

Phasen- und Texturanalyse gerichteter, durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellter Fresnoit-Glaskeramiken

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Marcus Sebastian Nagel

geboren am 20.01.1978 in Arnstadt

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. Christian Rüssel
2. Prof. Dr. Dörte Stachel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 23. März 2011

Meinen lieben Eltern.

Inhalt

1	Einleitung	4
2	Theoretische Grundlagen	6
2.1	Keimbildung und Kristallisation	6
2.2	Röntgendiffraktometrie	9
2.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	10
2.4	Kathodolumineszenz (KL).....	12
2.5	Energie- und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (EDX und WDX) .	13
2.6	Electron-Backscatter Diffraction (EBSD)	13
2.7	Piezoelektrizität.....	18
2.7.1	Quasistatisches Messverfahren zur Bestimmung der Ladungs-/ Deformationskonstante d_{33}	21
2.7.2	Dynamisches Messverfahren zur Bestimmung der Ladungs-/ Deformationskonstante d_{33}	23
3	Experimentelles	26
3.1	Herstellung des Grundglases (Ba075)	26
3.2	Temperaturbehandlung und Kristallisation.....	27
3.2.1	Kristallwachstumsgeschwindigkeit.....	27
3.2.2	Temperreihe 3 h (T-3h).....	28
3.2.3	Temperreihe 20 h (T-20h).....	29
3.3	Herstellung der gerichteten Fresnoit Glaskeramiken durch elektrochemisch induzierte Keimbildung	29
3.4	Differenz-Thermoanalyse (DTA).....	31

3.4.1	Bestimmung des Glastransformationstemperatur T _g	31
3.4.2	Oberflächenkristallisationseffekten	32
3.5	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	32
3.6	Elektronenmikroskopische Untersuchungen.....	33
3.6.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	34
3.6.2	Kathodolumineszenz (KL)	34
3.6.3	Electron Backscatter Diffraction (EBSD).....	35
3.6.4	Energie- und Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (EDX und WDX).....	35
3.7	Bestimmung der piezoelektrischen Ladungs-/Deformationskonstante d ₃₃	36
3.7.1	Proben für Messung am Berlincourt-d ₃₃ -Meter	36
3.7.2	Proben für Impedanzmessungen.....	37
4	Ergebnisse	38
4.1	Eigenschaften des Grundglases Ba075	38
4.1.1	Differenz-Thermoanalyse (DTA) des Grundglases Ba075.....	38
4.1.2	Temperaturabhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten.....	43
4.1.3	Röntgendiffraktometrie Grundglas Ba075.....	45
4.2	Oberflächen- und Volumenkristallisation des Grundglases Ba075.....	46
4.2.1	Temperreihe T-3h.....	46
4.2.2	Temperreihen T-20h.....	47
4.3	Gerichtete, durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellte Fresnoit-Glaskeramiken.....	62
4.3.1	Röntgendiffraktometrische Untersuchungen.....	64
4.3.2	Elektronenmikroskopische Untersuchungen.....	65

4.3.3	Bestimmung der piezoelektrischen Ladungs-/Deformationskonstante d_{33}	81
5	Diskussion	85
5.1	Thermochemische Eigenschaften des Grundglases Ba075	85
5.2	Oberflächen- und Volumenkristallisation des Glases Ba075	87
5.3	Gerichtete Glaskeramiken, hergestellt durch elektrochemisch induzierte Keimbildung	90
5.3.1	Quantifizierung der Orientierung	91
5.3.2	Phasenanalyse in unmittelbarer Nähe des Platindrahtes	92
5.3.3	Phasen- und Texturanalyse im Volumen der Glaskeramiken (Abstand 3,3 mm vom Platindraht)	94
5.3.4	Quantifizierung der piezoelektrischen Eigenschaften	96
6	Zusammenfassung	99
	Literaturverzeichnis	101

1 Einleitung

In der Literatur sind vielfältige Möglichkeiten zur Herstellung gerichteter Strukturen in Glaskeramiken beschrieben. Diese Verfahren lassen sich grundsätzlich in drei Bereiche gliedern [1]: (i) die mechanische Deformation partiell kristalliner Schmelzen [2-5] (ii) die thermodynamisch kontrollierte Kristallisation [1], [6] und (iii) die kinetisch kontrollierte gerichtete Kristallisation [1], [7]. Mechanische Deformation teilkristalliner Schmelzen, die anisometrische Kristalle, wie Nadeln oder Plättchen enthalten, führt zu orientierten Strukturen [2-5]. Als Verformungsprozess hat sich die Extrusion (Strangpressen) bewährt [2], wobei zur Ausrichtung der Kristalle ein nicht-Newtonsches Fließverhalten Voraussetzung ist [8], [9]. Während der thermodynamisch kontrollierten gerichteten Kristallisation, sind orientierte Strukturen unter den vorherrschenden Präparationsbedingungen thermodynamisch bevorzugt; solche Bedingungen sind beispielsweise durch das Anlegen externer magnetischer Felder für ferromagnetische Materialien gegeben [6], [10], [11].

Eine häufig verwendete Methode zur kinetisch kontrollierten Herstellung gerichteter Glaskeramiken ist die Oberflächenkristallisation. Diese beruht auf lokalisierter Keimbildung in einem kleinen Volumen der Probe, wie beispielsweise an der Oberfläche. Durch resultierendes Kristallwachstum entlang der schnellst wachsenden [001]-Richtung wurden gerichtete Strukturen in Glaskeramiken des Fresnoittyps ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) hergestellt [12], [13]. Auch von Fresnoit abgeleitete Glaskeramiken, wie Strontium-Titan-Silicate ($\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) und die zum Fresnoit korrespondierenden Germanate ($\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$), zeigen eine gerichtete Oberflächenkristallisation [14], [15]. Mineralisches Fresnoit ist ein Barium-Titan-Silicat und verdankt seinen Namen dem Fundort Fresno, Kalifornien [16]. An Fresnoitkristallen wird eine intensive blaue Photolumineszenz beobachtet [17], [18], welche auf die Fünffach-Koordination des Titans im Kristallgitter zurückgeht [19]

[20]. Die Einkristalle und die durch Oberflächenkristallisation hergestellten, gerichteten Glaskeramiken besitzen piezoelektrische und pyroelektrische Eigenschaften [12], [15], [21-28], sowie nichtlineare optische Eigenschaften [29-31]. Untersuchungen der Glaskeramiken zeigten, dass die kristallographische c-Achse der Fresnoitkristalle, die auch die polare Achse ist, senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. In Arbeiten von Honma et al. wird des Weiteren über eine, in diesem Fall durch Laserstrahlung hervorgerufene, gerichtete Kristallisation in Fresnoitgläsern berichtet [32], [33].

Nicht zuletzt ist die erstmals durch R. Keding et al. beschriebene Methode der elektrochemisch induzierten Keimbildung zu nennen [34]. Unter Verwendung dieser Präparationstechnik zur Herstellung hochorientierter Strukturen, wurden nicht stöchiometrische Fresnoit Glaskeramiken der Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 + 0,75 \text{SiO}_2$ und $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 + 0,75 \text{SiO}_2$ hergestellt [35-39]. Prinzipiell werden hierbei durch Anlegen einer Gleichspannung zwischen dem Platintiegel (Anode) und einem in der Schmelze befindlichen Platindraht (Kathode), zunächst lokal am Draht Ti^{3+} -Spezies erzeugt. Die erhöhte Ti^{3+} Konzentration bewirkt eine Verminderung der Viskosität und führt dadurch zur Keimbildung, sowie anschließender kinetisch kontrollierter gerichteter Kristallisation [40], [41].

Während die piezoelektrischen Eigenschaften der Fresnoit-Einkristalle und der durch Oberflächenkristallisation hergestellten Glaskeramiken weitgehend untersucht sind, fehlen solche Untersuchungen für die mittels elektrochemisch induzierter Keimbildung hergestellten Glaskeramiken nach gegenwärtigem Kenntnisstand. Ziel dieser Arbeit ist die weitere Aufklärung der Mechanismen der gerichteten Kristallisation sowie der Textur und der Phasenbildung in nicht stöchiometrischen Fresnoit-Glaskeramiken ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8+0,75\text{SiO}_2$). Damit einher geht die Untersuchung der Orientierung, sowie eine Analyse der in den Glaskeramiken vorliegenden Phasen und deren Einfluss auf die piezoelektrischen Ladungs-/ Deformationskonstanten.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Keimbildung und Kristallisation

Die Bedingung für eine Kristallisation ist zunächst das Vorhandensein von wachstumsfähigen Keimen [42]. Die Entstehung von Keimen in einer Schmelze wird thermodynamisch als Phasenübergang beschrieben. Die Triebkraft für die Entstehung einer neuen Phase ist das Bestreben einen energetisch niedrigeren Zustand zu erreichen. Gemäß der klassischen Keimbildungstheorie ist diese Triebkraft als Änderung der freien Enthalpie ΔG beschrieben [43] [44]. Diese setzt sich additiv aus den im Folgenden beschriebenen Energieanteilen zusammen. Einerseits muss für die Entstehung einer neuen Phase und der damit verbundenen Bildung einer neuen Grenzfläche bzw. Oberfläche ein Energiebeitrag in Form der Oberflächenenthalpie ΔG_σ aufgewendet werden. Diese ist proportional zum Quadrat des Keimradius (r), die Oberflächenspannung σ wirkt als Proportionalitätsfaktor [44].

$$\Delta G_\sigma = 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

Zum Anderen wird bei der Keimbildung der als Keimbildungsenthalpie ΔG_{KB} bezeichnete Energieanteil frei. Die Keimbildungsenthalpie ist proportional der dritten Potenz des Keimradius (r). Als Proportionalitätsfaktor wirkt ΔG_V , die Änderung der freien Volumenenthalpie beim Phasenübergang.

$$\Delta G_{KB} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad (2)$$

Somit ergibt sich die Änderung der freien Enthalpie ΔG aus dem oberflächenabhängigen Energieanteil ΔG_σ und dem volumenabhängigen Energieanteil ΔG_{KB} als:

$$\Delta G = \Delta G_\sigma - \Delta G_{KB}. \quad (3)$$

Dabei steigt, wie in Abbildung 1a dargestellt, ΔG für kleine Keimradien zunächst an, durchläuft beim sogenannten kritischen Keimradius r^* ein Maximum und fällt dann ab. Erst Keime mit einem Radius von r^* sind wachstumsfähig. Der Wert der freien Enthalpie bei r^* ist die Aktivierungsenergie für die Keimbildung ΔG^* . Für die vorangehend beschriebene homogene Keimbildung ergibt sich die Keimbildungsrate v_{KB} als [43-45]:

$$v_{KB} = A e^{-\left[\frac{\Delta G^* + \Delta G_D}{k T}\right]}. \quad (4)$$

Wobei A eine Konstante, k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und ΔG_D die Aktivierungsenergie der Diffusion ist. Mit der Stokes-Einstein-Beziehung [42]

$$D = \frac{k T}{6 \pi \eta a} \quad (5)$$

ergibt sich der Diffusionskoeffizient D als umgekehrt proportional zur Viskosität η , welche nach

$$v_{KB} \sim D \sim \frac{1}{\eta} \quad (6)$$

v_{KB} im unteren Temperaturbereich, d. h. knapp oberhalb von T_g limitiert. Im Bereich höherer Temperaturen wirkt hingegen ΔG begrenzend. In Abbildung 1b ist die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsrate v_{KB} und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit v_{KW} schematisch dargestellt. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit

$$v_{KW} = \frac{f k T}{3 \pi a_0^2 \eta} \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{k T}}\right) \quad (7)$$

ergibt sich aus dem Bruchteil der Grenzfläche f , an die Moleküle angelagert werden können, der Boltzmann-Konstanten k , der Temperatur T , der Größe der angelagerten Baueinheit a_0 , der freien Schmelzenthalpie ΔG , und der Viskosität η [44]. Die begrenzenden Faktoren sind, wie für die Keimbildungsrate, die Viskosität im Bereich tieferer Temperaturen und die thermodynamische Triebkraft für höhere Temperaturen [43-45].

Bei Temperaturen oberhalb der Glastransformationstemperatur T_g werden Keime gebildet. Diese Keime beginnen jedoch erst, ab dem Überlappungsbereich der beiden Kurven zu wachsen. Bei höheren Temperaturen können nur bereits vorhandene Keime wachsen.

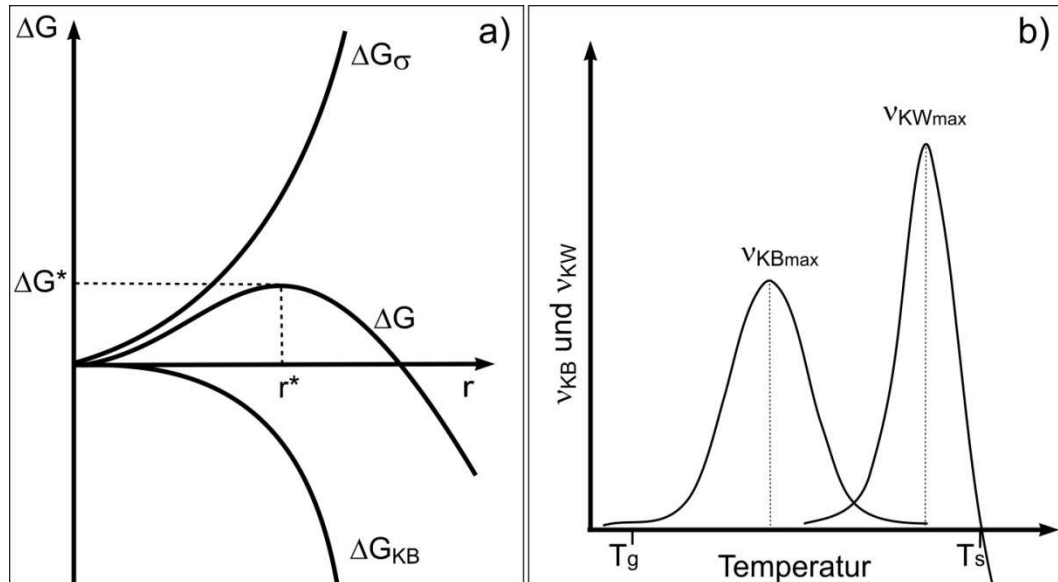


Abbildung 1: Schematische Darstellungen: a) der freien Enthalpie ΔG , der Oberflächenenthalpie ΔG_σ und der Keimbildungsenthalpie ΔG_{KB} in Abhängigkeit vom Keimradius r , wobei ΔG^* die freie Keimbildungsenthalpie beim kritischen Keimradius r^* ist. b) der Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsrate v_{KB} und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit v_{KW} , wobei T_g die Glastransformationstemperatur und T_s der Schmelzpunkt ist.

Im Falle der heterogenen Keimbildung werden Fremdphasen in die Schmelze eingebracht [44]. Die Folge ist eine Verminderung der freien kritischen Keimbildungsenthalpie von ΔG^* auf ΔG_H^* . Das Hauptkriterium für diese Verminderung ist die Benetzung der Fremdphase mit der Schmelze, wodurch der Oberflächenanteil der freien Enthalpie ΔG geringer wird. Sind also die Oberflächenwechselwirkungen zwischen Fremdphase und Schmelze größer als die Wechselwirkungen in der Schmelze gilt:

$$\Delta G_H^* > \Delta G^* \quad (8)$$

Als Folge verringert sich der kritische Keimradius r^* und die Keimbildung wird begünstigt.

Bei der elektrochemisch induzierten Keimbildung werden zwar Fremdphasen in Form der Kathode (Platin) oder der entstehenden Fresnoitkristalle in die Schmelze eingebracht, jedoch befindet sich das System in einem Bereich so hoher Temperaturen, dass sowohl die homogene als auch die heterogene Keimbildung stark limitiert sind. Es findet also weder an dem eingetauchten Platindraht noch im Volumen Keimbildung statt. Als Folge der zwischen dem Platindraht und dem Platintiegel angelegten Gleichspannung, (der Platindraht ist die Kathode) tritt Elektrolyse ein und in unmittelbarer Nähe der Kathode (Platindraht) werden die Ti^{4+} -Ionen zu Ti^{3+} -Ionen reduziert. Durch die Anwesenheit der Ti^{3+} -Spezies vermindert sich die Viskosität der Schmelze lokal und damit der Diffusionskoeffizient, so dass die Keimbildungsrate steigt. Sind Keime gebildet folgt ein kinetisch kontrolliertes, anisotropes Kristallwachstum entlang der kristallographischen c-Achse [35], [40].

2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Standardmethode zur Identifizierung von Kristallphasen und beruht grundlegend auf Wechselwirkungen zwischen der eingestrahnten (meist monochromatischen) Röntgenstrahlung und den periodisch angeordneten Atomlagen kristalliner Körper [42]. Die verwendete Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung (z.B. Cu $K_\alpha = 154$ pm) liegt in der Größenordnung der Netzebenenabstände d . Trifft die im Winkel Θ eingestrahlte monochromatische Röntgenstrahlung auf parallele Netzebenen, interferieren die Wellen und resultieren in einem Maximum der Beugungsintensität. Zur Bildung des Maximums tragen nur kohärente Wellen bei, das heißt Wellen deren Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge λ entspricht.

Diesen Zusammenhang spiegelt die Bragg-Gleichung wider [42]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (9)$$

Die gemessenen Reflexe können über den Vergleich mit Daten aus der JCPDS-Datenbank bekannten Kristallphasen zugeordnet werden. Grundsätzlich sollte für diese Methode eine statistische Verteilung der Orientierungen der Kristalle vorliegen (im Pulver und bei der Verwendung kompakter polykristalliner Proben). Wenn die Kristalle auf Grund ihrer Form (Plättchen oder Nadeln) allerdings orientiert vorliegen, dann kommt es zu starken Unterschieden der gemessenen Intensitäten der Reflexe.

2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Als Elektronenquelle für die Primärelektronen können Feldemitter (kalter Emitter), thermischer Emitter oder sogenannte thermisch unterstützte Emitter (Schotty-Emitter) verwendet werden. Die erzeugten Elektronen werden in einem Potentialfeld beschleunigt und durch die Elektronenoptik, heute bestehend aus magnetischen Linsen, auf die Probe gelenkt [46]. Die magnetischen Linsen sind kurze Spulen an deren inhomogenen Magnetfeldern die Elektronen ablenkt werden und somit die Brennweite definieren. Um die Wechselwirkung der einfallenden Primärelektronen, einer bestimmten Energie, mit der Probe zu beschreiben, ist es nötig, die Elektronen sowohl als Teilchen (Streuung) wie auch als Wellen (Beugung) zu betrachten (siehe Abbildung 2). Auf Grund des Welle-Teilchen Dualismus haben Elektronen also auch Wellenlängen. Die DE-BROGLIE-Wellenlänge λ der Elektronen ist durch den Ausdruck

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e U_B} \sqrt{1 + e U_B / 2m_0 c^2}}, \quad (10)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h , dem Impuls p , der Ruhemasse eines Elektrons m_0 und e seiner Ladung, der Beschleunigungsspannung U_B und der Lichtgeschwindigkeit c beschrieben [42]. Emittierte Sekundärelektronen (SE) sind an der Elektronen-

hülle der Probenatome erzeugte oder inelastisch gestreute Elektronen, deren Entstehungsort idealerweise am Auftreffort des Elektronenstrahls (Primärelektronen) liegt. Die SE werden aus geringen Tiefen relativ zur Probenoberfläche emittiert (wenige nm) und sind in Energiebereichen < 50 eV detektierbar. Rückstreu-elektronen (engl. BSE für **B**ackscattered **E**lectrons) hingegen, haben im Wesentlichen elastische Streuung erfahren und kommen aus tieferen Regionen (≈ 100 nm).

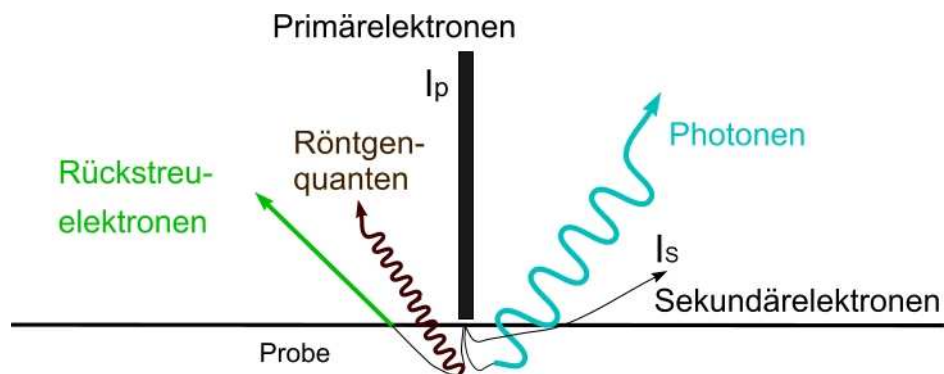


Abbildung 2: Schema für die Erzeugung von Sekundärelektronen, Rückstreu-elektronen, Röntgen-quanten und Photonen, erzeugt durch die einfallenden Primärelektronen.

Die BSE können nach Rückkehr an die Oberfläche, in einem Energiebereich nahe dem der Primärelektronen detektiert werden. Als BSE werden Elektronen mit Energien > 50 eV, elastisch gestreute Primärelektronen und sog. LLE (Low Loss Electrons) definiert. Die LLE entstehen durch Phononenanregung in Gittern. Weitere entstehende Strahlung bei der Wechselwirkung von Elektron und Materie sind unter anderen die charakteristische Röntgenstrahlung, Auger Elektronen, Röntgenbremsstrahlung und Infrarotstrahlung. Bei einigen Materialien werden auch Photonen emittiert [44]. Als Elektronendetektoren werden Halbleiterdetektoren oder speziell für BSE Robinsondektoren verwendet, diese erzeugen aus den emittierten SE und BSE über einen Elektronenkollektor und einen Sekundärelektronenvervielfacher ein Signal. Dieses Signal wird als in eine Grauwertskala umgewandelte Verteilung emittierter Elektronen dargestellt, die die eigentliche rasterelektronenmikroskopische Aufnahme ist. Zur Betrachtung dif-

ferenzierter Energiebereiche werden gerätinterne Energiefilter verwendet. Damit können in REM-Aufnahmen Materialkontrast (BSE) und Topographiekontrast (SE) oder auch Mischbereiche beider dargestellt werden. Der Materialkontrast, also die Zahl der BSE welche die Oberfläche wieder verlassen, ist abhängig von der Ordnungszahl der Probenatome und nimmt mit der Beschleunigungsspannung minimal ab.

2.4 Kathodolumineszenz (KL)

Wie in Abschnitt 2.3 bereits erwähnt können durch Wechselwirkungen der auf die Probe treffenden Primärelektronen Photonen emittiert werden. Dieser Vorgang besteht bei genauerer Betrachtung aus zwei Effekten. Zum einen verlieren die ins Kristallgitter eindringenden PE durch unelastische Stöße an den Ionen des Kristallgitters Energie. Dies führt zur Bildung von SE mit einer niedrigeren Energie als die der PE. Die SE können nun durch weitere Stöße weitere SE erzeugen, deren Energie geringer ist als die der vorherigen usw. Sind die Energien der SE kleiner als 1 kV, werden diese SE etwa bis zu einer Tiefe kleiner 1 nm aus dem Oberflächenvolumen emittiert. Die SE in größeren Tiefen bilden hingegen sogenannte Plasmonen. Das sind Elektronen die relativ zu den positiv geladenen Gitterionen oszillieren (direkte Anregung). Die durch direkte Anregung zugeführte Schwingungsenergie kann beim Übergang in einen energetisch niedrigeren Zustand als elektromagnetische Strahlung charakteristischer Wellenlänge emittiert werden und wird als Kathodolumineszenz bezeichnet. Zum anderen wird Kathodolumineszenz nicht nur am Ort der Einstrahlung der PE beobachtet, sondern auch in angrenzenden Bereichen. Im Elektronenplasma können bei der Energieabgabe bewegliche Elektronen-Loch-Paare (indirekte Anregung) entstehen. Diese können im Kristallgitter auch in Bereiche migrieren in denen keine PE eingestrahlt werden und dort durch Rekombination Photonen emittieren [47].

2.5 Energie- und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (EDX und WDX)

Aus der charakteristischen Röntgenstrahlung können Informationen über die quantitative Verteilung der Elemente in einem untersuchten Material gewonnen werden. Für quantitative und qualitative energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) können Punkte, Linien und Flächen analysiert werden. Zur quantitativen Analyse durch EDX wird simultan das gesamte Spektrum gemessen, während für die WDX-Analyse nur eine definierte Wellenlänge der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung detektiert wird. Die Aufnahmezeiten der EDX-Spektren sind im Gegensatz zu denen der WDX-Spektren relativ kurz. Jedoch ist die spektrale Auflösung der durch WDX aufgenommenen Spektren höher als die der EDX-Spektren. Durch WDX-Messung können folglich auch Verteilungen von Elementen deren Röntgenlinien sehr nah beieinander liegen mit hinreichender Genauigkeit quantifiziert werden.

2.6 Electron-Backscatter Diffraction (EBSD)

EBSD ist eine Methode zur lokalen Bestimmung der Orientierung von Kristallphasen und zu deren Identifizierung und beruht auf der Analyse von Beugungsmustern. Zur Aufnahme dieser Muster werden Rasterelektronenmikroskope, die mit einem EBSD-Detektor ausgestattet sind, verwendet. Der Detektor besteht aus einem Projektionschirm und einer CCD-Kamera. Die eingestrahnten Primärelektronen werden zunächst an den Netzebenen der kristallinen Probe gebeugt und erzeugen die sogenannten Kikuchi-Linien auf dem Detektorschirm bei konstruktiver Überlagerung (Bragg-Bedingung). Dabei tragen nur kohärent gebeugte Elektronen aus einer Informationstiefe von etwa 10 bis 50 nm zur Musterbildung bei. Um die Elektronenausbeute zu erhöhen ist die Probe während der Messung um 70° gekippt, der Primärelektronenstrahl trifft folglich in einem Winkel von 20° auf die Probenoberfläche. Neben Punktmessungen sind auch Flächenmessungen möglich, dafür werden innerhalb eines definierten Seg-

ments der Probenoberfläche Messpunkte in definierter Schrittweite aufgenommen. Die Informationen bezüglich der kristallographischen Eigenschaften ergeben sich Lage, Breite und Intensität der der detektierten Kikuchi-Linien. Die Indizierung der Kristallnetzebenen bzw. Ausrichtungen und Auswertung der EBSD-Muster geschieht softwarebasiert.

