitere Versuche (Kap. 5.5) zeigten, dass nur die Proben mit 10 % Bleioxidüberschuss zu transparenten Keramiken gesintert werden konnten. Daher werden im Folgenden, soweit nicht anders vermerkt, nur die Experimente mit Proben mit einem Bleioxidüberschuss von 10 % präsentiert. In den in Kapitel 5.3 gezeigten Diagrammen wurde der relative Gewichtsverlust der Keramiken zusätzlich zur Entwicklung ihrer Dichte dargestellt. Da im Folgenden mit Pulvern mit einem Bleioxidüberschuss von 10 % bezogen auf die stöchiometrische Zusammensetzung von PLZT gearbeitet wurde, führte ein Verlust von mehr als 10 % Bleioxid zu einer Zersetzung der PLZT Phase. Der relative Bleioxidgehalt des Sinterguts war deshalb von großem Interesse. Daher wird in den folgenden Diagrammen der relative Bleigehalt bezogen auf die stöchiometrische Zusammensetzung nach (Gl. 4) (entspricht 100 %) dargestellt. Eine detaillierte Erläuterung des Sachverhalts erfolgt in Kapitel 6.1.

5.4.1 Massenverhältnis zwischen Schutzpulver und Sintergut

Die bisher durchgeführten Sinterversuche zeigten, dass die Herstellung dichter Keramiken ohne eine Schutzatmosphäre während des Sinterns nicht möglich ist. Dennoch lieferten diese Versuche wichtige Hinweise zur Ermittlung geeigneter Sinterbedingungen. Eine maximale Verdichtung der Keramiken fand bei Sintertemperaturen von etwa 1170 °C statt. Zur Verringerung des Bleioxidverlusts beim Sintern wurden die Keramiken in einem Aluminiumoxidtiegel in PLZT Pulver gebettet und mit einem ebenfalls aus Aluminiumoxid bestehenden Deckel abgedeckt.



Abb. 70: Sinterdichte und relativer Bleioxidgehalt bei unterschiedlichen Masseverhältnissen zwischen Probe und Schutzpulver (Sinterparameter: 1 Stunde, 1170 °C): Ab einem Massenverhältnis von 1:10 ist der Bleioxidverlust deutlich geringer. Ein größeres Verhältnis als 1:20 führt zu keiner deutlichen Verringerung des Bleioxidverlusts.

In Abbildung 70 ist die Abhängigkeit der Sinterdichte und des relativen Bleioxidgehalts vom Massenverhältnis zwischen Schutzpulver und Grünkörper dargestellt. Beide Werte näherten sich einem Maximum an. Bei einem Massenverhältnis zwischen 10 und 20 zu 1 war dieses erreicht.

5.4.2 Gefügeanalyse

Entsprechend den Resultaten aus Kapitel 5.4.1 wurden alle weiteren Sinterexperimente mit einem Verhältnis von 1:10 zwischen Probe und Schutzpulver durchgeführt. Die Optimierung des Sinterprozesses erfolgte durch Variation der Sinterdauer und Temperatur. Durch Analyse von REM-Aufnahmen der Bruchflächen der gesinterten Proben konnte der Sinterfortschritt ermittelt werden. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 71 zeigen, dass durch die Zugabe eines Schutzpulvers beim Sinterprozess hervorragende Ergebnisse erzielt wurden. Die bei 1020 °C behandelten PLZT Keramiken wiesen Anzeichen für einen begonnenen Sinterprozess auf. Die Körner hatten sich im Vergleich zum Grünkörper so umgeordnet, dass sie von eine größeren Zahl von Nachbarkörnern umgeben waren. Dichte Bereiche des Grünkörpers verdichteten sich, während weniger dichte aufrissen. Man erkennt die Bildung von Sinterhälsen und flachen Korngrenzen, was durch den Materialtransport von den Berührungsflächen zu den Berührungskanten der Körner verursacht wurde. Dadurch näherten sich die Kornzentren einander, was zu einem Schrumpfen des Grünkörpers führte. Es gab aber noch ein dreidimensionales Porennetzwerk. Die Keramiken besaßen eine offene Porosität. Bei der Sintertemperatur von 1020 °C war kein nennenswertes Kornwachstum zu verzeichnen. Nach dem Sintern bei 1070 °C war das Gefüge der Keramiken im Vergleich zu bei 1020 °C behandelten Proben dichter, sie zeigten das Endstadium der Partikelumlagerung bei deutlich verringertem Porenvolumen. Die noch vorhandenen Poren konnten nur noch durch Materialtransport geschlossen werden. Es lagen zwei Sorten von Poren vor, eine in der Größenordnung der größeren Körner (etwa 1 µm), die andere ist wesentlich kleiner (50 nm). Diese kleinen Poren lagen in den Kornzwickeln. Die größeren Poren waren statistisch im Gefüge verteilt. Die verbleibenden Poren waren nicht wie im Fall der bei 1020 °C gesinterten Proben untereinander verbunden. Es hatte ein geringes Kornwachstum stattgefunden. Ein Großteil der Körner hatte einen Durchmesser von 0,5 um bis 1 um.

106



 Abb. 71: REM Aufnahmen der Bruchflächen gesinterter PLZT Keramiken (Sinterdauer 1 Stunde): Oben: Die bei 1020 °C gesinterten Proben zeigen eine Umlagerung der Partikel. In einigen Bereichen führt das zu einer Verdichtung, während sich in anderen Bereichen große Poren bilden. Unten: die bei 1070 °C gesinterten Proben weisen nur noch eine geringe Zahl kleiner Poren auf.

Bei höheren Sintertemperaturen (Abb. 72) war eine noch größere Verdichtung festzustellen. Die Keramiken wiesen ein Gefüge auf, welches einem vollständigen Sinterprozess entsprach. Es waren keine Poren in den Kornzwickeln zu erkennen, während die großen Poren keine Veränderungen zeigten. Bei Keramiken, welche bei 1120 beziehungsweise 1170 °C gesintert wurden lagen die Korngrößen zwischen 0,5 und 2 µm. Die bei diesen Temperaturen gesinterten Keramiken wiesen keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Korngrößen auf. Dennoch waren die Veränderungen im Gefüge der Keramiken nicht zu übersehen. Bei den bei 1170 °C gesinterten Proben waren die Kanten und Ecken der Körner deutlich schärfer und spitzer. Alle anderen Proben waren beim Zerbrechen für die REM-Aufnahmen entlang der Korngrenzen gerissen. Proben, die bei 1170 °C und darüber gesintert wurden, zeigten intragranulare Brüche bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung (Abb. 72). Die Analyse des Gefüges der gesinterten Proben zeigte, dass 1170 °C eine ausreichend hohe Temperatur für das Sintern von PLZT

Keramiken ist. Nach etwa einer Stunde bei dieser Temperatur zeigten die Proben alle Merkmale eines vollständig gesinterten keramischen Gefüges, ohne ein zu großes Kronwachstum aufzuweisen.



Abb. 72: REM Aufnahmen der Bruchflächen gesinterter PLZT Keramiken (Sintertemperatur oben: 1120 °C, unten 1170 °C, Sinterdauer 1 Stunde); die bei 1170 °C gesinterte Probe zeigt im Vergleich zu der bei 1120 °C gesinterten schärfere Kanten und Ecken.

5.4.3 Relative Dichte und Bleioxidgehalt

Die Befunde der Gefügeanalyse wurden durch die Betrachtung der relativen Dichte der bei verschiedenen Temperaturen gesinterten Proben bestätigt. Abbildung 73 zeigt die erzielten Sinterdichten in Abhängigkeit der Sintertemperatur. Die Dichte stieg bis zu einem Maximum von 7,877 g/cm³ bei 1170 °C an, um dann bei höheren Temperaturen wieder leicht abzunehmen.

Längere Sinterzeiten bewirkten keine größeren Dichten, wie in den Diagrammen (Abb. 74 bis Abb. 78) sowie in der Gegenüberstellung der Sinterkurven (Abb. 79) zu erkennen ist. Das Maximum war schon nach einer Stunde bei 1170 °C erreicht. Es ist ebenfalls zu sehen, dass der Bleioxidgehalt sich einem Wert von etwa 106 % des stöchiometrischen Bleigehalts von PLZT (100 %) annäherte.



Abb. 73: Verdichtung und relativer Bleioxidgehalt in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (Sinterdauer: 1 h): Bei etwa 1170 °C wird eine maximale Dichte von 7,877 g/cm³ erreicht. Der Bleioxidgehalt beträgt dann noch etwas über 106 % des stöchiometrischen Gehalts in PLZT



Abb. 74: Verdichtung und relativer Bleioxidgehalt in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (Sinterdauer: 2 h): Bei etwa 1170 °C wird eine maximale Dichte von 7,8 g/cm³ erreicht. Der Bleioxidgehalt beträgt wie bei Versuchen mit 1 h Sinterzeit noch 106 % des stöchiometrischen Gehalts in PLZT.



Abb. 75: Verdichtung und relativer Bleioxidgehalt in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (Sinterdauer: 3 h): Im Vergleich zu kürzeren Sinterexperimenten kommt es hier zu einem deutlichen Verlust von Bleioxid.



Abb. 76: Verdichtung und relativer Bleioxidgehalt in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (Sinterdauer: 4 h): Mit längeren Sinterzeiten steigt auch der Verlust von Bleioxid, so dass der Bleioxidgehalt einer bei 1200 °C gesinterten Probe nach 4 Stunden noch 103,5 % des stöchiometrischen Gehalts in PLZT entspricht.



Abb. 77: Verdichtung und relativer Bleioxidgehalt in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (Sinterdauer: 5 h): Mit längeren Sinterzeiten steigt auch der Verlust von Bleioxid, so dass der Bleioxidgehalt einer bei 1200 °C gesinterten Probe nach 5 Stunden noch 103 % des stöchiometrischen Gehalts in PLZT entspricht.



Abb. 78: Verdichtung und relativer Bleioxidgehalt in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (Sinterdauer: 10 h): Temperaturen über 1200 °C führen zu einer Abnahme der Dichte der Keramik. Die bei diesen Temperaturen gesinterten Proben weisen einen Bleioxidverlust von etwa 8 % auf.

Sintertemperaturen über 1170 °C führten zu Keramiken mit einer geringfügig niedrigeren Dichte. Dies war bei langen Sinterzeiten am stärksten ausgeprägt und auf den Verlust von überschüssigem Bleioxid und nicht auf eine mangelhafte Verdichtung der Keramik zurückzuführen, was die Analyse des Gefüges zeigte (Kap. 5.4.2). Die Menge des aus der Keramik verdampften Bleioxids nahm mit steigender Temperatur und Sinterdauer zu. Dies führte zu einer Verringerung der theoretischen Dichte des Materials. Daher nahm die relative Dichte der Keramiken bei hohen Temperaturen und langen Sinterzeiten wieder ab, anstatt sich einem Maximum anzunähern.



Abb. 79: Verdichtung in Abhängigkeit von der Temperatur und Sinterdauer



Abb. 80: Relativer Bleioxidgehalt in Abhänigkeit von der Temperatur und der Sinterdauer

Obwohl die so gesinterten PLZT Keramiken sehr dicht waren, was die Gefügeanalyse und die Messung der Dichte belegte, waren sie nicht transparent (Abb. 81). Allenfalls die 10 Stunden lang gesinterten Proben ließen Transparenz erahnen. Je nach Gehalt an überschüssigem Bleioxid variierte ihren Farbe zwischen orangerot bei hohem Bleioxidgehalt und cremefarben bei niedrigem Bleioxidgehalt. In Fortsetzung dieses Trends war zu erwarten, dass die Keramiken mit sinkendem Bleioxidgehalt langsam transparent werden. Daher wurden in im Anschluss Experimente mit Sinterzeiten bis zu 100 Stunden durchgeführt.



Abb. 81: PLZT Keramiken bei 1170 °C gesintert (Maßstab 1 mm); Sinterzeit von oben links nach unten rechts: 1, 3, 5 und 10 Stunden: Die orangerote Farbe, die die Proben nach einer Sinterzeit von einer Stunde aufweisen, verschwindet mit steigender Sinterzeit. Fünf Stunden gesinterte Keramiken sind gelb, während die Proben nach 10 Stunden fast farblos sind.

5.4.4 Fehler beim Sintern

Die in Abbildung 82 gezeigte PLZT Keramik wies alle während der durchgeführten Experimente beobachteten möglichen Fehler auf. Im Gegensatz zu Abbildung 81 zeigt 82 eine ungleichmäßig gefärbte Keramik. Weiterhin war der Pressling stark verformt. Diese Unregelmäßigkeiten sind auf eine inhomogene Verteilung des im Grünkörper enthaltenen Bleioxids zurückzuführen. Das Bleioxid gibt der Keramik in höheren Konzentrationen ihre orangerote Farbe. Bereiche mit niedrigem Bleioxidgehalt sind gelb oder farblos (siehe Kap. 5.4.3). Die Verformung der Probe wurde durch einen ungleichmäßigen Sinterschrumpf verursacht, welcher ebenfalls auf die inhomogene Bleioxidverteilung in der Probe zurückzuführen ist. Der Einfluss des Bleioxidgehalts auf den Sinterprozess wird in Kapitel 6.1 eingehend diskutiert. Als Gründe für eine ungleichmäßige Bleioxidverteilung kommen entweder eine schlechte Qualität des verwendeten PLZT Pulvers oder eine mangelhaft eingestellte Bleioxidatmosphäre während des Sinterns in Frage.

Neben diesen Fehlern zeigte die Keramik in Abbildung 82 eine weitere Abweichung vom erwünschten Erscheinungsbild. Am rechten Rand ist eine graugrüne Verfärbung zu erkennen. Verursacht wurde diese Verfärbung durch metallisches Blei, das bei der Reduktion des in der Probe enthaltenen Bleioxids entstanden ist. Die Reduktion des Bleioxids ist ein, bei der Herstellung von PLZT Keramiken häufig auftretendes Problem, welches in Kapitel 6.1.5 behandelt wird.



Abb. 82: Fehlerhafte PLZT Keramik (Maßstab 1 mm): Die 3 Stunden bei 1170 °C gesinterte Probe zeigt drei verschieden Fehlerbilder. Die ungleichmäßige Färbung (rechts und mittig gelb und oben und unten orange) und die Deformation des Presslings sind Anzeichen für einen ungleichmäßigen Bleioxidgehalt des Presslings. Die graugrüne Verfärbung (besonders deutlich am linken Rand der Probe) wird durch metallisches Blei verursacht.

5.5 Sintern transparenter PLZT Keramiken

Die in Kapitel 5.4.3 dargestellten Ergebnisse lassen vermuten, dass PLZT Keramiken mit längerer Sinterdauer zunehmend transluzenter werden. Daher wurden Experimente mit Sinterzeiten bis zu 100 Stunden durchgeführt. Nach der Ermittlung der optimalen Sinterdauer zur Herstellung transparenter Keramiken wurden deren Bleioxidgehalt, Dichte und optische Eigenschaften untersucht.

5.5.1 Einfluss der Sinterdauer

Die nach zehn Stunden Sinterdauer schon zu erahnende Transparenz nahm mit steigender Sinterdauer zu. Dies galt allerdings nur für Keramiken aus PLZT Pulver

mit 10 % Überschuss Bleioxid. Keramiken aus Pulvern ohne beziehungsweise mit 5 % Überschuss Bleioxid zeigten auch nach 75 Stunden Sintern keine Transparenz. Die guten optischen Eigenschaften der Keramiken aus Pulvern mit 10 % Bleioxidüberschuss ließen sich zunächst nur an Bruchflächen erkennen. Diese waren glatt und spiegelnd, während die Außenflächen der Keramiken produktionsbedingt rau waren und keine Rückschlüsse auf ihre optischen Eigenschaften zuließen. Die Tendenz zu glatten Bruchkanten nahm mit steigender Sinterzeit zu (Abb. 83).



Abb. 83: Unterschiedlich lange gesinterte PLZT Keramiken (Maßstab 1 mm); gegen den Uhrzeigersinn oben links beginnend 20, 40, 50, 60 und 75 Stunden; alle 1170 °C: Die unterschiedlichen optischen Eigenschaften sind ohne Nachbearbeitung (Schleifen und Polieren) schwer zu erkennen.

Von der ursprünglichen orangeroten Farbe der Keramiken war nur noch ein schwaches gelb geblieben, das bei Proben mit größerem Volumen stärker ausgeprägt war, wie Abbildung 84 zeigt. Diese gelbe Färbung verblich bei längerer Exposition mit Tageslicht und es blieb ein leichter Grauschleier zurück. Diese Beobachtung konnte nicht quantifiziert werden. Die optische Charakterisierung (Abb. 85) der geschliffenen und polierten Proben zeigte eine mit der Sinterzeit zunehmende Transmission im sichtbaren Bereich zwischen 400 und 1100 nm, beginnend mit einer scharfen Absorptionskante bei 400 nm. Die Keramiken erreichten ihre höchste Transparenz nach 60 Stunden Sinterzeit. Länger gesinterte Proben zeigten keine höheren Transmissionen. Die Steilheit der Absorbtionskante bei 400 nm variierte von Probe zu Probe und zeigt keine Abhängigikeit von der Sinterdauer. Proben mit einer stärkeren Absorption bei Wellenlängen über 400 nm

zeigten bei der Betrachtung Trübungen (Abb. 89). Die Ursachen für diese Trübungen werden in Kapitel 5.5.2 und 5.5.3 untersucht.



Abb. 84: Unterschiedlich große transparente PLZT Keramiken nach dem Sintern (1170 °C, 60 Stunden): Die gelbe Farbe ist mit zunehmender Probengröße deutlicher zu erkennen. (Maßstab: oben links mm, sonst cm)



Abb. 85: UV-Vis Spektren transparenter PLZT Keramiken: Die Proben wurden bei 1170 °C unterschiedlich lange gesintert, auf eine Dicke von 1 mm geschliffen und poliert. Sie zeigen eine mit der Sinterdauer steigende Transmission.

5.5.2 Optische Eigenschaften

Abbildung 86 zeigt die Transmission von PLZT Keramiken verschiedener Dicke. Die theoretische maximale Transmission von 69 % beruht auf dem Reflexionsverlust an den Phasengrenzen Luft – Keramik und Keramik – Luft und wurde für einen den Brechungsindex von 2,5 für PLZT berechnet. Die Abbildung zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen optischer Transmission und Dicke der PLZT Keramiken. Die einzigen durch lichtmikroskopische Untersuchungen (Abb. 87) festzustellenden optischen Fehler der Keramiken waren Kratzer auf der Oberfläche. Diese Kratzer entstanden beim Schleifen und Polieren der Probe. Die guten optischen Eigenschaften der, im Rahmen dieser Arbeit hergestellten PLZT Keramiken zeigt Abbildung 88. Die unter der PLZT Probe platzierte Visitenkarte ist sehr gut zu erkennen. Dass dies auch bei einem größeren Abstand zwischen Probe und Visitenkarte der Fall ist zeigt, dass die Probe transparent und nicht nur transluzent ist. Solche Keramiken sind für die Verwendung als Transducer zweifelsohne geeignet.



Abb. 86: Transmission (bei einer Wellenlänge von 800 nm) in Abhängigkeit vor der Dicke der PLZT Keramik: Die PLZT Keramiken wurden 60 Stunden lang bei 1170 ° gesintert. Das theoretische Maximum der Transmission beläuft sich auf 69 %.



Abb. 87: Lichtmikroskopische Aufnahme (Auflicht) einer Transparenten PLZT Keramik: Die erkennbaren Unregelmäßigkeiten sind Kratzer, die beim Schleifen und Polieren der Keramik entstanden sind.



Abb. 88: Fotos einer transparenten PLZT Probe: Es sind verschiedene Ansichten einer planparallel geschliffenen und polierten PLZT Probe, welche 60 Stunden bei 1170 °C gesintert wurde, abgebildet. Das Bild oben links zeigt die Probe liegend auf einer Visitenkarte. Die restlichen Aufnahmen erfolgten bei einem Abstand von einigen Zentimetern zwischen Probe und der Visitenkarte, mit Fokus auf der Probe (oben rechts) und auf der Visitenkarte (beide Bilder unten).

Etwa die Hälfte der so hergestellten PLZT Keramiken zeigte die beschriebenen guten optischen Eigenschaften. Der Rest musste aufgrund von Trübungen (Abb. 89) verschiedener Ausdehnung und Stärke als Ausschuss betrachtet werden. Diese Trübungen traten meist am Rand der Proben auf oder wurden zum Rand hin stärker. Die Ursachen dieser optischen Fehler wird in Kapitel 6.1.6 diskutiert.



Abb. 89: PLZT Keramiken mit schlechten optischen Eigenschaften: Die Fotografien zeigen PLZT Keramiken mit Trübungen, die ihre optischen Eigenschaften deutlich beeinträchtigen. Links ist eine Probe mit einer leichten Trübung (am oberen Rand) gezeigt. Die Probe auf dem rechten Bild zeigt eine deutlich geringere Transparenz. Sie besitzt keine fehlerfreien Bereiche wie die Probe links und ist am rechten Rand so stark getrübt, dass sie nicht mehr als transparent bezeichnet werden kann.

5.5.3 Bleioxidgehalt, Dichte und Gefüge der transparenten PLZT Keramiken

Nachdem ein Ziel der Arbeit, die Herstellung transparenter PLZT Keramiken nach einem einfachen Verfahren, erreicht war, blieb noch zu klären, warum die PLZT Keramiken erst nach 60 Stunden Sintern transparent wurden und ein kürzerer Sinterprozess nicht ausreicht. Ein weiterer Punkt von Interesse ist die Ursache für die bei vielen Keramiken beobachtete Trübung. Zur Klärung dieser offenen Fragen wurden das Gefüge, sowie die Dichte und der Bleioxidgehalt der transparenten Keramiken untersucht.

Abbildung 90 zeigt die Entwicklung der Dichte und des Bleioxidgehalts der PLZT Keramiken während des Sinterprozesses (1170 °C). Beide Werte nahmen in den ersten zehn Stunden des Sinterprozesses schnell ab. Die Geschwindigkeit dieser Abnahme wurde dann kleiner und verlief im Weiteren in linearer Abhängigkeit von der Sinterzeit. Nach einer Sinterzeit von etwa 75 Stunden erreichten der Bleioxidgehalt der Proben 100 %, also die stöchiometrische Zusammensetzung von PLZT (9/65/35). Die Dichte der Keramiken beträgt dann 7,78 g/cm³.



Abb. 90: Entwicklung der Dichte und des relativen Bleioxidgehalts während des Sinterns bei einer Sintertemperatur von 1170 °C und einem Massenverhältnis von 1:10 zwischen Probe und Schutzpulver.