Die Bezeichnung der im Folgenden eingeführten Begriffe bezieht sich auf das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Softwarepaket Genesis (Firma EDAX) [48]. Zur Auswertung werden die Linien des Beugungsmusters in Punkte im Hough-Raum transformiert. Die Zuordnung dieser Punkte zu definierten Orientierungen im Kristall erfolgt auf der Basis von sogenannten „Materials Files“ mit Hilfe eines „Voting Systems“. [49]. Die Lösung mit den meisten Stimmen (Votes) wird als die wahrscheinlichste angenommen wird. Hierbei ist auch die absolute Zahl der Votes zu berücksichtigen.

In der Software wird durchgehend ein probenbezogenes Koordinatensystem verwendet. Dieses System geht auf die Untersuchung gewalzter Bleche zurück, daher die Bezeichnungen der ersten Achse mit Walzrichtung RD (Rolling Direction), der zweiten mit Querrichtung TD (Transverse Direction) und der dritten Achse mit ND für Normalenrichtung (Normal Direction), wobei die ND-Achse senkrecht auf die beobachtete Probenoberfläche steht [48].

Die aus den Mustern erhaltenen Orientierungen der Kristalle, das heisst deren Lage bzgl. der Probenkoordinaten (RD, TD, ND) werden durch die Eulerwinkeln φ_1 , Φ und φ_2 dargestellt. Zur Verdeutlichung des Zusammenhangs zwischen den Orientierungen und den Eulerwinkeln, ist in Abbildung 3a zunächst ein Ausschnitt zweier Elementarzellen eines kubischen Kristallgitters dargestellt. Die Richtungen sind durch die Einheitsvektoren **a**, **b** und **c** geben. Die senkrecht zu den Einheitsvektoren stehenden Flächen (Netzebenen) sind durch Millersche Indizes (hkl) gekennzeichnet. Betrachtet man

eine solche Elementarzelle nun in einer Einheitskugel (siehe Abbildung 3b), so durchstoßen die Flächennormalen der Würfelflächen die Kugel in den Punkten $P_{(hkl)}$ und können durch Projektionen $P'_{(hkl)}$ in Polfiguren dargestellt werden. Für den dargestellten Fall liegt die Flächennormale in [001]-Richtung, das heißt die kristallographische c-Achse parallel zur Normalenrichtung (ND-Achse). Eine Projektion des (001)-Pols in die Äquatorialebene führt zu der in Abbildung 3c dargestellte zweidimensionalen (001)-Polfigur. Für eine in Abbildung 4a dargestellte Elementarzelle von Fresnoit ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) mit senkrecht zur Probenoberfläche stehender c-Achse erhält man diese Polfigur für das Eulerwinkeltripel ($\varphi_1=0$; $\Phi=0$; $\varphi_2=0$). Der Winkel Φ ergibt sich dabei wie in Abbildung 4b dargestellt aus der Abweichung der c-Achse zur Normalenrichtung ND, das entspricht einer Drehung um die RD-Achse. Die Rotation um die Flächennormale ND wird durch den Winkel φ_1 definiert (siehe Abbildung 4c). Der Winkel φ_2 stellt eine Rotation um die kristallographische c-Achse dar, kann allerdings, wie in Abbildung 4d verdeutlicht, nicht in der (001)-Polfigur dargestellt werden. Polfiguren sind eine gut geeignete Darstellungsform, um die Orientierung der kristallographischen c-Achse im Fresnoit anzuzeigen.

Der Image Quality Wert (IQ), als rein mathematische Größe, beschreibt die Qualität eines erhaltenen Musters und kann daher zur qualitativen Bewertung der Beschaffenheit oder Güte eines Kristallgitters verwendet werden. So sind IQ-Werte von EBSD-Mustern eines perfekten Gitters höher als die von Mustern eines Gitters mit Defekten. In der Glasphase gibt es kein Kristallgitter und somit keine Netzebenen die einen Beitrag zur Musterbildung liefern, folglich sind die IQ-Werte gleich Null. Somit können in Glaskeramiken über den IQ-Wert als eine Art Filter, die Kristallphase und die Glasphase sehr gut unterschieden werden. Es sei angemerkt, dass der Image Quality Wert von der Güte des Kristallgitters an der Oberfläche abhängt. Dies heißt, dass eine mechanische Bear-

beitung der Oberfläche hier eine entscheidende Rolle spielen kann. Dies ist im Vergleich zur Informationstiefe von ca. 25 nm zu sehen.

Der Confidence Index (CI) geht aus den Votes der Indizierungen für verschiedene Orientierungen hervor. Er ist im Grunde ein Maß für Zuverlässigkeit einer Orientierungslösung. Für Muster mit mindestens sechs indizierten Linien und einer Lösung mit mindestens 35 Votes wurde für einen $CI \geq 0,1$ ermittelt, dass die Lösung in 95% der Fälle richtig ist [49].

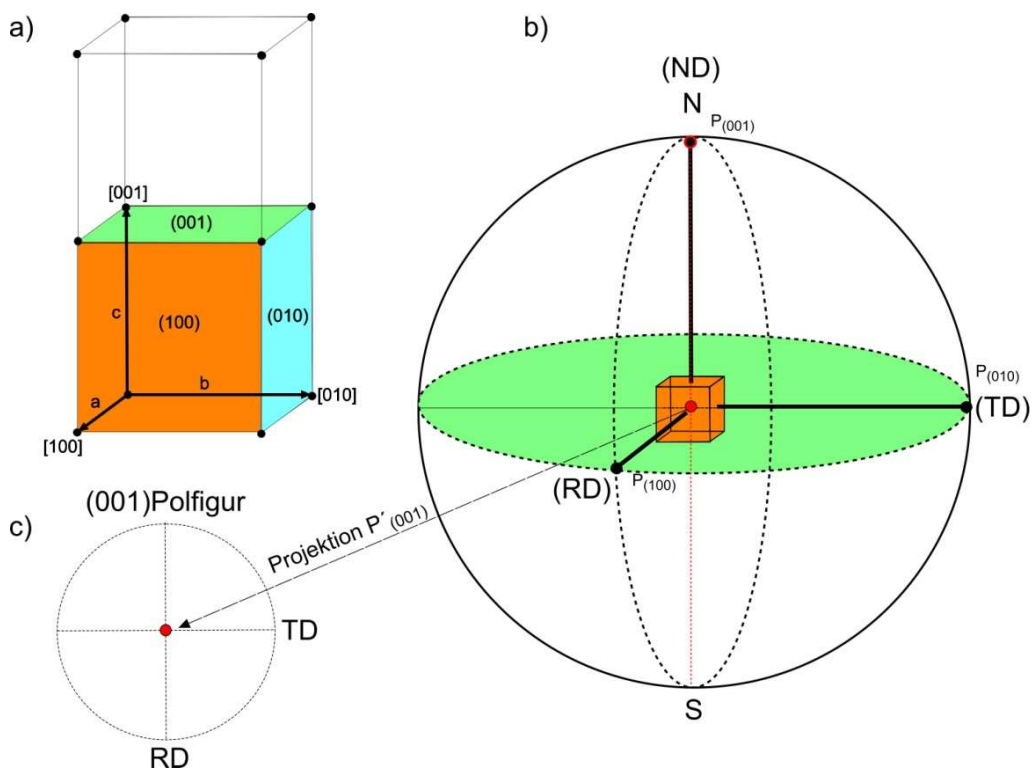


Abbildung 3: a) Ausschnitt zweier Elementarzellen eines kubischen Kristallgitters mit den Richtungen $[uvw]$ der Einheitsvektoren a , b , und c sowie den dazu senkrecht stehenden Netzebenen (hkl) , b) kubische Elementarzelle in einer Einheitskugel mit den Durchstoßpunkten $P_{(hkl)}$ der Würfelflächennormalen und der Projektion des Pols $P'_{(001)}$, sowie c) dessen Darstellung in einer (001) -Polfigur.

Eulerwinkel ($\phi_1; \Phi; \phi_2$):

a) (0; 0; 0) b) (0; 90; 0) c) (60; 90; 0) d) (60; 90; 45)

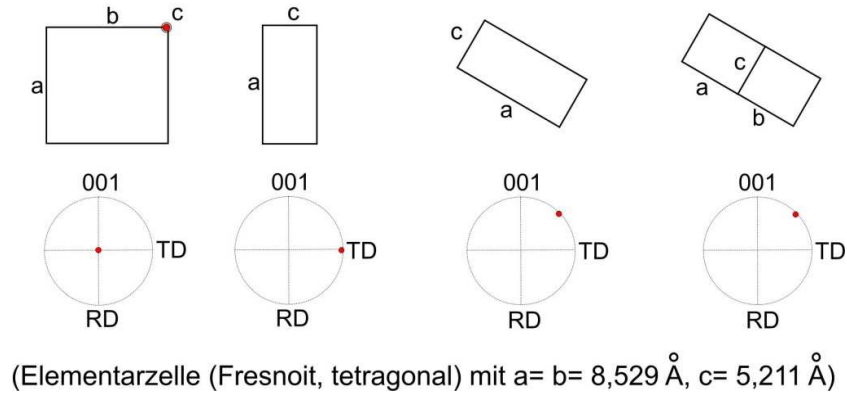


Abbildung 4: Zusammenhang zwischen den Eulerwinkeln ($\phi_1; \Phi; \phi_2$), der Orientierung der kristallographischen c-Achse und deren Darstellung in (001)-Polfiguren am Beispiel der tetragonalen Fresnoitelementarzelle.

Der Fit-Faktor definiert die durchschnittliche Winkelabweichung zwischen den Linien eines gemessen und eines theoretischen Musters einer Kristallphase. Das theoretische Muster kann entweder aus den kristallographischen Parametern der jeweiligen Kristallphase berechnet oder aus einer vorliegenden Datenbankdatei (Materialfile) entnommen werden.

Ein „Inverse Polfigure (IPF) Map“ zeigt eine Verteilung aller Orientierungen einer Kristallphase farblich kodiert in einer inversen Polfigur. Die Inverse Polfigur ist eine durch symmetrische Operationen reduzierte Polfigur, die alle Orientierungen und deren symmetrische Äquivalente enthält.

Ein Orientation Imaging MicroscopyTM (OIM) Map ist eine lateral aufgelöste Orientierungsverteilung einer gescannten Fläche. Die OIM-Verteilung setzt sich z. B. aus einem Graustufen IQ-Verteilung (Grey Scale Image Quality Map) und farbigen Abbildungen zusammen, wobei die verschiedenen Orientierungen im Eulerraum bezüglich der kristallographischen c-Achse durch verschiedene Farben beschrieben werden. In einer

OIM-Verteilung können Vorzugsorientierungen ausgewählter Eulerwinkel und die korrespondierenden Toleranzen dargestellt werden. Die Beschreibung aller kristallographischen Orientierungen eines gescannten Bereichs kann ebenfalls in Polfiguren dargestellt werden.

2.7 Piezoelektrizität

Der Piezoelektrische Effekt wurde 1880 von Jaques und Pierre Curie an Turmalinkristallen entdeckt [50]. Man versteht darunter die durch mechanische Deformation (Spannung, Zug, Torsion) hervorgerufene Polarisierung eines Isolators in einem elektrischen Feld (direkter piezoelektrischer Effekt). Piezoelektrische Festkörper zeigen auch den inversen piezoelektrischen Effekt, das durch Anlegen einer elektrischen Spannung hervorgerufene Verformen. Letzteres kann auch in nicht piezoelektrischen Festkörpern auftreten und wird auch als Elektrostriktion bezeichnet.

Beim direkten piezoelektrischen Effekt (siehe Abbildung 5) wirkt eine äußere Kraft auf eine Fläche des piezoelektrischen Materials, es resultiert eine mechanische Spannung. Dadurch verschiebt sich die Lage der Ionen innerhalb der Elementarzelle und somit der Ladungsschwerpunkt. Mikroskopische Dipole werden induziert, die resultierende dielektrische Verschiebung führt zu einer makroskopischen Polarisierung der zur Anreizungsrichtung senkrecht stehenden Fläche. Die Polarisierung ist linear von der mechanischen Spannung abhängig und über die materialspezifischen piezoelektrischen Moduln miteinander verbunden [45]. Voraussetzung für die Piezoelektrizität ist stets das Fehlen eines Inversionszentrum in der Kristallstruktur.

Zur mathematischen Beschreibung des streng richtungsabhängigen piezoelektrischen Effekts dient ein im kartesischen Koordinatensystem dargestelltes würfelförmiges Volumenelement eines piezoelektrischen Kristalls (siehe Abbildung 6). Zunächst werden die an den Würfelflächen angreifenden Kräfte in senkrecht angreifende Normalkompo-

nenten und tangential angreifende Scherkomponenten zerlegt. Die als Kraft pro Fläche resultierenden mechanischen Spannungskomponenten (siehe Abbildung 6a) ergeben sich als Tensor zweiter Stufe und beschreiben den Spannungszustand vollständig [45] [51].

Zur besseren Übersicht werden die piezoelektrischen Moduln d_{ijk} (Tensor dritter Stufe) nach der in Abbildung 6b beschriebenen Indizierung durchnummeriert. Dabei vereinfachen sich die 18 unabhängigen piezoelektrischen Moduln von d_{ijk} zu $d_{i\lambda}$ mit $i = 1,2,3$ und $\lambda = 1,\dots,6$.

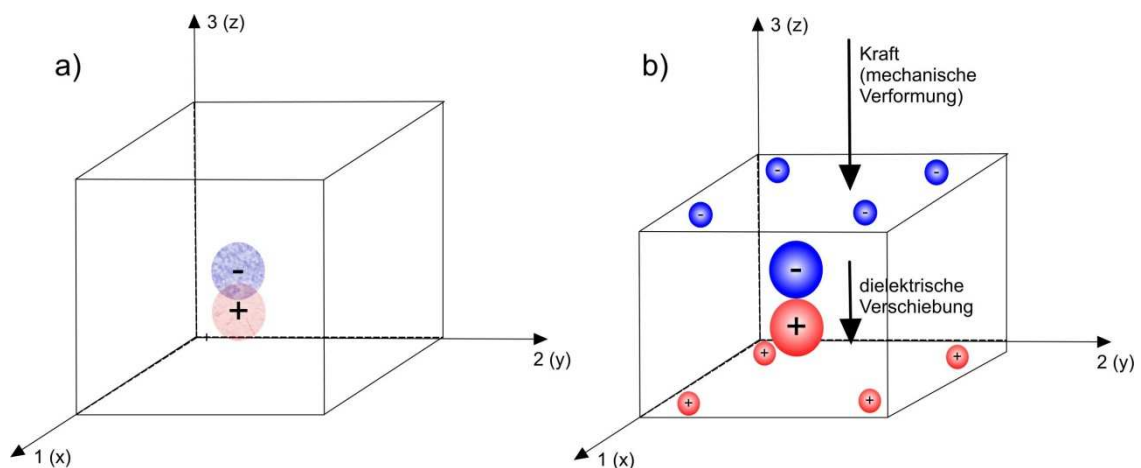


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Raumfragments eines piezoelektrischen, dipolaren Materials a) Permanent polare Struktur; auf den Körper wirken keine äußeren, mechanischen oder elektrischen Spannungen b) Eine auf eine Fläche des Körpers ausgeübte Kraft führt zur dielektrischen Verschiebung, die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen Ladungen fallen nicht mehr zusammen, es resultiert eine Polarisation der Oberflächen.

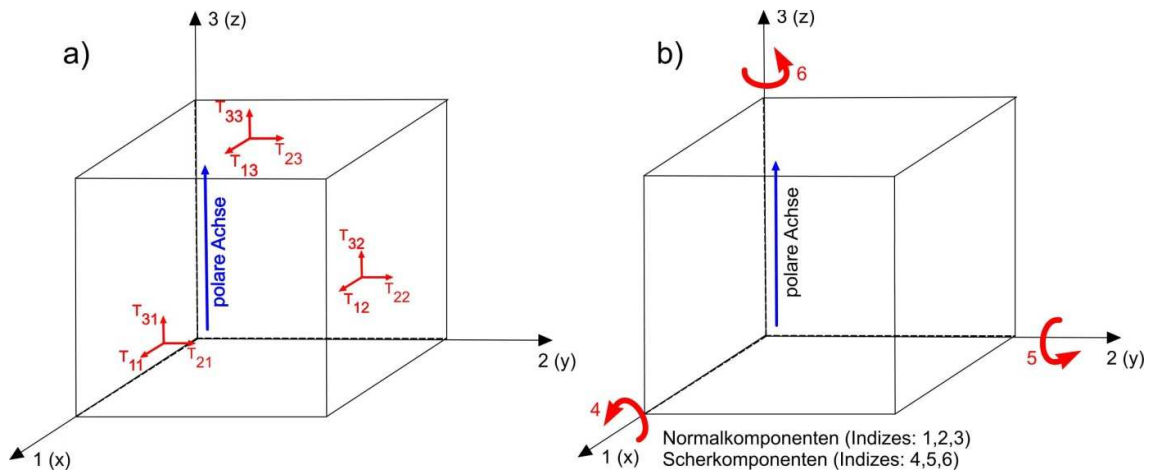


Abbildung 6: Würfelförmiges Raumfragment eines piezoelektrischen Kristalls im kartesischen Koordinatensystem a) mit den neun richtungsabhängigen Komponenten der mechanischen Spannung T und b) mit vereinfachter Indizierung der Normal- und Scherkomponenten.

Die jeweils sechs unabhängigen Komponenten des Spannungstensors T_{jk} ergeben sich zu T_λ mit $\lambda = 1, 2, 3$ für Normalkomponenten und $\lambda = 4, 5, 6$ für Scherkomponenten [52].

Damit ergibt sich der Tensor erster Stufe mit den Komponenten der Polarisation P_i als lineare Funktion der Komponenten des Spannungstensors zweiter Stufe T_λ zu [45]:

$$P_i = \sum_{\lambda} d_{i\lambda} T_\lambda \quad (11)$$

Der Index i mit $i = 1, 2, 3$ beschreibt hierbei die elektrischen Komponenten und der Index λ mit $\lambda = 1, \dots, 6$ die mechanischen Komponenten.

Die Anzahl der 18 unabhängigen Komponenten von $d_{i\lambda}$ verringert sich abhängig von der Kristallklasse. Für Fresnoit, mit der Punktgruppe $4mm$, reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Komponenten der materialspezifischen, piezoelektrischen Moduln auf drei (d_{33} , d_{31} , d_{15}). Im folgenden Abschnitt wird d_{33} als piezoelektrische Ladungs-/ Deformationskonstante benannt und deren direkte Messung beschrieben.

2.7.1 Quasistatisches Messverfahren zur Bestimmung der Ladungs-/ Deformationskonstante d_{33}

Zur Quantifizierung der piezoelektrischen Eigenschaften kann die piezoelektrische Ladungs-/ Deformationskonstante d_{33} mit einem Berlincourt- d_{33} -Meter direkt gemessen werden [51]. Die Probe wird hierbei, wie in Abbildung 7 dargestellt zwischen zwei Elektroden eingespannt. Auf die senkrecht zur polaren Achse (c -Achse) stehende Fläche wirkt eine Kraft F_3 ; es resultiert eine mechanische Spannung T_3 . Dadurch äußert sich eine dielektrische Verschiebung D_3 parallel zur polaren Achse. Wie in Abbildung 5b schematisch dargestellt, sind dabei Anregungs- und Wirkungsrichtung gleich. Die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen Ladungen fallen nicht mehr zusammen. Dadurch werden die senkrecht zur polaren Achse stehenden Oberflächen polariert und die resultierenden Ladungen Q_3 über einen Kondensator mit der Kapazität C_{Probe} als elektrische Spannung U_{Probe} gemessen (siehe Abbildung 7).

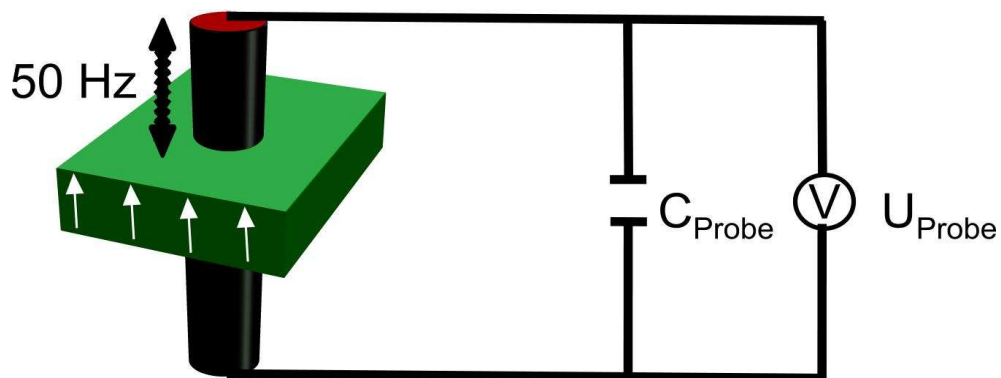


Abbildung 7: schematische Darstellung einer Glaskeramik im Berlincourt- d_{33} -Meter, Die anregende Kraft wirkt mit einer Frequenz von 50 Hz parallel zu den polaren Achsen (weiße Pfeile).der Kristalle in der Glaskeramik

Die Bestimmung der piezoelektrischen Ladungs-/ Deformationskonstante d_{33} erfolgt durch den Vergleich der gemessenen Spannung U_{Probe} der Probe mit der Spannung U_{Ref} einer gerätinternen piezoelektrischen Referenzprobe mit bekannter Ladungs-/ Defor-

mationskonstante d_{Ref} . Für eine mechanische Anregung und der resultierenden Polarisation in 3-Richtung ($i=3$ und $\lambda=3$) gilt:

$$P_3 = d_{33} T_3. \quad (12)$$

Daraus ergibt sich für die einwirkende Kraft F_3 und die resultierenden Ladungen der linearer Zusammenhang [52]

$$Q_3 = d_{33} F_3. \quad (13)$$

Mit

$$Q_3 = C_{\text{Probe}} U_{\text{Probe}} \quad (14)$$

und

$$Q_{\text{Ref}} = C_{\text{Ref}} U_{\text{Ref}}, \quad (15)$$

sowie

$$F_3 = \frac{Q_3}{d_{33}} = \frac{Q_{\text{Ref}}}{d_{\text{Ref}}} \quad (16)$$

gilt

$$d_{33} = d_{\text{Ref}} \frac{Q_3}{Q_{\text{Ref}}} = d_{\text{Ref}} \frac{U_{\text{Probe}}}{U_{\text{Ref}}} \text{ für } C_{\text{Probe}} = C_{\text{Ref}}. \quad (17)$$

2.7.2 Dynamisches Messverfahren zur Bestimmung der Ladungs-/ Deformationskonstante d_{33}

Das dynamische Verfahren zur Bestimmung der piezoelektrischen Ladungs-/ Deformationskonstante d_{33} beruht auf Impedanzmessungen. Die Impedanz Z ist eine komplexe, frequenzabhängige Größe. In Gleichung 18 ist die Impedanz Z durch ihren Betrag $|Z|$ (Scheinwiderstand) und den Phasenwinkel φ eindeutig beschrieben, wobei φ die zeitliche Verschiebung zwischen Wechselstrom und Wechselspannung definiert.

$$Z = |Z|e^{j\varphi} \quad (18)$$

Der Scheinwiderstand $|Z|$ setzt sich dabei, wie im Zeigerdiagramm in Abbildung 8a dargestellt, durch komplexe Addition aus dem Wirkwiderstand R (Realteil) und dem Blindwiderstand X (Imaginärteil) zusammen.

$$|Z| = \sqrt{R^2 + jX^2} \quad (19)$$

Der Phasenwinkel φ ergibt sich im Zeigerdiagramm aus der Lage des Zeigers zur realen Achse nach

$$\varphi = \tan \frac{jX}{R}, \quad (20)$$

die Impedanz ergibt sich damit als

$$Z = R + jX. \quad (21)$$

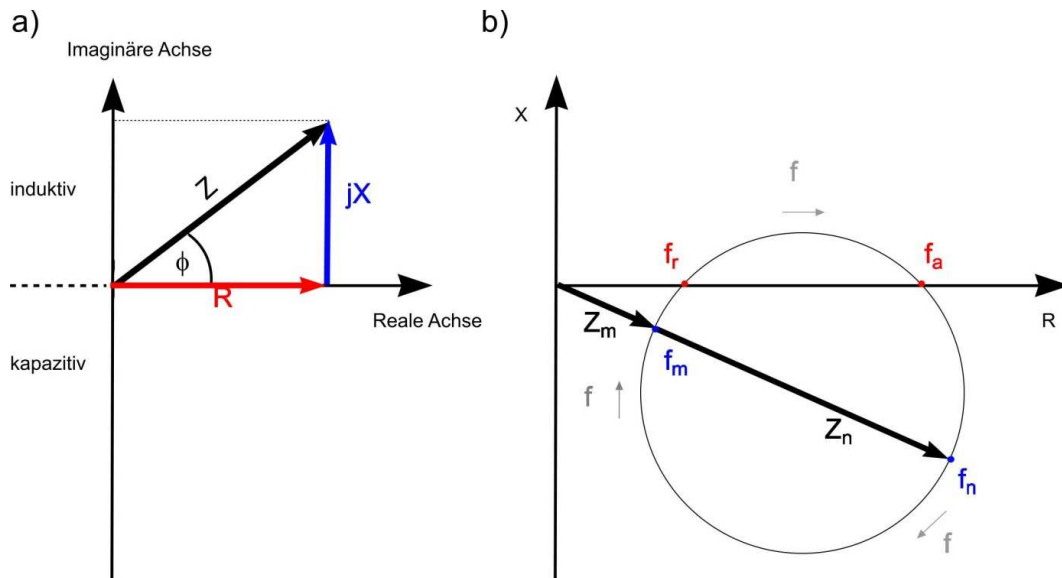


Abbildung 8: Impedanz Zeigerdiagramme: schematische Darstellung a) von Impedanz (Z), Scheinwiderstand (R) und Blindwiderstand (X); b) der Frequenzen f_m und f_n bei minimaler und maximaler Impedanz (Z_m und Z_n) sowie der Antiresonanz- und Resonanzfrequenz f_a und f_r eines piezokeramischen Resonators.

Der Blindwiderstand X ist für Phasenwinkel $0 < \phi < \pi/2$ (Spannung eilt dem Strom voraus) induktiv und für $-\pi/2 < \phi < 0$ (Spannung eilt dem Strom nach) kapazitiv. Für $\phi=0$ ist der Scheinwiderstand $|Z|$ gleich dem Wirkwiderstand R (ohmscher Widerstand). Im Vektor-Impedanzdiagramm eines typischen piezokeramischen Resonators (siehe Abbildung 8b) ergeben sich charakteristische Frequenzpaare. Für $\phi=0$ ergeben sich f_r (Resonanzfrequenz) und f_a (Antiresonanzfrequenz), sowie f_m und f_n als Frequenz der Minimalen Impedanz (Z_m) und der Frequenz der maximalen Impedanz (Z_n) [52].

Die Frequenzkonstanten werden durch Anregung von piezoelektrischen Schwingern zu Schwingungsformen bei mechanischer Resonanz, nach der Phasenmethode (f_a und f_r) oder der Impedanzmethode (f_m und f_n) aus den Spektren, bestimmt. Dabei gilt in erster Näherung $f_r \approx f_m$ und $f_a \approx f_n$ [52].

Für eine zylindrische Schwingungsform (Probenkörper) der Höhe h und des Durchmessers d im Aspektverhältnis $\frac{h}{d} > 2,5$, kann der elektromechanische Kopplungsfaktor k_{33} direkt aus den Frequenzabständen bestimmt werden[52].

$$k_{33}^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \cot \left(\frac{\pi f_r}{2 f_a} \right) \quad (22)$$

Aus der Probenhöhe h , der Querschnittsfläche A und der Kapazität C der Piezokeramik ergibt sich die dielektrische Konstante ϵ_{33} nach

$$\epsilon_{33} = C \frac{h}{A}. \quad (23)$$

Aus ϵ_{33} und k_{33} wird die piezoelektrische Ladungs-/ Deformationskonstante d_{33} nach

$$d_{33} = k_{33} \epsilon_{33}. \quad (24)$$

erhalten.

3 Experimentelles

Im Rahmen der Zielstellung, gerichtete Fresnoitglaskeramiken durch elektrochemisch induzierte Keimbildung herzustellen, wurde ein System gewählt, welches im Gegensatz zum stöchiometrischen Fresnoitsystem $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ mit 0,75 Mol% additivem SiO_2 je Mol Fresnoit versetzt ist. Das verwendete Glassystem $\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2,75}\text{O}_{9,5}$ (Ba075) zeigt wie in Ref. [35] beschrieben ein Temperaturfenster von etwa 300 K unter dem Schmelzpunkt, in dem keine spontane Keimbildung und somit auch keine Kristallisation stattfindet.

3.1 Herstellung des Grundglases (Ba075)

Zur Herstellung des Gemenges wurden die Rohstoffe BaCO_3 (NORMAPUR, VWR), TiO_2 (Merck) und SiO_2 (Quarzmehl C, Schott) zunächst bis zur Massenkonstanz getrocknet und anschließend in folgendem molaren Verhältnis $2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2,75\text{SiO}_2$ eingewogen. Üblicherweise wurde eine den Dimensionen des Ofens und des verwendeten Pt/Rh-Tiegels (250 ml) entsprechende Ansatzgröße für 300 g Glas gewählt. Die Komponenten des Gemenges wurden in einer Kunststoffflasche durch kräftiges schütteln gemischt. Die Gemengesmelze erfolgte in einem induktiv beheizten Ofen (Elektro-Maschinen Scholtze GmbH & Co. KG, Deutschland). Dieser Mittelfrequenzofen (10 kHz) besitzt als Primärspule eine wassergekühlte und mittels Keramikfaser-Watte isolierte Kupferspule. Als Sekundärspule diente ein 250 ml Pt/Rh-Tiegel. Die Temperaturmessung erfolgte am Tiegel durch ein mit dem Regelkreis des Ofens verbundenes Pyrometer. Der nach oben offene Ofen ist mit einem Rührmotor und einem Pt-Rührer ausgestattet. Das Gemenge wurde bei 1500 °C schrittweise über einen Zeitraum von 30 min in den Pt/Rh-Tiegel eingelegt und aufgeschmolzen. Es wurde darauf geachtet, dass das Gemenge bis zu maximal 2/3 der Gesamtfüllhöhe des Tiegels eingelegt wurde. Der Tiegel wurde mit einem Korunddeckel abgedeckt, um den Temperaturgradient im Inneren zu minimieren. Zur Steigerung der Homogenität der Schmelze, wurde die Temperatur auf 1550 °C erhöht, und mit einem Pt-Rührer für 1 h gerührt. Anschlie-

ßend wurde für 1 h bei 1550 °C gehalten. Um Kristallisationseffekte zu vermeiden wurde die Schmelze auf einen Kupferblock gegossen und zügig mit einem Kupferstempel abgepresst. Der erhaltene Glasblock hatte eine Höhe von 5 mm und wurde entweder direkt bis auf Raumtemperatur gekühlt oder in einen auf 730 °C vorgeheizten Kühllofen (Nabertherm) überführt. Um die Spannungen im Glas zu minimieren, wurden letztere Proben mit einer Kühlrate von 3 K/ min auf Raumtemperatur gekühlt.

3.2 Temperaturbehandlung und Kristallisation

3.2.1 Kristallwachstumsgeschwindigkeit

Zur Bestimmung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit wurde zunächst ein Versuchsaufbau bestehend aus einem Polarisationsmikroskop (Zeiss-Jena AMPLIVAL), mit einer Kamera (JVC KY-F50), PC-Anschluss und einem Mikroskopheiztisch (Linkham TS1500) verwendet. Die Untersuchungen erfolgten an ca. 4 mm großen Probenstücken, die auf einer Quarzglasscheibe im Ofen des Heiztisches lagen. Die Kristallisation wurde am PC-Bildschirm *in situ* bei 810, 830, 840, 850, 860, 870 und 880 °C verfolgt, und zwar so lange, bis der Großteil der Fresnoitkristalle gerade noch einzeln und gut separierbar in der Glasmatrix vorlag. Dann wurde die Kristallisation abgebrochen.

Anschließend wurden mit einem LSM 5 Pascal Imager.Z1m (Zeiss) von jeder Probe sogenannte z-Stapel (engl. z-stacks) aufgenommen. Wird die Lage der Probe unter dem Lichtmikroskop in kartesischen Koordinaten (x,y,z) beschrieben, so ist ein z-Stapel ein Bildstapel aus lichtmikroskopischen Aufnahmen mehrerer fokussierter Ebenen, die entlang der z-Achse aufgenommen wurden. Die Position in Richtung der x- und y-Achse bleibt während der Aufnahme des Bildstapels konstant. Die Bildinformationen der lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden aus verschiedenen Probentiefen entlang der z-Achse, mittels der Software Zeiss Axiovision in einem Bild akkumuliert. Durch die Verwendung von z-Stapeln wird die Anzahl der abgebildeten Kristalle und somit die

Anzahl auswertbarer Objekte erhöht. Desweiteren entsprechen die geometrischen Dimensionen der in einem z-Stapel abgebildeten Kristalle auch deren tatsächlichen Größen, wie in Abbildung 9 für ein Ellipsoid schematisch dargestellt. Die maximalen Ausdehnungen der Kristalle wurden softwarebasiert gemessen. In jeder z-Stapel Aufnahme konnten mindestens 100 Kristalllängen von separaten Kristallen bestimmt werden und in eine Exceldatei exportiert werden. Aus den Kristalllängen und den für jede Probe bekannten Temperzeiten wurden die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten berechnet.

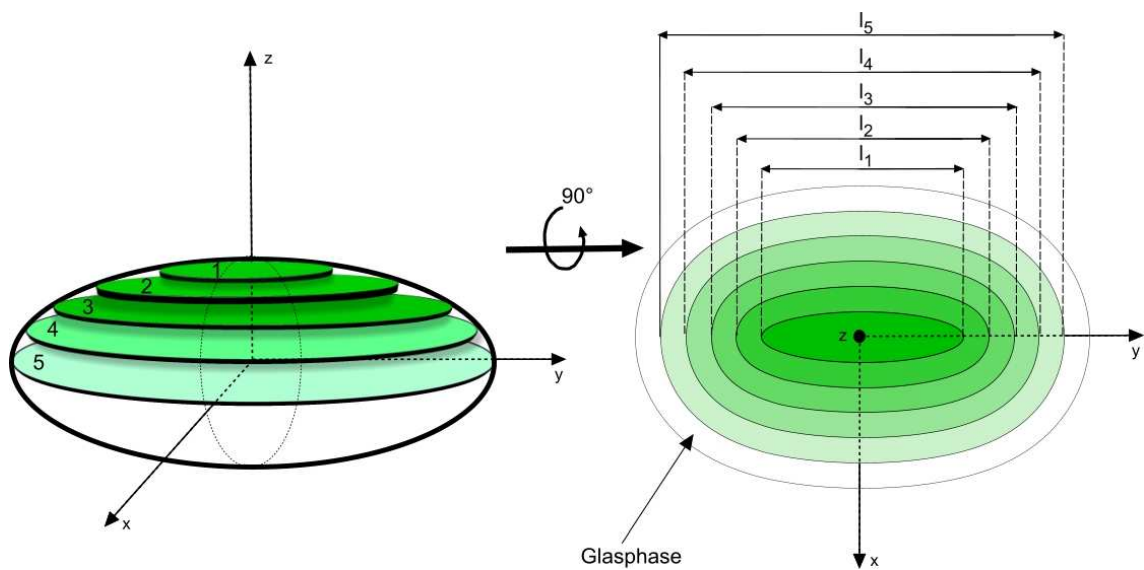


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Bildstapels (Z-Stapels) und der Bestimmung der Länge (l) in verschiedenen Probentiefen am Beispiel eines ellipsoiden Kristalls. Durch Summation der einzelnen Bildebenen kann die reale Länge (hier l_5) bestimmt werden.

3.2.2 Temperreihe 3 h (T-3h)

Die Glasproben wurden bei 770 °C, 790 °C und 830 °C in einem Temperofen (Nabertherm) jeweils für 3 h wärmebehandelt (siehe Tabelle 1). Der Ofen wurde mit einem zusätzlichen Thermoelement ausgestattet, welches in unmittelbarer Probennähe installiert wurde. Die Proben wurden erst nach Erreichen der jeweiligen Temperatur in den Ofen eingelegt.

3.2.3 Temperreihe 20 h (T-20h)

Um eventuell vorhandene Keime, die sich während des Abpressens der Schmelze unmittelbar nach dem Gießen an der Oberfläche gebildet haben, zu entfernen, wurden die Oberflächen, die mit dem Kupferblock bzw. dem Kupferstempel in Kontakt waren, jeweils um 1 mm abgeschliffen und mit kolloidalem Silica poliert. Anschließend wurden die Glasproben bei 790 °C, 810 °C, 830 °C und 850 °C für jeweils 20 h wärmebehandelt (siehe Tabelle 1) und mit einer Kühlrate von 3 K/ min auf Raumtemperatur gekühlt.

Tabelle 1: Probenbezeichnungen und Temperparameter für die Temperreihen T-3h und T20h

Temperreihe T-3h			Temperreihe T-20h		
Probe	Temperatur in °C	Haltezeit in h	Probe	Temperatur in °C	Haltezeit in h
T-3h-770°C	770	3			
T-3h-790°C	790	3	T-20h-790°C	790	20
			T-20h-810°C	810	20
T-3h-830°C	830	3	T-20h-830°C	830	20
			T-20h-850°C	850	20

3.3 Herstellung der gerichteten Fresnoit Glaskeramiken durch elektrochemisch induzierte Keimbildung

Für die Fresnoit Glaskeramiken nach der Methode der elektrochemisch induzierten Keimbildung wurde zunächst, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, eine Gemengeschmelze der Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8+0,75\text{SiO}_2$ hergestellt.

Zusätzlich wurde in den Versuchsaufbau ein Hubmotor integriert an dem ein Pt-Draht (Kathode) befestigt wurde. Auch der Pt-Tiegel wurde mit einem Pt-Draht kontaktiert und diente als Anode. Sowohl Anode als auch Kathode waren an einem Gleichspannungsgenerator (Firma Knick) angeschlossen. Nach 1 h Rühren bei 1550 °C und 1 h Halten bei 1550 °C wurde der als Kathode dienende Pt-Draht ($d = 0,35 \text{ mm}$) unter Verwendung des Hubmotors mittig in die Schmelze abgesenkt. Um den Temperaturgradienten im Tiegel und in der Schmelze möglichst gering zu halten, wurde der Tiegel mit einem Korunddeckel abgedeckt. Dieser Deckel besitzt eine mittige Öffnung ($d = 15 \text{ mm}$), durch welche der Pt-Draht in die Schmelze geführt wurde. Die Öffnung bot eine gute Beobachtungsmöglichkeit der Schmelze in unmittelbarer Umgebung der Kathode. Nachdem der Platindraht, bis zu einem Abstand von 15 mm zum Tiegelboden, in die Schmelze abgesenkt wurde, wurde die Schmelze auf 1200 °C abgekühlt und für 30 min gehalten. Der Teil des Pt-Drahtes, der nicht in die Schmelze tauchte, war von einem Aluminiumoxidrohr umschlossen. Um die elektrochemisch induzierte Keimbildung einzuleiten, wurde zwischen Kathode (Pt-Draht) und Anode (Pt-Tiegel) eine elektrische Gleichspannung von 2 bis 5 V angelegt, der Strom betrug bis zu $I = 500 \text{ mA}$. Nach etwa 2 min wurde an der Kathode eine beginnende Kristallisation beobachtet (siehe Abbildung 10). Nach sichtbarem Beginn der Kristallisation wurde nun nach zwei verschiedenen Methoden vorgegangen.

- a) Zur Herstellung von zylindrischen Glaskeramiken wurde der Draht in der Schmelze belassen, bis die radial vom Pt-Draht voranschreitende Kristallisationsfront sich dem Tiegel auf etwa 10 mm genähert hatte. Anschließend wurde die zylindrische Glaskeramik möglichst schnell aus der Restschmelze gezogen und zur Isolation in Keramikfaser-Watte verpackt. Die Probe wurde in einen auf 720 °C vorgeheizten Kühllofen (Nabertherm) überführt und mit einer Kühlrate von 3 K/ min auf Raumtemperatur abgekühlt.

- b) Nicht radial sondern einzeln gewachsene Bereiche der Fresnoitglaskeramiken wurden durch die Modifikation des Versuchsablaufs hergestellt. Der Pt-Draht wurde dazu nach Beobachtung der beginnenden Kristallisation mit einer Geschwindigkeit von 2- 6 mm/ min aus der Schmelze gezogen. Nur noch einzelne, kristalline Bereiche, die Kontakt zur Schmelze hatten, konnten somit wachsen.

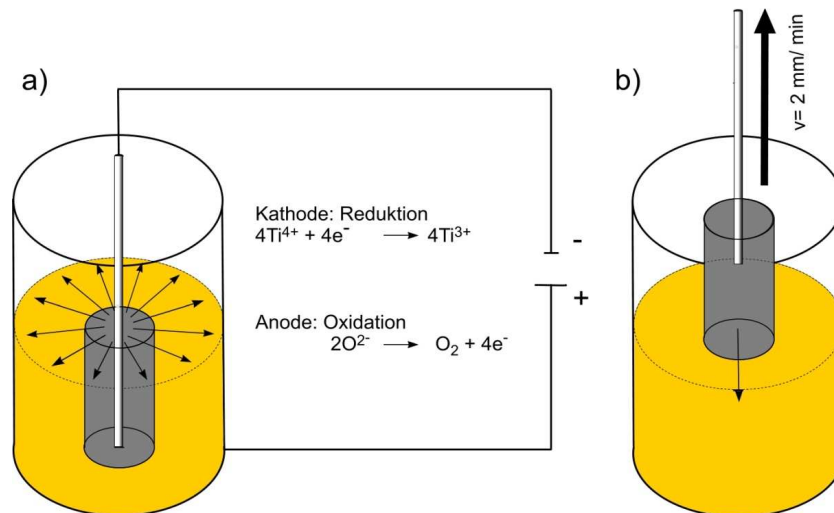


Abbildung 10: Schematische Darstellung der elektrochemisch induzierten Keimbildung. An der Kathode wird nach Anlegen einer Gleichspannung Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduziert und die Keimbildung eingeleitet. a) Der Pt-Draht bleibt in der Schmelze und die Kristallisation startet radial von der Kathode in Richtung des Pt-Tiegels (Anode). b) Nach der elektrochemisch induzierten Keimbildung wird der Pt-Draht aus der Schmelze gezogen, nur die Bereiche die noch Kontakt zur Schmelze haben können, wachsen.

3.4 Differenz-Thermoanalyse (DTA)

3.4.1 Bestimmung des Glastransformationstemperatur T_g

Zur Bestimmung des T_g mittels DTA wurde das Grundglas Ba075 zunächst mit einem Stahlmörser zerkleinert und anschließend mit einer Kugelmühle aufgemahlen. Unter Nutzung eines Siebturms wurde die Korngrößenfraktion zwischen 250 und 315 μm abgetrennt und von dieser Fraktion 120 mg in einem Pt-Tiegel eingewogen. Die Bestimmung von T_g erfolgte durch Messung an einer simultanen DTA-TGA nach Hartmann

und Braun mit einer Heizrate von 20K/ min. Zur Untersuchung der Auswirkung eines steigenden Anteils der kristallinen Phase auf den T_g der Restglasphase wurden Proben der Temperreihe T-3h (siehe Tabelle 1) in analoger Weise präpariert und ebenfalls thermochemisch gemessen.

3.4.2 Oberflächenkristallisationseffekten

Zur Untersuchung der Kristallisation in Abhängigkeit von der Oberfläche wurden aus dem Grundglas Ba075 Fraktionen unterschiedlicher Korngrößen hergestellt (siehe Tabelle 2). Von jeder Fraktion wurden 30 mg eingewogen und mit einer Shimadzu DTA-50 mit unterschiedlichen Heizraten (Tabelle 2) gemessen.

Tabelle 2: Liste der Korngrößenfraktionen und der gewählten Heizraten für DTA Messungen am Grundglas Ba075-GG

Korngrößenfraktion [μm]	Heizraten [K/ min]			
40-63	7	14	17	20
63-80	7	14	17	20
80-160	7	14	17	20
160-250	7	14	17	20
250-315	7	14	17	20

Die Flächen der Kristallisationspeaks wurden anschließend unter Verwendung der Software Peakfit und Origin bestimmt.

3.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Alle im Folgenden beschriebenen röntgendiffraktometrischen Messungen wurden an einem Siemens D5000 Röntgendiffraktometer (Kupfer $K\alpha$ -Strahlung; $\lambda=154 \text{ pm}$) durchgeführt. Für die Pulverdiffraktometrie wurden die Proben mit einem Stahlmörser zerkleinert und anschließend mit einer Kugelmühle zu Pulver aufgemahlen.

Die Proben der Temperreihe T-3h wurden zunächst auf eine Länge von 1 cm zugeschnitten und als massive Proben gemessen. Bezüglich der Anordnung der Probe im Diffraktometer bzw. der Messfläche (Oberfläche oder Schnittfläche) wurde keine spezielle Auswahl getroffen.

Die Proben der Temperreihe T-20h wurden zur Identifikation der Kristallphase, sowie zur Untersuchung von Oberflächenkristallisationseffekten ebenfalls röntgendiffraktometrisch gemessen. Es wurden massive Proben von T-20h verwendet. Die 20 h getemperten Proben wurden zunächst senkrecht zur Oberfläche geschnitten. Die Schnittflächen wurden geschliffen und poliert. Es wurden Diffraktogramme von der Oberfläche und der Schnittfläche gemessen. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine differenzierte Messung von Oberflächen- und Volumenkristallisationseffekten. Die Intensitätsverhältnisse der Reflexe gleicher 2Θ -Werte wurden mit der Software Sigmaplot ausgewertet.

Die zylindrischen, durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten Proben wurden senkrecht zum Pt-Draht in Scheiben mit einer Höhe von 10 mm geschnitten. Eine solche Scheibe wurde ebenfalls pulverisiert und zur Indizierung der Kristallphasen röntgendiffraktometrisch untersucht.

3.6 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Proben der Glaskeramiken aus den Temperreihen T-3h und T-20h, sowie die Proben der durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten Glaskeramiken, wurden für die elektronenmikroskopischen Methoden wie nachfolgend beschrieben präpariert. Um die benötigte mechanische Stabilität der Proben während des Schneidens und Schleifens zu gewährleisten, wurden die Proben in ein hochvakuum-stabiles Polymer (Araldite CY 212) eingebettet. Die zu untersuchenden Flächen der Probe wurden zunächst geschliffen und anschließend unter Verwendung einer Diamantsuspensi-

on poliert. Während der Politur wurde die Korngröße bis zu 0,75 μm reduziert. Abschließend wurde für 30 min mit kolloidalem Silica feinpoliert. Die Proben wurden im Vakuum getrocknet und um leitfähige Oberflächen zu erzeugen unter Hochvakuumbedingungen ($p < 10^{-3}$ Pa) mit einer Kohlenstoffschicht bedampft. Zum Fixieren und Kontaktieren der Probe auf dem Probenträger wurde Leitsilber verwendet.

3.6.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Jeol JSM-7001F FEG-SEM durchgeführt.

3.6.2 Kathodolumineszenz (KL)

Die zylindrischen, durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten Glaskeramiken, wurden senkrecht zum Pt-Draht in Scheiben mit einer Höhe von 10 mm geschnitten. Die Schnittfläche wurde wie in Abschnitt 3.6 beschrieben geschliffen und poliert. Vor dem Bedampfen der Proben mit Kohlenstoff, wurden unter Verwendung eines optischen Mikroskops (LSM 5 Pascal Imager.Z1m (Zeiss)) Probenmarkierungen im Abstand von 3,3 sowie 7 und 10,7 mm vom Pt-Draht gesetzt. Hierzu diente ein spezieller Objektivaufsatz mit einer Diamantnadel.

Die KL-Messungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop (JEOL JSM6490), welches mit einem Gitterspektrometer (GATAN MonoCL 3+) ausgestattet ist, durchgeführt. Die während der KL-Messungen verwendete Beschleunigungsspannung betrug 20 kV. Im Inneren des Elektronenmikroskops leitete ein über der Probe befindlicher Parabolspiegel das emittierte Licht zum Gitterspektrometer, welches sich aus einem Beugungsgitter (150 Linien/mm) und einem Peltier-gekühlten CCD Detektor zusammensetzt.

Zur Aufnahme der KL-Bilder wurde die Probe vom Elektronenstrahl abgerastert wobei die KL-Intensität für jedes Pixel über einen Sekundärelektronenvervielfacher detektiert wurde.

3.6.3 Electron Backscatter Diffraction (EBSD)

Die EBSD Messungen, der wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, präparierten Proben wurden an einem Rasterelektronenmikroskop (Jeol JSM-7001F) durchgeführt. Die Aufnahme der EBSD-Muster erfolgte mit einer im Gerät integrierten EBSD-Kamera (TSL Digiview 1913), die Bestandteil des EDAX Trident Systems ist. Es wurden sowohl Punktmessungen durchgeführt, als auch Flächen gescannt. Wobei in einer flächigen Analyse jedes gemessene EBSD-Muster einem bestimmten Pixel des gescannten Bereichs auf der Probe zugeordnet ist. In die Auswertung wurden nur Pixel einbezogen, die Muster mit einem CI $\leq 0,1$ und IQ-Wert $\geq 20\%$ lieferten. Die Scans wurden mit einer Spannung von 20 kV und unter Verwendung des Softwarepakets Trident (der Firma EDAX) aufgenommen und ausgewertet, wobei die Aufnahme der Muster unter Verwendung der Softwarekomponente OIM Data Collection 5.31 durchgeführt wurde. Ausgewertet wurden die Muster mit der ebenfalls in Genesis enthaltenen Software TSL OIMAnalysis 5. Die Auswertung erfolgte hinsichtlich der Ermittlung von Orientierungsparametern in Orientierungsverteilungen (OIM engl. für Orientation Imaging Microscopy) und Inverse Polfigur-Verteilungen (IPF engl. für Inverse Polfigure Map)). Die Phasenverteilungen (engl. Phase Maps) wurden farbig kodiert dargestellt.

3.6.4 Energie- und Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (EDX und WDX)

Untersucht wurden senkrecht zum Pt-Draht präparierte Proben der durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten zylindrische Glaskeramiken. Die EDX und WDX Messungen wurden, wie die EBSD Messungen, an einem Jeol JSM-7001F FEG-

SEM durchgeführt. Unter Verwendung eines EDX (Si(Li)) Detektors und eines WDX Parallel-Strahl-Spektrometers, welche ebenfalls Bestandteil des Analysensystems Trident (EDAX) sind, wurden die Proben charakterisiert. Es wurden sowohl Punktanalysen durchgeführt, als auch Elementverteilungen über Flächen aufgenommen. Die Datenaufnahme wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und Strahlströmen von 0,3 nA (EDX) bzw. 20 nA (WDX) gearbeitet. WDX Spektren und Mappings wurden aufgenommen, da die O K_α/ Ti L_α (ΔE=74 eV) und Ti K_α/ Ba L_α (ΔE= 43eV) zugeordneten Linien im Rahmen der Auflösung von EDX nicht unterschieden werden konnten. Zur Auswertung der Daten wurde die Software Genesis verwendet.

3.7 Bestimmung der piezoelektrischen Ladungs-/Deformationskonstante d_{33}

Die Proben der, nach elektrochemisch induzierter Keimbildung aus der Schmelze gezogenen Glaskeramiken wurden, wie folgt präpariert. Zur Steigerung der Stabilität wurden die Proben in ein Polymer eingebettet und anschließend senkrecht zur Kristallwachstumsrichtung angeschnitten. Um eine möglichst senkrechte Orientierung der kristallographischen c-Achse zur Schnittfläche zu gewährleisten, wurde durch EBSD Messungen (siehe 3.6.3) die Orientierung relativ zur Schnittfläche kontrolliert.

3.7.1 Proben für Messung am Berlincourt- d_{33} -Meter

Die Proben wurden mit einem Hohlbohrer (d= 10 mm) senkrecht zur Schnittfläche ausgebohrt und anschließend parallel zur Schnittfläche in Scheiben (h= 3 mm) geschnitten. Die Scheiben wurden parallel zur Schnittfläche auf eine Höhe von h= 500μm geschliffen und dann mit kolloidalem Silica poliert. Auf die polierten Schnittflächen wurden Goldelektroden *gesputtert*. Die Messung der d_{33} -Werte wurde an einem d_{33} -Meter (YE-2730A, Global Sensor Technologie, GB) durchgeführt. Für jede Probe wurden zehn

d_{33} -Werte in aufeinanderfolgenden Messungen bestimmt und anschließend Mittelwert und Standardabweichung berechnet.