Die Untersuchung der transparenten Keramiken mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 91) zeigte ein nahezu porenfreies Material. Die Bruchflächen verliefen durch die einzelnen Körner, daher waren keine Korngrenzen mehr zu erkennen. Das keramische Gefüge war aber an der Oberfläche sichtbar. Hier ließen sich die einzelnen Körner klar erkennen. Die Tendenz zu einem intragranularen Bruchverlauf war schon bei kürzer gesinterten Proben zu erkennen, wenn auch bei weitem nicht derart ausgeprägt. Der intragranulare Bruchverlauf deutete auf ein sehr dichtes Gefüge hin.

Die transparenten Keramiken wiesen Korngrößen von etwa 5 µm auf. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der transparenten Keramiken gab keinen Aufschluss über die Gründe der bei einem Teil der Proben beobachteten Trübung. Es ließen sich keine Verunreinigungen, Poren oder Fremdkörper erkennen, die für die Trübungen der Keramiken verantwortlich sein könnten.



Abb. 91: REM-Aufnahmen einer Bruchfläche (oben und unten links) beziehungsweise der Oberfläche (unten rechts) der transparenten PLZT Keramik (Sinterparameter: 1170 °C, 60 h)

Ein anderes Bild ergab die Untersuchung der Keramiken mit einem herkömmlichen Mikroskop. Im Durchlicht waren bei Proben mit guten optischen Eigenschaften einige Poren zu erkennen. Proben mit Trübungen (Abb. 92) zeigten eine größere Zahl Poren. Die Poren waren zu einem großen Teil untereinander verbunden und in einer Ebene angeordnet.



Abb. 92: Lichtmikroskopische Aufnahmen der transparenten Keramiken mit starker Trübung (links) und leichter Trübung (rechts): Die, bei beiden Proben zu erkennenden Poren (dunkle Stellen) sind zu Ebenen hoher Porendichte angeordnet und meist untereinander verbunden.

5.5.4 Elektrooptische Eigenschaften

Bei der Messung der elektrisch induzierten Doppelbrechung (Abb. 93) zeigte die PLZT Keramik einen quadratischen Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und Brechungsindexänderung. Es wurde eine absolute Kerr-Konstante von $3,9 * 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ermittelt.



Abb. 93: Elektrisch induzierte Doppelbrechung An der einer 1 mm dicken PLZT Keramik

5.6 Mikrowellenprozesse zur Herstellung von PLZT Keramiken

Die Nutzung von Mikrowellenöfen für den Kalzinierungs- und Sinterprozess technischer Keramiken ermöglicht eine deutliche Verkürzung der Prozesszeiten. Daher wurde die Anwendung der alternativen Kalzinierungs- und Sinterprozesse bei der Herstellung transparenter PLZT Keramiken erprobt. Besonders von Interesse war eine Möglichkeit zur Verkürzung der Sinterzeiten der PLZT Keramiken, da so der Verlust von Bleioxid reduziert werden kann.

5.6.1 Mikrowellenkalzinieren

Als Alternative zum üblichen Kalzinieren im Ofen bietet sich eine Kalzinierung durch Mikrowellenerwärmung an. Schon bei einer für Mischoxidpulver sehr niedrigen Kalzinierungstemperatur von 600 °C waren die in der Mikrowelle behandelten Pulver weiß. Das Röntgendiffraktogramm (Abb. 94) zeigt eine nahezu vollständige Ausbildung der PLZT Phase.



Abb. 94: Röntgenbeugungsdiagramm eines 15 min lang bei 600 °C unter Verwendung eines Mikrowellenofens kalzinierten PLZT Pulvers: Die Reflexe, die der PLZT Phase zugeordnet werden können, sind indiziert. Neben den PLZT zuzuordnenden Peaks sind noch Peaks der Oxidpulver zu erkennen.

Nach einer Erwärmung auf 700 °C war die Reaktion komplett, wie in Abbildung 95 zu erkennen ist. Die Kalzinierungsdauer war im Vergleich zur herkömmlichen Methode wesentlich kürzer. Sie betrug nur 15 Minuten im Vergleich zu den 30 Minuten, welche dieselben Pulver im Ofen benötigten. Zusätzlich entfielen beim Mikrowellenkalzinieren die langen Aufheiz- und Abkühlzeiten.



 Abb. 95: Röntgenbeugungsdiagramm eines 15 min lang bei 700 °C im Mikrowellenofen kalzinierten PLZT Pulvers: Im Vergleich zu der bei 600 °C behandelten Probe sind die Peaks der PLZT Phase (indiziert) schärfer und deutlicher ausgeprägt und die der Oxidpulver nahezu verschwunden.

5.6.2 Mikrowellensintern

Die bei 1050 °C 30 Minuten lang im Mikrowellenofen gesinterten Proben (Abb. 96) wiesen erste Anzeichen einer begonnenen Verdichtung auf. Es waren sogar Bereiche zu erkennen, die ein dichtes Gefüge und nur wenige Poren aufweisen. Andere Teile der Proben zeigten keine Anzeichen für einen stattgefunden Sinterprozess, das Gefüge unterschied sich dort kaum von dem der Grünkörper. Zwischen diesen unterschiedlichen Bereichen waren große Risse entstanden.



Abb. 96: REM-Aufnahme der 30 Minuten lang bei 1050 °C, mikrowellengesinterte PLZT Keramik: Man erkennt Bereiche die deutliche Anzeichen eines Sinterprozesses aufweisen. Die Pulverpartikel bilden hier ein dichtes Gefüge mit wenigen Poren. Andere Bereiche zeigen keine Gefügeveränderungen im Vergleich zum Grünkörper. Zwischen diesen Zonen sind große Risse zu erkennen.

Die 30 Minuten lang bei 1150 ° C gesinterten Proben (Abb. 97) zeigten bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung eine ausgesprochen interessante Morphologie. Sie wiesen zwei stark unterschiedliche Strukturen auf. Es gab große dichte Partikel, die zwischen 5 µm und 25 µm groß waren. Sie waren durch bis zu 3 µm breite Risse getrennt. Man kann erkennen, dass sie aus kleineren Partikel zusammengesintert oder geschmolzen sind. Andere Bereiche wiesen eine poröse skelettartige Struktur auf, die dem Gefüge von PLZT Keramiken ähnelte, die ohne Schutzatmosphäre gesintert wurden (Abb. 68 und Abb. 69). Diese Bereiche waren ebenfalls gesintert, aber besaßen eine Restporosität. Auffällig war der Unterschied der Partikel zur Form des ursprünglichen Pulvers. Die Partikel des PLZT Pulvers waren fast kugelförmig. Die Strukturen, aus denen die porösen Bereiche der Keramik bestehen, glichen dünnen Stäbchen oder Plättchen. Die beiden strukturellen Ausprägungen waren durch Risse getrennt oder gingen stufenlos ineinander über. Manche der großen Risse zwischen den dichten Bereichen waren mit der porösen Struktur gefüllt.



Abb. 97: REM-Aufnahme der Oberfläche eines mikrowellengesinterten (30 min, 1150 °C) PLZT Presslings: Man erkennt zwei unterschiedliche Gefügevarianten. Die oberen Schichten sind wegen des schnellen Bleioxidverlusts porös. Tiefer liegende Schichten sind dicht gesintert, aber wegen prozessbedingter thermischer Spannungen mit Rissen durchzogen.

5.7 Druckunterstütztes Sintern

Da druckunterstützte Sinterverfahren nach dem Stand der Technik die geeigneten Verfahren zur Herstellung transparenter PLZT Keramiken sind, wurden diese zum Vergleich mit den durchgeführten Sinterexperimenten ebenfalls erprobt. Es bestand Grund zu der Annahme, dass die bei einer Vielzahl der Proben beobachteten Trübungen beim Heißpressen von PLZT Keramiken nicht auftreten. Das heißisostatische Pressen wird bei der Herstellung von Bauteilen aus Sinterwerkstoffen eingesetzt. Durch heißisostatisches Pressen können Keramiken mit nahezu porenfreiem Gefüge hergestellt werden. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Nachbehandlung von Materialien mit Gefügefehlern, wie Rissen oder Poren. Es erschien zur Behandlung fehlerhafter PLZT Keramiken mit Trübungen viel versprechend.

5.7.1 Heißpressen

Induktiv geheizte Grafitmatrizen sind zum Heißpressen von PLZT Keramiken ungeeignet. Solche Formen reißen während des Pressvorgangs. In Abbildung 98 ist der Pressling eines Versuchs mit einer Grafitmatrize zu sehen. Die Keramik war schwarz und zeigte in großen Rissen erstarrte Tropfen metallischen Bleis.



Abb. 98: Heißgepresste PLZT Keramik (Maßstab 1 mm): Die Probe wurde bei 1200 °C mit einem Druck von 50 bar behandelt. Bei den während des Versuches herrschenden Bedingungen kommt es zu einer Redoxreaktion zwischen dem in der Probe enthaltenen Bleioxid und der umgebenden Gaphitmatrize. Dabei entsteht metallisches Blei, das sich in Tropfenform in entstehenden Rissen sammelt und die restlichen Oxide der Keramik grau färbt.

Durch die Reaktion des Bleioxids mit dem Kohlenstoff der Pressform war eine größere Menge Blei entstanden. Das dabei gebildete Kohlenmonoxid (Gl. 12) und Kohlendioxid (Gl. 13) hat wahrscheinlich die Pressform gesprengt.

$$PbO + C \iff Pb + CO$$
 (Gl. 12)

$$2 \text{ PbO +C} \stackrel{\bullet}{\Longrightarrow} \text{ Pb + CO}_2 \tag{GI. 13}$$

Das Heißpressen mit einer induktiv geheizten Pressmatrize ist demnach keine geeignete Methode zur Herstellung transparenter PLZT Keramiken. Die stattfindende Redoxreaktion ist ein grundlegendes Hindernis für die Anwendung dieses Verfahrens.

5.7.2 Heißisostatisches Pressen

Ein gutes Verfahren zu Nachverdichtung von nach dem Sintern verbliebenen Poren ist das heißisostatische Pressen. Es sollte überprüft werden, ob dieses Verfahren geeignet ist, die Poren der gesinterten Keramiken zu schließen und damit die Trübung zu reduzieren. Die Experimente wurden mit Proben durchgeführt, die eine Stunde lang bei 1170 °C gesintert wurden.

Die Eliminierung der geschlossenen Restporosität gesinterter Keramiken mittels heißisostatischem Pressen verlief erfolgreich. Die Untersuchung des Gefüges mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 99) zeigte ein nahezu porenfreies Material. Poren in der Größenordnung der Korngröße, die in den gesinterten Proben noch zahlreich vorhanden waren, wurden durch das heißisostatische Pressen geschlossen. Größere Poren, Risse und Blasen, die etwa das Zehnfache der Korngröße der Keramik übertrafen, konnten durch heißisostatisches Pressen nicht oder nur teilweise geschlossen werden (Abb. 100).



Abb. 99: REM- Aufnahmen der Bruchflächen heißisostatisch gepresster (1150 °C, 1000 bar) PLZT Keramiken: Die gesinterten Keramiken (1170 °C, 1 Stunde) wiesen vor dem Pressen eine geschlossene Restporosität auf (vgl. Abb. 72) . Durch das heißisostatische Pressen wurden diese Poren nahezu vollständig geschlossen. Auffällig ist das veränderte Bruchverhalten im Vergleich zu unbehandelten Keramiken (Abb. 72). Die heißisostatisch gepressten Proben wiesen einen vorwiegen intragranularen Bruchverlauf auf und brechen nicht vorzugsweise entlang der Korngrenzen.

Auffällig war auch das Bruchverhalten der heißisostatisch gepressten Keramiken. Die Bruchfläche verlief nicht nur entlang der Korngrenzen, sondern zu einem großen Teil durch die Körner, wie in Abbildung 90 deutlich zu erkennen ist. Dieser intragranulare Bruchverlauf wurde schon in verschieden starker Ausprägung bei länger gesinterten Proben beobachtet (Kap. 5.5). Die heißisostatisch gepressten Keramiken zeigten alle eine gleichmäßige graue Verfärbung. Wie schon beim Heißpressen (Kap. 5.7.1) und Kalzinieren (Kap. 5.1.3) beobachtet wurde diese graue Farbe von metallischen Blei verursacht, das durch Reduktion aus Bleioxid entstand.



Abb. 100: REM-Aufnahmen der Bruchflächen heißisostatisch gepresster (1150 °C, 1000 bar) PLZT Keramiken: Die Aufnahmen zeigen Poren, die mittels heißisostatischem Pressen nicht (links) oder nicht vollständig (rechts) geschlossen werden konnten. Dies lässt sich nur für sehr große Poren beobachten.

5.8 Elektrophoretische Formgebung

Die Anordnung der für die Trübungen der Keramiken verantwortlichen Poren ließ vermuten, dass ihre Ursache Inhomogenitäten der gepressten Grünkörper sind. Deshalb wurde die elektrophoretische Abscheidung als alternatives Formgebungsverfahren untersucht. Nach ersten Experimenten zur direkten Abscheidungen von PLZT Pulvern auf Elektroden gelang durch die Anwendung des Membranverfahrens die Herstellung entformbarer Grünkörper. Der Vergleich des Gefüges von Keramiken, die aus Presslingen hergestellt wurden und solchen, die aus elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörpern gesintert wurden, bestätigt die zur Herkunft der Poren gemachten Überlegungen.

5.8.1 Direkte elektrophoretische Abscheidung

Aus PLZT Suspensionen (Füllgrad 40 Gew. %), deren pH-Wert mit TMAH auf 10,5 eingestellt wurde, konnten dünne PLZT Schichten abgeschieden werden. So zeigt Abbildung 101 eine etwa 50 µm dicke PLZT Schicht auf einer Grafitelektrode. Diese Ergebnisse belegen, dass eine elektrophoretische Abscheidung von PLZT aus einer wässrigen Suspension prinzipiell möglich ist. Die so hergestellten Schichten waren aber zur Herstellung des Transducers nicht geeignet, sie waren viel zu dünn und ließen sich nicht von der Elektrode trennen.



Abb. 101: 50 μm dicke Elektrophoretisch abgeschiedene PLZT Schicht (6 min, 30 V) auf einer Grafitelektrode

5.8.2 Elektrophoretische Abscheidung nach dem Membranverfahren

Zur Herstellung entformbarer Grünkörper wurde das Membranverfahren angewendet. Mittels des Membranverfahrens konnten dünne PLZT Grünkörper abgeschieden werden. Die Dicke der abgeschiedenen Grünkörper konnte unter Verwendung von REM-Aufnahmen (Abb. 102) gemessen werden. So wurde der Zusammenhang zwischen Abscheidespannung (Abb. 103), Abscheidedauer (Abb. 104) und Dicke des Grünkörpers ermittelt. Die Messungen deuten auf einen linearen Zusammenhang zwischen Abscheidespannung und Grünkörperdicke im untersuchten Spannungsbereich hin.



Abb. 102: REM-Aufnahmen der Bruchflächen elektrophoretisch abgeschiedener Grünkörper: Die Grünkörper wurden durch Abscheidung aus einer PLZT Suspension mit einem Füllgrad von.40 Gew. % hergestellt. Der pH-Wert der Suspension wurde mit TMAH auf 10,5 eingestellt.



Abb. 103: Dicke der abgeschiedenen PLZT Grünkörper in Abhängigkeit von der angelegten Abscheidespannung: Die Grünkörper wurden eine Minute lang aus einer PLZT Suspension mit einem Füllgrad von 40 Gew. % abgeschieden. Der pH-Wert der Suspension wurde mit TMAH auf 10,5 eingestellt.



Abb. 104: Dicke der abgeschiedenen PLZT Grünkörper in Abhängigkeit von Abscheidedauer: Die Grünkörper wurden bei einer angelegten Spannung von 15 V aus einer PLZT Suspension mit einem Füllgrad von 40 Gew. % abgeschieden. Der pH-Wert der Suspension wurde mit TMAH auf 10,5 eingestellt.

Zwischen Abscheidedauer und Grünkörperdicke zeigte sich ebenfalls ein linearer Zusammenhang (Abb. 104). Wegen der geringen Stabilität der Grünkörper war die Bestimmung ihrer Dichte nach Archimedes nicht möglich. Die Grünkörper waren im Hinblick auf die beabsichtigte optische Anwendung viel zu dünn. Es ist eine gewisse Dicke nötig, um nach dem Schrumpf beim Sintern und dem Materialabtrag beim Schleifen und Polieren noch eine handhabbare Keramik zu erhalten. Allerdings konnten die Grünkörper von der Membran getrennt werden. Die direkt auf der Elektrode abgeschiedenen Grünkörper konnten nicht vom Grafit gelöst werden.

5.8.3 Abscheidung dickerer Grünkörper

Der Einsatz von Dispex A als Dispersionsmittel verbesserte die Abscheiderate deutlich. Grünkörper mit einer Dicke von einigen Millimetern konnten durch Zugabe von 0,8 Gew. % Dispex A zur PLZT Suspension hergestellt werden. Die Zusammenhänge zwischen Dicke der Grünkörper und Abscheidespannung beziehungsweise Abscheidedauer ist in Abbildung 105 und 106 dargestellt. Wie in den vorhergehenden Abscheideexperimenten, zeigten sich lineare Zusammenhänge

zwischen Spannung beziehungsweise Abscheidedauer und der Dicke des Grünkörpers. Die Dichte aller elektrophoretisch abgeschiedener Grünkörper betrug zwischen 3,3 g/cm³ und 3,9 g/cm³, was relativen Dichten von 42 % bis 50 % entspricht. Damit erreichen elektrophoretisch abgeschiedene Grünkörper höhere Gründichten als Presslinge (maximal 45 % relative Dichte). Ein signifikanter Zusammenhang zwischen den Parametern der Abscheidung und der Gründichte konnte nicht festgestellt werden.



Abb. 105: Dicke der abgeschiedenen PLZT Grünkörper in Abhängigkeit von der angelegten Abscheidespannung: Die Grünkörper wurden eine Minute lang aus einer PLZT Suspension mit einem Füllgrad von 40 Gew. % und einem Zusatz von 0,8 Gew. % Dispex A (bezüglich des eingesetzten PLZT Pulvers) abgeschieden. Der pH-Wert der Suspension wurde mit TMAH auf 10,5 eingestellt.



 Abb. 106: Dicke der abgeschiedenen PLZT Grünkörper in Abhängigkeit von der Abscheidedauer: Die Grünkörper wurden bei einer angelegten Spannung von 15 V aus einer PLZT Suspension mit einem Füllgrad von 40 Gew. % und einem Zusatz von 0,8 Gew. % Dispex A (bezüglich des eingesetzten PLZT Pulvers) abgeschieden. Der pH-Wert der Suspension wurde mit TMAH auf 10,5 eingestellt.

5.8.4 Einfluss des Formgebungsverfahrens auf das keramische Gefüge und die optischen Eigenschaften

Die elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörper wurden gesintert und mit den aus Presslingen hergestellten PLZT Keramiken verglichen. Nach einer Stunde Sinterzeit zeigten sich bereits deutliche Unterschiede zwischen gepressten und elektrophoretisch abgeschiedenen Proben. Keramiken aus Presslingen wiesen bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung (Abb. 107, oben) viele unterschiedlich große Poren auf. Einige waren bis zu 30 µm groß. Die meisten Poren hatten einen Durchmesser zwischen 3µm und 15 µm. Diese Poren werden während des 60 stündigen Sinterns zwar noch kleiner, aber sie können nicht ganz geschlossen werden. Darüber hinaus sind noch Poren in der Größenordnung der Kömer zu sehen. Diese schließen sich beim Langzeitsintern.



Abb. 107: Vergleich zwischen PLZT Keramiken aus gepressten (oben) und elektrophoretisch abgeschiedenen (unten) Grünkörpern

Die aus elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörpern hergestellten Keramiken (Abb. 107, unten) weisen deutlich weniger Poren auf. Die Poren waren insgesamt kleiner und es konnten keine Poren mit Durchmessern über 3 µm zu gefunden werden. Wie im Fall des Presslings gab es aber Poren in der Größenordnung der Körner.



Abb. 108: Fotografien einer elektrophoretisch abgeschiedenen (5 min 60 V) und gesinterten (60 h, 1170 °C) PLZT Keramik: Die gesinterte Keramik zeigt vor dem Schleifen und Polieren (links) die gleiche gelbe F\u00e4rbung wie gepresste Proben. Nach dem Polieren (Mitte und rechts) sind guten optischen zu erkennen.
Nach 60 Stunden Sintern waren die Keramiken (Abb. 108), wie die aus Presslingen hergestellten, transparent. Der Unterschied zwischen Proben, die gepresst wurden, und elektrophoretisch abgeschiedenen Proben ist im Fall der transparenten Keramiken noch deutlicher. Das Gefüge der Keramiken konnte wegen ihrer Transparenz lichtmikroskopisch untersucht werden. Auch nach einer langen Sinterzeit von 60 Stunden wiesen die elektrophoretisch abgeschiedenen Proben (Abb. 109, oben) noch einzelne Poren auf. Im Fall der gepressten Proben (Abb. 109, unten) waren die durch das Sintern nicht geschlossenen Poren um ein Vielfaches zahlreicher. Die meisten der aus Presslingen gesinterten PLZT Keramiken zeigten in einer Ebene senkrecht zur Pressrichtung des Presslings verlaufende Netzwerke (Abb. 109, unten links) aus untereinander verbundenen Poren.



Abb. 109: Lichtmikroskopische Aufnahmen (Durchlicht) transparenter PLZT Keramiken: Mittels elektrophoretischer Abscheidung hergestellte Keramiken (oben) weisen deutlich weniger Poren auf als solche, die aus Presslingen gesintert wurden (unten).

Die bei gepressten Proben beobachteten Trübungen traten bei elektrophoretisch abgeschiedenen Keramiken nicht auf. Der Vergleich der optischen Qualität der nach den beiden Verfahren hergestellten Keramiken ist in Abbildung 110 dargestellt.



Abb. 110: Vergleich der optischen Eigenschaften elektrophoretisch abgeschiedener (links) und gepresster Keramiken (rechts): Beide Proben wurden 60 Stunden bei 1170 °C gesintert.
 Der gesinterte Pressling zeigt Trübungen, die am rechten Rand besonders deutlich sind.
 Die elektrophoretisch abgeschiedene Probe ist transparent.