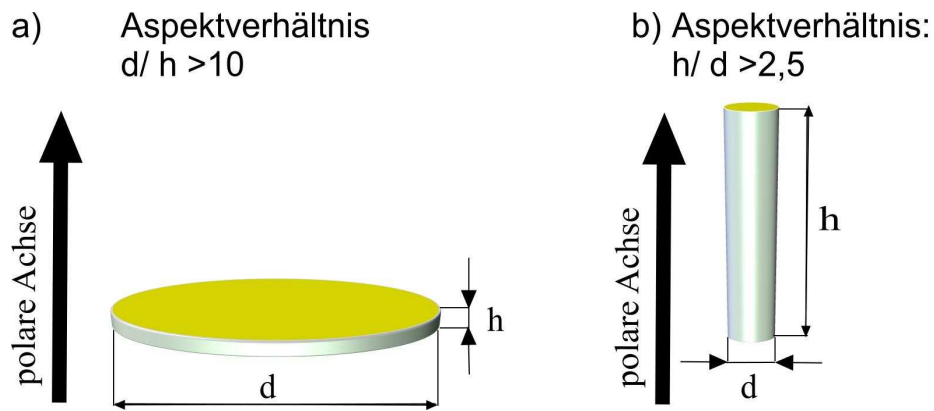


Abbildung 11: Probenpräparation der gerichteten Fresnoit Glaskeramiken für die Bestimmung der piezoelektrischen Ladungs-/Deformationskonstante d_{33} a) für Messungen am Berlincourt d_{33} -Meter und b) für Impedanzmessungen mit den Parametern d - Durchmesser, l - Länge und h - Höhe

3.7.2 Proben für Impedanzmessungen

Aus den, wie unter Abschnitt 3.7 beschrieben, angeschnittenen Glaskeramiken wurden mit einem Hohlbohrer senkrecht zur Schnittfläche zylindrische Stäbe ausgebohrt (siehe Abbildung 11b). Die Schnittflächen wurden mit kolloidalem Silica poliert, dann die Lage der kristallographischen c -Achse durch EBSD-Punktmessungen bestimmt. Anschließend wurden die Flächen erneut poliert und durch Sputtern mit Goldelektroden beschichtet. Die Impedanzspektren und die Kapazitäten der Proben wurden durch die Robert Bosch GmbH, Ceramics, Stuttgart aufgenommen.

4 Ergebnisse

4.1 Eigenschaften des Grundglases Ba075

Das transparente Grundglas Ba075 ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 + 0,75\text{SiO}_2$) war hellgelb-honigfarben bis braun gefärbt. Die verschiedenen Farbtöne konnten mit dem Eisengehalt der Rohstoffe, speziell der beiden verwendeten Bariumcarbonatchargen (0,0005- Mol% und 0,002 Mol%) korreliert werden. Mit erhöhtem Eisengehalt schlug der gelbe Farbton ins Braune um. Für die im Folgenden beschriebenen Resultate wurden ausschließlich hellgelbe Ba075 Gläser verwendet (siehe Abbildung 12) für deren Herstellung BaCO_3 mit einem Eisengehalt von maximal 0,0005 Mol% verwendet wurde.



Abbildung 12: Geschliffene und polierte Probe des optisch homogenen Grundglases der Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 + 0,75\text{SiO}_2$

4.1.1 Differenz-Thermoanalyse (DTA) des Grundglases Ba075

Die in Abbildung 13 dargestellte DTA-Kurve zeigt eine Transformationstemperatur (T_g) des Glases von 730 °C. Die Kristallisation beginnt bei $T_x = 830$ °C, gefolgt von einem Anstieg des Kristallisationspeaks, bis zu einem Maximum bei $T_p = 883$ °C. Diese Parameter wurden genutzt, um die Kristallisationsbedingungen für die Temperreihen festzulegen.

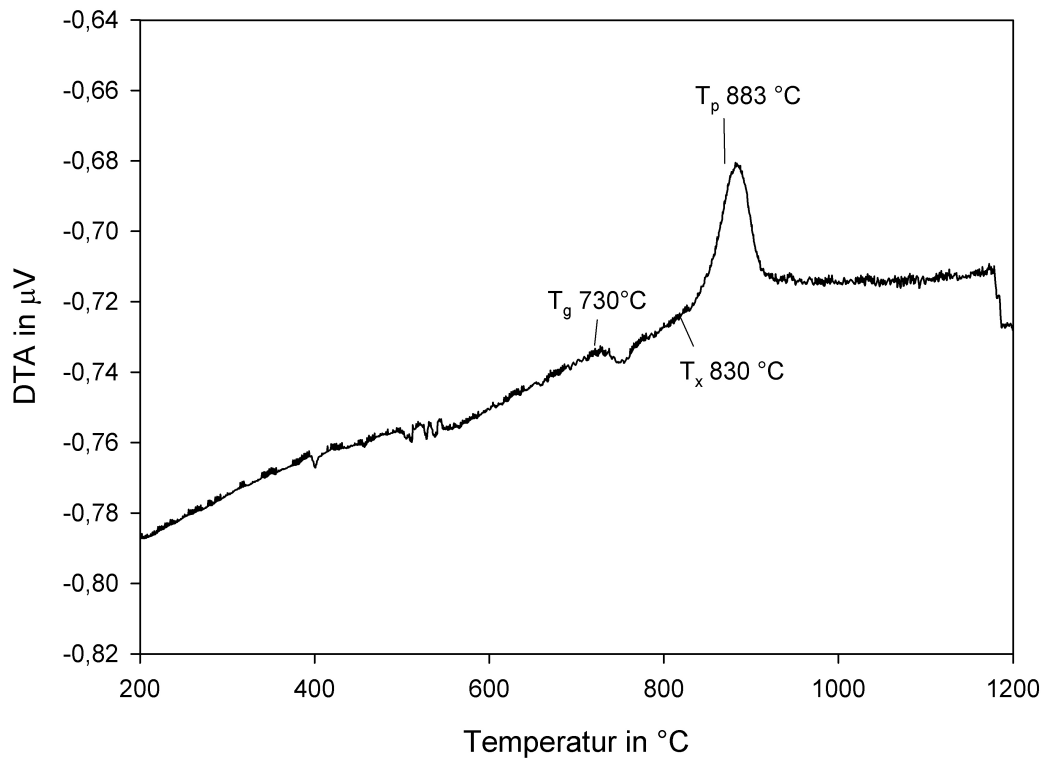


Abbildung 13: Aufheizkurve der Differenz-Thermoanalyse des Grundglases Ba075 im Bereich von 200 bis 1200 °C

Abbildung 14 zeigt verschiedene Kristallisationspeaks als Ausschnitt von DTA-Aufheizkurven des Grundglases Ba075. Die zu Grunde liegenden DTA-Kurven wurden für die verschiedene, in Tabelle 2 aufgelistete, Korngrößenfraktionen gemessen. Für jede Korngrößenfraktion wurden Messungen mit Aufheizraten von 7, 14, 17 und 20 K/ min. durchgeführt. Innerhalb jeder Korngrößenfraktion sind die Peaks mit steigender Aufheizrate zu höheren Temperaturen verschoben. Ebenso wird eine Verschiebung der Peak zu höheren Temperaturen für konstante Aufheizraten und steigende Korngrößen (bzw. abnehmende Oberflächen) beobachtet. Die Differenzen der Temperaturen sind hierbei geringer als bei der Variation der Aufheizrate. Während für die kleinste Korngrößenfraktion von 40 bis 63 μm, die gleichzeitig die Fraktion mit der größten Oberfläche ist, nahezu gaußförmige Peaks erhalten wurden, ist bereits an den Kristallisationspeaks der Korngrößenfraktion von 63 bis 80 μm eine Asymmetrie zu

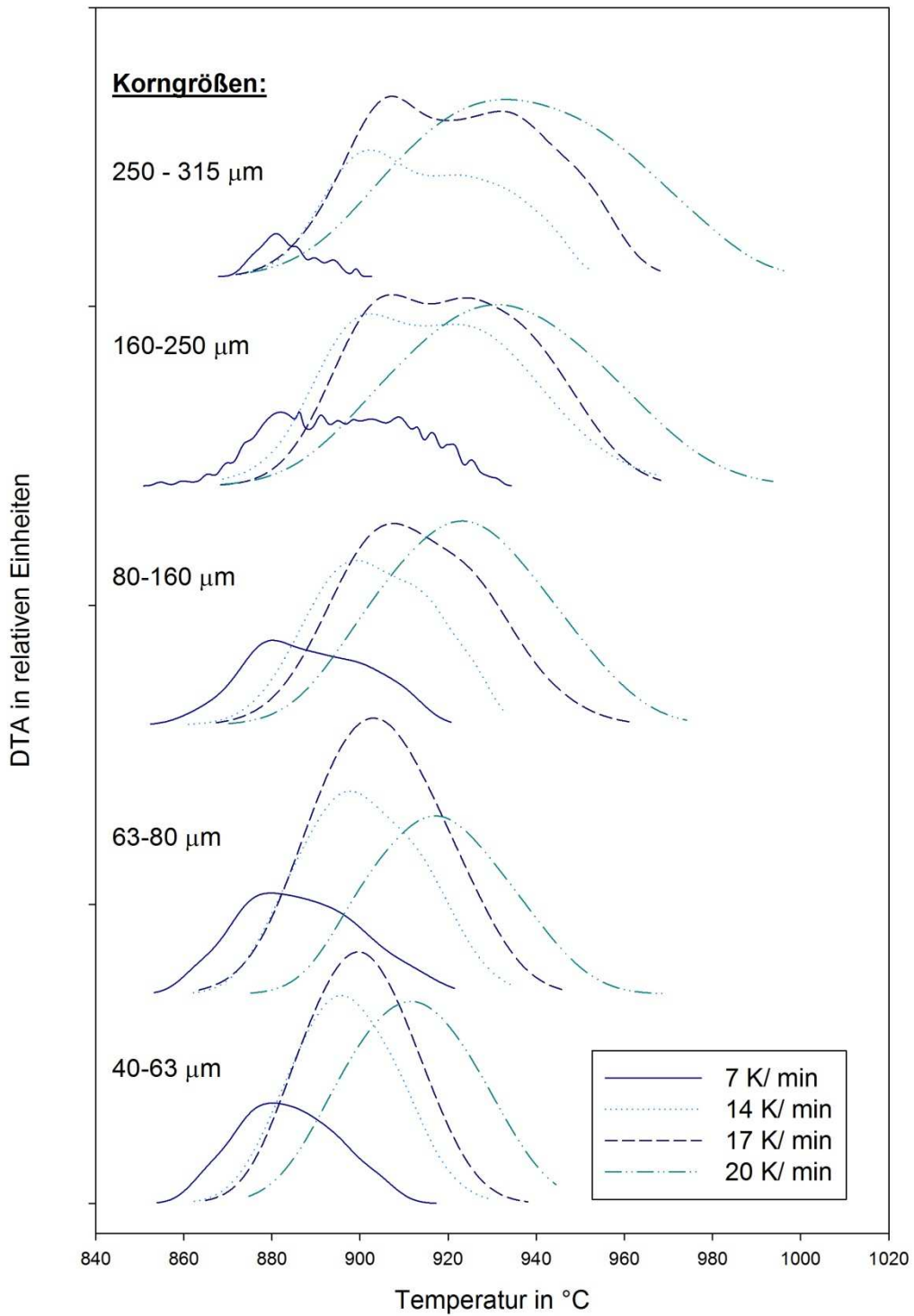


Abbildung 14: Kristallisationspeaks aus DTA Aufheizkurven des Fresnoit-Grundglases Ba075 bestimmt für verschiedene Korngrößenfraktionen und Heizraten.

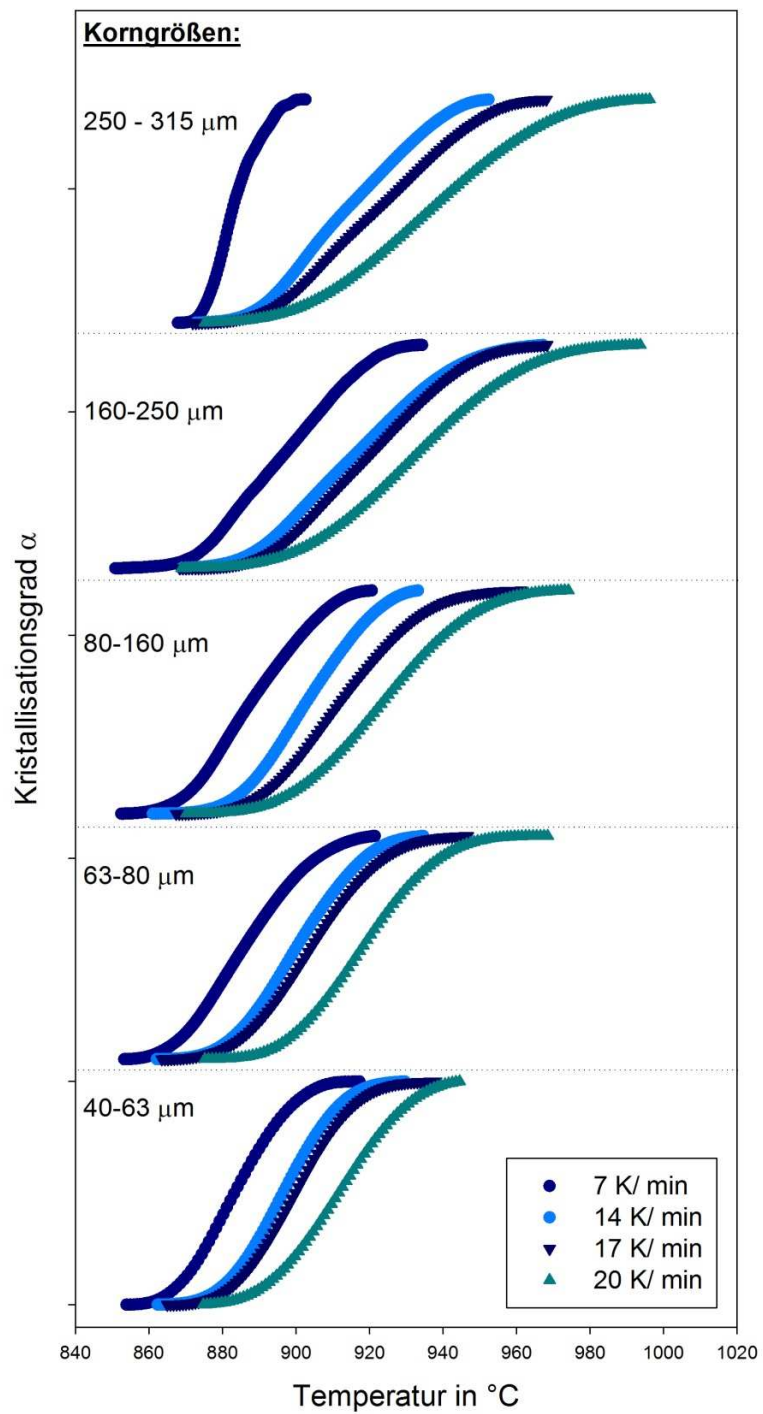


Abbildung 15: Kristallisationsgrad α , berechnet aus den Kristallisationspeaks der DTA-Aufheizkurven der verschiedenen Korngrößenfraktionen des Grundglases Ba075, bei verschiedenen Heizraten.

beobachten. Nach Durchlauf des jeweiligen Maximums deutet sich bei höheren Temperaturen ein zweites Maximum eines darüber liegenden Peaks an. Dieser zweite, zu höheren Temperaturen hin verschobene Kristallisationspeak ist umso deutlicher ausgebildet, je kleiner die Oberflächen bzw. je größer die Glaskörner sind. Besonders deutlich erkennbar ist dieser Effekt für die Kristallisationspeaks die bei Aufheizraten von 14 und 17 K/ min beobachtet werden. Für die verschiedenen Korngrößen und Aufheizraten wurde aus den nach numerischer Integration erhaltenen Flächenverhältnissen der Kristallisationspeaks der Kristallisationsgrad α berechnet und in Abbildung 15 dargestellt. Die Maxima der Kristallisationspeaks T_{p1} und T_{p2} wurden mit zwei Gaußfunktionen angepasst. In Tabelle 3 sind jedoch nur Werte aus Fitfunktionen mit $R^2 > 0,99$ dargestellt. Die mit einer Aufheizrate von 7 K/ min gemessenen DTA Kurven der Korngrößenfraktionen 160 bis 250 μm und 250 bis 315 μm konnten nicht zuverlässig ($R^2 < 0,96$) angepasst werden.

Tabelle 3: Maxima der sich überlagenden Kristallisationspeaks aus den DTA Aufheizkurven (Abbildung 14) mit dem bei niedrigeren Temperaturen liegenden Maximum T_{p1} und dem bei höheren Temperaturen liegenden Maximum T_{p2} .

Heizrate in K/ min	Korngrößenfraktion in μm									
	40 bis 63		63 bis 80		80 bis 160		160 bis 250		250 bis 315	
	Maxima der Kristallisationspeaks in $^{\circ}\text{C}$									
	T_{p1}	T_{p2}	T_{p1}	T_{p2}	T_{p1}	T_{p2}	T_{p1}	T_{p2}	T_{p1}	T_{p2}
7	877	894	878	896	879	900	883	909	--	--
14	893	906	896	915	898	918	898	924	899	927
17	895	908	899	917	900	921	902	929	903	934
20	905	923	910	930	915	936	917	944	918	949

4.1.2 Temperaturabhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten

In Abbildung 16 ist ein z-Stapel aus lichtmikroskopischen Aufnahmen einer im Mikroskopheiztisch bei 840 °C für 39 min temperaturbehandelten Probe des Grundglases Ba075 dargestellt. In der Probe liegen einzelne, sternförmige Fresnoitkristalle umgeben von Restglasphase vor. Die Temperzeiten und Temperaturen für alle zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeiten gemessenen Proben im Temperaturbereich von 810 bis 880 °C sind in Tabelle 4 aufgelistet. Für jede dieser Proben wurden aus z-Stapel-Aufnahmen die Maximalausdehnungen der Kristalle für eine Kristallanzahl >100 bestimmt. Aus den daraus berechneten Mittelwerten der Kristalllängen in Tabelle 4 und den Temperzeiten wurden die Wachstumsgeschwindigkeiten bestimmt.

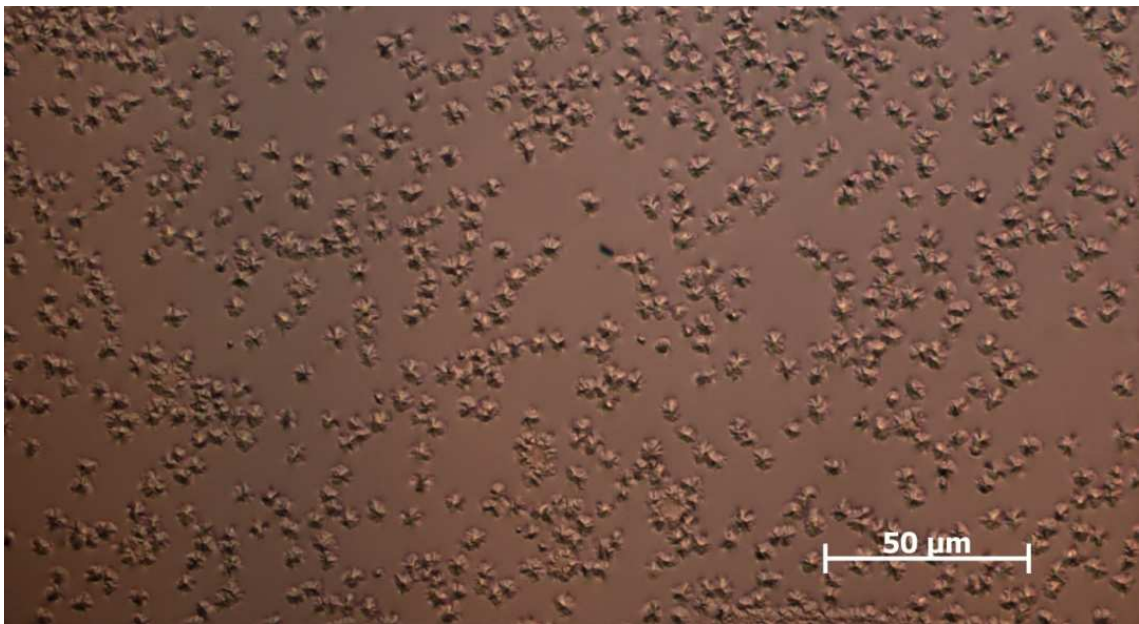


Abbildung 16: z-Stapel aus lichtmikroskopischen Aufnahmen einer für 39 min bei 840 °C getemperten Probe des Grundglases Ba075. Einzelne sternförmige Kristalle liegen umgeben von Restglasphase vor.

Tabelle 4: Wachstumsgeschwindigkeiten von Fresnoitkristallen im Glassystem Ba075 bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 810 bis 880 °C sowie die Temperzeiten und mittlere Kristalllängen.

Temperatur in °C	Temperzeit in min	Kristalllänge in µm	Wachstumsgeschwindigkeit in µm/ min
810	350	25,39	0,07
830	180	29,42	0,16
840	39	5,97	0,15
850	18	9,70	0,54
860	9,8	12,35	1,26
870	7	12,91	1,84
880	14	50,56	3,61

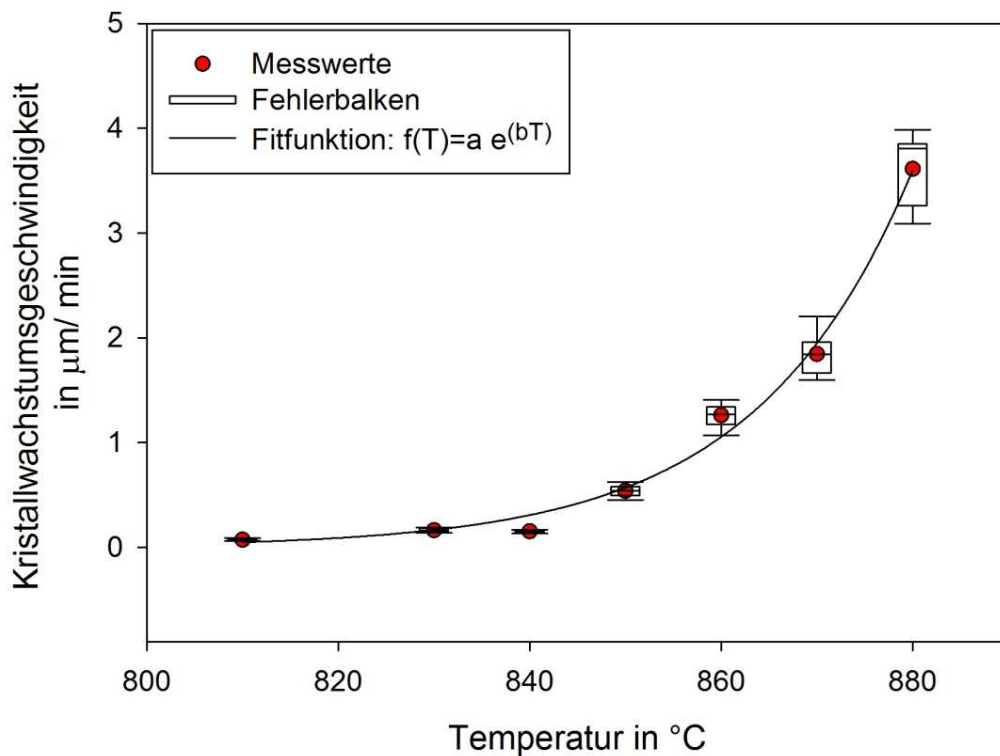


Abbildung 17: Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit im Glassystem Ba075 zeigt in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 810 bis 880 °C einen exponentiellen Anstieg.

Die Temperaturabhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Fresnoitkristalle im Glassystem Ba075 ist in Abbildung 17 für den Temperaturbereich von 810 bis 880 °C dargestellt. In diesem Temperaturbereich steigt die Wachstumsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur exponentiell an.

4.1.3 Röntgendiffraktometrie Grundglas Ba075

Zur Herstellung von spannungsfreien Proben des Grundglases Ba075 wurde das nach dem Gießen abgepresste Glas anschließend in einen Kühllofen, vorgeheizt auf T_g (ermittelt durch Differenzthermoanalyse) mit einer Kühlrate von 3 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Untersuchung des optisch homogenen Grundglases auf Anzeichen einer Kristallisation, erfolgte zunächst pulverdiffraktometrisch.

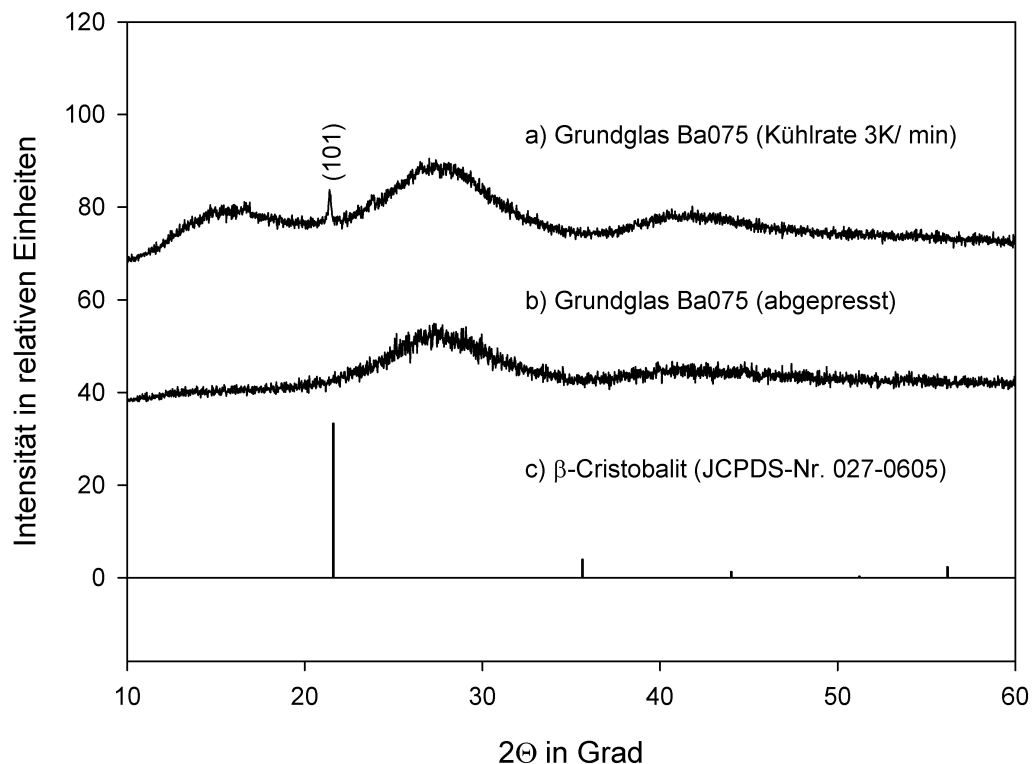


Abbildung 18: Röntgendiffraktogramme a) Grundglas definiert mit einer Kühlrate von 3 K/ min gekühlt, b) Grundglas nur abgepresst im Vergleich mit der JCPDS-Datei Nr. 027-0605 (β -Cristobalit).

Eines der in Abbildung 18a dargestellten Diffraktogramme zeigt einen Reflex der über Vergleich mit dem JCPDS Nr. 027-0605 einer β -Cristobalitphase zugeordnet wurde. In den Glasproben die nach dem Abpressen nicht im Kühllofen gekühlt wurden, ist dieser Cristobalitreflex nicht detektierbar, wie Abbildung 18b zeigt.

4.2 Oberflächen- und Volumenkristallisation des Grundglases Ba075

4.2.1 Temperreihe T-3h

Die für 3 h bei 770 °C und 790 °C getemperten Proben waren transluzent, während die bei 830 °C getemperte Probe opak war. Nach Zuschnitt der Proben für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden einige transparente Bereiche an den Schnittflächen sichtbar.

4.2.1.1 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Die in Abbildung 19 dargestellten Diffraktogramme der 3 h getemperten Proben zeigen ausschließlich Reflexe, die über Vergleich mit der JCPDS-Datei Nr. 70-1920 der Fresnoitphase zugeordnet wurden.

Während die Intensitätsverhältnisse der bei 770 und 830 °C getemperten Proben nur geringe Abweichungen zu denen der JCPDS-Datei Nr. 70-1920 zeigen, weichen die Intensitätsverhältnisse der bei 790 °C getemperten Probe ab. Speziell die (001)-Reflexe zeigen höhere Intensitäten. Wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, wurden die getemperten Proben nach der Temperaturbehandlung geschnitten. Von der massiven bei 790 °C getemperte Probe wurde die Oberfläche gemessen, während für die anderen Proben die Schnittfläche gemessen wurde. Eine Messung der Schnittflächen entspricht dabei einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung der Kristallphasen im Volumen. Diese Hinweise auf eine orientierte Oberflächenkristallisation wurden in der Temperreihe T-20h detailliert untersucht.

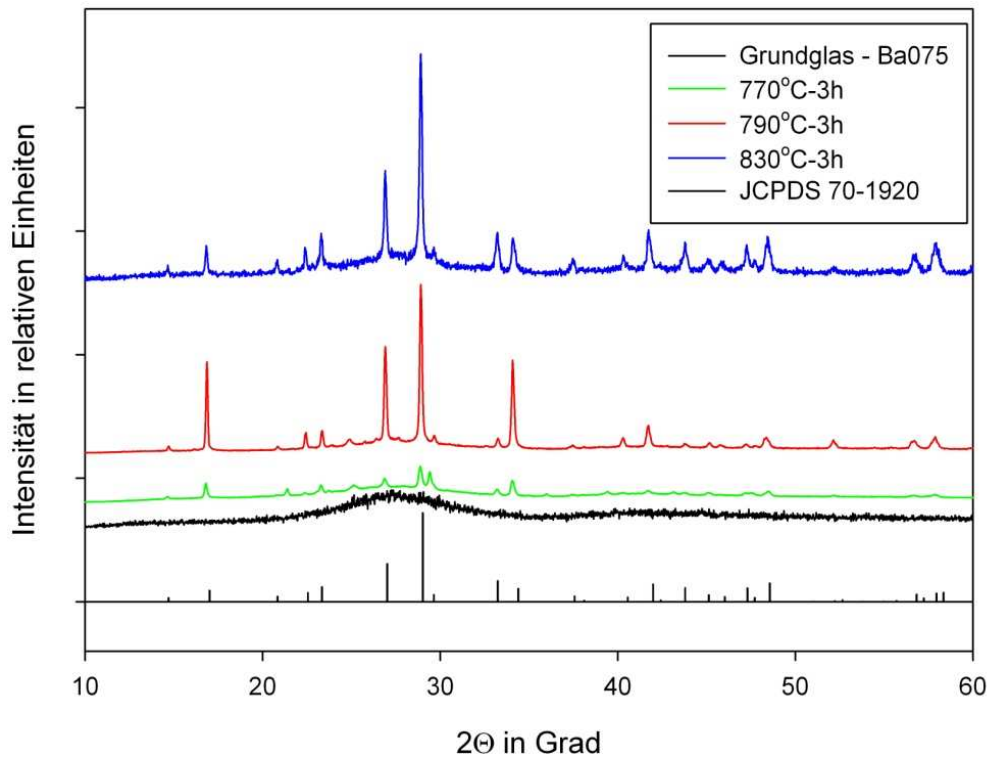


Abbildung 19: Röntgendiffraktogramme des Grundglases Ba075 und der Temperreihe T-3h im Vergleich zur JCPDS-Datei Nr. 70-1920.

4.2.2 Temperreihen T-20h

Die bei 790 °C für 20 h getemperte Probe war transluzent, alle anderen Proben der Temperreihe T-20h waren nach der Temperaturbehandlung vollständig opak. An den senkrecht zur Oberfläche stehenden Schnittflächen der massiven Proben waren wie bereits bei den Proben der Temperreihe T-3h einige, wenn auch weniger stark ausgeprägte transparente Bereiche sichtbar.

4.2.2.1 Dilatometrische Untersuchungen

Die in Abbildung 20 dargestellten Dilatometerkurven zeigen T_g -Werte die, im Vergleich zum Grundglas, mit zunehmenden Temperaturen innerhalb der Temperreihe T-20h zu höheren Werten verschoben sind. Für die bei 850 °C getemperte Probe ist kein T_g -Wert zuordenbar, alle anderen T_g -Werte sind in Abbildung 21 dargestellt. In allen Kurven ist zwischen 200 und 220 °C ein weiterer Ausdehnungseffekt erkennbar, der die Kurven überlagert. Der Effekt ist bereits im Grundglas vorhanden. In Abbildung 21 sind zwei Kurven des Grundglases Ba075 im Bereich um 200 °C dargestellt. Ein Glas wurde mit einer Rate von 3 K/ min feingekühlt, das zweite Glas wurde nur mit einem Kupferstempel abgepresst. Für beide Gläser wird ein Ausdehnungseffekt bei 200 °C beobachtet, wobei dieser für die feingekühlte Probe stärker ausgeprägt ist.

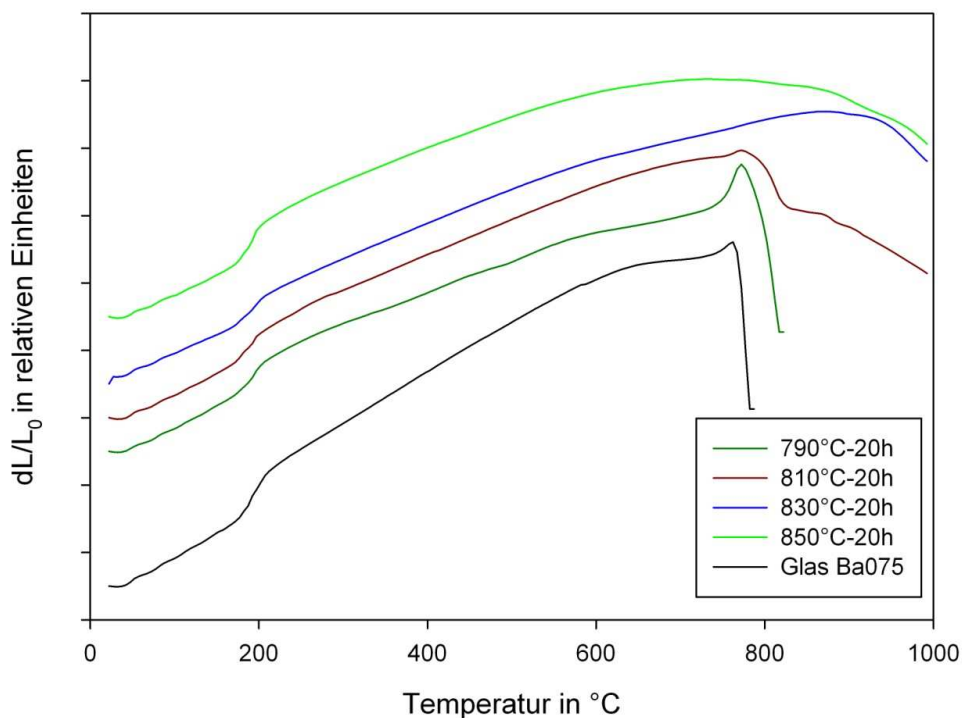


Abbildung 20: Dilatometerkurven des Glases Ba075 und von getemperten Proben der Temperreihe T-20h

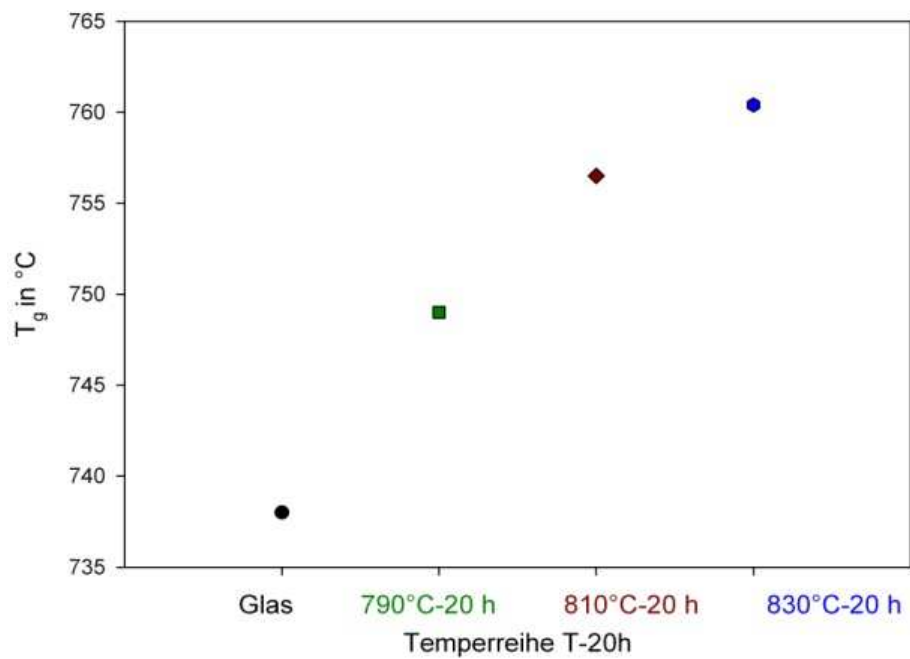


Abbildung 21: Anstieg des T_g (onset) innerhalb der Temperreihe T-20h

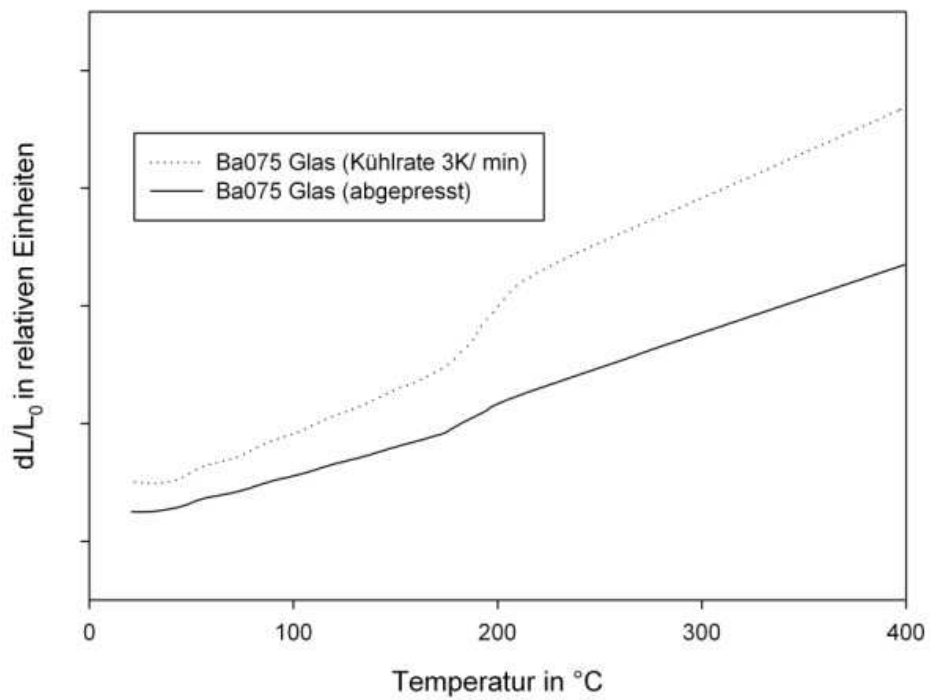


Abbildung 22: Ausdehnungseffekt bei 200 °C in einem mit einer Rate von 3 K/ min gekühlten Glas im Vergleich zu einem abgepressten Glas ohne Feinkühlung

4.2.2.2 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Die Diffraktogramme aus den röntgendiffraktometrischen Messungen der Temperreihe T-20h zeigen für alle gemessenen Proben ausschließlich Reflexe die, durch Vergleich mit der JCPDS-Datei Nr. 70-1920, dem Fresnoit zugeordnet wurden. Ebenso stimmen die Verhältnisse der Intensitäten, wie in Abbildung 23 dargestellt, sehr gut überein. Ein Hinweis auf eine Cristobalitphase wurde nicht gefunden. Die Reflexe der massiven Proben in Abbildung 24 zeigen dagegen deutliche Unterschiede hinsichtlich der Intensitäten. In den Diffraktogrammen, welche über die Oberflächen gemessenen wurden, zeigen die 00l-Reflexe deutlich höhere Intensitäten als in den Diffraktogrammen aus den Volumenmessungen. Um die Unterschiede in den Intensitäten zu verdeutlichen, sind am Beispiel einer bei 810 °C getemperten Probe die Diffraktogramme der Oberflächen- und Volumenmessung in Abbildung 25 dargestellt. Zur Quantifizierung der Orientierungseffekte aller Proben der Temperreihe T-20h wurden die Intensitäten der (00l)-Reflexe aus den Oberflächenmessungen und den Volumenmessungen mit dem jeweiligen 100%-Reflex (211) ins Verhältnis gesetzt und in Tabelle 5 gegenübergestellt.

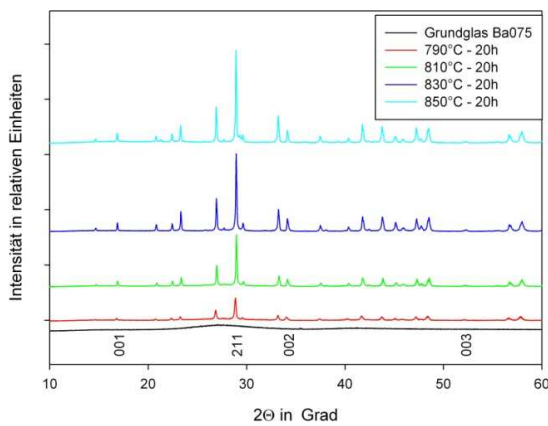


Abbildung 23: Über die Schnittfläche (Volumen) gemessene Röntgendiffraktogramme des Grundglases Ba075 und der Temperreihe T-20h

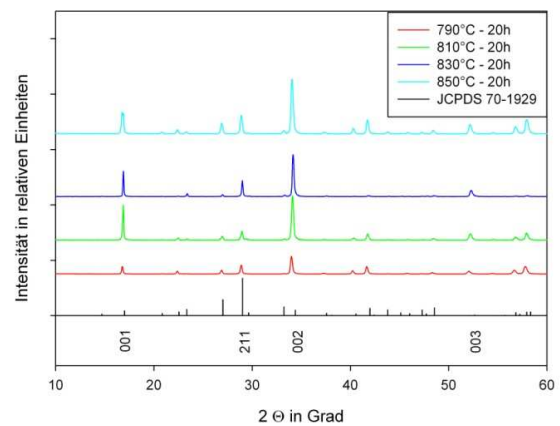


Abbildung 24: Über die Oberfläche gemessene Röntgendiffraktogramme der Temperreihe T-20h und die JCPDS-Datei Nr. 70-1920 (Fresnoit)

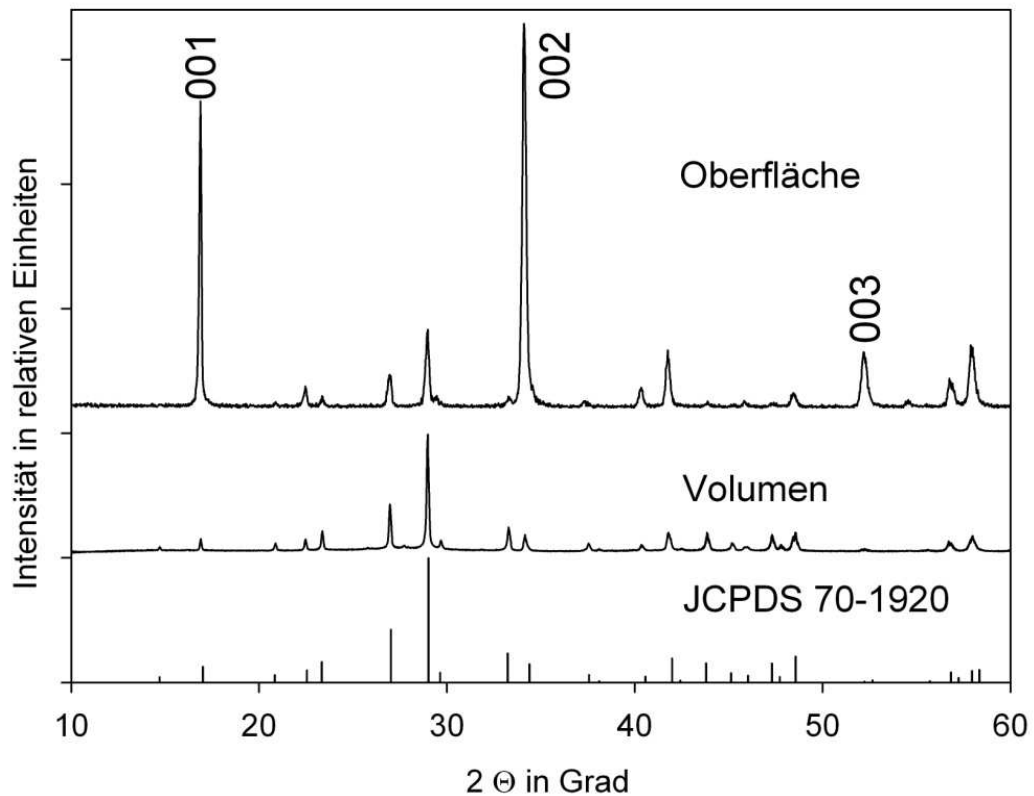


Abbildung 25: Röntgendiffraktogramme, gemessen über die Oberfläche und die Schnittfläche einer für 20 h bei 810 °C getemperten massiven Probe, im Vergleich mit der JCPDS-Datei Nr. 70-1920 (Fresnoit).

Die Intensitäten der Messungen an der Oberflächen sind deutlich höher als die der Volumenmessungen. Zusätzlich wurde aus den Verhältnissen der Peakflächen zu den Flächen des amorphen Untergrunds der Anteil der kristallinen Phase berechnet. Die für 20 h bei 790 °C getemperte Probe hat einen kristallinen Anteil von 34%, der kristalline Anteil in den Proben die bei 810, 830 und 850 °C getempert wurden, liegt hingegen bei annähernd 67%. Die Volumenkonzentration der Fresnoitphase ist daher bereits ab einer Temperatur von 810 °C nahezu maximal.

Tabelle 5: Intensitäten der 00l-Reflexe aus Oberflächenmessungen und Volumenmessungen im Verhältnis zum 100%-Reflex (211)

Probe	Kristallinität	Intensitätsverhältnis der 00l Reflexe zum 211-Reflex (100%)					
		$\frac{001_{Vol.}}{211_{Vol.}}$	$\frac{001_{Oberfl.}}{211_{Oberfl.}}$	$\frac{002_{Vol.}}{211_{Vol.}}$	$\frac{002_{Oberfl.}}{211_{Oberfl.}}$	$\frac{003_{Vol.}}{211_{Vol.}}$	$\frac{003_{Oberfl.}}{211_{Oberfl.}}$
		790°C-20h	34 %	0,09	0,85	0,17	1,90
810°C-20h	66 %	0,11	2,65	0,13	4,05	0,02	0,65
830°C-20h	67 %	0,11	1,53	0,17	2,53	0,02	0,37
850°C-20h	68 %	0,09	1,15	0,13	2,91	0,02	0,48

4.2.2.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Oberflächenkristallisationseffekte

Nachdem durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen Hinweise auf eine orientierte Kristallisation an den Probenoberflächen der Temperreihe T-20 h vorlagen, wurden die Proben hinsichtlich morphologischer Unterschiede zwischen Oberfläche und Volumen rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Wie in Abbildung 26 dargestellt, weisen alle polierten Oberflächen nach der Temperaturbehandlung eine Welligkeit auf und zeigen Kristallisationserscheinungen. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der senkrecht zu diesen Oberflächen präparierten Proben sind in Abbildung 27 a-d dargestellt. Für die bei 790 °C getemperte Probe (Abbildung 27 a) ist kaum Oberflächenkristallisation erkennbar, aber eine mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche dichter werdende Volumenkristallisation. In den Abbildung 27 c und d der bei 810, 830 und 850 °C getemperten Proben, sind an den Oberflächen und im Volumen Kristalle unterschiedlicher Morphologie erkennbar. Während im Volumen der Proben sternförmige Kristalle zu sehen sind, findet man an den Oberflächen nadelartige Strukturen. Diese Nadeln sind senkrecht zur Probenoberfläche orientiert. Die bei 810 °C getemperte Probe weist im Volumen noch glasige Bereiche auf in denen keine Kristallisation beobachtet wird. Die nadelartigen Kristalle sind von der Oberfläche ausgehend etwa 20 bis 90 µm ins Volumen wachsend ausgebildet und enden am Ort des Zusammentreffens

mit den im Volumen kristallisierten sternförmigen Strukturen. Der Abstand zwischen den nadelförmigen Kristallen an der Oberfläche und der Volumenkristallisation ist innerhalb der Proben nicht homogen.

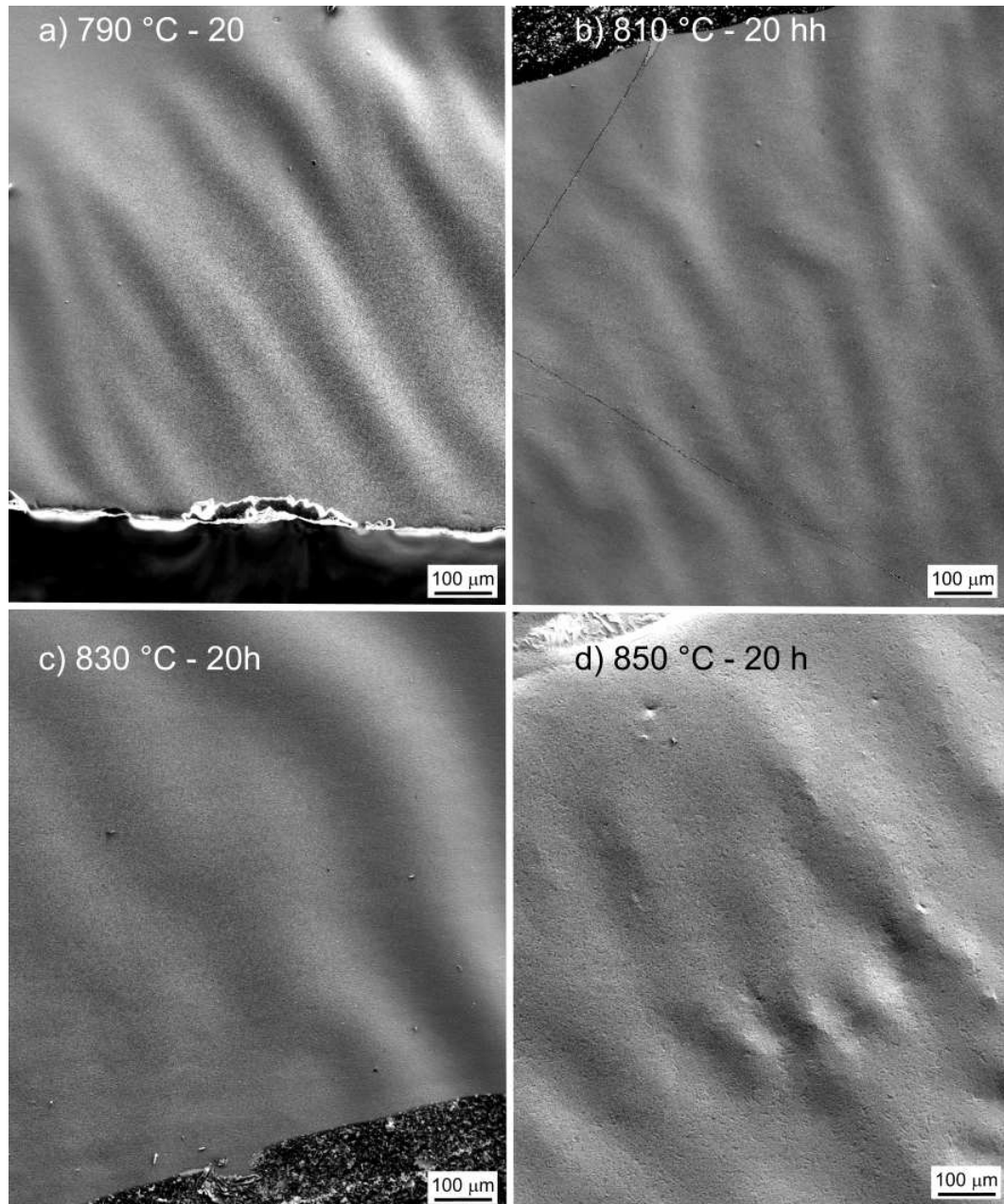


Abbildung 26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der welligen Probenoberflächen nach der Temperaturbehandlung bei a) 790 °C, b) 810 °C, c) 830 °C und d) 850 °C.