5.9 Immobilisierung von Proteinen auf der Transduceroberfläche

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass PLZT Keramiken ein geeignetes Transducermaterial sind. Um dem Transducer die nötige Sensitivität für die beabsichtigten biochemischen Messungen zu geben, muss seine Oberfläche mit Proteinen beschichtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine einstufige und eine zweistufige Oberflächenfunktionalisierung erprobt. In beiden Fällen geschieht die Kopplung an die Oberfläche über eine Silanisierung. Bei der einstufigen Funktionalisierung mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan enthielt das Silan schon die Gruppe (-SH) zur Bindung von Proteinen. funktionelle Die zweistufige Funktionalisierung brachte durch die Silanisierung mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan eine Aminogruppe auf die Oberfläche, an die dann in einem zweiten Schritt durch die Reaktion mit 6-Maleinimido-capronsäure-N-succinimidylester die Funktionalität zur Bindung des Proteins erhielt. Zum Vergleich der beiden erprobten Varianten wurde ihre Effizienz zur Bindung von Proteinen mit Cytochrom c als Modellprotein veralichen. Die Immobilisierungsversuche wurden auf Objektträgern aus Kalknatronglas durchgeführt, dass hinsichtlich der Silanisierung mit PLZT und vielen anderen oxidischen Materialien vergleichbar ist.

Problematisch bei der Silanisierung sind die Verunreinigung der Glasoberfläche mit polymerisierten Silanen und die Bildung von Mehrfachschichten. Es wurde daher ein verbessertes Silanisierungsverfahren entwickelt, welches mit einer niedrigeren Silankonzentration arbeitet und so die Bildung von Silanpolymeren reduziert. Dieses Verfahren wurde mit dem herkömmlichen Silanisierungsprozess verglichen, um seine Eignung für die Beschichtung des Transducers zu demonstrieren.

5.9.1 Oberflächenfunktionalisierung

Zur Charakterisierung der beschichteten Oberflächen eignet sich die Messung des Benetzungswinkels, da die Glasoberfläche durch das Aufbringen organischer Verbindungen hydrophober wird. Es wurden die klassische nasschemische Silanisierung, bei der die Silanzugabe der gesamten Silanmenge zu Anfang der Reaktion erfolgt und ein verbessertes Verfahren mit der portionsweisen Zugabe kleiner Silanmengen über die gesamte Reaktionszeit erprobt und verglichen.



Abb. 111: Benetzungswinkeländerung (Benetzung mit Wasser) durch Reaktion der Glasoberfläche mit 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan: Bei direkter Zugabe der gesamten Silanmenge (blaue Kurve) wird der maximale Benetzungswinkel von etwa 42° nach 60 Minuten erreicht. Bei einer portionsweisen Zugabe des Silans (rote Kurve) ist dies erst nach etwa 120 Minuten der Fall.

Abbildung 111 zeigt die Benetzungswinkel auf der mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan nach den beiden Verfahren silanisierten Glasoberflächen im Vergleich. Bei beiden Verfahren ergab sich ein mit der Reaktionsdauer steigender Benetzungswinkel, der sich einem Maximum von etwa 42° annähert, was auf die vollständige Belegung der Oberfläche mit Mercaptopropylgruppen hindeutete. Wurde die ganze Menge 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan zu Beginn der Silanisierung zugegeben, ist dieses Maximum nach 60 min erreicht. Bei einer portionsweisen Zugabe des Silans wurde der maximale Benetzungswinkel erst nach 120 min erreicht.



Abb. 112: Benetzungswinkeländerung durch die Reaktion der Glasoberfläche mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan: Bei direkter Zugabe der gesamten Silanmenge (blaue Kurve) wird der maximale Benetzungswinkel von etwa 40° nach 50 Minuten erreicht. Bei einer portionsweisen Zugabe des Silans (rote Kurve) ist dies erst nach etwa 120 Minuten der Fall.

Das gleiche Bild ergab sich bei der Silanisierung mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan nach herkömmlichem und verbessertem Verfahren, wie Abbildung 112 zeigt. Der Benetzungswinkel näherte sich mit längerer Reaktionszeit einem Maximum von etwa 40° an. Wie im Fall der Reaktion mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan kann man bei diesem maximalen Benetzungswinkel von der vollständigen Belegung der Oberfläche mit Aminopropylgruppen ausgehen. Bei Zugabe des ganzen Silans zu Beginn der Reaktion wurde dieser maximale Winkel schon nach 50 min erreicht. Bei langsamer, über 120 min verteilter, Zugabe näherte sich der Benetzungswinkel erst nach 130 min langsam seinem Maximum.



 Abb. 113: REM-Aufnahme eines mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan beschichteten Objektträgers: Die nach den klassischen Verfahren behandelte Oberfläche (links) zeigt eine gleichmäßige Verunreinigung mit polymerisierten Silanen. Die nach dem verbesserten Verfahren beschichtete Oberfläche (rechts) weist keinerlei Verunreinigungen auf.

Die Untersuchung der silanisierten Oberflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 113) zeigte deutliche Unterschiede zwischen den beiden Methoden beispielhaft für Oberflächen, die mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan behandelten wurden. Wurde das gesamte Silan zu Anfang der Reaktion zugegeben, so war die funktionalisierte Glasoberfläche gleichmäßig mit polymerisierten Silanen belegt. Die Größe dieser Partikel reichte von 50 nm bis zu mehreren Mikrometern. Sie waren flach und zeigten keine einheitliche Kontur. Wurde das Silan über die Reaktionszeit verteilt in kleinen Mengen zugegeben, so wies die Glasoberfläche keine derartige Verunreinigung auf. Die Transduceroberfläche konnte mittels des modifizierten Silanisierungsverfahrens funktionalisiert werden, ohne das es zu einer störenden Verunreinigung der Oberfläche mit polymerisierten Silanen kam.

5.9.2 Aktivierung der mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan beschichteten Oberflächen

Während die Thiolgruppe des 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan eine kovalente Bindung mit dem Protein knüpfen kann, muss zur Immobilisierung mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan ein Kupplungsreagenz verwendet werden, das eine Bindung zum Protein bilden kann. Dazu wurde 6-Maleinimidocapronsäure-N-succinimidylester an die Aminogruppe von 3-Aminopropyltrimethoxysilan gebunden. Das Aufbringen von 6-Maleinimidocapronsäure-N-succinimidylester verursachte allerdings keine signifikante Änderung des Benetzungswinkels der Glasoberflächen. Auch die rasterelektronenmikroskopische Betrachtung der Oberfläche ergab keine Veränderungen.

5.9.3 Immobilisierung von Cytochrom c

Als Modellprotein zur Untersuchung der Reaktion eines Proteins mit den funktionalisierten Oberflächen diente Cytochrom c.



Abb. 114: UV-Vis Spektren eines unbeschichteten (blaue Linie) und eines mit Cytochrom c beschichteten Objektträgers (rote Linie) im Vergleich: Durch das auf der Oberfläche haftende Cytochrom c erhöht sich die Absorption bei einer Wellenlänge von 409 nm.

Wegen seiner intensiven roten Farbe konnte es als Schicht auf dem Objektträger mittels UV-Vis Spektroskopie nachgewiesen werden. Abbildung 114 zeigt die Spektren eines unbeschichteten und eines beschichteten Objektträgers. Der Peak bei 409 nm ist dem Cytochrom C zuzuordnen. Er ist ein Maß für die Menge des an die Oberfläche gebundenen Proteins.

Der Vergleich zwischen den erprobten Immobilisierungsstrategien ist in Abbildung 115 dargestellt. Hierzu wurden die Objektträger 30 Sekunden lang in einer Cytochrom c Lösung inkubiert. Die Absorption bei 409 nm ist im Fall des unbehandelten Objektträgers am geringsten. Die mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan funktionalisierten Oberflächen weisen eine etwa doppelt so hohe Absorption auf. Die höchste Absorption bei 409 nm zeigten die mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 6-Maleinimidocapronsäure-N-succinimidylester behandelten Oberflächen.



Abb. 115: Vergleich der UV-Vis Spektren von unterschiedlich beschichteten Objektträgern: Der unbeschichtete Objektträger (schwarze Linie) bindet nur eine kleine Menge Cytochrom c, was der Peak bei 409 nm zeigt. Der mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan beschichtete Objektträger (rote Linie) bindet deutlich mehr Protein auf seiner Oberfläche. Die größte Menge Cytochrom c bindet auf der mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 6-Maleinimidocapronsäure-N-succinimidylester behandelten Glasoberfläche (blaue Linie). In allen Fällen betrug die Reaktionszeit mit dem Protein 30 Sekunden.

Abbildung 116 zeigt die Höhe der Peaks bei 409 nm in Abhängigkeit von der Immobilisierungszeit. Mit längerer Immobilisierungszeit stieg die Absorption. Sie näherte sich bei beiden Immobilisierungsstrategien einem Maximum. Die Immobilisierung mit 6-Maleinimidocapronsäure-N-succinimidylester hatte dieses Maximum nach 20 s erreicht, während die Immobilisierung mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan sich erst nach 30 s einem Maximum annäherte.



Abb. 116: Absorption (bei 409 nm) der mit Cytochrom c beschichteten Objektträger in Abhängigkeit von der Immobilisierungszeit

Der Vergleich der beiden erprobten Immobilisierungsstrategien zeigte, dass das zweistufige Verfahren eine deutlich größere Proteinmenge an die Oberfläche bindet. Dieser Strategie ist bei der Funktionalisierung des Transducers der Vorzug zu geben.

6 Diskussion und Fazit

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für einen biochemisch sensitiven Transducer. Dies beinhaltet die Herstellung des Transducers aus transparenter PLZT Keramik und die Immobilisierung von Proteinen auf der Keramikoberfläche. PLZT kommt als Transducermaterial nur in Frage, wenn es gelingt einen einfachen und kostengünstigen Weg zur Herstellung transparenter PLZT Keramiken zu entwickeln. Herstellungsverfahren nach dem Stand der Technik beinhalten entweder eine komplizierte Pulversynthese oder einen aufwendigen Sinterprozess. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren ermöglicht es, einfache, bereits etablierte Methoden für beide Prozessschritte zu nutzen. Es erfüllt die von Haertling, bei seiner Forderung ^[48] nach einer einfachen Methode zur Herstellung qualitativ hochwertiger PLZT Pulver, gestellten Ansprüche. Das neue Verfahren erlaubt die kostengünstige Produktion transparenter PLZT Keramiken. Es ist möglich auf aufwendige nasschemische Pulversynthesen und druckunterstützte Sinterprozesse bei der Herstellung transparenter PLZT Keramiken zu verzichten. Haltbarkeit keramischen Nachteile. wie die bearenzte der Pulver und Einschränkungen bezüglich der Form und Größe der Keramik, wurden eliminiert. Durch den Einsatz nanoskaliger Titan- und Zirkonoxidpulver als Edukte im Mischoxidverfahren konnten hochwertige PLZT Pulver synthetisiert werden. Aus diesen Pulvern wurden über einen einfachen Sinterprozess transparente Keramiken mit einer hohen Qualität hergestellt.

Die Ausschussrate bei der Herstellung transparenter PLZT Keramiken, die auf einer zu großen Restporosität einiger Keramiken beruht, konnte durch den Einsatz der elektrophoretischen Abscheidung anstatt des etablierten uniaxialen Pressens zur Grünkörperherstellung deutlich reduziert werden. Dieses im Zusammenhang mit der Herstellung von PLZT Keramiken neue Formgebungsverfahren ermöglicht deshalb eine Reduktion der Herstellungskosten transparenter PLZT Keramiken.

Um die transparenten PLZT Keramiken als Transducer zur interferometrischen Messung biochemischer Wechselwirkungen zu verwenden, müssen sie durch Immobilisierung eines Wechselwirkungspartners mit der nötigen Sensibilität und Selektivität versehen werden. Hierbei war die chemische Aktivierung der Transduceroberfläche durch Silanisierung problematisch. Durch die neu entwickelte Silanisierung mit niedrigen Silankonzentrationen konnte die nachteilige Polymerisation des Silanisierungsreagenzes reduziert werden.

Im Folgenden (Kap. 6.1) werden, basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit, einige grundlegende Mechanismen mit großer Bedeutung für die Herstellung transparenter PLZT Keramiken erläutert. Im Anschluss (Kap. 6.2) werden die Vorteile der Verwendung von nanoskaligen Titan- und Zirkonoxidpulvern für den Herstellungsprozess transparenter PLZT Keramiken detailliert aufgezeigt. In Kapitel 6.3 erfolgt die Vorstellung der Vor- und Nachteile und des Anwendungspotenzials der Mikrowellenerwärmung für den Herstellungsprozess von PLZT Keramiken. Die in dieser Arbeit erprobten Verfahren zu Grünkörperherstellung werden in Kapitel 6.4 verglichen und hinsichtlich ihrer Eignung für die Herstellung transparenter Keramiken bewertet. In Kapitel 6.5 erfolgt eine Analyse der Immobilisierungsexperimente zur Beschichtung des Transducers mit Proteinen. Im Rahmen eines Ausblicks werden in Kapitel 6.6 ein Vorschlag für die Herstellungsroute des biochemisch sensitiven Transducers unterbreitet, Möglichkeiten für eine weitere Verbesserung des Herstellungsprozesses vorgestellt und die nötigen Arbeiten zum Aufbau eines Funktionsmusters erläutert.

6.1 Der Herstellungsprozess transparenter PLZT Keramiken

Im Folgenden soll die wichtige Rolle des Bleioxids beim Herstellungsprozess von transparenten PLZT Keramiken diskutiert werden. Ohne die besonderen Eigenschaften des, in PLZT enthaltenen Bleioxids wäre die Herstellung transparenter PLZT Keramiken nicht, oder nur mit größtem Aufwand, möglich. Dies wird durch den Vergleich der Sinterexperimente mit und ohne Schutzatmosphäre ersichtlich. Ohne einen Bleioxidüberschuss im verwendeten PLZT Pulver ist eine Herstellung transparenter Keramiken nicht möglich. Die Anwesenheit von flüssigem Bleioxid beschleunigt das Sintern von PLZT. Zum verbessert und Erhalt des Bleioxidüberschusses ist eine Schutzatmosphäre gegen das schnelle Verdampfen des Bleioxids aus der Keramik Voraussetzung. Das überschüssige Bleioxid muss aber im weiteren Herstellungsprozess der transparenten Keramiken thermisch aus Sintergut entfernt werden, da es als Verunreinigung die optischen dem Eigenschaften der Keramik verschlechtert. Ein weiteres Problem bei der Herstellung von PLZT Keramiken ist der Zerfall von Bleioxid bei hohen Temperaturen. Beim Kalzinieren und Sintern kann es durch dabei entstehendes metallisches Blei zu einer grauen Verfärbung des PLZT's kommen, was die Keramik für optische Anwendungen unbrauchbar macht.

6.1.1 Sintern ohne Schutzatmosphäre

Die durchgeführten Experimente (Kap. 5.3) zeigen das gravierende Ausmaß des Bleioxidverlusts der PLZT Keramiken während des Sinterns ohne Schutzatmosphäre (Abb. 57 bis Abb. 64). Es ist nicht möglich, diesen durch einen genügend großen Überschuss Bleioxid im PLZT Pulver zu kompensieren. Ein Materialverlust in dieser Größenordnung verhindert die Bildung eines geschlossenen keramischen Gefüges (Abb. 68). Ein Verkürzen der Sinterzeit sollte auch den Materialverlust verringern. In herkömmlichen Ofen ist dies aber nur begrenzt einem möglich. Die Mikrowellensinterung (Kap. 5.6.2) ermöglicht eine deutliche Verkürzung der Sinterzeit, trotzdem zeigen die Keramiken die typischen Anzeichen für eine Zersetzung durch das Verdampfen von Bleioxid. Die beim Mikrowellensintern auftretenden schnellen Temperaturänderungen führen außerdem zu Rissen in der Keramik. Es ist daher nicht möglich das Problem des Bleioxidverlustes durch einen schnelleren Sinterprozess zu beheben. Ein Zurückgreifen auf aufwendigere Sinterverfahren, wie das Sintern in einer gesättigten Bleioxidatmosphäre und die Zugabe von überschüssigem Bleioxid zu den verwendeten PLZT Pulvern, ist deshalb unvermeidlich. Dieser Befund steht im Einklang mit der in der Literatur vorherrschenden Meinung (Kap. 3.4).

6.1.2 Sintern mit Schutzatmosphäre

Das Verdampfen von Bleioxid aus der PLZT Keramik bei Temperaturen ab 900 °C wirkt einer Verdichtung und damit einem erfolgreichen Sintern entgegen, wie in Kapitel 5.3 festgestellt und in Kapitel 6.1.1 erläutert wurde. Der Bleioxidverlust kann durch das Einstellen eines hohen Bleioxiddampfdrucks (Kap. 5.4) stark verlangsamt werden. Das Einbetten der Grünkörper in PLZT Pulver ermöglicht eine Sinterung ohne gravierenden Bleioxidverlust aus der Keramik. Ein Massenverhältnis von 1:10 bis 1:20 zwischen Grünkörper und Schutzpulver (Abb. 70) stellt einen guten Kompromiss zwischen hoher Sinterdichte und apparativem Aufwand dar. Ein Einsatz von möglichst wenig Schutzpulver ist erstrebenswert, da die Verwendung von Schutzpulver die Menge der in einem gegebenen Ofenvolumen sinterbaren Keramik (Abb. 35) reduziert. Zudem verbraucht dieser Prozess eine nicht unrelevante Menge an aufwendig hergestelltem PLZT Pulver. Es ist aber auch ein Einsatz von einem Gemisch aus Bleioxid und PT oder PZ Pulvern, die nicht eigens hergestellt werden müssen, denkbar. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Sinterexperimente ohne

Schutzatmosphäre (Abb. 57 bis Abb. 64) zeigen unter Schutzatmosphäre gesinterte Keramiken ein außergewöhnlich gutes Verdichtungsverhalten (Abb. 73 bis Abb. 78). Diese Ergebnisse stimmen mit der Literatur ^[48, 101, 112] überein. Das Sintern von PLZT Grünkörpern unter Schutzatmosphäre ist, bis auf druckunterstützte Sinterprozesse, die einzige Möglichkeit zur Herstellung dichter PLZT Keramiken.

6.1.3 Einfluss überschüssigen Bleioxids auf das keramische Gefüge

Eine entscheidende Rolle bei der Verdichtung der PLZT Keramiken spielt das im Pulver enthaltene überschüssige Bleioxid. Da es bei 880 °C schmilzt, liegt während des Sinterprozesses neben den PLZT Partikeln eine flüssige Phase vor. Diese flüssige Phase hat einen großen Einfluss auf das Verdichtungsverhalten der PLZT Beim Sintern von PLZT Keramiken handelt es sich um eine Pulver. Flüssigphasensinterung. Bei diesem Prozess kommt es zu einer sehr viel schnelleren Partikelumlagerung und Verdichtung als bei herkömmlichen Sinterprozessen. In der Anfangsphase des Sinterprozesses sind die PLZT Partikel mit der flüssigen Bleioxidphase benetzt. Dadurch wird die Reibung zwischen den Teilchen stark herabgesetzt. Der Teilchenumlagerung wirken kleinere Kräfte entgegen, so dass es schnelleren Verdichtung kommt. Man erkennt die für zu einer eine Flüssigphasensinterung charakteristische schnelle Umlagerung der Partikel bei Sinterexperimenten ab Temperaturen um 1020 °C (Abb. 71). Eine weitere vorteilhafte Wirkung der flüssigen Phase ist die Bildung von Flüssigkeitsbrücken zwischen den Teilchen, durch die es über Lösungs- und Abscheidungsprozesse zu einem Stofftransport kommt. Die Verformung der Körner geschieht deshalb schneller als beim Festphasensintern, wo der Stofftransport zur Umformung der Körner über Diffusionsprozesse viel langsamer verläuft. Die Anwesenheit der flüssigen Phase beschleunigt so den Sinterprozess und ermöglicht größere Verdichtungen. Dies ist auch ein Grund für das mangelhafte Sinterverhalten der PLZT Keramiken beim Sintern ohne Schutzatmosphäre (Kap. 5.3) und die im Gegensatz dazu hervorragende Verdichtung unter Verwendung eines Schutzpulvers und eines Schutzpulver Überschusses Bleioxid (Kap. 5.4). Ohne verdampft der Bleioxidüberschuss im PLZT Pulver so schnell, dass eine Flüssigphasensinterung (Abb. 67 bis Abb. 69) nicht stattfindet. Es ist noch ein weiterer günstiger Einfluss des Bleioxidüberschusses festzustellen. Die kleinen Poren in den Kornzwickeln stellen bei der Sinterung vieler Keramiken ein großes Problem da (Abb. 71). Sobald die Poren untereinander nicht mehr verbunden sind, ist der Abtransport der in den Poren

enthaltenen Gase nur durch Lösen in der Keramik möglich. Eine Unlöslichkeit zum Beispiel von Stickstoff im Fall von Aluminiumoxid erschwert dann die weitere Verdichtung der Keramik. Zu Beginn des Sintervorgangs stellt sich bei PLZT Keramiken durch Verdampfen eines Teils des überschüssigen Bleioxids eine bleioxidreiche Atmosphäre ein. Das hat zur Folge, dass die Luft aus den Poren gedrückt wird. Wenn die Poren während des Sinterns ihre Verbindungen untereinander verlieren, sind sie vorwiegend mit Gasen gefüllt die mit der festen Phase im Gleichgewicht (Gl. 5) stehen. Sie können sich problemlos in den PLZT Körnern und der Bleioxidphase an den Korngrenzen lösen, was das Schließen der restlichen kleinen Poren vereinfacht.

Diese Effekte machen es möglich nach kurzen Sinterzeiten nahezu porenfreie Keramiken zu erhalten. Sie enthalten noch einen Überschuss Bleioxid, was die Ursache der roten Färbung (Abb. 81) der Keramiken ist. Das überschüssige Bleioxid verdampft bei längerem Sintern, was zu einem Verblassen der rötlichen Färbung führt (Abb. 81). Das Bruchverhalten der Keramiken ändert sich, ähnlich wie die Färbung, mit längerer Sinterzeit. Während kurz gesinterte Proben ausschließlich entlang der Korngrenzen brechen (Abb. 71), zeigen länger gesinterte Keramiken eine Tendenz zu Bruchverläufen durch die Körner. Nach 60 Stunden Sintern sind an den Bruchflächen keine Korngrenzen zu erkennen (Abb. 91). Der Bleioxidgehalt der Keramik hat einen entscheidenden Einfluss auf ihr Gefüge und Bruchverhalten. Das überschüssige Bleioxid sammelt sich während des Sintervorgangs an den Korngrenzen. Diese Verunreinigung ist eine Schwachstelle im Gefüge und für den Bruchverlauf entlang der Korngrenzen verantwortlich. Bei längerem Sintern verdampft das Bleioxid aus der Keramik und mit dem Verschwinden der Verunreinigung an den Korngrenzen ändert sich das Bruchverhalten.

6.1.4 Die chemische Zusammensetzung von PLZT

Bei PLZT handelt es sich um mit Lanthan dotiertes PZT. Durch den Austausch von zweifach positiv geladenen Bleiionen gegen dreifach positiv geladene Lanthanionen kommt es zu einem Überschuss an positiver Ladung. Dies muss durch den Einbau von Kationenfehlstellen im Kristallgitter kompensiert werden. Im perowskitischen Kristallgitter ABO₃ stehen Kationen zwei unterschiedliche Gitterplätze zur Verfügung. Zum einen die A-Position, welche mit zweiwertigen Bleiund dreiwertigen Lanthanionen besetzt ist und zum anderen die mit vierwertigen Zirkon- und Titanionen belegte B-Position. Für die Zusammensetzung von lanthandotierten PZT ergeben sich zwei mögliche Grenzformeln (Gl. 14) und (Gl. 15).

$$Pb_{1-x}La_{x}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{1-x/4}O_{3}$$
(GI. 14)

$$Pb_{1-3/2x}La_x(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$$
 (GI. 15)

Gleichung 14 postuliert die Ladungskompensation durch Fehlstellen ausschließlich auf der A-Position, Gleichung 15 durch Fehlstellen auf der B-Position. Hierbei entspricht x der Menge der Lanthandotierung in Prozent bezüglich aller Verfügbaren A-Positionen. Theoretisch ist zwischen diesen beiden Extremen eine beliebige Verteilung der Fehlstellen auf A- und B-Positionen möglich ^[143]. Park ^[67] kommt zu dem Ergebnis, dass die Ladungskompensation durch eine bevorzugte Bildung von B-Fehlstellen erfolgt. Ein Indiz für die Bildung der B-Fehlstellen ist der im kalzinierten PLZT Pulver gefundene Bleioxidanteil (Abb. 50 und Abb. 95). Die Pulver wurden nach (Gl. 15) hergestellt und sollten, falls diese Formel Gültigkeit hat kein überschüssiges Bleioxid enthalten.

6.1.5 Zerfall von Bleioxid unter nicht oxidierenden Bedingungen

Die beim heißisostatischen Pressen (Kap. 5.7.2) und bei dem misslungenen Heißpressexperiment (Abb. 98) beobachtete Graufärbung der Proben wird durch metallisches Blei verursacht. Das Phänomen trat auch bei einiaen Kalzinierungsexperimenten (Kap. 5.1.3) auf, wenn das PLZT Pulver nicht genügend belüftet wurde. Im Fall des Heißpressens entstand das Blei durch eine Reaktion mit Kohlenstoff (Gl. 12) und (Gl. 13). Beim heißisostatischen Pressen und Kalzinieren bildet sich das Blei durch eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts (Gl. 5) bei einem zu geringen Sauerstoffpartialdruck. So ist es auch zu erklären, dass in der Literatur mehrfach die vorteilhafte Wirkung einer Sauerstoffatmosphäre während des Sinterns ^[101, 106] auf die optischen Eigenschaften der PLZT Keramik beschrieben wird. Die reversible Reaktion von Sauerstoff (Gl. 5) zu Bleioxid ermöglicht den Sauerstofftransport durch die Keramik. Auf diesem Weg können mit Sauerstoff gefüllte geschlossen Poren verdichtet werden. Hier könnten sich weitere Untersuchungen als durchaus lohnend erweisen, da diese Vermutung sich auch auf andere oxidische Keramiken ausdehnen lässt. Neben Vorkehrungen gegen einen schnellen Bleioxidverlust erfordert die Herstellung von PLZT Keramiken auch

Vorkehrungen gegen die Reduktion von Bleioxid. Diese sind leicht durch eine sauerstoffhaltige Atmosphäre zu bewerkstelligen. Eine Ausnahme sind die Experimente zum druckunterstützten Sintern (Kap. 5.7). Hier ließen sich aufgrund des speziellen Aufbaus der Versuche eine sauerstoffhaltige Atmosphäre beziehungsweise oxidierende Reaktionsbedingungen nicht realisieren.

6.1.6 Transparente Keramiken

Nach den bisherigen grundlegenden Überlegungen zum Sinterverhalten von PLZT Keramiken und der Rolle des im PLZT enthaltenen Bleioxids beim Sintern sollen nun die kritischen Einflussfaktoren beim Herstellungsprozess transparenter PLZT Keramiken betrachtet werden. Dabei handelt es sich um den Bleioxidüberschuss im Sintergut, das kontrollierte Verdampfen des Bleioxids während des Sinterns und die Homogenität der verwendeten Grünkörper.

Ohne überschüssiges Bleioxid im PLZT Pulver ist es nicht möglich, transparente PLZT Keramiken über einen Sinterprozess (Kap. 5.5.3) herzustellen. Selbst druckunterstützte Sinterprozesse führen nur mit einem geringen Bleioxidüberschuss (Kap. 6.1.4) zu guten Ergebnissen ^[49, 108, 109]. Allerdings ist restliches Bleioxid in der gesinterten Keramik von Nachteil, da es sich an den Korngrenzen sammelt (Kap. 5.5.3) und der Keramik eine rote Farbe gibt (Abb. 81 und Abb. 83). Durch eine Verlängerung der Sinterzeit über die, zur Ausbildung eines dichten Gefüges nötigen Zeitspanne kann das störende Bleioxid aus der Keramik verdampft werden. Für die Herstellung transparenter PLZT Keramiken guter Qualität ist die Kontrolle des Bleioxidgehalts während des Sinterns entscheidend.

Der anfängliche Bleioxidgehalt wird durch Zugabe überschüssigen Bleioxids zum PLZT Pulver eingestellt. Verdampft dieser Überschuss zu schnell, so kann sich kein geschlossenes Gefüge bilden. Ist der Bleioxidüberschuss verbraucht, kommt es in der Folge zu dem Verdampfen des im PLZT enthaltenen Bleioxids. Dies führt zum Zerfall des PLZT (Kap. 5.3). Das Verdampfen des Bleioxids kann durch das Einbetten des Sinterguts in Schutzpulver verlangsamt werden. Die Verwendung eines geschlossenen Tiegels führt zu einer weiteren Verbesserung. Allerdings kommt ein dicht geschlossener Behälter nicht in Frage, da das Bleioxid unter Luftausschluss zerfällt und das entstehende Blei die Keramik grau färbt (Kap. 6.1.5). Die durchgeführten Experimente haben gezeigt, dass ein Bleioxidüberschuss von 10 % zu Herstellung transparenter Keramiken notwendig ist. Ein Überschuss von 5 % war

nicht ausreichend. Diese Befunde stehen im Einklang mit den bekannten Literaturwerten ^[60, 101, 143-145].

Nach etwa einer Stunde Sintern bei 1170 °C bildet sich ein dichtes Gefüge im Sintergut. Dadurch reduziert sich die Oberfläche, die für das Verdampfen des Bleioxids zur Verfügung steht, um mehrere Größenordnungen. Der Verlust des Bleioxids aus dem Sintergut wird deshalb verlangsamt. Daher dauert das Entfernen des überschüssigen Bleioxids aus der Keramik 60 Stunden (Abb. 85). Nach dieser Sinterdauer sind die PLZT Keramiken transparent. Die Dauer dieses Prozesses hängt vom anfänglichen Bleioxidüberschuss und dem verwendeten experimentellen Aufbau, also dem Massenverhältnis zwischen Sintergut und Schutzpulver, dem verwendeten Tiegel, dem Ofenaufbau und der Belüftung ab. Ein Vergleich der experimentellen Befunde mit der Literatur erfolgt in Kapitel 6.2.5.

Ein, auch durch den Einsatz von gualitativ hochwertigen Pulvern, nicht gänzlich zu lösendes Problem bei der Herstellung transparenter PLZT Keramiken sind Poren, die durch den Sinterprozess nicht geschlossen werden können. Die Analyse der Sinterversuche in Kapitel 5.4 hat gezeigt, dass sich PLZT Keramiken sehr gut verdichten lassen. Es zeigt sich aber auch, dass es Poren gibt, welche sich trotz des guten Sinterverhaltens von PLZT nicht schließen. Für eine optische Anwendung ist die Lichtstreuung an diesen Poren nachteilig. Diese ist wegen des hohen Brechungsindexes von PLZT sehr groß. Zur Verbesserung dieser Problematik wurden druckunterstützte Sinterverfahren (Kap. 5.7) zur besseren Verdichtung der Keramiken und die elektrophoretische Abscheidung (Kap. 5.8) als alternatives Formgebungsverfahren zur Herstellung homogenerer Grünkörper erprobt. Beim Heißpressen werden die Lufteinschlüsse senkrecht zum Pressdruck aus der Keramik heraus gedrückt ^[49]. Diese Ergebnisse konnten nicht durch eigene Experimente bestätigt werden, da der verwendete experimentelle Aufbau nicht für die Verarbeitung von PLZT geeignet war (Kap. 5.7.1 bzw. 6.4.2). Die Untersuchung der Poren (Abb. 92) in mangelhaften Keramiken und der Vergleich (Kap. 5.8.4) der Gefüge von Keramiken, die aus verschieden hergestellten Grünkörpern gesintert wurden, deutet darauf hin, dass das Herstellungsverfahren der Grünkörper die Porenzahl und damit die optische Qualität der Keramik maßgeblich beeinflusst. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 6.4 erläutert.

6.2 Vorteile der Verwendung nanoskaliger Pulver im Mischoxidverfahren

Es konnte gezeigt werden, dass der Einsatz nanoskaliger Zirkon- und Titanoxidpulver bei der Herstellung von PLZT Pulvern nach dem Mischoxidverfahren die Qualität der so hergestellten Pulver derart verbessert, dass aus ihnen transparente PLZT Keramiken gesintert werden konnten (Kap. 6.2.5). Die festkörperchemisch hergestellten Pulver ähneln in ihrem Kalzinierungs- (Kap. 6.2.2), Press- (Kap. 6.4.1) und Sinterverhalten (Kap. 6.2.4) eher nasschemisch hergestellten, was ein Indiz für ihre hervorragende Qualität und Eignung zur Herstellung transparenter Keramiken ist. Neben diesem entscheidenden Fortschritt für die Herstellung transparenter PLZT Keramiken konnten auch noch einige andere, für den Einsatz der nanoskaligen Pulver sprechende, Vorteile für das Mischoxidverfahren aufgezeigt werden. Diese betreffen die einzelnen Prozessschritte des Verfahrens, das Zerkleinern und Mischen der Oxide (Kap. 6.2.1), den Kalzinierungsprozess (Kap. 6.2.2) und die Zerkleinerung der kalzinierten Pulver (Kap. 6.2.3).

6.2.1 Zerkleinern und Mischen der Oxidpulver

Nach der in Kapitel 3.8.1 erörterten Strategie zu Verbesserung des Mischoxidverfahrens ist die Voraussetzung zur Herstellung von PLZT Pulvern hoher Qualität über das Mischoxidverfahren eine möglichst gute Durchmischung der einzelnen Oxide. Die Partikel des verwendeten Blei- (Abb. 40) und Lanthanoxids (Abb. 41) waren zu groß, um im Submikrometerbereich homogen durchmischtes Pulver zu erhalten. Daher mussten sie durch Mahlen zerkleinert werden. Im Fall des Zirkon- (Abb. 42) und Titanoxids (Abb. 43) war das nicht nötig, sie wurden in Form nanoskaliger Pulver zugesetzt.

Die Verwendung nanoskaliger Edukte führte zu einer erheblichen Verkürzung der Dauer des Mahlprozesses, da Zirkon- und Titanoxid wegen ihrer mechanischen Eigenschaften deutlich schwerer zu zerkleinern sind als die übrigen Komponenten und sich im Fall von nanoskaligen Pulvern ein Zerkleinern erübrigt. So war eine kurze Mahldauer von 2 Stunden völlig ausreichend, um ein Pulvergemisch (Abb. 44) mit Korndurchmessern unter 500 nm zu erhalten. Nach dem Stand der Technik sind 16 ^[146] bis 24 Stunden ^[106] zur Zerkleinerung und Mischung der Pulver nötig. Mehrstufige Mischoxidprozesse und Kombinationen mit nasschemischen Prozessen (Kap. 3.2.13), die entwickelt wurden um möglichst kleine, gut durchmischte Zirkon-

und Titanoxidpartikel zu erzeugen, benötigen ebenfalls längere Mahlzeiten von etwa 10 ^[103] bis 12 Stunden ^[101]. Obwohl diese modifizierten Mischoxidprozesse im Vergleich mit dem herkömmlichen Mischoxidverfahren zu PLZT Pulvern von besserer Qualität führen, kommen sie für eine kostengünstige Herstellung transparenter PLZT Keramiken nicht in Frage, da sie einen deutlich höheren apparativen Aufwand erfordern.

Die Verwendung nanoskaliger Ausgangspulver im Mischoxidprozess ermöglicht das Mischen und Zerkleinern der Oxidpulver in einem Arbeitsschritt. Das Trocknen der in Ethanol gemahlenen Pulver erfolgte hinreichend schnell, so dass es nicht zu der wegen des großen Dichteunterschieds der einzelnen Komponenten zu befürchtenden Entmischung ^[108] kam. Die geringe Schüttdichte und die damit erschwerte Handhabbarkeit der nanoskaligen Pulver haben zu keinen Nachteilen bezüglich des Prozesses geführt. Durch das kürzere Mahlen verringert sich auch die Menge des Abriebs des Mahlwerkzeugs und damit die Verunreinigung des Pulvers.

6.2.2 Kalzinieren

Üblicherweise ^[39, 49, 106, 108, 143, 146] werden Mischoxidpulver bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C kalziniert. Meist beträgt die Kalzinierungsdauer 2 Stunden. Das unter Verwendung nanoskaliger Komponenten hergestellte Pulver (Abb. 48) besteht schon nach 30 min bei 700 °C vorwiegend aus PLZT. Kalzinierungstemperaturen unter 800 °C können aber nach dem Stand der Technik nur mit nasschemisch hergestellte Pulver^[72, 102, 147] erreicht werden. Damit bestätigt sich die Vermutung, das die Länge der für die Festkörperreaktion nötigen Diffusionswege der Titan- und Zirkonionen für die Synthese der PLZT Phase eine entscheidende Größe sind. Durch die Verwendung nanoskaliger Titan- und Zirkonoxidpulver gelingt eine Vermischung der einzelnen Oxide im Nano- statt im Mikrometerbereich, so können diese Diffusionswege der lonen beim Kalzinierungsprozess um eine Größenordnung verkürzt werden. Eine derart gute Vermischung der einzelnen Ausgangssubstanzen gelang bisher nur mit deutlich aufwendigeren Methoden, wie der nasschemischen Pulverherstellung [72, 102, 147]. Es ist zu erwarten, dass sich diese Gemeinsamkeit auch beim Sinterverhalten feststellen lässt. Im Vergleich zum herkömmlichen Mischoxidverfahren nach dem Stand der Technik ergibt sich daher geringerer Energieverbrauch und eine Verringerung der Umweltbelastung verdampfendes Bleioxid. Die durch röntgenografisch nachgewiesenen Verunreinigungen (Abb. 50) im den kalzinierten Pulvern beruhen

auf überschüssigem Bleioxid. Die Erklärung für diesen Rest an Bleioxid gibt die Überlegung zur tatsächlichen Zusammensetzung von PLZT in Kapitel 6.1.4.

Pulvertyp	Kalzinierungsbedingungen	Quelle
Mischoxidverfahren	800 °C, 30 min (Ofen)	eigene Messung (Kap. 5.1.3)
Mischoxidverfahren	700 °C, 15 min (Mikrowelle)	eigene Messung (Kap.5.6.1)
Mischoxidverfahren	900 °C,2 h	Haertling ^[108]
Mischoxidverfahren	900 °C, 5 h	Snow [112]
Kopräzipitation	900 °C, 2 h	Nagata [101]
Kopräzipitation	700 °C, 2 h	Chen ^[147]
Kopräzipitation	500 °C, 1 h	Abe ^[102]
Kopräzipitation	500 °C, 5 h	Pramik ^[72]
Kopräzipitation	700 °C, 4 h	Stojanovic ^[110]
Kopräzipitation	900 °C, 2 h	Camargo ^[71]

Tab. 4: Kalzinierungsbedingungen von PLZT

6.2.3 Zerkleinern des kalzinierten Pulvers

Die guten Ergebnisse des Mahlprozesses (Abb. 51 und Abb. 52) sind auf die Morphologie des kalzinierten Pulvers zurückzuführen. Die Verwendung nanoskaliger Zirkon- und Titanoxidpulver führt zu einer Vermischung der oxidischen Komponenten in einer Größenordnung im Nanometerbereich. Durch den Kalzinierungsprozess entstehen dementsprechend PLZT Kristallite in dieser Dimension. Beim Mahlen handelt es sich also eher um ein Deagglomerieren als um ein wirkliches Zerkleinern.

Bei der Verwendung einer Kugelmühle zur Zerkleinerung von Pulvern ist zu beachten, dass es, wie schon in den vorhergehenden Kapiteln erwähnt, zu möglichen Verunreinigungen durch Abrieb des Mahlwerkzeuges kommen kann. Da ein Mahlbecher und Kugeln aus dotiertem Zirkonoxid verwendet wurde, kam es zwar nur zu einer sehr kleinen Verunreinigung mit Fremdionen, aber es gelangt zusätzliches Zirkonoxid in das PLZT Pulver. Dies verursacht eine Abweichung von der gewünschten Zusammensetzung (9/65/35).

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die PLZT Pulver während ihrer Synthese zweimal einen Mahlvorgang durchlaufen, stellt eine Mahldauer von sechs Stunden einen annehmbaren Kompromiss zwischen der angestrebten Feinkörnigkeit des Pulvers und der möglichen Verunreinigung dar. Die Verwendung nanoskaliger Oxidpulver führt zur einer deutlichen Verbesserung der Ergebnisse des Mahlprozesses und zu einer ebenso deutlichen Verkürzung der Prozesszeiten verglichen mit Verfahren nach dem Stand der Technik^[146].

6.2.4 Sintern

In Tabelle 5 werden einige Literaturwerte für die Dichte von PLZT (9/65/35) und (8/65/35) aufgeführt und dem gemessenen sowie berechneten Wert (GI. 4) gegenübergestellt. Die bei den Sinterexperimenten erzielten Dichten entsprechen den der Literatur entnommenen Werten für dicht gesinterte PLZT Keramiken. Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass dieser Wert bei niedrigeren Temperaturen, 1170 °C statt 1200 °C, erreicht wird. Ebenfalls bemerkenswert ist, dass kein druckunterstütztes Sinterverfahren nötig ist, um eine dichte Keramik herzustellen. Die Sinterzeiten liegen auch deutlich unter denen der Literatur. Dieses Ergebnis zeigt die guten Sintereigenschaften des verwendeten PLZT Pulvers.

Dichte(g/cm ³)	Material	Quelle
7,88	(9/65/35)	eigene Messung
	1 Stunde gesintert (1170 °C)	(Kap. 4.4.2)
7,80	(9/65/35) + 2,2 % PbO	Snow [112]
	60 Stunden gesintert (1200 °C)	
7,90	(8/65/35) + 6,6 % PbO	Nagata ^[101]
	30min vakuumgesintert (1200 °C)	
7,82	(8/65/35) + 6,6 % PbO	Nagata [101]
	30min vakuumgesintert (1200 °C), 60 h getempert	
7,82	(9/65/35)	Haertling [49]
	heißgepresst (1150 °C 16 h)	
7,80	(9/65/35)	Berechnet (Gl. 11)

 Tab. 5:
 Gemessene und berechnete Dichten f
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F
 F

6.2.5 Eignung der Pulver für die Herstellung transparenter Keramiken

Bisher konnten nur qualitativ hochwertige nasschemisch hergestellte Pulver drucklos zu transparenten Keramiken gesintert werden. Um transparente Keramiken aus einfach erzeugten Pulvern herzustellen, musste zu aufwendigen, druckunterstützten Sinterverfahren zurückgegriffen werden. Im Rahmen dieser Arbeit ist es zum ersten Mal gelungen transparente PLZT Keramiken aus nach dem Mischoxidverfahren hergestellten Pulvern drucklos zu sintern. Dies ist eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik^[48], da so die Herstellung von transparenten PLZT Keramiken nach einem einfachen Verfahren ermöglicht wird.

Transmission, Dicke	Herstellungsverfahren	Herstellungsbedingungen	Quelle
20 %	Kopräzipitation, Sintern	1200 °C, 20 h	Awano ^[73]
12 %	Kopräzipitation, Sintern	1200 °C, 6 h	Awano ^[73]
3 %	Kopräzipitation, Sintern	1150 °C, 6 h	Awano ^[73]
16 %	Kopräzipitation, Sintern	1300 °C, 6 h	Awano ^[73]
65 %, 0,5 mm	Kopräzipitation, Sintern	1250 °C, 50 h	Nagata [101]
68 %, 0,5 mm	Kopräzipitation, Heißpressen	1200 °C, 2 h, 30 MPa	Song ^[145]
12 %, 0,2 mm	Sol – Gel, Sintern	1150 °C, 22 h	Cerquiera ^[144]
55 %, 0,2 mm	Sol – Gel, Sintern	1180 °C, 14 h	Akbas ^[61]
65 % 0.7 mm	Mischoxidverfahren, Heißpressen	1250 °C, 16 h, 14 MPa	Haertling ^[48]
30 %, 0,75 mm	Mischoxidverfahren, Sintern	1200 °C, 60 h	Snow ^[112]
65 %, 0,75 mm	Kopräzipitation, Sintern	1200 °C, 60 h	Snow ^[112]
67 % , 1,5 mm	Mischoxidverfahren, Sintern	1170 °C, 60 h	Eigene Messung (Kap.5.5)

 Tab. 6:
 Vergleich der Herstellungsbedingungen und optischen Eigenschaften transparenter PLZT

 Keramiken

Die induzierte Brechungsindexänderung der transparenten Keramiken zeigt eine quadratische Abhängigkeit (Kerr-Effekt) vom angelegten elektrischen Feld. Die gemessene absolute Kerr-Konstante betrug $3,9 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$. Damit ist sie geringfügig höher als der von Haertling ^[108] bestimmt Wert. Da die Kerr-Konstante von PLZT bei einer Zusammensetzung von (9,5/65/35) 1,59 $\times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ und bei (8,5/65/35) 9 $\times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 38,6 beträgt ^[48], deutet der gemessene Wert auf eine leichte Abweichung vom angestrebten 9 % igen Lanthangehalt hin.