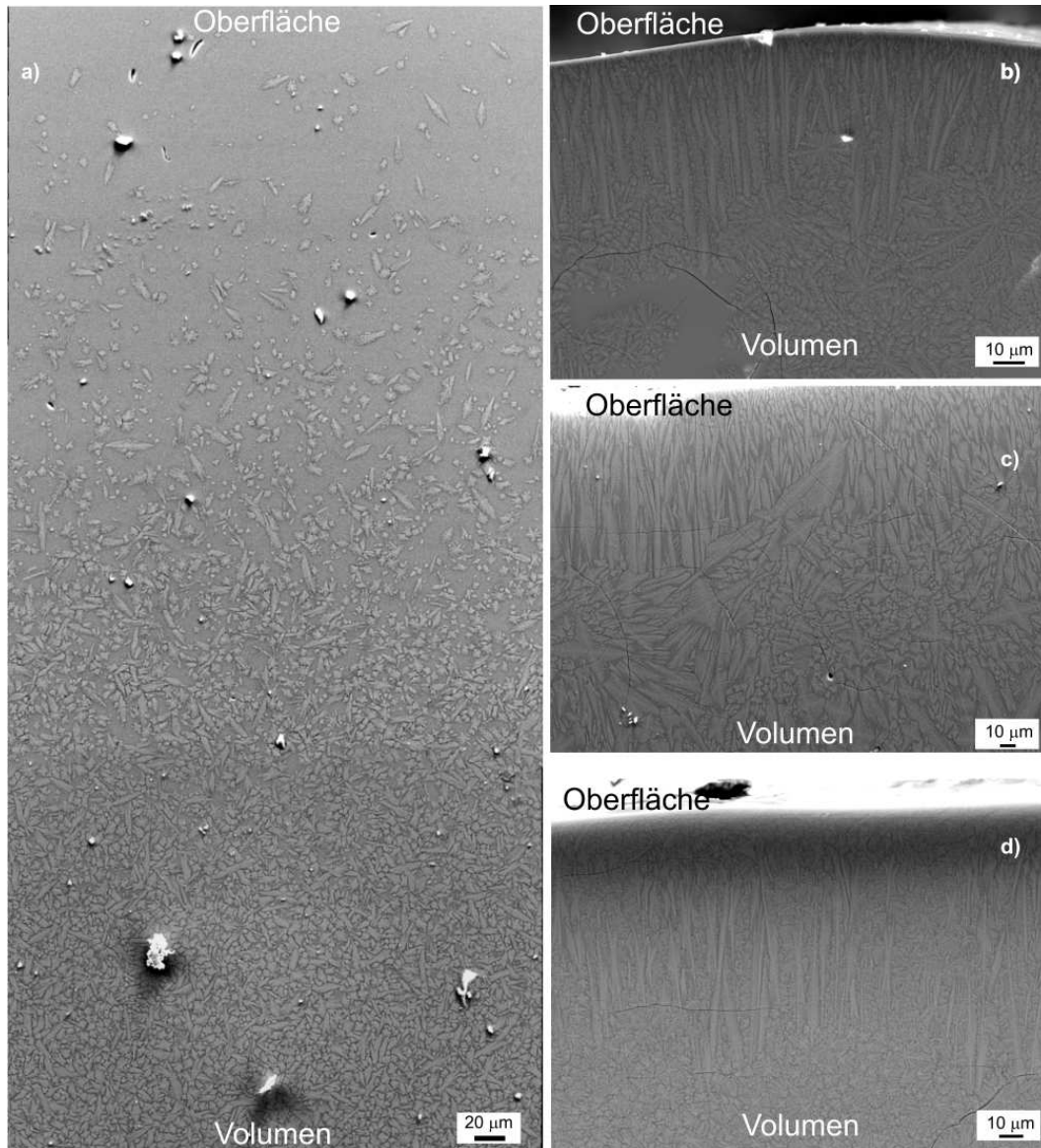


Abbildung 27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen senkrecht zur Oberfläche geschnittenen Proben der Temperreihe T-20 h getempert bei a) 790 °C, b) 810 °C, c) 830 °C und d) 850 °C.

So zeigen die in Abbildung 28 a-c dargestellten Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen verschiedene Probenorte der bei 810 °C getemperten Probe. Hier wurden hauptsächlich Bereiche unmittelbar angrenzender Oberflächen und Volumenkristallisation, aber auch durch einen glasigen Bereich getrennte Kristallmorphologien gefunden. Die nadelförmigen gerichteten Strukturen wurden entlang der gesamten Probenkante zur Oberfläche beobachtet.

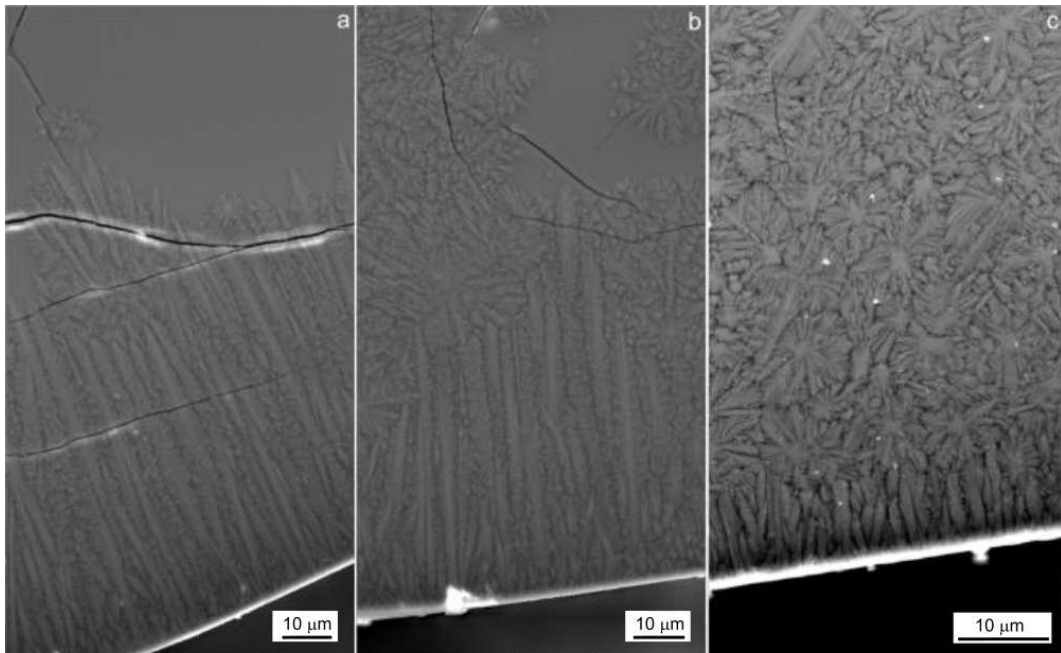


Abbildung 28 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberflächenkristallisation an verschiedenen Probenorten entlang der Probenkante zur Oberfläche einer bei für 20 h bei 810 °C getemperten Probe: a) Gerichtete Oberflächenkristallisation wächst in einen glasigen Bereich, b) Oberflächen und Volumenkristallisation liegen neben einem glasigen Bereich vor, c) Oberflächen und Volumenkristallisation grenzen unmittelbar aneinander.

4.2.2.4 Electron Backscatter Diffraction (EBSD)

Die EBSD-Analyse der im vorherigen Abschnitt untersuchten Oberflächen lieferte für die Proben der Temperreihe T-20h Muster mit deutlichen Unterschieden hinsichtlich der Qualität. In Abbildung 29 sind von unterschiedlichen Orten (1 bis 3) auf der Oberfläche erhaltenen EBSD-Muster einer bei 790 °C getemperten Probe dargestellt.

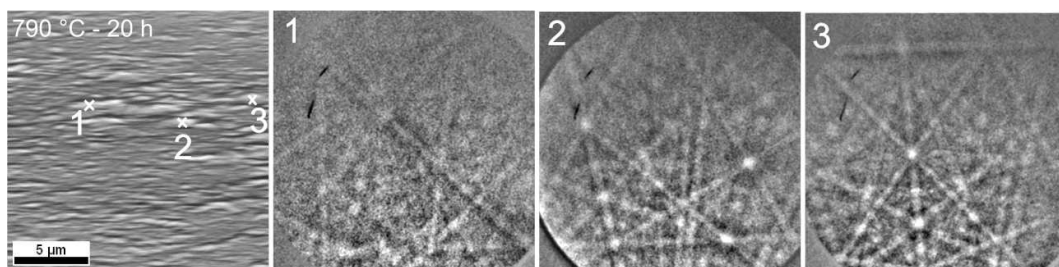


Abbildung 29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer bei 790 °C getemperten und um 70 ° verkippten Probe mit den Markierungen für die Messpunkte 1 bis 3 und den entsprechenden EBSD-Mustern.

Die Muster konnten eindeutig als Fresnoit indiziert werden, Abbildung 31 zeigt ein solches am Messpunkt 3 aufgenommenes und indiziertes Muster. Die Oberflächen der bei 810 °C und 850 °C getemperten Proben lieferten ebenfalls Muster guter Qualität, während von der bei 830 °C getemperten Probe keine Scans mit automatischer Indizierung aufgenommen werden konnte (siehe Abbildung 31b). Diese Probe zeigte,

trotz gleicher Behandlung, starke Aufladungen durch Defizite in der aufgedampften Kohlenstoffschicht. Dadurch wurde die Aufnahme von Mustern hoher Qualität verhindert. Alle anderen Muster waren als Fresnoit indizierbar. Bei Betrachtung der Inverse-Polfigur (IPF) Verteilungen in Abbildung 32 wird deutlich, dass keine homogene Kristallorientierung vorliegt. Die Kristalle stehen mit ihrer kristallographischen *c*-Achse nicht senkrecht zur betrachteten Oberfläche, da sonst in den IPF-Verteilungen eine Farbe dominieren würde. Die Korngrößen der bei 850 °C getemperten Probe sind deutlich größer als die der bei 790 und 810 °C getemperten Proben.

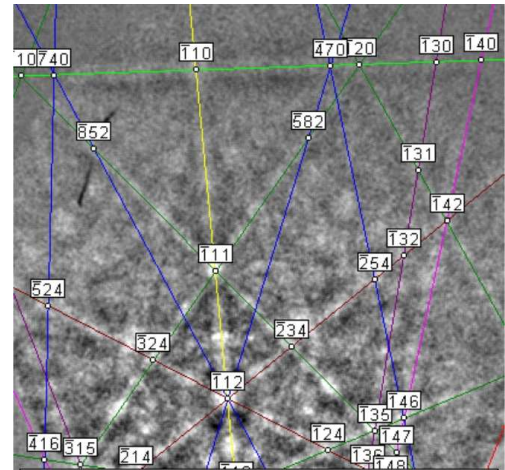


Abbildung 30: Indiziertes EDSB-Muster vom Messpunkt 3 der bei 790 °C getemperten Probe.

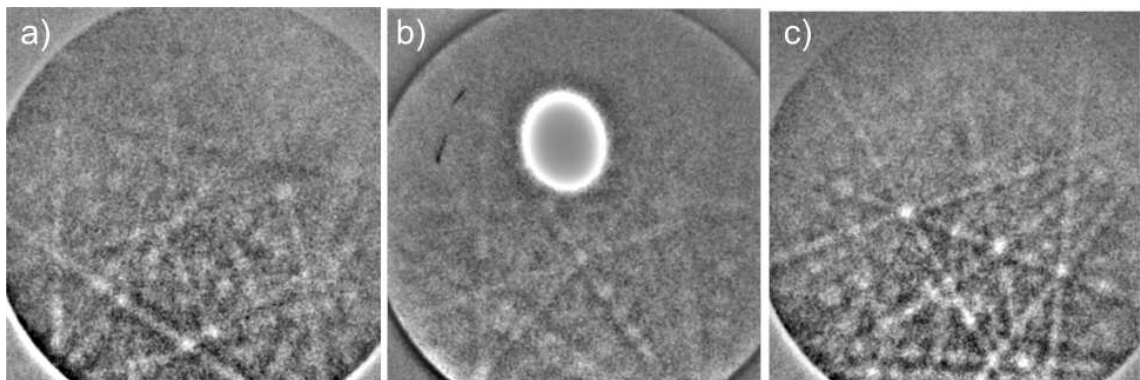


Abbildung 31: EBSD-Muster gemessen an den Oberflächen der a) bei 810 °C, b) bei 830 °C und c) bei 850 °C für 20 h getemperten Proben.

Damit geht in den in Abbildung 32c dargestellten EBSD-Scan über die Oberfläche der bei 850 °C getemperten Probe eine geringere Kristallanzahl ein, als in die Scans über die bei 790 und 810 °C getemperten Proben (Abbildung 32a und b).

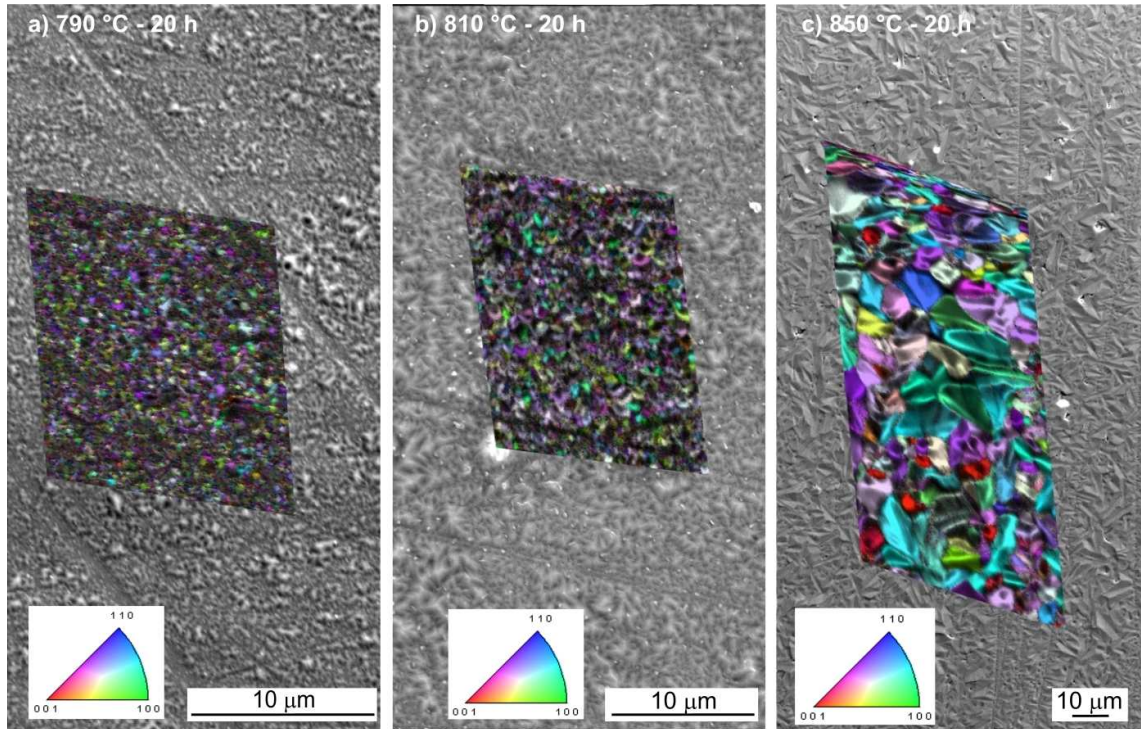


Abbildung 32: IPF-Verteilungen der EBSD-Scans überlagern rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von den Oberflächen der a) bei 790 °C, b) bei 810 °C und c) bei 850 °C getemperten Proben.

Bei Betrachtung der aus den EBSD-Scans ermittelten Polfiguren in Abbildung 33 ist für alle Proben eine Vorzugsorientierung der Kristalle in Form eines Rings zwischen etwa 50 und 60 ° sichtbar. Dies entspricht einer Häufung von Kristallen, deren kristallographische c-Achsen eben diese Winkel zur Probenoberfläche aufweisen. Die deutlichste Darstellung dieser Vorzugsorientierung gibt, auf Grund von guter Musterqualität und ausreichender Kristallanzahl in der gescannten Fläche, die Polfigur in Abbildung 33b. Um die Oberflächen- und Volumenkristallisation vergleichend zu untersuchen, wurden EBSD-Scans von den zur Probenoberfläche senkrecht stehenden Schnittflächen aufgenommen.

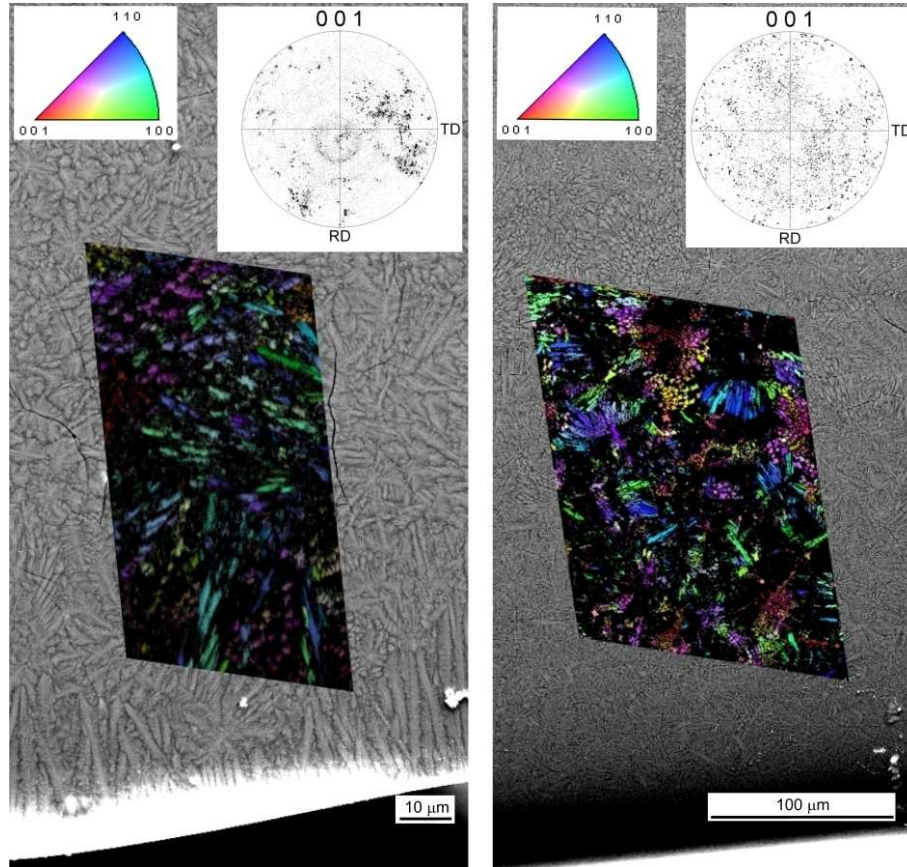


Abbildung 34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Schnittflächen) der Volumenkristallisation überlagert von IPF und PF einer bei 810 °C (links) und einer bei 850 °C getemperten Probe.

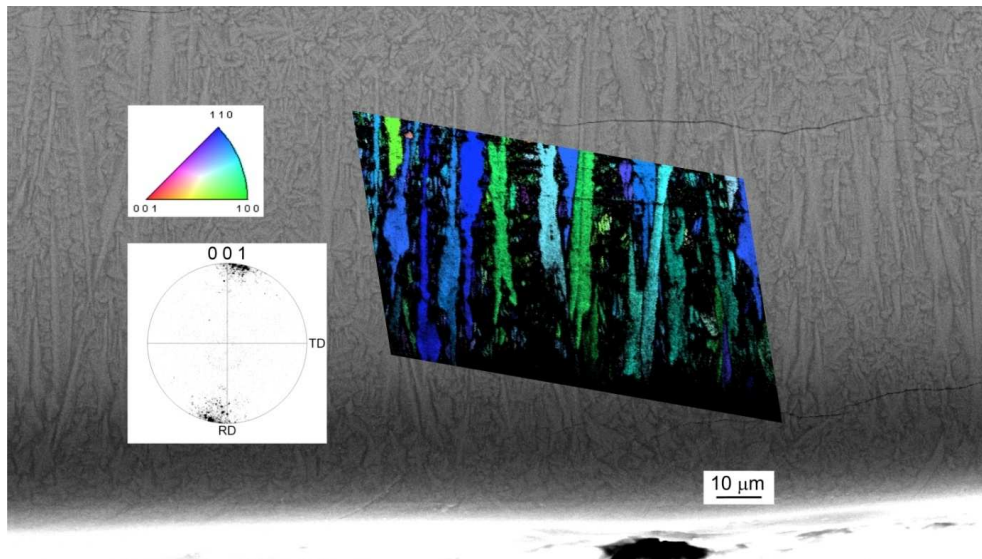


Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Schnittfläche) der gerichteten Kristallisation nahe der Probenkante zur ehemaligen Oberfläche, in einer bei 850 °C getemperten Probe

In einem Bereich von der Kante bis zu einer Tiefe von 10 μm sind die c-Achsen der Kristalle nicht ausschließlich senkrecht zur Oberfläche orientiert. Allerdings ist ersichtlich, dass nur die Kristalle weiter als 10 μm ins Volumen wachsen, deren c-Achsen Winkel von rund 90° zur Oberfläche aufweisen. Besonders deutlich ist dieser Effekt in den 001-Polfiguren, die für verschiedene Abstände von der ehemaligen Oberfläche (Probenkante) ebenfalls in Abbildung 36 dargestellt sind. In einem ersten Bereich von 0 bis 10 μm ist eine Verteilung der Orientierung der c-Achsen in einem Winkel von etwa 60° zur ehemaligen Oberfläche (Probenkante) erkennbar. Ab einer Tiefe von 10 μm schließt sich ein zweiter Bereich an, in welchem sich die Lage der c-Achse auf einen Winkel von etwa 90° zur ehemaligen Oberfläche einstellt. Die senkrechte Orientierung der c-Achsen liegt bis zu einer Tiefe von 70 μm vor. Ab einer Tiefe von 70 μm ist ein Übergang in einen dritten, zur Volumenkristallisation gehörenden, Bereich sichtbar. In diesem dritten Bereich liegt keine Vorzugsorientierung der c-Achsen vor.

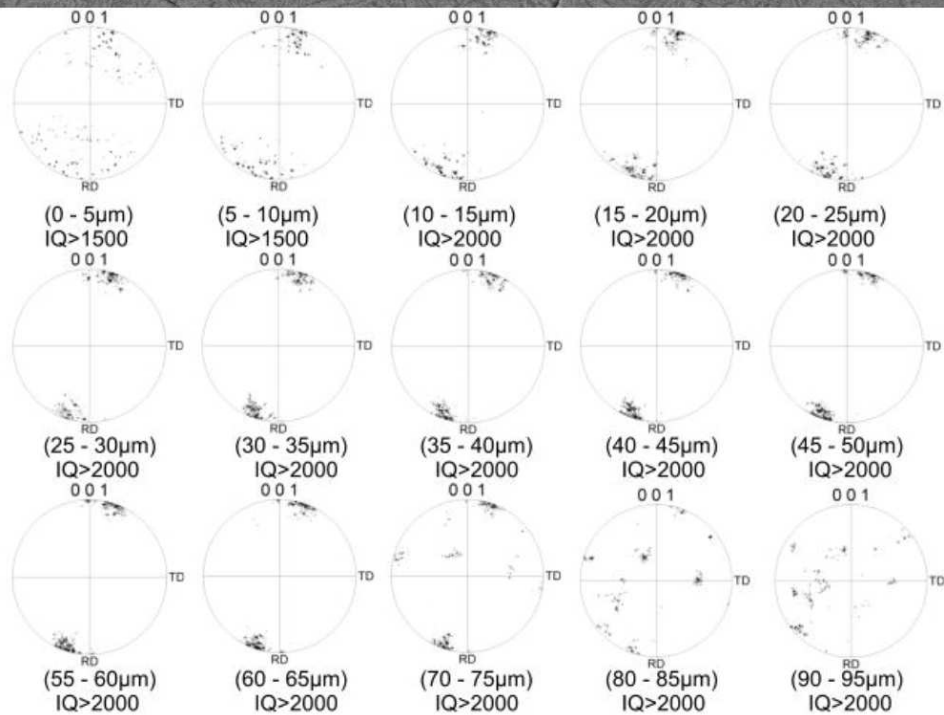
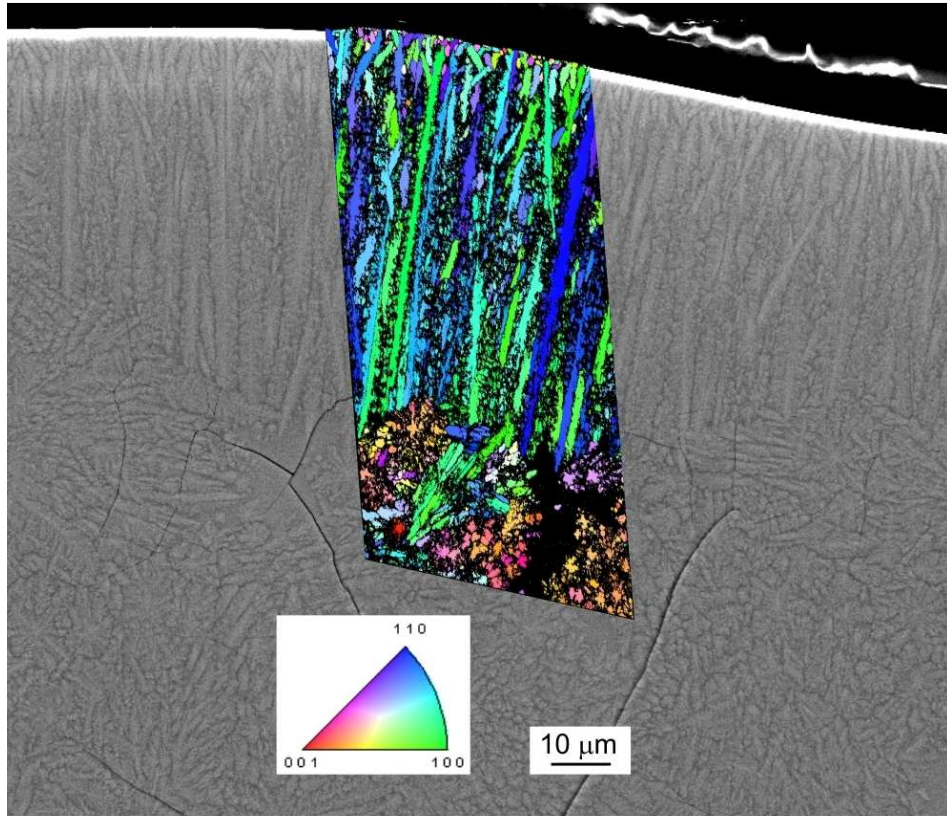


Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Schnittfläche) einer bei 810 °C getemperten Probe überlagert von IPF (oben) und die PF des gesamten Bereiches für verschiedene Abstände von der ehemaligen Oberfläche (Probekante)

4.3 Gerichtete, durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellte Fresnoit-Glaskeramiken

Es wurden verschiedene Typen von Fresnoit-Glaskeramiken erhalten, deren Beschaffenheit von der Geschwindigkeit abhängt, mit der der Platindraht während der Kristallisation aus der Schmelze gezogen wurde.