6.3 Nutzung der Mikrowellenerwärmung im Herstellungsprozess von PLZT Keramiken

Im Folgenden wird die Nutzung der Mikrowellenerwärmung bei der Herstellung von PLZT Keramiken diskutiert. Es erfolgt eine Bewertung der Ergebnisse der Versuche zur Mikrowellenkalzinierung (Kap. 6.3.1) und Mikrowellensinterung (Kap. 6.3.2). Die erprobte Mikrowellenkalzinierung von PLZT Pulvern ermöglicht eine deutliche Verkürzung der Kalzinierungszeiten gegenüber dem Stand der Technik. Die Mikrowellensinterung von PLZT Keramiken dagegen ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit nicht möglich.

6.3.1 Mikrowellenkalzinierung

Die als Alternative erprobte Kalzinierung durch Mikrowellenerwärmung (Abb. 94 und Abb. 95) zeigt einige Vorteile gegenüber dem klassischen Verfahren. Im Labormaßstab ist eine Kalzinierung mittels Mikrowellen in insgesamt 30 Minuten durchzuführen, während der Prozess im herkömmlichen Rohrofen 8 Stunden dauert. Der Grund für die Verkürzung der Kalzinierungszeit ist. dass beim Mikrowellenkalzinieren nicht der ganze Ofen auf Temperatur gebracht werden muss, sondern das Pulver direkt erwärmt wird. Die Wärme muss sich also nicht erst von außen bis in die Probe ausbreiten. Gegenüber dem Stand der Technik (Kap. 3.2.12) kann so eine drastische Verkürzung der Prozesszeiten erreicht werden. Eine Erklärung für die deutlich niedrigeren Kalzinierungstemperaturen verglichen mit der herkömmlichen Kalzinierung ist das starke Einkoppeln der Mikrowellen im Fall des Bleioxids, was eine sehr schnelle Erwärmung der Bleioxidpartikel bewirkt. Die anderen Komponenten des Pulvergemischs erwärmen sich zunächst nur durch den Kontakt mit dem wärmeren Bleioxid und lösen sich darin. Sobald ein geringer Anteil PLZT gebildet ist, wird dieser ebenfalls durch die Mikrowellen erwärmt. Der Vorteil des Verfahrens liegt vorwiegend in der Energie- und Zeitersparnis gegenüber dem klassischen Kalzinierungsprozess.

6.3.2 Mikrowellensintern

Die ersten Sinterexperimente haben bestätigt, dass der Zerfall der PLZT Keramik durch das Verdampfen von Bleioxid eine Verdichtung verhindert. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, ist, eine drastische Verkürzung der Sinterzeiten, durch den Einsatz von Mikrowellenöfen. Dies hat sich schon bei der Kalzinierung der PLZT Pulver (Kap. 5.6.1) bewährt. Es lag daher nahe, es auch zum Sintern zu nutzen. Die dabei erzielten guten Ergebnisse konnten aber nicht auf den Sinterprozess übertragen werden. Schon bei Experimenten unterhalb der Sintertemperatur der PLZT Pulver entstehen dicht gesinterte Bereiche (Abb. 96). Die Ursache ist eine ungleichmäßige Erwärmung des Grünkörpers, die an manchen Stellen deutlich höher ist als die gemessene Temperatur. Der lokal begrenzte starke Schrumpf kann in der Umgebung nicht durch Umordnung der Partikel kompensiert werden, dazu fehlt die

Zeit. Es kommt zu Rissen in der Probe. Bei Experimenten im Bereich der Sintertemperatur ergibt sich ein anderes Bild. In Abb. 97 erkennt man, dass die Mikrowellenbehandlung zur Bildung zweier verschiedener Gefügetypen geführt hat. An der Oberfläche der Keramik und in großen Rissen erkennt man poröse Bereiche. Der Rest der Keramik weist deutlich weniger Poren auf. Die porösen Strukturen ähneln dem Gefüge (Abb. 69) der ohne Schutzatmosphäre gesinterten Keramiken. Die offene Struktur verliert wegen ihrer großen Oberfläche viel Bleioxid, bevor es zu einer Schließung der Poren kommen kann. Daher schrumpfen die Partikel. Der Schrumpf tritt nur an den freien Oberflächen der ursprünglich kugelförmigen Partikel auf. An den Kontaktstellen kann kein Material verdampfen. Aus diesem Grund formen die Partikel des Pulvers skelettartigen Strukturen aus Stäbchen und Plättchen (Abb. 97). Die dicht gesinterten Bereiche bestätigten, dass die schnelle Erwärmung zu einer besseren Verdichtung von PLZT führt. Dabei reduziert sich die Oberfläche und damit die Verlustrate an Bleioxid. Wie in Kapitel 6.1.4 erläutert, enthält das wie oben beschrieben hergestellte PLZT einen gewissen Überschuss Bleioxid. Der Verlust einer kleinen Menge kann toleriert werden. Es ist durchaus möglich, dass der Verdichtungsprozess beendet ist, bevor der Zerfall des PLZT beginnt. Allerdings kommt es bei einer derart schellen Verdichtung zu großen Rissen in der Keramik. Ein weiterer Nachteil ist, dass die angestrebte schnelle Verdichtung nur in kleinen Bereichen stattfindet. Ein großer Teil des Grünkörpers bleibt, wie im Fall des herkömmlichen Verfahrens, porös. Daher ist das Verfahren zur Herstellung von PLZT Keramiken nicht geeignet. Die Erfolge, die mit dieser Methode im Zusammenhang mit anderen Keramiken erzielt wurden, lassen sich nicht auf PLZT übertragen. Diese Aussage lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auch auf verwandte Stoffsysteme wie PZT übertragen und steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Takahashi ^[114]. In diesem Fall wurden PZT Keramiken mit einer relativen Dichte von 93 % durch Mikrowellensintern hergestellt, was für einen piezokeramischen Werkstoff ausreichen mag, für eine optische Anwendung aber nicht genügt.

6.4 Einfluss des Formgebungsverfahrens auf die optischen Eigenschaften

Die Ergebnisse der Sinterexperimente (Kap. 5.5.2) zeigen, dass für die Herstellung einer transparenten PLZT Keramik neben der Qualität des PLZT Pulvers auch die Herstellung der Grünkörper ein kritischer Schritt ist. In diesem Kapitel werden alternative Formgebungsverfahren mit dem etablierten uniaxialen Pressen (Kap. 6.4.1) verglichen. Die bei einigen, aus Presslingen gefertigten, Keramiken festgestellten Trübungen (Abb. 89) werden durch Poren (Abb. 109) verursacht, die sich während des Sinterprozesses nicht vollständig geschlossen haben. Da diese Poren selbst nach 60 Stunden unter Sinterbedingungen immer noch zu vorhanden sind, kann angenommen werden, dass sie über ein normales Sintern nicht geschlossen werden können. Daher wurden druckunterstützte Sinterverfahren (Kap. 6.4.2) zur Formgebung und Verdichtung der PLZT Keramiken erprobt. Obwohl diese Verfahren laut Literatur (Kap. 3.4.2 und 3.4.3) zur Herstellung transparenter PLZT Keramiken geeignet sind und die durchgeführten Experimente im Fall des heißisostatischen Pressens dies auch andeuten, konnten auf diesem Weg keine transparenten PLZT Keramiken hergestellt werden. Die verwendeten Apparaturen waren nicht für die Verarbeitung von PLZT geeignet.

Die störenden Poren entwickeln sich wahrscheinlich aus Inhomogenitäten im ungesinterten Grünkörper, deshalb wurde die elektrophoretische Abscheidung (Kap. 6.4.3) als alternativer Formgebungsprozess zum üblichen Pressverfahren entwickelt. Um die für die Herstellung transparenter Keramiken geeignete Methode zu bestimmen, wurden das Gefüge und die optischen Eigenschaften der auf verschiedenen Wegen hergestellten Keramiken verglichen. Eine Bewertung der Eignung der Verfahren für die Produktion optischer Bauteile erfolgt in Kapitel 6.4.4.

6.4.1 Herstellung von Presslingen

Im Hinblick auf die Herstellung transparenter Keramiken ist die Lamination bei hohen Pressdrücken (Kap. 5.2) ein Problem. Es hat sich gezeigt (Abb. 89 und Abb. 92), das die durch den Pressvorgang hervorgerufenen Dichteschwankungen in der gesinterten Keramik erhalten bleiben und zu schlechten optischen Eigenschaften der Keramik führen. Der geeignete Pressdruck zur Grünkörperherstellung (Abb. 54 und Abb. 56) liegt bei maximal 150 MPa, was die durch Pressen erreichbare Gründichte auf etwa 43 % beschränkt. Damit liegt das in dieser Arbeit synthetisierte PLZT Pulver zwischen den von Snow ^[112] gefundenen Werten von 50 % für Pulver nach dem Mischoxidverfahren und 32 % für nasschemisch hergestellte Pulver.

Das vom Bleioxidgehalt der Pulver abhängige Verdichtungsverhalten (Abb. 56) liegt in den mechanischen Eigenschaften des Bleioxids begründet. Im Vergleich zu dem sehr harten Zirkon- und Titanoxid ist Bleioxid relativ weich. Die Bleioxidpartikel

gleiten besser an anderen Partikeln ab und lassen sich leichter deformieren. Dies erklärt das unterschiedliche Verdichtungsverhalten der Pulver.

6.4.2 Druckunterstützte Sinterverfahren

Mit dem Ziel, PLZT Keramiken mit einer kleineren Zahl verbleibender Poren zu erhalten, wurden gesinterte PLZT Keramiken durch heißisostatisches Pressen nachverdichtet und PLZT Keramiken mittels Heißpressen hergestellt. Die Nachbehandlung durch heißisostatisches Pressen führte zwar zu einer deutlichen Verbesserung des Gefügebilds, war aber, wegen der aufgetretenen Verfärbung durch reduziertes Blei, nicht für die Herstellung transparenter Keramiken geeignet. Das Heißpressen der PLZT Keramiken führte nicht zum Erfolg, da eine Redoxreaktion zwischen Bleioxid und Pressform die PLZT Phase zersetzte. Beide Methoden genügen demnach den an sie gestellten Ansprüchen nicht, da sie zu keiner Verbesserung der optischen Eigenschaften der Keramiken führten. Die Problematik der verbleibenden Poren muss also auf einem anderen Weg gelöst werden (Kap. 6.4).

Das Heißpressen ist ein bewährtes Standardverfahren zur Herstellung transparenter PLZT Keramiken. Um einen Vergleich zu den Sinterversuchen zu haben, wurde diese Methode trotz der, im Stand der Technik erläuterten, Nachteile mit den zur Verfügung stehenden PLZT Pulvern erprobt. Allerdings ist es nicht gelungen, die guten Ergebnisse ^[49, 62, 108], welche mit dieser Methode erzielt wurden, im Rahmen dieser Arbeit zu reproduzieren. Dies lag an dem zur Verfügung stehenden Aufbau. Es wurde eine induktiv geheizte Grafitpressform verwendet. Diese Vorgehensweise hat sich bei anderen keramischen Systemen aufgrund der schnellen Aufheizrate und des einfachen Aufbaus bewährt. Diese positiven Ergebnisse konnten nicht auf PLZT Keramiken übertragen werden. Während des Pressvorgangs kommt es bei den nötigen hohen Temperaturen zu einer Redoxreaktion (GI. 12) und (GI. 13) zwischen dem in der Keramik enthaltenen Bleioxid und der Kohlenstoffform. Dabei entstehen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sowie metallisches Blei (Abb. 98). Der Druck der freigesetzten Gase zerstörte während des durchgeführten Experiments die Pressform. Daher ist dieses Verfahren nicht auf PLZT Keramiken und verwandte Stoffsystem aus der Gruppe der PZT Keramiken anwendbar. Durch die Redoxreaktion wird der Keramik Bleioxid entzogen. Es bleibt ein Gemisch aus Lanthan-, Zirkon- und Titanoxid zurück. Der größte Teil des Bleis sammelt sich als Tropfen in Hohlräumen, die durch das

Schrumpfen der sich zersetzenden Keramik gebildet werden. Ein Rest verbleibt in dem porösen Oxidgemisch und ist für dessen graue Farbe verantwortlich. Weiterhin zeigen diese Ergebnisse wie reduktionsempfindlich PLZT ist. Dieser Befund bestätigte sich im Verlauf der Arbeiten mit PLZT auch bei anderen Experimenten und wird in Kapitel 6.1.5 diskutiert.

Die Untersuchungen der heißisostatisch gepressten PLZT Keramiken zeigen, dass das Volumen der in gesinterten PLZT Keramiken vorhandenen restlichen Poren deutlich reduziert werden kann. Kleine Poren werden fast gänzlich geschlossen (Abb. 99). Das Verfahren hat aber auch Grenzen. Fehler, wie Risse, Poren und Blasen, die etwa das Zehnfache der Korngröße übertreffen, können durch heißisostatisches Pressen nicht gänzlich geschlossen werden (Abb. 100). Die plastische Verformbarkeit des keramischen Gefüges reicht nicht aus, um Hohlräume in dieser Größenordnung zu schließen. Aus diesem Befund folgt, dass die Qualität der verwendeten Grünkörper von hoher Bedeutung ist. Ein möglichst homogener Grünkörper ist die Voraussetzung zur Herstellung einer transparenten Keramik, da es selbst mit derart aufwendigen Methoden wie dem heißisostatischen Pressen nicht möglich ist, alle Gefügefehler der Keramik zu beheben. Dennoch liefert das heißisostatische Pressen gute Ergebnisse. Das Verfahren kann allerdings nur bei bereits dicht gesinterten Proben angewandt werden. Die Methode, poröse Keramiken oder Grünkörper für das Pressen zu kapseln, ist nicht auf bleioxidhaltige Materialien übertragbar. Herkömmlicher Weise wird eine poröse Probe in Glas eingeschmolzen um sie gegen den Pressdruck zu verschließen. Das Bleioxid bildet mit Gläsern Bleiglas, was zu einer Veränderung ihrer Eigenschaften, besonders zu einer niedrigeren Glasübergangstemperatur, führt. Zum einen wird dadurch die Zusammensetzung der Keramik verändert und zum anderen kommt es durch die herabgesetzte Glasübergangstemperatur der Glashülle zu Undichtigkeiten und dem Versagen der Kapselung. Der, schon an anderer Stelle beobachtete, Zerfall von Bleioxid in PLZT unter nicht oxidierenden Bedingungen und hohen Temperaturen ist ein weiteres Problem, dass bei der Anwendung des Kapselverfahrens bei bleioxidhaltigen Keramiken zu erwarten ist. Selbst wenn ein geeignetes Material, zum Beispiel Platin- oder Nickelblech zum Kapseln der Keramik genutzt würde, so käme es unter Luftausschluss in der Kapsel zu einem Zerfall des Bleioxids, was die Keramik für optische Anwendungen verderben würde.

Die, beim heißisostatischen Pressen aufgetretene, graue Verfärbung der Keramiken schließt ihre optische Anwendung aus. Sie ist auf eine Reduktion eines

Teils des Bleioxids zurückzuführen und wurde schon bei dem durchgeführten Heißpressexperiment (Kap. 5.7.1) in deutlich stärkerer Ausprägung beobachtet. Die Hintergründe dieses Phänomens sind in Kapitel 6.1.5 eingehend erläutert. Der Zerfall von Bleioxid ließe sich durch Arbeit mit einem sauerstoffhaltigen Druckgas vermeiden. Die im Rahmen dieser Arbeit genutzte Anlage war aber nur für Experimente mit Argon ausgelegt, so dass keine Experimente mit Sauerstoff durchgeführt werden konnten. Auch wenn ein Reduzieren der Restporosität von PLZT Keramiken mit diesem Verfahren gelungen ist, so ist es dennoch wegen der erläuterten Schwierigkeiten für die Herstellung transparenter PLZT Keramiken nicht geeignet.

6.4.3 Elektrophoretische Abscheidung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Anwendbarkeit der elektrophoretischen Abscheidung zur Herstellung von qualitativ hochwertigen PLZT Keramiken gezeigt werden. Zunächst gelang nur die Abscheidung dünner Schichten (Abb. 101 und Abb. 102). Durch Verwendung von Dispersionsmitteln wurde die Herstellung von Volumenkeramiken (Abb. 108) ermöglicht. Eine Verunreinigung der Keramiken durch den Zusatz des Dispersionsmittels konnte nicht festgestellt werden. Dies ist auch nicht zu erwarten, da das Dispersionsmittel nur in geringen Mengen eingesetzt wurde und schon bei Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur pyrolysiert. Problematisch bei der Verwendung dieses Verfahrens zur Herstellung von PLZT Grünkörpern sind das niedrige Zetapotenzial des Materials und seine Empfindlichkeit gegenüber extremen pH-Werten. Unter einem pH-Wert von 3 und über einem Wert von 11 nimmt die Löslichkeit von Bleioxid stark zu. Das führt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit der Suspension und zu einer veränderten Zusammensetzung des PLZT Pulvers, durch Reduktion und Oxidation von Blei(II) an Kathode und Anode. Daher ist man bei der Stabilisierung der PLZT Suspensionen auf einen engen pH-Wert-Bereich eingeschränkt.

Durch die erfolgreiche Anwendung der elektrophoretischen Abscheidung als Formgebungsverfahren für PLZT Keramiken erschließen sich die Vorteile dieses Verfahrens für die Produktion von elektrooptischen Keramiken. Elektrooptische Schichten und Beschichtungen konnten bisher nur mittels des aufwendigeren Sol-Gel Verfahrens hergestellt werden. Darüber hinaus sind die Vorteile der elektrophoretischen Abscheidung im Hinblick auf die Herstellung komplexer und mikrostrukturierter Bauteile gerade für elektrooptische Materialien von Interesse.

6.4.4 Vergleich der optischen Eigenschaften

Der Grund für die hohe Ausschussrate im Fall der aus Presslingen gesinterten Keramiken (Abb. 89) sind nicht geschlossene Poren (Abb. 92). Übersteigt die Zahl dieser Poren ein gewisses Niveau, so mindert dies die Transparenz der Keramik. Die aus Presslingen gesinterten Proben zeigen dies besonders häufig und in einer Ausprägung, die bei elektrophoretisch abgeschiedenen Proben nicht beobachtet werden konnte. Hier treten ebene Netzwerke untereinander verbundener Poren auf (Abb. 109). Ein möglicher Grund für diese besondere und auffällige Anordnung der Poren ist eine Schichtbildung während des Pressvorgangs (Kap. 5.2). Die Tatsache, dass diese Porennetzwerke immer parallel zu den Oberflächen des Presslings, also senkrecht zur Wirkungsrichtung der verdichtenden Kraft verlaufen, erhärtet diese Vermutung. Die Ursachen der problematischen Poren liegen also in Fehlern während des Formgebungsprozesses. Aus diesen Inhomogenitäten im Grünkörper entstehen in einer frühen Phase des Sinterprozesses, während der Umlagerung der Pulverpartikel, Poren. Die Zahl solcher verbleibender Poren ist bei Keramiken aus elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörpern deutlich geringer (Abb. 107 und Abb. 109), was zu besseren optische Eigenschaften (Abb. 110) führt. Darüber hinaus sind diese verbleibenden Poren im Fall elektrophoretisch abgeschiedenen Proben wesentlich kleiner. Dieser Sachverhalt ist der entscheidende Vorteil der EPD bei der Herstellung transparenter PLZT Keramiken.

Wie die Experimente mit druckunterstützten Sinterverfahren gezeigt haben, ist eine Nachverdichtung von PLZT Keramiken prinzipiell möglich, wenn auch mit einem hohen apparativen Aufwand. Anstatt diese Poren jedoch aufwendig nachzuverdichten, ist es besser sie von vornherein zu vermeiden. Dazu muss die Homogenität der Grünkörper verbessert werden. In dieser Hinsicht hat sich die elektrophoretische Abscheidung als sehr geeignet erwiesen.

6.5 Immobilisierung von Proteinen auf oxidischen Oberflächen

Der erste Schritt zur Immobilisierung von Proteinen ist das Aufbringen geeigneter funktioneller Gruppen auf die Oberfläche. Im Fall von Gläsern oder Keramiken wird hierfür eine Silanisierung eingesetzt. Hier war das Ziel die Bildung der bei der herkömmlichen Silanisierung auftretenden polymeren Silanpartikel zu verringern und eine saubere Oberfläche zur Immobilisierung von Proteinen zu erhalten. Die herkömmliche Variante, bei der das gesamte Silanisierungsreagenz zu Anfang der Reaktion zugegeben wird, wurde mit einem veränderten Verfahren verglichen, das mit einer portionierten Zugabe des Silans über einen längeren Zeitraum arbeitet (Kap. 6.5.1).

Zur Immobilisierung von Proteinen wurden eine einstufige und eine zweistufige Oberflächenfunktionalisierung erprobt und verglichen (Kap. 6.5.2). Die einstufige Reaktion nutzt ein Silan, was eine geeignete funktionelle Gruppe zur Bindung eines Proteins enthält. Die Thiolgruppe von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan kann eine kovalente Bindung zu einem Protein bilden. Die zweistufige Reaktion bringt zunächst mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan eine Aminogruppe auf, die eine Bindung zu dem bifunktionalen Kupplungsreagenz 6-Maleinimido-capronsäure-N-succinimidylester bildet.

6.5.1 Silanisierung

Die verwendeten Silanisierungsreagenzien 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan unterscheiden sich nicht in ihren für die Reaktion mit der Glasoberfläche relevanten funktionellen Gruppen. Daher ergibt der Vergleich der Silanisierungsversuche mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan erwartungsgemäß keine signifikanten Unterschiede, wie die Beobachtung des Reaktionsverlaufs über den Benetzungswinkel (Abb. 111 und Abb. 112) zeigte. Beide Verbindungen zeigen vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten. Anhand der Messung der Benetzungswinkel (Abb. 111 und Abb. 112) erkennt man, dass die Variante mit einmaliger Zugabe des Silans wesentlich schneller zu einer maximalen Belegung der Oberfläche mit Silan führt. Eine über einen längeren Zeitraum verteilte Zugabe kleiner Mengen Silans erreicht dies erst nach etwa der Reaktionszeit. Die schnellere Variante verursacht doppelten aber eine Verunreinigung der Glasoberfläche mit polymerisierten Silanen (Abb. 113, links). Die schrittweise Zugabe des Silans verhindert die Bildung der störenden Aggregate (Abb. 113, rechts). Der Grund liegt in der geringeren Konzentration der Silane im Reaktionsgemisch. Diese Methode ist aufgrund des besseren Ergebnisses zu bevorzugen, obwohl sie etwa die doppelte Prozesszeit erfordert. Damit steht eine verbesserte nasschemische Methode zur Silanisierung von Gläsern und Keramiken zur Verfügung, die nicht die nachteilige Verunreinigung der behandelten Oberflächen mit polymerisierten Silanen verursacht.

6.5.2 Immobilisierung von Proteinen

Die besten Ergebnisse zur Immobilisierung von Cytochrom c wurden mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 6-Maleinimidocapronsäure-N-succinimidylester erzielt. Mit dieser Immobilisierungsreaktion konnte die größte Menge des Proteins auf der Glasoberfläche gebunden werden (Abb. 115). Die Reaktion verläuft auch schneller als die Immobilisierung auf 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (Abb. 116). Die Immobilisierung mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan war ebenfalls erfolgreich, wenn auch deutlich weniger Cytochrom c gebunden werden konnte (Abb. 116). Beide Verfahren nutzen zur Bindung eine Thiolgruppe des Proteins. Dennoch kann aus den Ergebnissen nicht die Folgerung gezogen werden, dass die Bindung von 6-Maleinimido-capronsäure-N-succinimidylester an das Protein stärker ist als die von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan. Das mit 6-Maleinimidocapronsäure-N-succinimidylester arbeitende Verfahren bringt eine deutlich längere Kohlenstoffkette auf die Glasoberfläche. Die an das Protein bindende Gruppe hat daher eine größere Bewegungsfreiheit. Dies kann auch einen positiven Einfluss auf die Bindung eines gelösten Proteins haben. Zur endgültigen Klärung dieser Fragestellung sind Immobilisierungsreagenzien mit vergleichende Versuche mit vergleichbaren Kettenlängen erforderlich.

Mit dem zweistufigen Verfahren lassen sich Proteine, die eine zugängliche Thiolgruppe aufweisen, auf oxidische Oberflächen schnell, einfach und effizient immobilisieren. Die Frage nach dem Erhalt der enzymatischen Funktion des immobilisierten Proteins konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beantwortet werden.

6.6 Weitere Vorgehensweise

Als Ergebnis dieser Arbeit kann nun für die Herstellung des biochemisch sensitiven Transducers eine Herstellungsroute vorgeschlagen werden, die allen in Kapitel 2 erläuterten Anforderungen genügt. Der Herstellungsprozess kann grob in fünf Schritte gegliedert werden: die Herstellung des PLZT Pulvers, die Formgebung, die Herstellung der transparenten PLZT Keramik, die Montage des Transducers und das Aufbringen der biochemisch sensitiven Schicht. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit Ansatzpunkte für weitere mögliche Verbesserungen der Herstellungsroute auf, die im Folgenden erläutert werden.

6.6.1 Vorgeschlagene Prozessroute zur Herstellung des Transducers

Zur Herstellung des biochemisch sensitiven Transducers empfiehlt sich nach den Ergebnissen dieser Arbeit die folgende Vorgehensweise:

1. Pulverherstellung

Das nötige PLZT Pulver kann nach dem klassischen Mischoxidverfahren hergestellt werden. Blei- und Lanthanoxid werden zuerst in die Kugelmühle mit Mahlwerkzeugen aus Zirkonoxid gegeben. Die Zugabe des nanoskaligen Titan- und Zirkonoxidpulvers erfolgt als Suspension in Ethanol. Dabei ist auf eine maximale Reinheit der Oxidpulver zu achten. Nach einem Mahlprozess von sechs Stunden ist der Mahlbecher möglichst schnell zu öffnen, so dass des Ethanol verdunsten kann. Dies verhindert eine Entmischung der Oxide durch Sedimentation. Dann wird das Pulver eine Sunde in einem Rohrofen bei 800 °C oder 20 Minuten in einem Mikrowellenofen bei 700 °C kalziniert. Während des Kalzinierungsprozesses ist auf eine gute Belüftung des Pulvers zu achten, um eine Reduktion des Bleioxids zu verhindern. Das kalzinierte Pulver wird wiederum sechs Stunden in der Kugelmühle in Ethanol zerkleinert und anschließend getrocknet.

2. Formgebung

Die Formgebung mittels elektrophoretischer Abscheidung nach dem Membranverfahren hat sich als die Methode mit den besten Resultaten bezüglich der optischen Eigenschaften der PLZT Keramiken herausgestellt. Zur Abscheidung von Grünkörpern mit ausreichender Dicke muss der PLZT Suspension ein Dispergiermittel zugesetzt werden. Hier hat sich Dispex A (CHIBA) bewährt. Die Dicke des Grünkörpers kann durch Variation von Abscheidedauer und Spannung eingestellt werden.

<u>3. Sintern</u>

Die PLZT Grünkörper sind in PLZT Pulver eingebettet in einem geschlossenen Aluminiumoxidtiegel zu sintern. Ein Massenverhältnis von 1:10 bis 1:20 zwischen Sintergut und Schutzpulver hat sich dabei bewährt. Die optimale Sintertemperatur liegt bei 1170 °C. Eine Sinterdauer von 60 Stunden war für flächige Grünkörper mit Massen zwischen 1g und 25 g optimal. Größere und kompaktere Proben erfordern eventuell längere Sinterzeiten.

4. Montage des Transducers

Zur Form und Abmessung des Transducers kann noch keine Aussage gemacht werden. Dazu sind noch weitere Experimente (Kap. 6.6.3) nötig. Die PLZT Keramik muss in jedem Fall geschliffen und poliert werden, um als Transducer genutzt werden zu können. Die Elektroden zur Modulation der optischen Eigenschaften werden durch aufsputtern einer Goldschicht angebracht. Strukturierte Elektroden können durch die Verwendung einer Maske beim Sputtern hergestellt werden. Die Kontaktierung erfolgt durch Anlöten von Kupferlitze.

5. Aufbringen der biochemisch sensitiven Schicht

Hier empfiehlt sich die Verwendung von 3-Aminopropyltrimethoxysilan zur Aktivierung der Transduceroberfläche nach dem verbesserten Verfahren mit der kontinuierlichen Zugabe kleiner Silanmengen. Da zu befürchten ist, dass die Aktivität des Kupplungsreagenzes 6-Maleinimido-capronsäure-N-succinimidylester durch Alterung rasch verloren geht, sollte der zweite Schritt der Oberflächenbehandlung kurz vor der Messung erfolgen. Dies ist nicht weiter problematisch, da die Reaktion mit 6-Maleinimido-capronsäure-N-succinimidylester einfach und schnell in wässrigem Medium erfolgt. Die Zugabe von 6-Maleinimido-capronsäure-N-succinimidylester kann wahrscheinlich durch die Fluidik des Messaufbaus erfolgen.

6.6.2 Mögliche weitere Verbesserungen des Herstellungsprozesses

Als Ergebnis dieser Arbeit können einige Vorschläge für weitere Verbesserungen der Herstellungsroute für transparente PLZT Keramiken gemacht werden. Besonders das Potenzial der elektrophoretischen Abscheidung ist mit der vorgeschlagen Prozessroute noch nicht ausgeschöpft.

Die durchgeführten Abscheideexperimente (Kap. 5.8) haben gezeigt, dass die Herstellung stabiler PLZT Suspensionen mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist. Es bietet sich daher an, die Pulversuspension nach dem zweiten Mahlschritt der Pulverherstellung direkt zur Abscheidung zu verwenden. An diesem Punkt der Prozesskette liegt das Pulver gut dispergiert in der Suspension vor. Darüber hinaus kann das Trocknen des PLZT Pulvers entfallen. Diese Vorteile (Kap. 3.2.10) hat Zhitomirsky ^[79] bei der elektrophoretischen Abscheidung von PZT Schichten erfolgreich genutzt. Als Voraussetzung muss das beim Mahlen verwendete Ethanol durch Wasser ersetzt werden. Eventuell muss während des Mahlens noch ein Dispergiermittel zugesetzt werden. Die Verwendung der elektrophoretischen

Abscheidung ermöglicht darüber hinaus die endformnahe Fertigung von PLZT Grünkörpern. Dadurch kann der Aufwand beim weiterverarbeiten der PLZT Keramik zum Transducer reduziert werden.

Eine weitere Reduktion der Produktionskosten ist durch Verwendung von kommerziell erhältlichen Pulvern als Schutzpulver während des Sinterprozesses möglich. Anstatt der Verwendung speziell hergestellter PLZT Pulver können auch kommerziell erhältliche günstige PZ, PT oder PZT Pulver verwendet werden. Es ist aber zu prüfen, ob diesen Pulvern noch zusätzlich Bleioxid zugesetzt werden muss.

6.6.3 Aufbau eines Funktionsmusters

Neben dem biochemisch sensitiven Transducer besteht der interferometrische Biosensor ^[25] aus einer Fluidik, einer Optik und einer Elektronik zur Steuerung, Datenaufnahme und Analyse. Nach der Fertigstellung des Transducers fehlen zum Aufbau eines Funktionsmusters noch diese drei Komponenten. Sie müssen nicht speziell für die Anwendung entwickelt werde, wie der Transducer. Die Herausforderung liegt vielmehr in der Integration der Komponenten zu einem präzisen Messinstrument. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit können bereits einige Vorschläge für den Aufbau des interferometrischen Sensors gemacht werden.

Der Transducer muss als eine Wand der Messzelle montiert werden. Die Zelle selbst kann Quaderförmig oder halb zylindrisch sein und sollte ein möglichst kleines Volumen besitzen. Als Material kann Teflon im Fall einer wieder verwendbaren Zelle oder PMP beziehungsweise PSU für eine Einmalmesszelle verwendet werden. Alle diese Kunststoffe zeichnen sich durch eine hohe chemische Beständigkeit aus. Das Teflonbauteil muss spahnend bearbeitet werden, während Bauteile aus PMP und PSU als Spritzgussteil in Serie gefertigt werden können. Die Verbindung zum Transducer kann durch Kleben oder über eine Silikondichtung erfolgen. Die Messzelle benötigt zwei Anschlüsse an die Fluidik (Zu- und Ablauf). Der Flüssigkeitstransport kann mittels einer Spritzenpumpe (TECAN) erfolgen. Spritzenpumpen zeichnen sich durch eine hohe Präzision und exakte Steuerung aus. Allerdings ist keine kontinuierliche Förderung unbegrenzter Volumina möglich. Die maximale Förderleistung wird durch die Größe des Spritzenkolbens bestimmt. Sind Ventile für den Betrieb mit verschiedenen Puffern nötig, so sollten sie chemisch beständig sein und ein möglichst kleines Totvolumen haben. In Frage kommen Membranventile (BÜRKARD). Wie für die Ventile ist auch für alle Schlauchverbindungen chemischen Beständigkeit und ein kleines Totvolumen

wichtig. Hier können Teflonschläuche und Verbinder (beides LEE) mit kleinem Innendurchmesser verwendet werden. Die Zugabe von kleinen Probemengen kann über eine Probenzugabeschleife, wie sie bei der HPLC Verwendung findet, erfolgen.

Die Optik besteht im Wesentlichen aus einer Lichtquelle, dem Transducer und einem Detektor. Der Aufbau sollte möglichst kompakt sein um seine Empfindlichkeit für Erschütterungen, Schwingungen und thermische Drift zu minimieren. Es ist nicht zu erwarten, dass eine besondere Schwingungs- und Erschütterungsdämpfung nötig ist.

Zur Steuerung des Messaufbaus, Datenaufnahme und Auswertung ist wahrscheinlich ein PC mit einer I/O Karte (NATIONAL INSTRUMENTS) ausreichend. Die Spritzenpumpe wird über die serielle Schnittstelle des PC's gesteuert. Die Ventile benötigen lediglich einen digitalen Signalausgang pro Ventil. Die Modulation der optischen Weglänge erfolgt durch Anlegen einer Spannung an den Transducer. Dazu wird eine Hochspannungsquelle über einen analogen Ausgang der I/O Karte gesteuert.

7 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit war es, einen biochemisch sensitiven Transducer für den von A. Koch beschriebenen interferometrischen Sensor zu entwickeln und eine kostenoptimierte Herstellungsroute für dieses Bauteil aufzuzeigen. Zu diesem Zweck sollten ein Werkstoff mit steuerbaren optischen Eigenschaften gefunden und ein Herstellungsprozess für den Transducer aus eben diesem Material, sowie ein Verfahren zur Immobilisierung von Proteinen auf der Transduceroberfläche entwickelt werden.

PLZT Keramiken weisen diese gesuchten elektrooptischen Eigenschaften in einer Größenordnung auf, an die nur wenige andere transparente Materialien heranreichen. Einer Verwendung von PLZT als Transducermaterial standen aber die sehr hohen Herstellungskosten für transparente PLZT Keramiken im Wege. Diese begründen sich durch die aufwendigen Herstellungsverfahren und den hohen Ausschuss, der sich bei der Auswahl optisch fehlerfreier Keramiken ergibt. Bisher konnten transparente PLZT Keramiken nur aus aufwendig nasschemisch synthetisierten Pulvern gesintert werden. Die einfachste und billigste Methode zur Herstellung von PLZT Pulvern, das Mischoxidverfahren, lieferte Pulver die nur mit druckunterstützten Sinterprozessen zu transparenten Keramiken verarbeitet werden konnten.

Der Grund für das mangelhafte Sinterverhalten dieser Pulver wurde nach einem ausführlichen Studium der Literatur in der schlechten Homogenität der Pulver vermutet. Insbesondere Zirkon- und Titanoxid sind hier die kritischen Komponenten der Oxidmischung. Wegen ihrer Härte sind diese Oxide schwer zu zerkleinern. Ein weiters Hindernis sind die geringen Diffusionsgeschwindigkeiten der Titan- und Zirkonionen, durch die die Durchmischung der Komponenten auf atomarer Ebene während der Festkörperreaktion erschwert wird. Um mittels des Mischoxidverfahrens qualitativ hochwertige PLZT Pulver zu erhalten, müssen das Zirkon- und Titanoxid in möglichst kleinen Partikeln vorliegen, um eine gute Durchmischung der Oxide zu gewährleisten. Ein weiterer Vorteil kleiner Partikel ist die Verkürzung der nötigen Diffusionswege zur Bildung der PLZT Phase. Die Verwendung nanoskaliger Titanund Zirkonoxidpulver sollte die Herstellung qualitativ hochwertiger PLZT Pulver ermöglichen. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich gezeigt werden. Es wurden Pulver hergestellt, aus denen mittels des einfachsten Sinterprozesses transparente Keramiken höchster Qualität hergestellt werden konnten. Damit ist es

gelungen, mit auf einfachem Wege erzeugten Pulvern ohne aufwendige Sinterverfahren Keramiken mit guten optischen Eigenschaften herzustellen.

Während der Arbeit mit PLZT Keramiken wurde ein weiteres Problem bei der Herstellung von transparenten Keramiken auffällig. Bei den Keramiken, die aus Presslingen hergestellt wurden, kam es zu hohen Ausschussraten wegen Poren, die durch den Sinterprozess nicht geschlossen werden konnten. Das Auftreten solcher Poren wurde auf Dichteschwankungen der verwendeten Grünkörper zurückgeführt. Ein aussichtsreiches Formgebungsverfahren, das sich im Zusammenhang mit anderen keramischen Systemen schon bewährt hat, ist die elektrophoretische Abscheidung. Nach dem Stand der Technik wurde diese Methode zwar in einigen Fällen bei der Herstellung von PZT Keramiken angewandt, fand aber nie Einsatz im Zusammenhang mit PLZT. Diese Methode konnte erfolgreich auf PLZT Keramiken in den Herstellungsprozess inteariert übertragen und werden. Die Grünkörperherstellung mittels elektrophoretischer Abscheidung wirkte sich positiv auf die Senkung der Ausschussrate aus, was die Herstellungskosten der transparenten PLZT Keramiken reduziert. Darüber hinaus können weitere Vorteile dieses Formgebungsverfahrens für PLZT Keramiken genutzt werden. Das Verfahren zeichnet sich durch deutlich geringere Einschränkungen bezüglich der Grünkörpergeometrie und Größe aus und bietet vorteilhafte Möglichkeiten zur endformnahen Herstellung und Strukturierung der Keramiken. Damit steht ein geeignetes Transducermaterial für den Bau des Affinitätssensors sowie ein einfaches Herstellungsverfahren zur Verfügung.

Der letzte Themenbereich, an dem im Rahmen dieser Arbeit geforscht wurde, war die Immobilisierung von Proteinen, mit dem Ziel, die zu untersuchenden Proteine auf der Transduceroberfläche zu binden. Da es sich bei dem verwendeten Transducermaterial um eine Keramik handelt, ist das geeignete Verfahren für eine Bindung an die Oberfläche die Umsetzung mit Silanen. Problematisch hierbei ist eine Verunreinigung der Oberflächen durch polymerisierte Silane, was sich nachteilig auf die optischen Eigenschaften des Transducers auswirken kann. Dieses Problem konnte durch eine Abwandlung des Silanisierungsprozesses behoben werden. Durch eine niedrige Silankonzentration während der gesamten Reaktion wurde die Bildung von Aggregaten vermieden. Aufbauend auf die Aktivierung der Oberfläche mit funktionellen Gruppen durch Silanisierung wurden zwei Strategien zur Bindung von Proteinen auf Gläsern erprobt. Während im Fall des einstufigen Verfahrens das Protein direkt an die funktionelle Gruppe des Silans bindet, stellt bei der zweistufigen
Variante ein Kupplungsreagenz die Bindung zwischen Silan und Protein her. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die zweistufige Variante deutlich effizienter ist. Dieser ist im Hinblick auf die Zielanwendung der Vorzug zu geben, da bei beiden Varianten die Silanisierung der zeitintensive Prozessschritt ist und sie sich demnach nicht wesentlich im Aufwand unterscheiden.

Damit sind die nötigen Voraussetzungen für den Aufbau eines Funktionsmusters für eine interferometrische Detektion von biochemischen Wechselwirkungen nach dem von A. Koch vorgeschlagenen Messprinzip geschaffen.

8 Literatur

- [1] MARRACK, J.; SMITH, F. C.: Quantitative aspects of immunity interactions: the combination of antibodies with simple haptens.
- in: *Br. J. Exp. Pathol.* **13** (1932), S. 394-402
 EISEN, H. N.; KARUSH, F.: The interaction of purified antibody with homologous hapten. Antibody valence and binding constant.
- in: J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), S. 363-364
 [3] STEWARD, M. W.; STEENSGAARD, J., Antibody affinity: Thermodynamic aspects and biological significance. 1983, Boca Raton: CRC Press.
- [4] BRECHT, A.; GAUGLITZ, G.: Optical Probes and transducers.
- in: *Biosens. Bioelectron.* 10 (1995), S. 923-936
 [5] GAUGLITZ, G., Opto-chemical and opto-immuno sensors, in Sensors Update Band 1. 1996, H. Baltes, W. Göpel, J. Hesse: Weinheim. S. 1-35.
- [6] STANGE, U.; HUTCHINS, M. G.; GROOME, N.; L., T.: Quantitative analysis of immunological reactions on silicon surfaces by multiple-angle Brewster angle reflectometry. in: *Biomaterials* **9** (1988), S. 58-61
- [7] LANGMUIR, I.; SCHÄFER, V. J.: Built-up films of proteins and their properties.
 in: Science 85 (1937), S. 76-80
- [8] GAUGLITZ, G.; BRECHT, A.; KRAUS, G.; NAHM, W.: Chemical and biochemical sensors based on interferometry at thin (multi-)layers.
 in: Sens. Actuators B 11 (1993), S. 21-27
- [9] RIGBY, P. G.; KRUEGER, J. A.: Kinetics of protein adsorption and immunological reactions at a liquid/solid interface by ellipsometry.
 - in: *Phys. Med. Biol.* **22** (1977), S. 422-430
- [10] ASPNES, D. E.: Determination of optical properties of thin organic films by spectroellipsometry. in: *Thin Solid Films* **138** (1986), S. 195
- [11] STRIEBEL, C.; BRECHT, A.; GAUGLITZ, G.: Characterization of biomembranes by spectral ellipsometry, surface plasmon resonance and interferometry with regard to biosensor application.
- in: *Biosens. Bioelectron.* **9** (1994), S. 139-146 [12] HEIDEMAN, R. G.; KOOYMAN, R. P. H.; GREVE, J.: Performance of a highly sensitive optical
 - waveguide Mach-Zehnder interferometer immunosensor. in: Sens. Actuators B 10 (1993), S. 209-217
- [13] INGENHOFF, J.; DRAPP, B.; GAUGLITZ, G.: Biosensors using integrated optical devices. in: *Fresenius J. Anal. Chem* **346** (1993), S. 580-583
- [14] SCHLATTER, D.; BARNER, R.; FATTINGER, C.; HUBER, W.; HÜBSCHER, J.; HURST, J.; KOLLER, H.; MANGOLD, C.; MÜLLER, F.: The difference interferometer: application as a direct affinity sensor. in: *Biosens. Bioelectron.* 8 (1993), S. 109-116
- [15] NGEH-NGWAINBI, J.; SULEIMAN, A. A.; GUIBAULT, G. G.: Piezoelectric crystal biosensor. in: *Biosens. Bioelectron.* **5** (1996), S. 13-26
- [16] RICKERT, J.; WEISS, T.; KRAAS, W.; JUNG, G.; GÖPEL, W.: A new affinity biosensor: Selfassembled thiols as selective monolayer coatings of quartz crystal microbalances. in: *Biosens. Bioelectron.* **11** (1996), S. 591-598
- [17] TOM-MOY, M.; BEAR, R. L.; SPIRA-SOLOMON, D.; DOHERTY, T. P.: Atrazin measurement using surface transverse wave devices. in: Anal. Chem. 67 (1995), S. 1510-1514
- [18] LIEDBERG, B.; NYLANDER, C.; LUNDSTRÖM, I.: Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing.
 in: Sens. Actuators 4 (1983), S. 299-304
- [19] HARRIS, R. D.; WILKINSON, J. S.: Waveguide surface plasmon resonance sensor.
 in: Sens. Actuators B 29 (1995), S. 261-267
- [20] NELLEN, P.; TIEFENTHALER, K.; LUKOSZ, W.: Integrated optical input grating couplers as biochemical sensors.
- in: *Biosens. Bioelectron.* 15 (1988), S. 285-295
 [21] LUKOSZ, W.: Integrated optical output grating coupler as biochemical sensor. in: *Sens. Actuators B* 18 (1994), S. 581-586
- [22] BRANDENBURG, A.; POLZIUS, R.; BIER, F.; BILITEWSKI, U.; WAGNER, E.: Direct observation of affinity reactions by reflected mode operation of integrated optical grating coupler. in: Sens. Actuators B 30 (1996), S. 55-59