Abbildung 37: Durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellte Fresnoitglaskeramiken, die mit Geschwindigkeiten von a) $v = 120$ mm/min, b) $v = 20$ mm/min und c) $v = 2$ mm/min aus der Schmelze gezogen wurden.

Für die in Abbildung 37a dargestellte zylindrische Probe wurde der Platindraht während der Kristallisation in der Schmelze belassen. Die Eintauchtiefe des Drahtes in die Schmelze betrug etwa 6 cm. Nach Erreichen eines Durchmessers der Glaskeramik von etwa 5 cm wurde die zylindrische, am Draht hängende Fresnoit-Glaskeramik mit einer Geschwindigkeit von $v = 120$ mm/min aus der Schmelze gezogen. Die Oberfläche der Glaskeramik zeigt eine Textur verschiedener kristalliner Bereiche. Diejenigen Bereiche, die keinen Kontakt zur Schmelze hatten konnten nicht mehr weiterwachsen. Wie in Abbildung 37b dargestellt, wuchsen separate kristalline Bereiche aus der größtenteils zylindrischen Glaskeramik. Diese Bereiche weisen unterschiedliche Wachstumsrichtungen auf. Ausgehend vom mittig in der Glaskeramik befindlichen Draht, grenzen sie zunächst noch unmittelbar aneinander und separieren sich mit wachsendem Abstand zum Draht. Die einzelnen kristallinen Bereiche sind radial um den Draht angeordnet. Bei Annäherung der Ziehgeschwindigkeit des Drahtes an die Kristallwachstumsgeschwindigkeit und einer Verringerung der Eintauchtiefe des Drahtes auf 1 cm, konnte wie in

Abbildung 37c dargestellt für $v=2\text{ mm/min}$ ein einzeln gewachsener Bereich erhalten werden. Die in Abbildung 38 dargestellten senkrecht und parallel zum Platindraht geschnittenen Proben, weisen in Drahtnähe eine dunkle Verfärbung auf. Diese Verfärbung wird in einem Radius von etwa 2 mm um den Draht beobachtet und besteht entlang des Drahtes durch die Fresnoit-Glaskeramik.

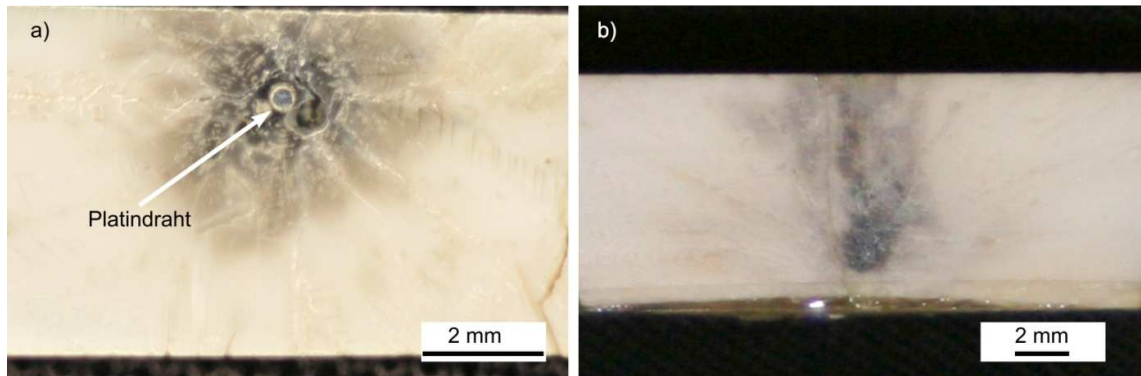


Abbildung 38: Probenfoto einer a) senkrecht und b) parallel zum Platindraht geschnittenen zylindrischen Fresnoitglaskeramik.

Die Dichte der nicht stöchiometrischen Fresnoit-Glaskeramiken der Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2,75}\text{O}_{9,5}$ ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 + 0,75\text{SiO}_2$) wurde pyknometrisch zu $\rho = 4,106\text{ g/cm}^3$ bestimmt und in Tabelle 6 mit den Literaturwerten eines Fresnoiteinkristalls ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) und eines SiO_2 -Glases verglichen. Aus den Dichten wurden die Volumina für 1 Mol $\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2,75}\text{O}_{9,5}$, 1 Mol $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ und für 0,75 Mol SiO_2 berechnet. Die Summe der Volumina von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ und SiO_2 entspricht in guter Näherung dem Volumen, welches aus der gemessenen Dichte des $\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2,75}\text{O}_{9,5}$ berechnet. Daraus ergibt sich der Volumenanteil der Fresnoitphase wurde zu $v_{\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8} = 85\%$ und der Volumenanteil der SiO_2 -Restglasphase zu $v_{\text{SiO}_2} = 15\%$.

Tabelle 6: Bestimmung der Volumenanteile von stöchiometrischem Fresnoit ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) und SiO_2 -Restglas in nicht stöchiometrischen Fresnoit-Glaskeramiken, der Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2,75}\text{O}_{9,5}$

	$\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2,75}\text{O}_{9,5}$ (Glaskeramik)	$\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (Einkristall)	$0,75\text{SiO}_2$ (Glas)
Dichte (ρ in gcm^{-3})	4,106	4,430 [19]	2,650 [53]
Masse (m in g)	551,767	506,704	45,063
Volumen (V in cm^3)	134,38	114,38	20,39
Volumenanteil (v in %)	100	85	15

4.3.1 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Durch diffraktometrische Untersuchung einer pulverisierten zylindrischen, durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten Glaskeramik konnte ausschließlich Fresnoit als Kristallphase identifiziert werden.

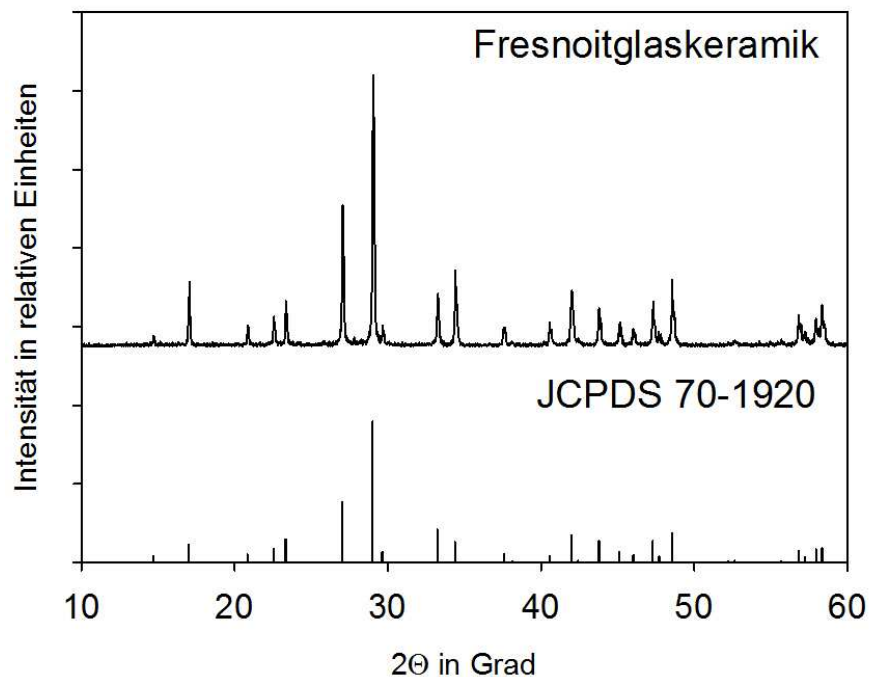


Abbildung 39: Röntgendiffraktogramm einer durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten, gepulverten Fresnoitglaskeramik im Vergleich mit der dem Fresnoit zugeordneten JCPDS-Datei Nr. 70-1920.

Wie in Abbildung 39 dargestellt stimmen die Lage und auch die Intensitäten der Reflexe gut mit den Datenbankwerten für Fresnoit (JCPDS-Datei Nr. 70-1920) überein. Die Kristallinität (engl.: Degree of Crystallinity – DoC) der Fresnoit-Glaskeramik wurde aus dem Verhältnis der Flächen unter den (Fresnoit-)Peaks zur Fläche unter dem amorphen Streuuntergrund berechnet. Die Kristallinität beträgt 71%.

4.3.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die zylindrischen, während der Kristallisation in der Schmelze belassenen, Glaskeramiken wurden sowohl parallel, als auch senkrecht zum Platindraht präpariert und raster-elektronenmikroskopisch untersucht. In der REM-Aufnahme einer im Abstand von 1 cm vom Draht, parallel bzw. senkrecht zur Wachstumsrichtung der Kristalle präparierten Probe (siehe Abbildung 40), sind die im Materialkontrast hellgrau erscheinenden, nadelförmigen Kristalle im Querschnitt abgebildet.

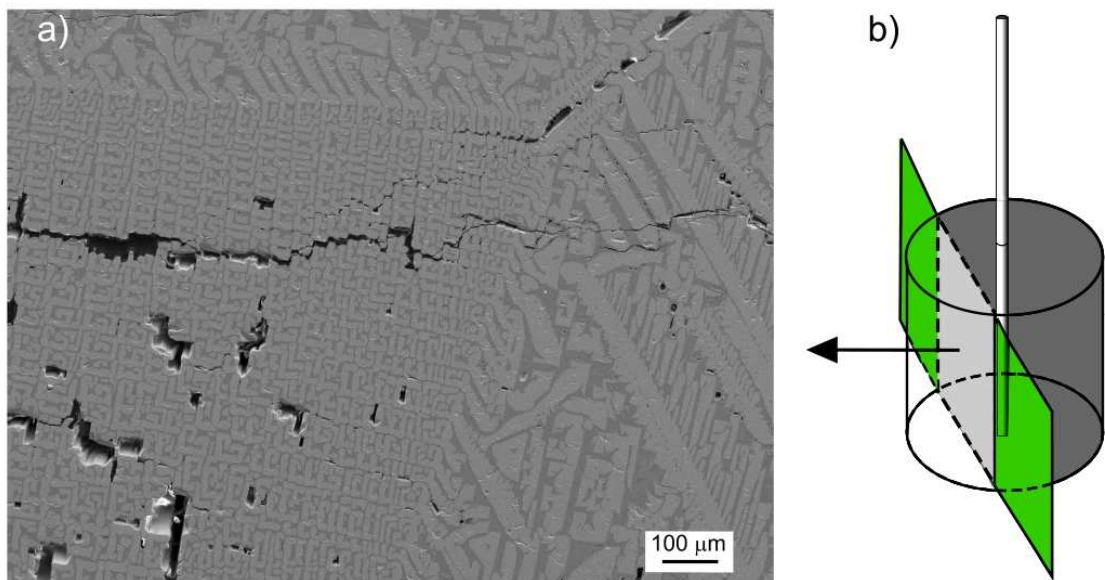


Abbildung 40: a) REM-Aufnahme einer parallel zum Platindraht präparierten, zylindrischen Fresnoit-Glaskeramik mit Bereichen unterschiedlicher Kristallmorphologie und Rissen im Gefüge, b) schematische Darstellung der Präparation der betrachteten Schnittfläche.

Zwischen den Fresnoitkristallen befinden sich Bereiche (dunkelgrau) partiell kristallisierter Restglasphase. Es sind Bereiche unterschiedlicher Morphologie sichtbar. Ein Bereich mit Ausdehnungen der Kristalle bis zu 40 μm ist von einem weiteren Bereich mit Kristallen einer Ausdehnung von bis zu mehreren hundert Mikrometern gesäumt. Des Weiteren sind diverse Risse im Gefüge der Fresnoit-Glaskeramik erkennbar. In Abbildung 41 sind Ausschnitte des Gefüges mit homogener Morphologie dargestellt, Abbildung 41b zeigt einen der Risse. In diesem Bereich ist die Restglasphase ausgebrochen. Dadurch werden die gerichteten Strukturen der Fresnoitkristalle sehr gut sichtbar. Die in Abbildung 42a dargestellte REM-Aufnahme zeigt eine Bruchfläche einer senkrecht zum Platindraht entlang eines Risses gebrochenen Fresnoit-Glaskeramik, in der die gerichteten Strukturen ebenfalls gut erkennbar sind.

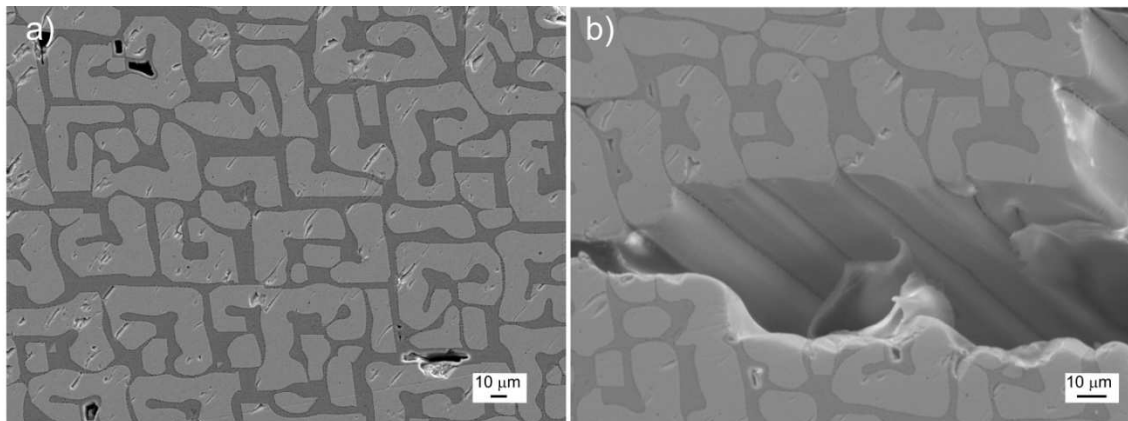


Abbildung 41: REM-Aufnahmen von Ausschnitten des a) Strukturgefüges homogener Kristallmorphologie und b) eines Risses in einer Fresnoitglaskeramik (Probe senkrecht zur Wachstumsrichtung geschnitten).

Bei exakter Präparation einer Schnittfläche parallel zur Wachstumsrichtung der Fresnoit-Glaskeramiken wurden dendritisch gewachsene Strukturen beobachtet. Die in Abbildung 42b dargestellte REM-Aufnahme einer geschliffenen und polierten Schnittfläche zeigt einen Ausschnitt eines solchen Fresnoitdendriten.

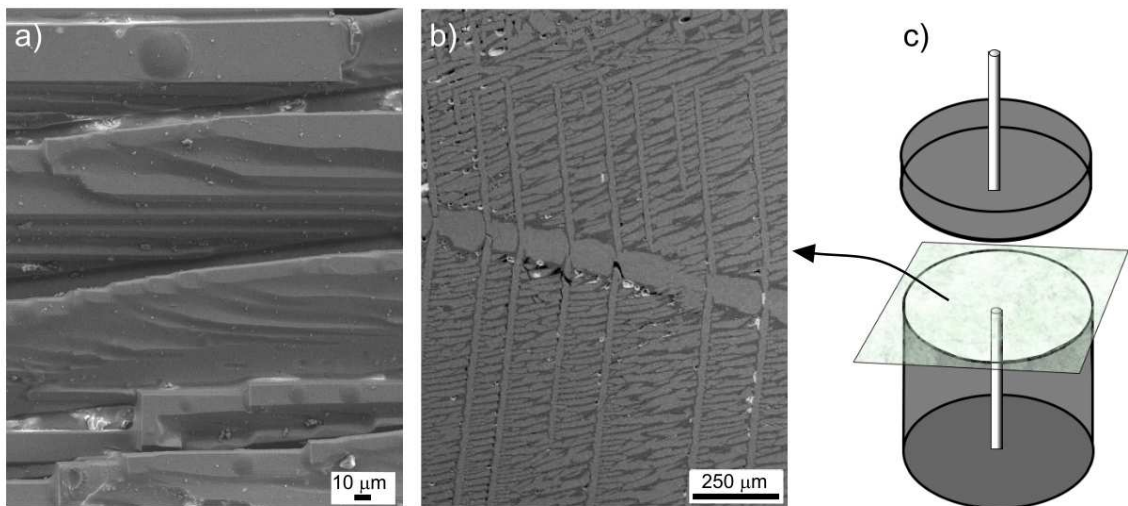


Abbildung 42: a) REM-Aufnahme einer Bruchfläche senkrecht zum Platindraht (parallel zur Kristallwachstumsrichtung) zeigt gerichtete Strukturen in einer Fresnoit-Glaskeramik, b) REM-Aufnahme einer parallel zur Wachstumsrichtung geschnittenen Fläche zeigt den Ausschnitt eines Fresnoitdendriten, c) schematische Darstellung der Präparation der betrachteten Schnittfläche.

4.3.2.1 Quantifizierung der Kristallorientierung mittels Electron-Backscatter Diffraction (EBSD)

Wie bereits in Abschnitt 4.3 beschrieben, liegen in den zylindrischen Glaskeramiken einzelne, optisch separierbare, radial vom Platindraht wachsende kristalline Bereiche nebeneinander vor (vgl. Abbildung 37b). Durch EBSD-Punktmessungen um den Platindraht wurde dieses radiale Wachstum anhand der in Abbildung 43 dargestellten Elementarzellen veranschaulicht. Die hervorgehobenen kristallographischen c-Achsen spiegeln diese radiale Ausrichtung für die äußeren Bereiche (1 bis 14) wieder. In Drahtnähe liegen ebenfalls Bereiche (15 bis 17) in sich homogener Orientierung vor, die Ausrichtung der c-Achsen lässt jedoch kein radiales Wachstum erkennen.

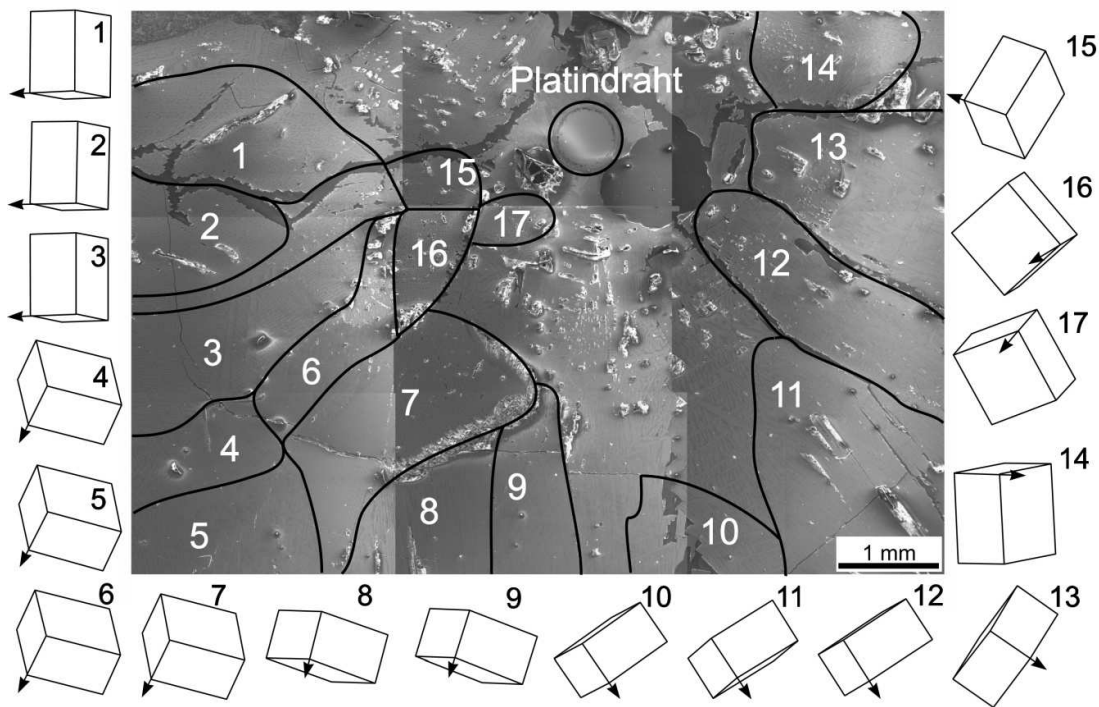


Abbildung 43: REM-Aufnahme einer senkrecht zum Platindraht präparierten Fresnoit-Glaskeramik, überlagert mit Umrissen in sich homogen orientierter Bereiche. Die durch Pfeile gekennzeichneten c-Achsen der, den einzelnen Bereichen zugeordneten, Elementarzellen, spiegeln die radiale Ausrichtung um den Platindraht wieder.

Die in Abbildung 44 dargestellte Orientierungsverteilung eines EBSD-Scans über einer parallel zum Platindraht präparierten Fläche, zeigt drei Bereiche verschiedener Orientierung bezüglich der kristallographischen c-Achse nebeneinander. Risse in der Glaskeramik liefern keine EBSD-Muster und erscheinen im Scan schwarz. Im Strukturgefüge des rot dargestellten Bereiches sind kristalline Strukturen unterschiedlicher Größen erkennbar. Der Übergang zwischen den Bereichen fällt nicht mit den im Abschnitt 4.3.2 beschriebenen und in Abbildung 40a dargestellten Zonen unterschiedlicher Morphologien der Fresnoitkristalle zusammen. Jeder der im OIM farblich gekennzeichneten Bereiche zeigt in sich eine homogene Orientierung bezüglich der kristallographischen c-Achse. Wobei der Winkel Φ die jeweilige Abweichung der c-Achse relativ zur betrachteten Fläche angibt. Die Lage der c-Achsen ist für die drei Bereiche in den Elementarzellen schematisch dargestellt.

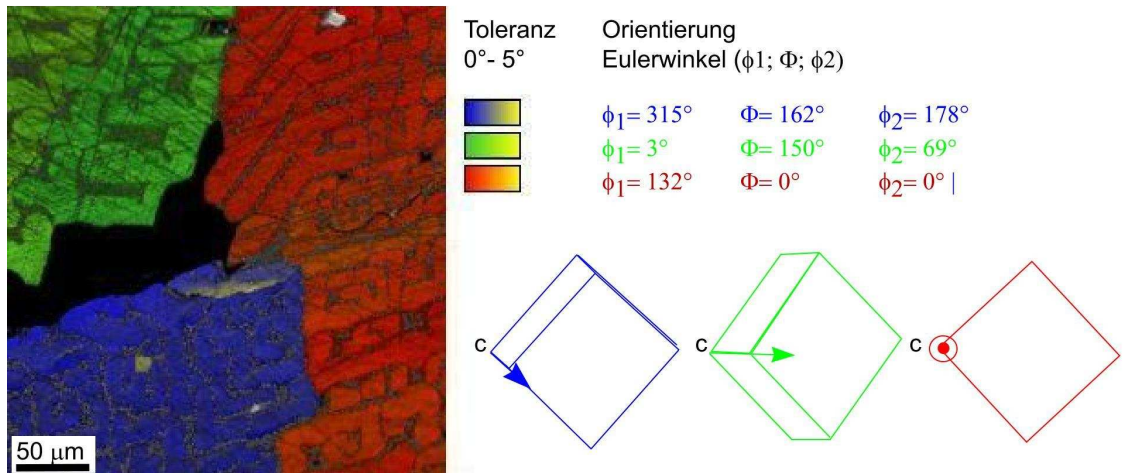


Abbildung 44: EBSD-Orientierungsverteilung (OIM) dreier aneinander grenzender, in sich homogen orientierter Bereiche in einer durch elektrochemisch induzierten Keimbildung hergestellten Fresnoit-Glaskeramik. Die gescannte Fläche wurde parallel zum Platindraht präpariert. Die Elementarzellen stellen die Orientierungen bezüglich der kristallographischen c-Achsen der einzelnen Bereiche schematisch dar.

Zur Bestimmung des Orientierungsgrades innerhalb eines solchen Bereiches, wurde ein EBSD-Scan über einer parallel zum Platindraht präparierten Fläche gemessen. Der Scan verläuft zu 93,7 % über kristalline Fläche, ein Ausschnitt der resultierenden Orientierungsverteilung ist in Abbildung 45 dargestellt. Die Orientierungen der c-Achsen der Kristalle sind farbig kodiert und anhand der zugehörigen Elementarzellen schematisch verdeutlicht. Wobei die grün gekennzeichneten Flächen homogen ausgerichtete Fresnoitkristalle der Orientierung 1 repräsentieren, deren c-Achsen senkrecht zur betrachteten Oberfläche stehen. Für die Orientierung 1 ist der Euler Winkel $\Phi = 0^\circ$; die Lage der c-Achse zur Flächennormalen zeigt keine Abweichung. Die Winkel ϕ_1 und ϕ_2 für den grün gekennzeichneten Bereich sind konstant, die Orientierung der Kristalle bezüglich der kristallographischen a- und b-Achsen ist also ebenfalls homogen.