- [23] BUCKLE, P. E.; DAVIES, R. J.; KINNING, T.; YEUNG, D.; EDWARDS, P. R.; POLLARD-KNIGHT, D.; LOWE, C. R.: The resonant mirror: A novel optical sensor for direct sensing of biomolecular interactions: Part II: Applications. in: *Biosens. Bioelectron.* 8 (1993), S. 355-363
- [24] KITTEL, C., *Plasmonen*, in *Einführung in die Festkörperphysik*. 1993: München Wien. S. 308-311.
- [25] KOCH, A., Verfahren und Vorrichtung zur optischen Dünnschicht-Biosensorik, in Bundesdruckerei. 1998, DE 196 46 770 A 1: Deutschland.
- [26] VOGEL, H., *3.4 Der deformierbare Festkörper*, in *Gerthsen Physik*. 1995, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg. S. 130-135.
- [27] VOGEL, H., 6.2.5 *Elektrostriktion, Piezo- und Pyroelektrizität*, in *Gerthsen Physik*. 1995, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg. S. 316.
- [28] LIPSON, S. G.; LIPSON, H. S.; TANNHAUSER, D. S., *6.9.2 Der photoelaszische Effekt*, in *Optik*. 1997, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg New York. S. 143.
- [29] VOGEL, H., 10.2.10 Der elektrooptische Effekt, in Gerthsen Physik. 1995, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg. S. 546.
- [30] LIPSON, S. G.; LIPSON, H. S.; TANNHAUSER, D. S., 6.9.1. Der elektrooptische Effekt, in Optik. 1997, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg New York. S. 142.
- [31] YOUNG, M., 9.4.1 Der Kerr-Effekt, in Optik, Laser, Wellenleiter. 1997, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg New York. S. 274-275.
- [32] HAERTLING, G. H., *Electronic ceramic, properties, devices and applications*, in *Electro-optic ceramic and devices*, LEVINSON, L. M., Editor. 1988, Marcel Dekker Inc.: New york. S. 454-81.
- [33] NAKASIMA, H.; HAZUMI, S.; KAMIYA, T.; TOMINAGA, K.; OKADA, M.: Electrical Properties for Capacitors of Dynamic Random Access Memory on (Pb,La)(Zr, Ti)O₃ Thin Films byMetalorganic Chemical Vapor Depositon. in: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994), S. 5139-42
- [34] DEY, S. K.; PAYNE, D. A.; BUDD, K. D.: Thin film ferroelectricsof PZT by sol-gel processing. in: IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freg. Control 35 (1988), S. 80-81
- [35] ISHIDA, M.; MATSUMANI, H.; TANAKA, T.: Preparation of PLZT Thin Films by RF Sputtering. in: J. Vac. Soc. Jpn. 20 (1977), S. 60-65
- [36] LEE, S. H.; ESENERE, S. C.; TITLE, M. A.; DARBIK, T. J.: Two dimensional silicone/PLZT spatial light modulators: Design considerations and technology. in: Opt. Eng. 25 (1986), S. 250-260
- [37] BAUDE, P. F.; YE, C.; TAMAGAWA, T.; POLLA, D. L.: Fabrication of Sol-Gel Derived Ferroelectric PLZT (9/65/35) Optical Waveguides.
- in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 243 (1992), S. 275-280
 [38] SMITH, F. C.: Electrooptic Ceramics: From Bulk to Thin Films. in: *Ceram. Bull.* 67 (1988), S. 1652-1653
- [39] KOBUNE, M.; MINESHIGE, A.; FUJII, S.; MAEDA, Y.; FURUMOTO, J.: Preparation and pyroelectric properties of (Pb, La) (Zr, Ti)O₃ ceramics.
 in: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **105** (1997), S. 312-316
- [40] NOKANA, K.; AKIYAMA, M.; TAKA SE, A.; BABA, T.; YAMAMOTO, K.; ITO, H.: Nonstoichiometry Effects and Their Additivity on Anomalous Photovoltaic Efficiency in Lead Lanthanum Zirconate Titanate Ceramics.
 in: Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995), S. 5380-5383
- [41] LI, B.; ZHOU, J.; LI, Q.; LONGTU, L.; GUI, Z.: Synthesis of (Pb,La)(Zr, Ti)O₃ Inverse Opal Photonic Crystals.
- in: *J, Amer. Ceram. Soc.* 86 (2003), S. 6993-6997
 [42] STENBERG, A.; NYGREN, H.: Kinetics of antigen-antibody reaction at solid-liquid interfaces. in: *J. Immunol. Meth.* 113 (1988), S. 3-15
- [43] EDWARDS, P. R.; GILL, A.; POLLARD-KNIGHT, D. V.; HOARE, M.; BUCKLE, P. E.; LOWE, C. R.: Kinetics of protein-protein interactions at the surface of an optical biosensor. in: *Anal. Biochem.* 231 (1995), S. 210-217
- [44] O'SHANNESSY, D. J.; WINZOR, D. J.: Interpretation of deviation from pseudo-first-order kinetic behavior in the characterization of ligand binding by biosensor technology. in: *Anal. Biochem.* **236** (1996), S. 275-283
- [45] GLASER, R. W.: Antigen-antibody binding and mass transport by convection and diffusion to a surface: A two-dimensional computer model of binding and dissociation kinetics. in: *Anal. Biochem.* **213** (1993), S. 153-161
- [46] SCHUCK, P.: Kinetics of ligand binding to receptor immobilized in a polymer matrix, as detected with an evanescent wave biosensor: I. A computer simulation of the influence of mass transport.
 in: *Biophys. J.* **70** (1996), S. 1230-1249

- [47] AHLUWALIA, A.; DE ROSSI, D.; RISTORI, C.; SCHIRONE, A.; SERRA, G.: A comparative study of protein immobilization techniques for optical immunosensors. in: *Biosens. Bioelectron.* 7 (1992), S. 207-214
- [48] HAERTLING, G. H.: Ferroelectric Ceramics: History and Technology. in: *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999), S. 797-818
- [49] HAERTLING, G. H.; LAND, C. E.: Hot-Pressed (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications. in: J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971), S. 1-11
- [50] PEREIRA, M.; PEIXOTO, A. G.; GOMES, M. J. M.: Effect of Nb doping on the microstructural and electrical properties of the PZT ceramics.
 in: *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001), S. 1353-1356
- [51] GILMAN, P. S.; BJAMIN, J. S.: Mechanical Alloying.
 in: Annu. Rev. Mater. Sci. 13 (1983), S. 279-300
- [52] JIANG, J. Z.; POULSEN, F. W.; MÖRUP, S.: Structur and thermal stability of nanostructured irondoped zirconia prepared by high-energy ball milling. in: J. Mater. Res. 14 (1999), S. 1343-1352
- [53] JIANG, J. Z.; LIN, R.; LIN, W.; NIELSEN, S.; MÖRUP, S.; DAM-JOHANSEN, K.; CLASEN, R.: Gassensitive properites and structure of nanostructured (α-Fe₂O₃)_x (SnO₂)_{1-x} materials prepared by mechanical alloying. in: *J. Phys. D: Appl.Phys.* **30** (1997), S. 1459-1467
- [54] SIMONEAU, M.; L'ESPERANCE, G.; TRUDEAU, M. L.; SCHULZ, R.: Structural and magnetic characterization of granular YBa₂Cu₃O₇₋₈ nanocrystalline powder. in: J. Mater. Res. 9 (1994), S. 535-540
- [55] NICOARA, G.; FRATILOIU, D.; NOGUES, M.; DORMANN, J. L.; VASILIU, F.: Ni-Zn ferritr nanoparticles prepared by ball milling. in: *Mater. Sci. Forum* 235-238 (1997), S. 145-150
- [56] XUE, J.; WAN, D.; LEE, S. E.; WANG, J.: Mechanochemical synthesis of lead zirconate titante from mixed oxides.
- in: *Am. Ceram. Soc.* 82 (1999), S. 1687-1692
 [57] KONG, L. B.; ZHU, W.; TAN, O. K.: Preparation and characterization of Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O₃ ceramics from high-energy ball milled powders.
- in: *Mater. Lett.* 42 (2000), S. 232-239
 [58] KONG, L. B.; MA, J.; ZHU, W.; TAN, O. K.: Preparation and characterization of lead zirconate ceramics from high-energy ball milled powder.
 in: *Mater. Lett.* 49 (2001), S. 96-101
- [59] THOMSON, J.: Chemical Preparation of PLZT Powders from Aqueous Nitrate Solutions.
 in: Ceram. Bull. 53 (1974), S. 421-433
- [60] YADAV, K. L.; CHOUDHARY, R. N. P.: Synthesis and characterization of PLZT (10/65/35). in: *J. Mater. Sci.* **28** (1993), S. 769-772
- [61] AKBAS, M. A.; LEE, W. E.: Synthesis and Sintering of Plzt Powder Made by Freeze/Alcohol Drying or Gelation of Citrate Solutions. in: J. European Ceram. Soc. 15 (1995), S. 57-63
- [62] JIANG, E. Q.; SUBBARAO, E. C.; CROSS, L. E.: Grain Size Dependence of Electric Fatigue Behavior of Hot Pressed PLZT Ferroelectric Ceramics.
 in: Acta metall. mater. 42 (1994), S. 3687-3694
- [63] MULDER, B. J.: Preparation of BaTiO₃ and other ceramic powders by co-precipitation of citrates in alcohol.
 - in: Ceram. Soc. Bull. 49 (1970), S. 990
- [64] LI, C. E.; NI, H. Y.; YIN, Z. W., *Preparation of active Powders for electronicceramics by alcohol dehydration of citrate solutions*, in *Ceramic powders*, VINCENZINI, P., Editor. 1983, Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam. S. 593.
- [65] BASTOS, C. M. R.; JAFELICCI, J. R. M.; VARELA, J. R.; ZAGHETE, M. A., *Preparation of PZT powder from citrates*, in *Ceramics Today Tomorrow's Ceramics*, VINCENZINI, P., Editor. 1991, Elsevier Scientivic Publisher B. V.: Amsterdam. S. 1983-90.
- [66] LEE, Y. J.; YEN, F. S.; WU, J. P.; HSIANG, H. I.: Crystallization of Lanthanum-Modified Lead-Zirconate-Titanate (Plzt) Using Coprecipitated Gels.

in: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. **34** (1995), S. 4137-4142

- [67] PARK, H.-B.; PARK, C.-Y.; HONG, Y.-S.; KIM, K.; KIM, S.-J.: Structural and Dielectric Properties of PLZT Ceramics Modified with Lanthanide Ions. in: J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999), S. 94-102
- [68] RUKMINI, H. R.; CHOUDHARY, R. N. P.; PRABHAKARA, D. L.: Sintering dependent physical and dielctric properties of Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.97}75O₃ ceramics.
 in: *J. Mater. Sci. Lett.* **19** (2000), S.

- [69] KLEER, G.; SCHMITT, H.: The Grain Sizes of Mixed Oxide and Chemically Prepared PLZT-Powders.
 - in: *Mat. Res. Bull.* **16** (1981), S. 1541-1544
- [70] ZOREL, H. E.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S.: PbTiO₃ preparation through coprecipitation methods.
- in: *J. Mater. Sci. Lett.* **20** (2001), S. 621-623
- [71] CAMARGO, E. R.; FRANTTI, J.; KAKIHANA, M.: Low temperature chemical synthesis of lead zirconate titanate (PZT) powders free from halides and organics. in: J. Mater. Chem. 11 (2001), S. 1875-1879
- [72] PRAMANIK, P.; DAS, R. N.: Structure property relations of chemically synthesized nanocrystalline PZT powders. in: *Mater. Sci. Eng.* A 304-306 (2001), S. 775-779
- [73] AWANO, M.; TAKAGI, H.: Synthesis of PLZT Ceramics by Coprecipitation Method and the Effect of Grinding on Synthesis and Sintering Behavior of Powders.
 in: J. Mater. Sci. Lett. 101 (1993), S. 119-123
- [74] PITICESCU, R. R.; MONTY, C.; TALOI, D.; MOTOC, A.; AXINTE, S.: Hydrothermal synthesis of zirconia nanomaterials.
- in: J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001), S. 2057-2060
 [75] TRAIANIDIS, M.; COURTOIS, C.; LERICHE, A.: Mechanism of PZT crystallisation under hydrothermal conditions Development of a new synthesis route.
 - in: *J. Eu. Ceram. Soc.* **20** (2000), S. 2713-2720
- [76] NUALPRALAKSANA, S.; PHANICHPHANT, S.; HENGST, M.; HEIMANN, R. B.: Hydrothermal Sythesis of Lead Zirconate Titanate (PZT) and Lead Lanthanum Zirconate Titanate Nanopowders. in: *cfi/Ber. DKG* **78** (2001), S. E34-E38
- [77] DENG, Y.; YIN, Z.; CHEN, Q.; ZHANG, M. S.; ZHANG, W. F.: Structural and phonon characteristics of Pb_xLa₁₋₁TiO₃ nanocrystals prepared by hydrothermal technique. in: *Mater. Sci. Eng.* B84 (2001), S. 248-251
- [78] TEXIER, N.; COURTOIS, C.; TRAIANIDIS, M.; LERICHE, A.: Powder process influence on the characteristics of Mn, W, Sb, Ni-doped PZT. in: *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001), S. 1499-1502
- [79] ZHITOMIRSKY, I.; GAL-OR, L.; KOHN, A.: Electrolytic PZT films.
 in: *J. Mater. Sci.* 32 (1997), S. 803-807
- [80] YANG, W. D.: PZT/PLZT ceramics prepared by hydrolysis and condensation of acetate precursors.
 - in: Ceram. Int. 27 (2001), S. 373-384
- [81] TANG, X.-G.; GUO, H.-K.; ZHOU, Q.-F.; ZHANG, J.-X.: Preparation of (Pb, Cd, La)TiO₃ phase pure powders and thin films by sol-gel processing. in: J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998), S. 1277-1279
- [82] LÖBMANN, P.; GLAUBITT, W.: PZT Aerogels: Sol-Gel Derived Piezoelectric 3-3 Composites. in: J. Sol-Gel Sci. Technol. **19** (2000), S. 145-148
- [83] KIM, S.-H.; KIM, D.-J.; HONG, J.-G.; STREIFFER, S. K.; KINGON, A. I.: Imprint and fatigue properties of chemical derived Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})O₃ thin films. in: *J. Mater. Res.* 14 (1999), S. 1371-1377
- [84] KHOLKIN, A. L.; YARMARKIN, V. K.; WU, A.; AVDEEV, M.; VILARINHO, P. M.; BAPTISTA, J. L.: PZTbased piezoelectric composites via a modified sol-gel route. in: J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001), S. 1535-1538
- [85] HIRANO, T.; KAWAI, H.; SUZUKI, H.; KANEKO, S.; WADA, T.: Effect of Excess Lead Addition on Processing of Sol-Gel Dreived Lanthanum-Modified Lead Zirconate Titanate Thin Film. in: Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999), S. 5354-5357
- [86] CHOI, H.-W.; PARK, Y. S.; DOUGHERTY, J.; JANG, N. W.; PARK, C.-Y.: Electrical and optical properites of PLZT thin films on ITO coated glass by sol-gel processing. in: *J. Mater. Sci.* 35 (2000), S. 1475-1479
- [87] BERTOLOTTI, M.; MURA, S.; PENNELLA, E.; SENESI, F.; SIBILIA, C.; MONTENERO, A.; GNAPPI, G.; PIGONI, S.: Optical properties of sol-gel derived ferroelectric films. in: J. Non-Cryst. Solids 187 (1995), S. 453-456
- [88] KURCHANIA, R.; MILNE, S. J.: Synthesis of (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ films using a diol based sol-gel route.
 - in: *J. Mater. Sci.* **33** (1998), S. 659-667
- [89] UHLMANN, D. R.; TEOWEE, G.; BOULTON, J. M.; MOTAKEF, S.; LEE, S. C.: Electrical and optical properties of chemically derived ferroelectric films. in: J. Non-Cryst. Solids 147&148 (1992), S. 409-423
- [90] KIM, J. M.; YOON, D. S.; NO, K.: Electrical properties of sol-gel processed PLZT thin films. in: *J. Mater. Sci.* 29 (1994), S. 6599-6603

- [91] NUNES, M. S. J.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; DUBOC, N. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A.: Microstructural and ferroelectric properties of PbZr_{1-x}Ti_xO₃ thin films prepared by the polymeric precursor method. in: *Mater. Lett.* **49** (2001), S. 365-370
- [92] ARAUJO, E. B.; BRATUSEK, J.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A.: Optimization of conditions to prepare PLZT thin films from oxide precursors. in: J. Mater. Sci. Lett. 18 (1999), S. 1961-1962
- [93] SIMOES, A. Z.; ZAGHETE, M. A.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; STOJANOVIC, B. D.: Preparation of 9/65/35 PLZT thin films deposited by a dip- coating process. in: J. European Ceram. Soc. 21 (2001), S. 1151-1157
- [94] PONTES, F. M.; RANGEL, J. H. G.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ARAUJO, E. B.; EIRAS, J. A.: Microstructure and electrical properties of perovskite (Pb,La)TiO₃ thin film deposited at low by the polymeric precoursor method.
 in: *J. Mater. Sci.* 36 (2001), S. 3565-3571
- [95] CAVALHIERO, A. A.; FROSCHINI, C. R.; ZAGHETE, M. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; CILENSE, M.;
 VARELA, J. A.; LONGO, E.: Seeding of PMN powders made by the Pechini method. in: *Ceram. Intern.* 27 (2001), S. 509-515
- [96] KITAOKA, K.; KOZUKA, H.; YOKO, T.: Preparation of lead lanthanum zirconate titanate (PLZT, (Pb,La)(Zr,Ti)O₃) fibers by sol-gel method.
 in: J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998), S. 1189-1196
- [97] KOZUKA, H.; YOKO, T.: Preparation of Lead Lanthanum Zirconate Titanate (PLZT, (Pb, La)(Zr,Ti)O₃ Fibers by Sol-Gel Method.
 in: J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998), S. 1189-1196
- [98] STEINHAUSEN, R.; HAUKE, T.; BEIGE, H.; WATZKA, W.; LANGE, U.; SPORN, D.; GEBHARD, S.; SCHÖNECKER, A.: Porperties of fine scale piezoelectric PZT fibers with different Zr content. in: J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001), S. 1459-1462
- [99] OZER, N.; SANDS, T.: Preparation and Optical Characterization of Sol-Gel Deposited Pb(Zr_{0,45}Ti_{0,55})O₃ Films.
 in: J. Sol-Gel Sci. Technol. **19** (2000), S. 157-162
- [100] ARAUJO, E. B.; EIRAS, J. A.: PZT thin films produced by oxide precursors and crystallized by conventional and RTA process.
- in: J. Eu. Ceram. Soc. 21 (2001), S. 1513-1516
 [101] NAGATA, K.; KIYOTA, T.; FURUNO, M.: Long-Size Electro-Optic PLZT Ceramics Fabricated by Doctor Blade Method.
 in: Ferroelectrics 128 (1992), S. 49-54
- [102] ABE, Y.; TANAKA, T.; KAKEGAWA, K.; SASAKI, Y.: Synthesis of compositionally homogeneous Pb(Zr_xTi_{1-x})_{1-y}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_yO₃ by wet-dry combination method and its dielectric properties. in: *Mater. Lett.* 47 (2001), S. 308-313
- [103] LAURENT, M.; SCHREINER, U.; LANGJAHR, P. A.; GLAZOUNOV, A. E.; HOFFMANN, M. J.: Microstructural and electrical characterization of La-doped PZT ceramics prepared by a precursor route. in: *J. European Ceram. Soc.* **21** (2001), S. 1495-1498
- [104] FENG, J. H.; DOGAN, F.: Aqueous processing and mechanical properties of PLZT green tapes.
 in: *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 283 (2000), S. 56-64
- [105] FENG, J. H.; FERGUSON, L. G.; DOGAN, F.: Processing of buffer sheets for sintering of PLZT tapes. in: J. Mater. Process. Technol. 110 (2001), S. 47-52
- [106] SUN, P.; XU, C.-N.; AKIYAMA, M.; WATANABE, T.: Controlled Oxygen Partial Pressure Sintering of (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ Ceramics.
 - in: J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999), S. 1447-1450
- [107] WANG, X. Y.; MURAKAMI, K.; SUGIYAMA, O.; KANEKO, S.: Piezoelectric properties, densification behavior and microstructural evolution of low temperature sintered PZT ceramics with sintering aids.
 in: *J. Eu. Ceram. Soc.* 21 (2001), S. 1367-1370
- [108] HAERTLING, G. H.: Improved Hot-Pressed Electrooptic Ceramics in the (Pb, La)(Zr, Ti)O₃
 System.
 in: J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971), S. 303-309
- [109] HAERTLING, G. H.: Hot-Pressed Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics for Electro-Optical Applications.
 in: Ceram. Bull. 49 (1970), S. 564-567
- [110] STOJANOVIC, B. D.; ZAGETE, M. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; CILENSE, M.; MAGNANI, R.; LONGO, E.;
 VARELA, J. A.: Hot-pressed 9.5/65/35 PLZT prepared by the polymeric precursor method. in: *Ceram. Int.* 26 (2000), S. 625-630

[111] DEB, K. K.: A hot-pressed PLZT under DC bias for field-stabilized pyroelectric detector applications.

in: *Mat. Res. Innovat.* **1** (1997), S. 85-91

- [112] SNOW, G. S.: Fabrication of Transparent PLZT Ceramics by Atmosphere Sintering. in: *J. Am. Ceram. Soc.* **56** (1973), S. 91-96
- [113] LIN, I. N.; LEE, W. C.; LIU, K. S.; CHENG, H. F.; WU, M. W.: On the microwave sintering technology for improving the properties of semiconducting electronic ceramics. in: J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001), S. 2085-208
- [114] TAKAHASHI, H.; KATO, K.; QIU, J.; TANI, J.: Property of Lead Zirconate Titanate Actuator Manufacted with Microwave Sintering Process. in: Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001), S. 724-727
- [115] CHEN, Y. H.; LI, T.; MA, J.: Investigation on the electrophoretic deposition of a FGM piezoelectric monomorpf actuator.
 in: J. Mater. Sci. 38 (2003), S. 2803-2807
- [116] LAUBERSHEIMER, J.; RITZHAUPT-KLEISSL, H.-J.; HAUBELT, J.; EMIG, G.: Electrophoretic Deposition of Sol-Gel Ceramic Microcomponents using UV-curabel Alkoxide Precursors. in: *J. Eu. Ceram. Soc.* **18** (1998), S. 255-260
- [117] GUO, H.; GAO, W.; YOO, J.: Barium strontium titanate (Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃) ferroelectric films produced by electrophoretic deposition.
 in: *Curr. Appl. Phys.* 4 (2004), S. 385-388
- [118] HERMANSON, G. T.; MALLIA, A. K.; SMITH, P. K., *Immobilized affinity ligand techniques*. 1992, San Diego: Academic Press.
- [119] JOHNSSON, B.; LÖFAS, S.; LINDQUIST, G.: Irreversible, oriented immobilization of antibodies to cobalt-iminoacetat resin for use as immunoaffinity media. in: Anal. Biochem. 198 (1991), S. 268-277
- [120] WILLIAMS, R. A.; BLANCH, H. W.: Covalent immobilization of protein monolayers for biosensor applications. in: *Biosens. Bioelectron.* 9 (1994), S. 159-167
- [121] LÖFAS, S.; JOHNSSON, B.: A novel hydrogel matrix on gold surfaces in surface plasmon resonance sensors for fast and efficient covalent immobilisation of ligands.
 in: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 143 (1990), S. 1526-1528
- [122] LÖFAS, S.; JOHNSSON, B.; EDSTROM, A.; HANSSON, A.; LINDQUIST, G.; HILLGREN, R. M.; STIGH, L.: Methods for site controlled coupling to carboxymethyldextran surfaces in surface plasmon resonance sensors. in: *Biosens. Bioelectron.* **10** (1995), S. 813-822
- [123] LANGONE, J. J.: Applications of immobilized protein A in immunochemical techniques. in: *J. Immunol. Meth.* **55** (1982), S. 277-296
- [124] GUESDON, J. L.; TERNYNCK, T.; AVRAMEAS, S.: The use of avidin-biotin interaction in immunoenzymatic techniques. in: J. Histochem. Cytochem. 27 (1979), S. 1131-1139
- [125] WILCHEK, M.; BAYER, E. A.: Avidin column as a highly efficient and stable alternative for immobilization of ligands for affinity chromatography.
 in: J. Mol. Recognit 3 (1990), S. 102-107
- [126] PIRRUNG, M. C.; HUANG, C. Y.: A general method for the spatially defined immobilization of biomolecules on glass surfaces using "caged" biotin. in: *Bioconjug. Chem.* 7 (1996), S. 317-321
- [127] GERSHON, P. D.; KHILKO, S.: Stable chelating linkage for reversible immobilization of oligohistidine tagged proteins in the BIAcore surface plasmon resonance detecto. in: J. Immunol. Meth. 183 (1995), S. 65-76
- [128] DECHER, G.; LEHR, B.; LOWACK, K.; SCHMITT, J.: New nanocomposite films for biosensors: Layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolytes, proteins or DNA. in: *Biosens. Bioelectron.* 9 (1994), S. 677-684
- [129] HALE, J.: Irreversible, oriented immobilization of antibodies to cobalt-iminoacetat resin for use as immunoaffinity media.
 - in: *Anal. Biochem.* **231** (1995), S. 46-49
- [130] NANCI, A.; WUEST, D. J.; PERU, L.; BRUNET, P.; SHARMA, V.; ZALZAL, S.; MCKEE, M. D.: Chemical modification of titanium surfaces for covalent attachment of biological molecules. in: *J. Biomed. Mater. Res.* **40** (1998), S. 324-35
- [131] HALLER, I.: Covalently attached organic monolayers on semiconductor surfaces. in: *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978), S. 8050-8055
- [132] JACOBSON, B. J.; CRONIN, J.; BRANTON, D.: Coupling polylysin to glass beads for plasma membrane isolation. in: *Biochem. Biophys. act.* **506** (1978), S. 81-96

- [133] DUSCHL, C.; SEVIN-LANDAIS, A. F.; VOGEL, H.: Surface engineering: Optimization of antigen presentation in self-assembled monolayers. in: *Biophys. J.* **70** (1996), S. 1985-1995
- [134] SEGAL, G. B.; BAMDAD, C.; BARBERIS, A.; STROMINGER, J.; WHITESIDES, G. M.: A self-assembled monolayer for the binding and study of histidine-tagged proteins by surface plasmon resonance. in: Anal. Chem. 68 (1996), S. 490-497
- [135] NUZZO, R. G.; ALLARA, D. L.: Adsorption of bifunctional organic disulphides on gold surfaces.
 - in: J. Am. Chem. Soc. **105** (1983), S. 4481-4483
- [136] STELZLE, M.; WEISMÜLLER, G.; SACKMANN, E.: On the application of supported bilayers as receptive layer for biosensors with electrical detection. in: J. Phys. Chem. 97 (1993), S. 2974-2981
- [137] RAMSDEN, J. J.; BACHMANOVÁ, G. I.; ARCHAKOV, A. I.: Immobilization of proteins to lipid bilayers. in: *Biosens. Bioelectron.* **11** (1996), S. 523-528
- [138] BARRAUD, A.; PERROT, H.; BILLARD, V.; MARTELET, C.; THERASSE, J.: Study of immunoglobulin G thin layers obtained by the Langmuir-Blodgett method: application to immunosensors. in: *Biosens. Bioelectron.* **8** (1993), S. 39-48
- [139] DUBROVSKY, T. B.; DEMCHEVA, M. V.; SAVITSKY, A. P.; MANTROVA, E. Y.; YAROPOLOV, A. I.; SAVRANSKY, V. V.; BELOVOLOVA, L. V.: Fluorescent and phosphorescent study of Langmuir-Blodgett antibody films for application to immunosensors. in: *Biosens. Bioelectron.* 8 (1993), S. 377-385
- [140] GRABAREK, Z.; GERGELY, J.: Zero-length crosslinking procedure with the use of active esters. in: *Anal. Biochem.* **185** (1990), S. 131-135
- [141] STAROS, J. V.; WRIGHT, R. W.; SWINGLE, D. M.: Enhancement by N-hydroxysulfosuccinimide of water-soluble carbodiimide-mediated coupling reactions. in: Anal. Biochem. 156 (1986), S. 220-222
- [142] KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W.: Caontact angel measurement and contact angle interpretation. in: *Adv. Colloid Interface Sci.* **81** (1999), S. 167-249
- [143] LIN, W. K.; CHANG, Y. H.: Behavior of PbO in the 2-Stage Sintering of Plzt Ceramics. in: *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **186** (1994), S. 177-183
- [144] CERQUEIRA, M.; NASAR, R. S.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.: Sintering and characterization of PLZT (9/65/35). in: Ceram. Int. 26 (2000), S. 231-236
- [145] SONG, B.-M.; KIM, D.-Y.; SHIRASAKI, S.-I.; YAMAMURA, H.: Effect of Excess PbO on the Densification of PLZT Ceramics. in: J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989), S. 833-836
- [146] WONG, G. H. L.; CHUA, B. W.; LI, L.; LAI, M. O.: Processing of thermally stable doped perovskite PZT ceramics.
 - in: J. Mater. Proc. Tech. 113 (2001), S. 450-455
- [147] CHEN, M.; YAO, X.; ZHANG, L.: Preparation of (Pb, La)(Zr, Sn, Ti)O₃ antiferroelectric ceramics using colloidal processing and field induced strain properties. in: J. Eu. Ceram. Soc. 21 (2001), S. 1159-1164

9 Abkürzungen

Abb.	Abbildung
PLZT	Bleilanthanzirkonattitanat
PT	Bleititanat
PZ	Bleizirkonat
PZT	Bleizirkonattitanat
REM	Rasterelektronenmikroskop
Tab.	Tabelle

10 Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1:	Vergleich der Kalzinierungsbedingungen verschiedener PLZT Pulver	37
Tab. 2:	Technische Daten der in der Arbeit verwendeten Kalzinierungs- und Sinteröfen	65
Tab. 3:	Einwaage der Blei-, Lanthan-, Titan- und Zirkonoxidpulver zur Herstellung von	66
	0,5 mol PLZT Pulver	
Tab. 4:	Kalzinierungsbedingungen von PLZT	155
Tab. 5:	Gemessene und berechnete Dichten für PLZT Keramiken	156
Tab. 6:	Vergleich der Herstellungsbedingungen und optischen Eigenschaften	157
	transparenter PLZT Keramiken	

11 Verzeichnis der Gleichungen

$$(GI. 1) A + B \iff AB 24$$

(GI. 2)
$$K = \frac{c(A^+) \cdot c(B^-)}{c(AB)}$$
 24

(GI. 3)
$$K_{L} = K \cdot c(AB) = c(A^{+}) \cdot c(B^{-})$$
 25

(GI. 4)
$$0,91 \text{ PbO} + 0,045 \text{ La}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ ZrO}_2 + 0,35 \text{ TiO}_2$$
 37

 $Pb_{0,91}La_{0,09}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$

$$(GI. 5) PbO \stackrel{l}{\Longrightarrow} Pb + \frac{1}{2}O_2 41$$

(GI. 6)
$$Pb_{1-x}La_{x}(Ti_{y}Zr_{1-y})_{1-\frac{1}{4}x}$$
 66

(GI. 7)
$$\delta_{r} = \frac{\delta}{\delta_{TD}} = \frac{1}{\delta_{TD}} \cdot \left(\frac{m_{L}}{m_{L} - m_{FL}} \cdot \delta_{FL}\right)$$
 76

(GI. 8)
$$\Gamma = \arcsin \sqrt{\frac{I}{I_0}}$$
 77

(GI. 9)
$$\Delta n = \frac{\Gamma \lambda}{2\pi I}$$
 78

(GI. 10)
$$R = \frac{\Delta n}{n^3 E^2}$$
 78

(GI. 11)
$$\delta_{PLZT} = \sum w_x \delta_x$$
 95

$$(GI. 12) PbO + C \leftrightarrows Pb + CO 128$$

$$(GI. 13) 2 PbO + C \leftrightarrows Pb + CO_2 128$$

(GI. 14)
$$Pb_{1-x}La_x(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{1-x/4}O_3$$
 150

(GI. 15)
$$Pb_{1-3/2x}La_x(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$$
 150

12 Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1:	Prinzip einer Protein-Protein-Reaktion	2
Abb. 2:	Trennung des ungebundenen vom gebundenen Liganden	4
Abb. 3:	Funktionsprinzip der Oberflächenplasmonenresonanz	6
Abb. 4:	Winkelabhängige Intensität des reflektierten Lichts	6
Abb. 5:	Anregung eines Oberflächenplasmons durch ein Photon	7
Abb. 6:	Funktionsweise eines Prismenkopplers	8
Abb. 7:	Funktionsweise des interferometrischen Biosensors	. 10
Abb. 8:	Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses keramischer Werkstoffe	. 16
Abb. 9:	Prozessschema des Mischoxidprozesses	. 21
Abb. 10:	Prozessschema High-Energy Ball Milling	. 22
Abb. 11:	Herstellung von PLZT Pulvern über Trocknungsprozesse	. 26
Abb. 12:	Kopräzipitationsprozess nach Thomson	. 30
Abb. 13:	Zweistufiger Kopräzipitationsprozess.	. 31
Abb. 14:	Prozessschema für die hydrothermale Synthese von PLZT Pulvern	. 33
Abb. 15:	Schematischer Aufbau einer kovalenten Proteinimmobilisierung	. 46
Abb. 16:	Funktionalisierung oxidischer Oberflächen mit Alkoxysilanen	. 47
Abb. 17:	Reaktionsmechanismus der Silanisierung	. 48
Abb. 18:	Vergleich der möglichen Immobilisierungsstrategien	. 50
Abb. 19:	Aufbau von Proteinen	. 50
Abb. 20:	Struktur der vorwiegend hydrophoben aliphatischen Aminosäuren	. 51
Abb. 21:	Struktur der aromatischen Aminosäuren	. 52
Abb. 22:	Struktur der polaren Aminosäuren mit hydrophiler Seitenkette	. 52
Abb. 23:	Struktur der polaren Aminosäuren mit ionisierbarer Seitenkette	. 53
Abb. 24:	Reaktionsverlauf der Alkylierung und Acylierung einer Aminogruppe	. 54
Abb. 25:	Reaktionen zur Bindung an Carboxylgruppen.	. 55
Abb. 26:	Bildung von Disulfidbrücken	. 56
Abb. 27:	Mögliche Reaktionen zur Bindung an die Thiolgruppe des Cysteins	. 57
Abb. 28:	Mögliche Reaktionen zur Bindung an die Phenolgruppe von Thyrosin	. 59
Abb. 29:	Konstruktionszeichnung der Flansche	. 65
Abb. 30:	Schematische Darstellung des Aufbaus des Kalzinierungsofens	. 67
Abb. 31:	Temperaturverlauf im Rohrofen während der Kalzinierungsexperimente	. 68
Abb. 32:	Kalibrierung des Pyrometers	. 69
Abb. 33:	Schematische Darstellung des Aufbaus des Sinterofens	. 71
Abb. 34:	Temperaturverlauf Sinterexperimente	. 72
Abb. 35:	Schematische Darstellung des Aufbaus des Sinterversuchs mit Schutzatmosphäre	. 73
Abb. 36:	Temperatur- (rot) und Druckverlauf (blau) während des Heißpressexperiments	. 74
Abb. 37:	Temperatur- (rot) und Druckverlauf (blau) während des Heißisostatischen Pressens	. 75
Abb. 38:	Anordnung der aufgesputterten Goldelektroden	. 77
Abb. 39:	Optischer Aufbau zur Bestimmung des elektrooptischen Verhaltens	. 77

Abb. 40:	REM Aufnahmen des verwendeten Bleioxidpulvers	83
Abb. 41:	REM Aufnahmen des verwendeten Lanthanoxidpulvers	84
Abb. 42:	TEM Aufnahme des verwendeten Zirkonoxidnanopulvers	85
Abb. 43:	TEM Aufnahme des verwendeten Titanoxidnanopulvers	85
Abb. 44:	REM Aufnahmen des gemahlenen Pulvergemischs	86
Abb. 45:	Röntgenbeugungsdiagramm des unkalzinierten Pulvergemischs	88
Abb. 46:	Röntgenbeugungsdiagramm des bei 500 °C kalzinierten PLZT Pulvers	88
Abb. 47:	Röntgenbeugungsdiagramm des bei 600 °C kalzinierten PLZT Pulvers	89
Abb. 48:	Röntgenbeugungsdiagramm des bei 700 °C kalzinierten PLZT Pulvers	89
Abb. 49:	Röntgenbeugungsdiagramm des bei 800 °C kalzinierten PLZT Pulvers	90
Abb. 50:	Röntgenbeugungsdiagramm des bei 900 °C kalzinierten PLZT Pulvers	90
Abb. 51:	Messung der Partikelgrößenverteilung	91
Abb. 52:	Veränderung der durchschnittlichen Partikelgröße mit der Mahldauer	92
Abb. 53:	REM Aufnahme des gemahlenen PLZT Pulvers	92
Abb. 54:	Verdichtungsverhalten des PLZT Pulvers bei uniaxialem Pressen	94
Abb. 55:	REM-Aufnahmen der Bruchfläche eines Presslings	94
Abb. 56:	Vergleich der relativen Dichten	95
Abb. 57:	Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 900 °C	97
Abb. 58:	Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 950 °C	97
Abb. 59:	Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 1000 °C	98
Abb. 60:	Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 1050 °C	98
Abb. 61:	Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 1100 °C	99
Abb. 62:	Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 1150 °C	99
Abb. 63:	Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 1200 °C	100
Abb. 64:	Sinterverhalten und Gewichtsverlust bei 1250 °C	100
Abb. 65:	Vergleich der relativen Dichte	101
Abb. 66:	Vergleich des Gewichtsverlusts	101
Abb. 67:	REM Aufnahmen der Bruchflächen gesinterter PLZT Keramiken	102
Abb. 68:	REM Aufnahmen der Bruchflächen gesinterter PLZT Keramiken	103
Abb. 69:	REM Aufnahmen der Bruchflächen gesinterter PLZT Keramiken	104
Abb. 70:	Sinterdichte und relativer Bleioxidgehalt	105
Abb. 71:	REM Aufnahmen der Bruchflächen gesinterter PLZT Keramiken	107
Abb. 72:	REM Aufnahmen der Bruchflächen gesinterter PLZT Keramiken	108
Abb. 73:	Verdichtung und relativer Bleioxidgehalt	109
Abb. 75:	Verdichtung und relativer Bleioxidgehalt	110
Abb. 76:	Verdichtung und relativer Bleioxidgehalt	110
Abb. 77:	Verdichtung und relativer Bleioxidgehalt	111
Abb. 78:	Verdichtung und relativer Bleioxidgehalt	111
Abb. 79:	Verdichtung in Abhängigkeit von der Temperatur und Sinterdauer	112
Abb. 80:	Relativer Bleioxidgehalt in Abhänigkeit von der Temperatur und der Sinterdauer	113
Abb. 81:	PLZT Keramiken, bei 1170 °C gesintert	114
Abb. 82:	Fehlerhafte PLZT Keramik	115

Abb.	83:	Unterschiedlich lange gesinterte PLZT Keramiken	116
Abb.	84:	Unterschiedlich große transparente PLZT Keramiken	117
Abb.	85:	UV-Vis Spektren transparenter PLZT Keramiken	118
Abb.	86:	Transmission in Abhängigkeit vor der Dicke der PLZT Keramik	119
Abb.	87:	Lichtmikroskopische Aufnahme einer Transparenten PLZT Keramik	119
Abb.	88:	Fotos einer transparenten PLZT Probe	120
Abb.	89:	PLZT Keramiken mit schlechten optischen Eigenschaften	121
Abb.	90:	Entwicklung der Dichte und des relativen Bleioxidgehalts während des Sinterns	122
Abb.	91:	REM-Aufnahmen einer Bruchfläche beziehungsweise der Oberfläche	123
Abb.	92:	Lichtmikroskopische Aufnahmen der transparenten Keramiken.	124
Abb.	93:	${\sf Elektrisch} \ induzierte \ {\sf Doppelbrechung} \ {\tt \Delta n}$	124
Abb.	94:	Röntgenbeugungsdiagramm eines mikrowellenkalzinierten Pulvers (600 °C)	125
Abb.	95:	Röntgenbeugungsdiagramm eines mikrowellenkalzinierten Pulvers (700 °C)	126
Abb.	96:	REM-Aufnahme der mikrowellengesinterte PLZT Keramik (1050 °C)	127
Abb.	97:	REM-Aufnahme eines mikrowellengesinterten PLZT Presslings (1150 °C)	128
Abb.	98:	Heißgepresste PLZT Keramik	129
Abb.	99:	REM- Aufnahmen der Bruchflächen heißisostatisch gepresster PLZT Keramiken	130
Abb.	100:	REM-Aufnahmen der Bruchflächen heißisostatisch gepresster Keramiken	131
Abb.	101:	50 μm dicke Elektrophoretisch abgeschiedene PLZT Schicht	132
Abb.	102:	REM-Aufnahmen elektrophoretisch abgeschiedener Grünkörper	133
Abb.	103:	Dicke der abgeschiedenen PLZT Grünkörper	133
Abb.	104:	Dicke der abgeschiedenen PLZT Grünkörper	134
Abb.	105:	Dicke der abgeschiedenen PLZT Grünkörper	135
Abb.	106:	Dicke der abgeschiedenen PLZT Grünkörper	136
Abb.	107:	Vergleich zwischen PLZT Keramiken aus verschiedenen Grünkörpern	137
Abb.	108:	Fotografien einer elektrophoretisch abgeschiedenen PLZT Keramik	137
Abb.	109:	Lichtmikroskopische Aufnahmen transparenter PLZT Keramiken	138
Abb.	110:	Vergleich der optischen Eigenschaften	139
Abb.	111:	Benetzungswinkeländerung durch Reaktion mit 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan	140
Abb.	112:	Benetzungswinkeländerung durch die Reaktion mit 3-Aminopropyl-trimethoxysilan	141
Abb.	113:	REM-Aufnahme beschichteten Objektträgers	142
Abb.	114:	UV-Vis Spektren	143
Abb.	115:	Vergleich der UV-Vis Spektren	144
Abb.	116:	Absorption (bei 409 nm) der eschichteten Objektträger	145

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt den Betreuern dieser Arbeit, Rita Bernhardt und Rolf Clasen.

Herr Clasen, Sie ließen mir die Freiheit meine eigenen Ideen zuverfolgen und gaben mir die Möglichkeit selbstständig die Ergebnisse meiner Arbeit national und international zu präsentieren. Ihr scharfes Auge für Details hat mich vor vielen Fehlern bewahrt.

Rita, Dir danke ich für die Chance die Wunder der Biochemie kennen zu lernen und für Deine Geduld mit einem nicht immer einfachen Doktoranden.

Ich danke meinen Kollegen am Lehrstuhl für Biochemie und am Lehrstuhl für Pulvertechnologie für die gute Arbeitsatmosphäre, die fruchtbare wissenschaftliche Zusammenarbeit und dass sie einen chaotischen Chemiker so lange ertragen haben.

Ich danke

Gabi Schon, Katarina Bompai, Birgit Wiegand, Wolfgang Reinle und Walter Klose für ihre technische Unterstützung.

Sigmar Janes für seine kompetente Hilfe.

Birgit Simgen, Achim Heinz, Burkhard Schiffler, Adelina Braun, Anke Kastler, Natascha Marx, Ella Dill, Georg Fehringer und Dirk Jung. Ihr seid die besten Kollegen, die man sich wünschen kann.

Mattias Wolff, Jan Tabellion und Karsten Smeets für die gute Zeit innerhalb und außerhalb des Labors

dem Mensa Klub, Barbara Schoell, Karin Nacken, Eva "good old Eve" Bungert, Yassin Chairi, Thomas "Nico" Nicolay und Dirk Owerfeldt für die besten aller Mittagspausen

Vor allem gilt mein Dank meiner Familie und meinen Freunden:

meiner Mutter, meinem Vater und meinem Bruder,

Ralf, Till und Jenny, Smif, Idel und Olivia, Sandra, Hildí, Jörn, Uli, Ben, Schnösel, Keller, Berger, Frank, Fred, Donne und Andrea, Salz, Carsten, Kurt, Baller, Tím, Müller, Dany, Katja, Arne, Newman, Nils, Stefan, Christian, Sabrína, Sven und Bea