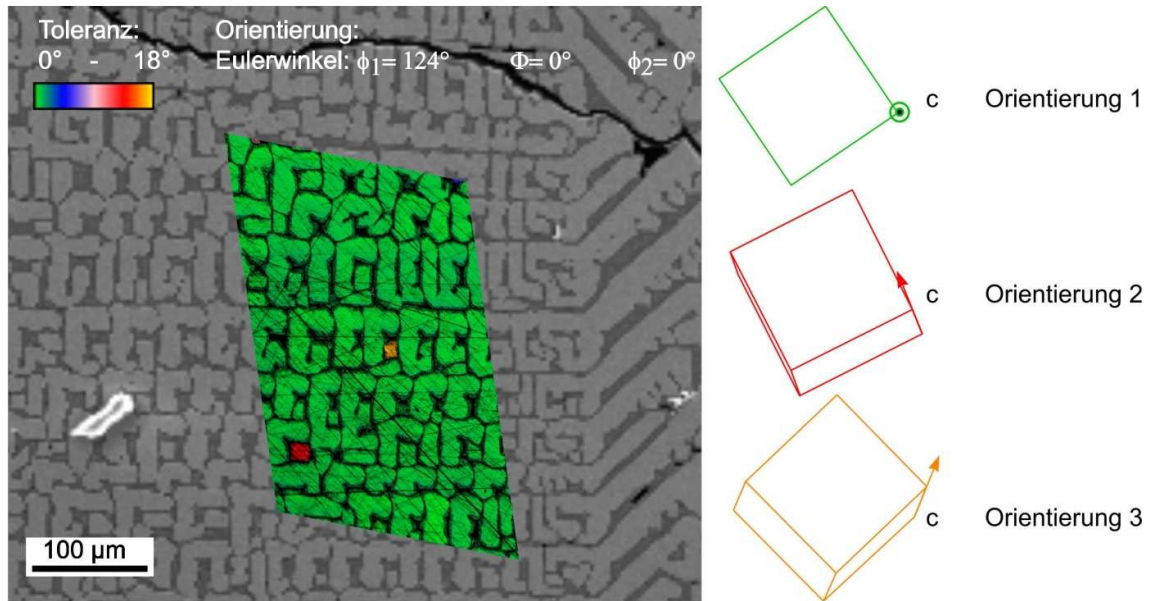


Abbildung 45: REM-Aufnahme einer parallel zum Platindraht präparierten, gerichteten Fresnoit-Glaskeramik überlagert mit einem Ausschnitt einer EBSD-Orientierungsverteilung (OIM) und den schematischen Darstellungen der Elementarzellen bezüglich der Lage der kristallographischen c-Achsen.

Neben der bevorzugten Orientierung 1 wurden Kristalle mit abweichender Orientierung gefunden. In der Orientierungsverteilung sind diese rot (Orientierung 2) und gelb (Orientierung 3) dargestellt. Die c-Achsen dieser Kristalle stehen nicht senkrecht zur betrachteten Oberfläche, die Winkel Φ zeigen eine Abweichung von 10° (Orientierung 2) und 16° (Orientierung 3) zur Flächennormalen. Diese Orientierungsunterschiede sind in der 001-Polfigur der gescannten Fläche abgebildet und sind quantitativ in der Häufigkeitsverteilung des Winkels Φ in Abbildung 46 dargestellt. Die c-Achsen stehen bei 98,9 % der gescannten kristallinen Fläche senkrecht zur betrachteten Oberfläche. Der Orientierungsgrad innerhalb eines homogen orientierten Bereiches, bezüglich der Vorzugsorientierung ergibt sich somit zu 0,989.

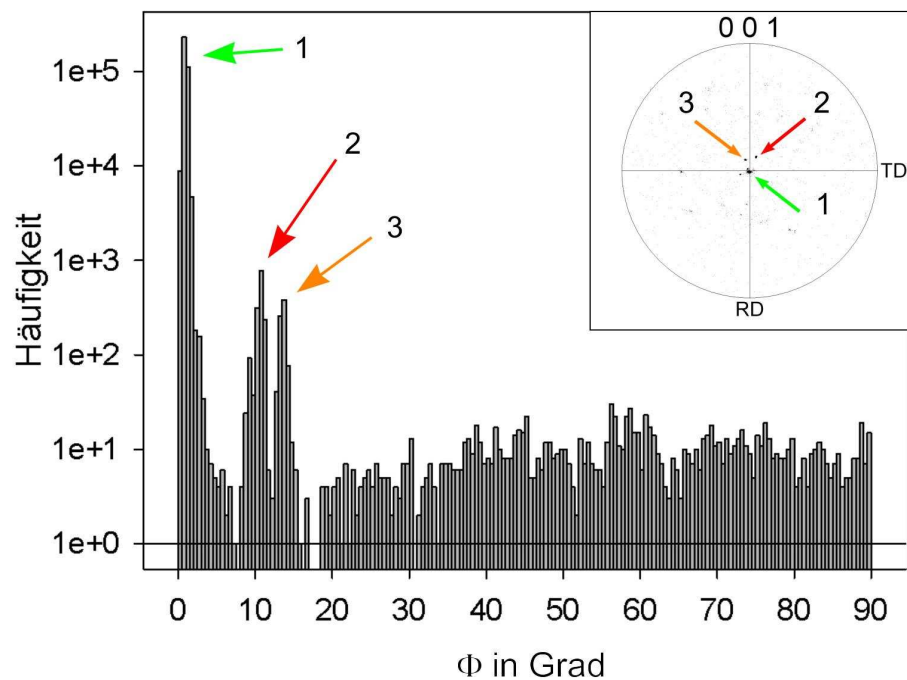


Abbildung 46: Häufigkeitsverteilung der in der 001-Polfigur dargestellten Vorzugsorientierung 1 und der davon abweichenden Orientierungen 2 und 3.

4.3.2.2 Phasenanalyse des Strukturgefüges nahe des Platindrahts

In Abbildung 47a ist eine REM-Aufnahme einer senkrecht zum Platindraht präparierten, zylindrischen Fresnoit-Glaskeramik dargestellt. Abbildung 47b zeigt eine Kathodolumineszenz (KL)-Aufnahme desselben Probenortes. Der Ausschnitt des Strukturgefüges wurde in unmittelbarer Nähe des Platindrahtes aufgenommen. Im Materialkontrast sind drei verschiedene Phasen erkennbar. Die dunkelgrau erscheinende kristalline Phase (A), die hellgrau erscheinende kristalline Phase (B) und die partiell kristallisierte Restglasphase (C) zwischen den Kristallen sind in Abbildung 47a dargestellt. Die Phase (A) emittiert das intensivste KL-Licht, gefolgt von der Phase (B), während die Restglasphase (C) Licht deutlich geringerer Intensität emittiert. Diese Intensitätsunterschiede sind ebenfalls in den KL-Spektren in Abbildung 48 dargestellt. Die Phasen (A) mit $\lambda_{\max}=484$ nm und (C) mit $\lambda_{\max}=485$ nm emittieren KL-Licht nahezu gleicher Wellenlänge, während die Wellenlänge des von Phase (B) emittierten KL-Lichts mit $\lambda_{\max}=472$ nm um etwa 13 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist.

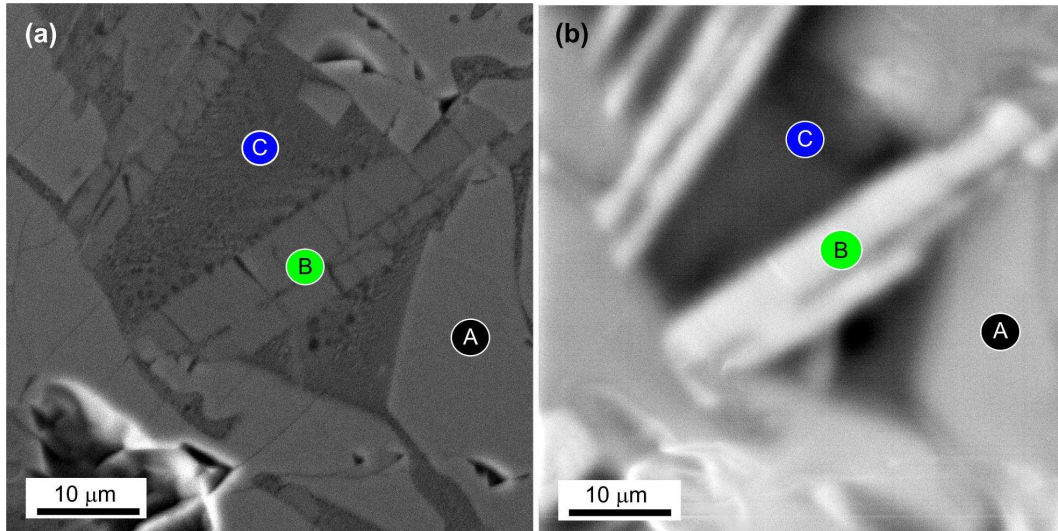


Abbildung 47: a) REM-Aufnahme einer senkrecht zum Platindraht präparierten Fresnoit-
Glaskeramik, b) KL-Aufnahme desselben Probenortes mit den in unmittelbarer Drahtnähe vorlie-
genden Phasen (A), (B) und (C).

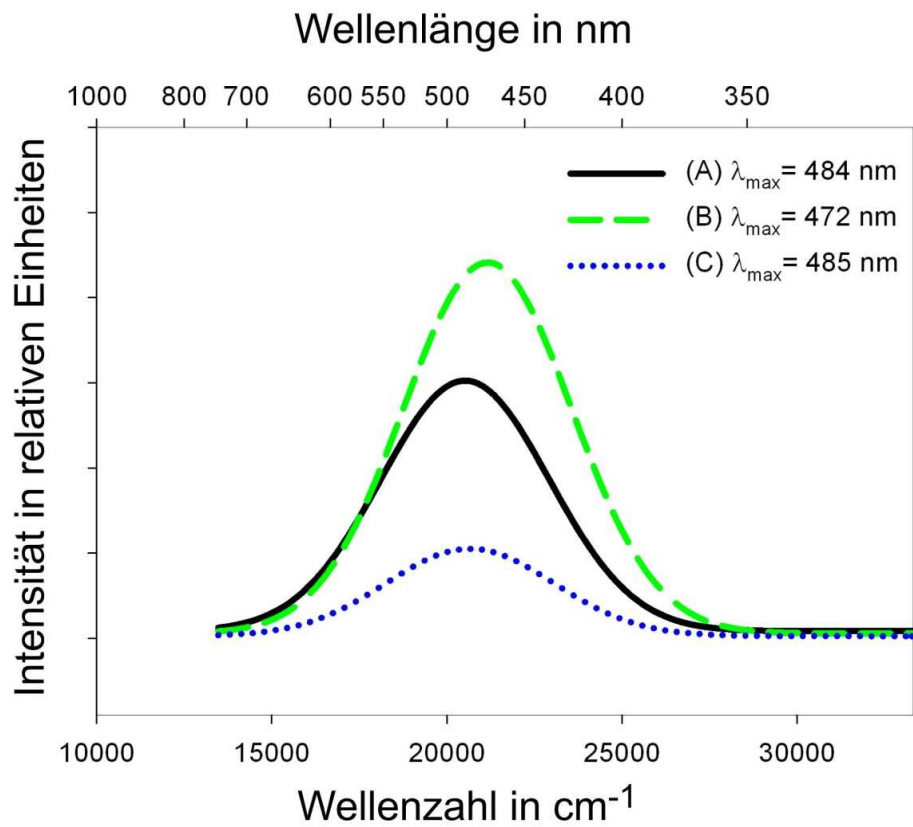


Abbildung 48: KL-Spektren der Phasen (A),(B) und (C), gemessen in unmittelbarer Nähe des Platin-
drahts.

Abbildung 49 zeigt EDX-Spektren der Phase (A) und (B). Die O K_α und Ti L_α sowie die Ti K_α und Ba L_α Linien konnten nur durch WDX-Messungen eindeutig zugeordnet werden. In Abbildung 49b ist dies am Beispiel der O K_α Linie dargestellt. Die Intensität der O K_α Linie in den EDX-Spektren der Phasen (A) und (B) ist nahezu gleich, während die Intensitäten der Ti K_α und Ba L_α für Phase (A) deutlich höher sind. Die Intensität der Si K_α Linie ist für Phase (A) hingegen geringer als für Phase (B).

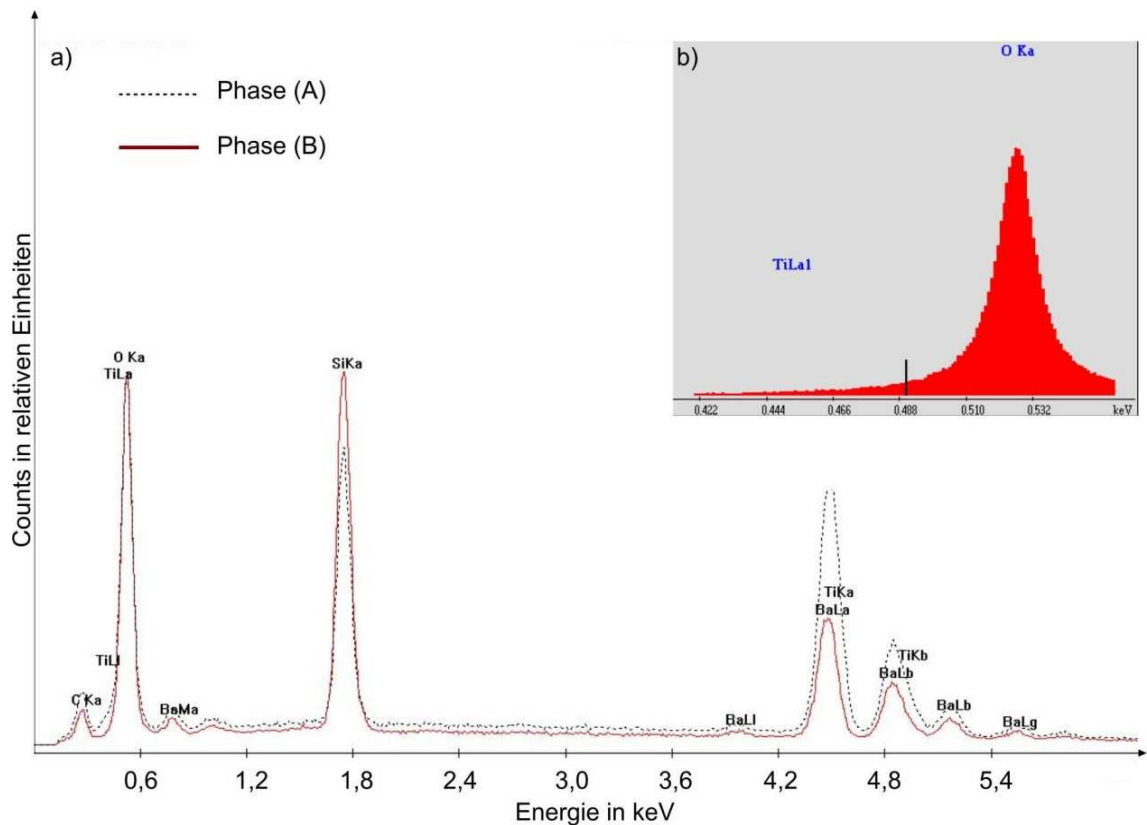


Abbildung 49: a) EDX-Spektren der Phasen (A) und (B); b) WDX-Spektrum der Ti L_α und O K_α Linie der Phase (B).

In Tabelle 7 sind die aus den Punktmessungen resultierenden oxidischen Zusammensetzungen der Elementanalysen dargestellt. Für die Phase (A) ergibt sich daraus in guter Näherung die Zusammensetzung des stöchiometrischen Fresnoits (Ba₂TiSi₂O₈), während die Phase (B) nahezu frei von Titan ist und die Zusammensetzung des Bariumdisilicats (BaSi₂O₅) aufweist.

Tabelle 7: Aus EDX-Punktanalysen ermittelte, oxidische Zusammensetzung der Fresnoitphase (A) und der Bariumdisilicatphase (B).

Oxide	Zusammensetzung in mol%	
	Fresnoitphase (A)	Bariumdisilicatphase (B)
BaO	38.6	32.1
SiO ₂	40.0	65.7
TiO ₂	21.4	2.2

In Abbildung 50 sind drei verschiedene EBSD-Muster a), b) und c) dargestellt. Muster a) wurde durch Messung eines Fresnoitkristalls (A) detektiert. Die Muster b) und c) zeigen Muster zweier Kristalle der Bariumdisilicatphase (B). Jedes dieser EBSD-Muster wurde mit theoretischen Mustern des Fresnoits, des Bariumdisilicats und der Hochtemperaturphase (HT) des Bariumdisilicats verglichen.

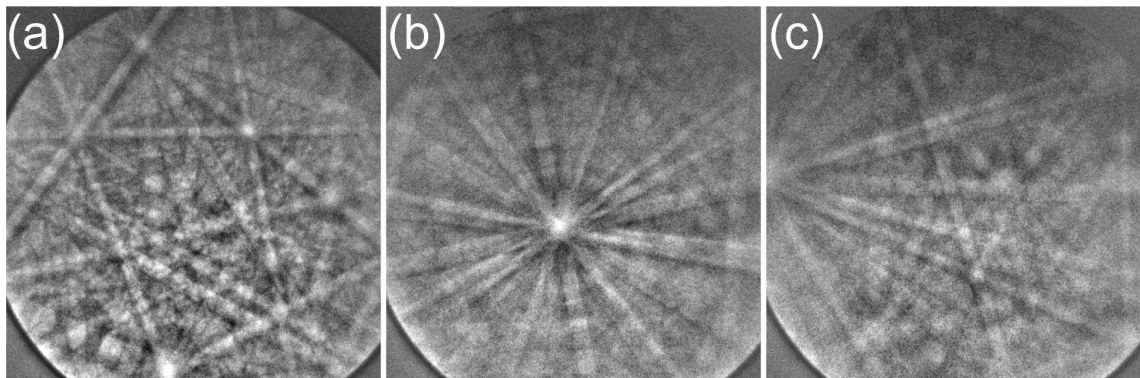


Abbildung 50: EBSD-Muster der a) Fresnoitphase (A) sowie b) und c) der Bariumdisilicatphase (B).

Die resultierenden Votes, Fitfaktoren und Confidence Indices (CI) sind in Tabelle 8 dargestellt. Durch Vergleich der CI-Werte konnte das Muster a) der Fresnoitphase (A) zugeordnet werden. Die Muster b) und c) können mit höherer Wahrscheinlichkeit der HT-Bariumdisilicatphase zugeordnet werden.

Tabelle 8: Phasenidentifikation: Votes, Fitfaktor (Fit) und Confidence Index (CI), die den verschiedenen Phasen während der EBSD-Muster Indizierung zugeordnet wurden.

	Phase	Votes	Fit	CI
Muster a)	Fresnoit	53	0.41	0.433
	Bariumdisilicat (HT)	4	0.71	0.000
	Bariumdisilicat	1	0.75	0.000
Muster b)	Bariumdisilicat (HT)	33	0.52	0.267
	Fresnoit	1	0.73	0.000
	Bariumdisilicat	1	0.80	0.000
Muster c)	Bariumdisilicat (HT)	83	0.43	0.658
	Fresnoit	1	0.82	0.000
	Bariumdisilicat	1	0.83	0.000

In der REM-Aufnahme und der darüber liegenden Phasenverteilung eines EBSD-Scans in Abbildung 51 sind die Fresnoitphase (A) und HT-Bariumdisilicatphase (B) nebeneinander dargestellt. Die HT-Bariumdisilicatphase (B) liegt nur in einem Radius $> 300 \mu\text{m}$ um den Platindraht vor. Der Platindraht ist an der Grenzfläche zur Glaskeramik korrodiert.

In Abbildung 52 ist die Phasenverteilung neben den aus dem EBSD-Scan ermittelten Inverse Polefigur (IPF) Verteilungen der Fresnoitphase (A) und der HT-Bariumdisilicatphase (B) dargestellt. In der Phasenverteilung wurde als zusätzliche Phase Platin (D) identifiziert. In den IPF-Verteilungen der Fresnoitphase (A) sind bereits in Drahtnähe einzelne in sich homogen orientierte Bereiche vorhanden, während für die HT-Bariumdisilicatphase (B) keine Vorzugsorientierung erkennbar ist.

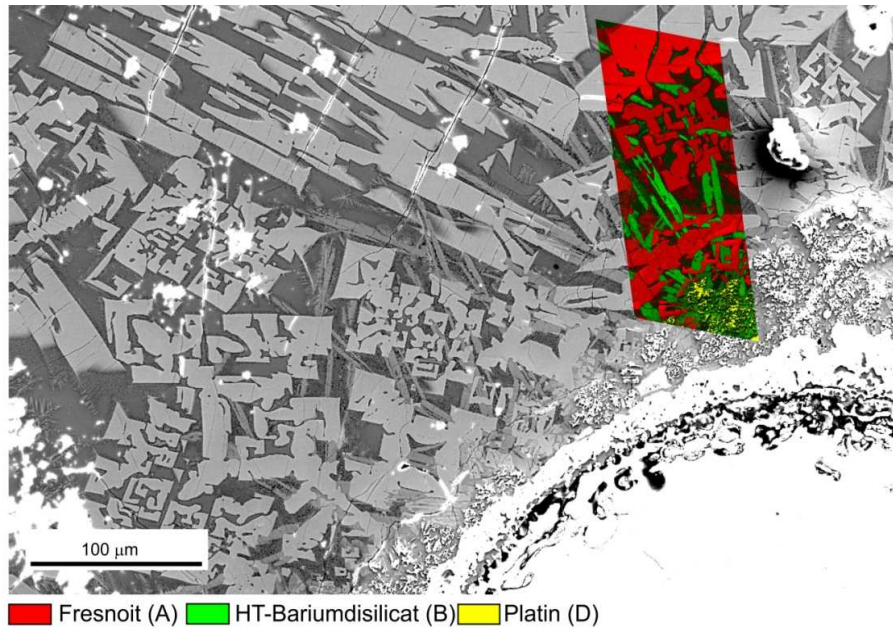


Abbildung 51: REM-Aufnahme in Drahtnähe überlagert mit einer EBSD-Phasenverteilung, Fresnoitphase (A) und Bariumdisilicatphase (B) liegen nebeneinander vor.

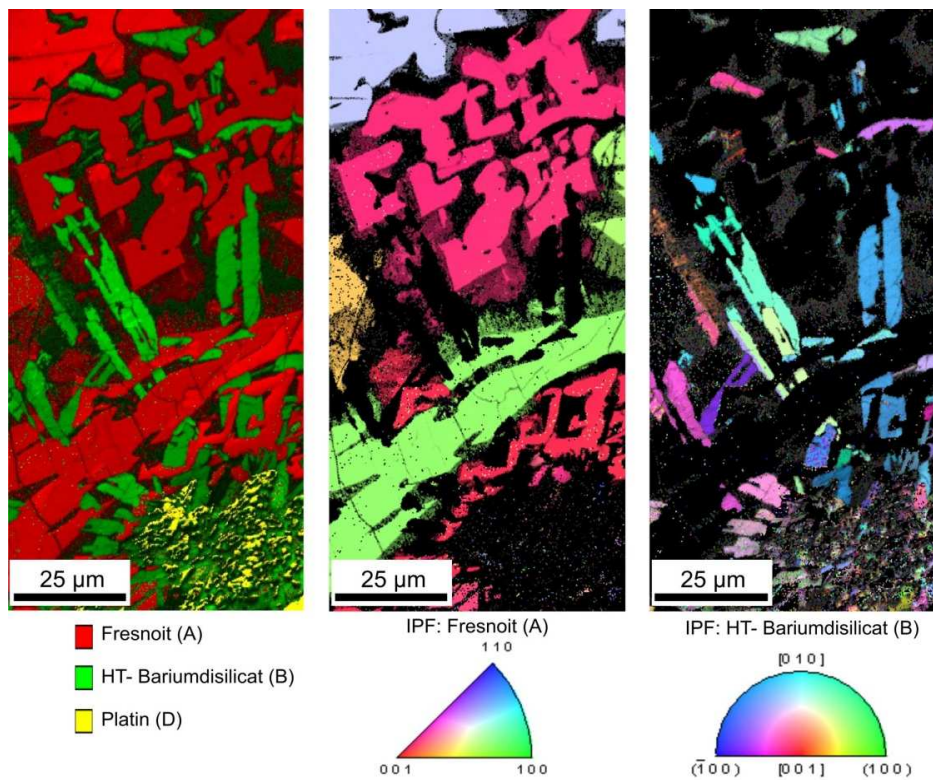


Abbildung 52: In unmittelbarer Drahtnähe aufgenommene EBSD-Phasenverteilung (links) und Inverse Polfigur Verteilungen der Fresnoitphase (A) (Mitte) sowie der Bariumdisilicatphase (B) (rechts).

4.3.2.3 Phasenanalyse des Gefüges im Abstand von 3,3 mm vom Platindraht

Das in der REM-Aufnahme (siehe Abbildung 53) dargestellte Gefüge einer senkrecht zum Platindraht präparierten Probe, wurde in einem Abstand von 3,3 mm vom Platindraht aufgenommen. Diese Probe wurde nicht exakt parallel zur Wachstumsrichtung der Dendriten präpariert, so dass Schnittflächen der Kristalle im Gefüge abgebildet sind. Neben der im Materialkontrast hellgrau erscheinenden Fresnoitphase (E), liegen in den Bereichen zwischen den Kristallen ebenfalls hell erscheinende Strukturen vor. Der mit höherer Vergrößerung aufgenommene Ausschnitt in Abbildung 53b zeigt einen solchen Zwischenbereich. Die Fresnoitkristalle (E) und die lamellaren Strukturen (F) sind durch wabenförmige Strukturen (G) voneinander getrennt. Die Lamellen begrenzen einen inneren Bereich (H).

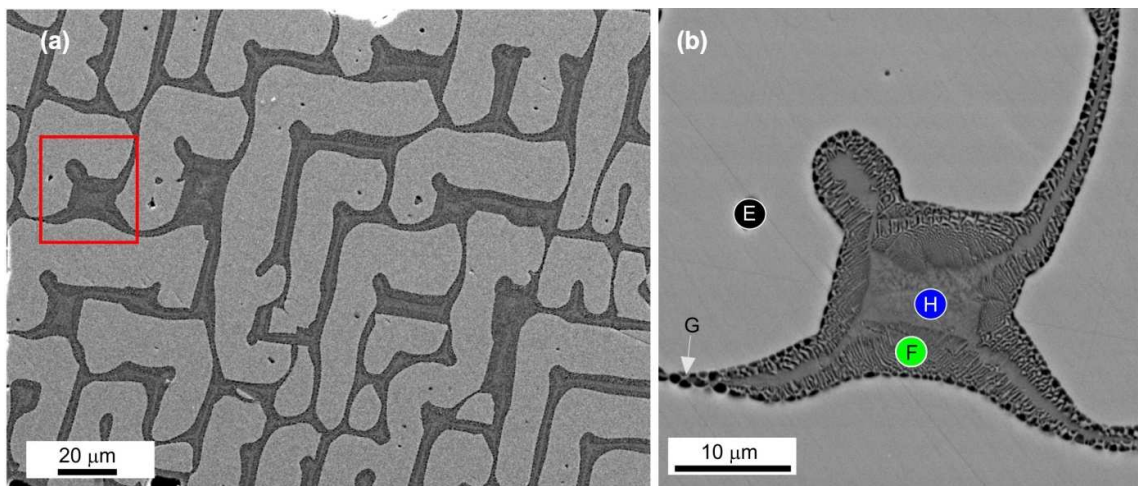


Abbildung 53: REM-Aufnahme des a) Gefüges einer senkrecht zum Platindraht präparierten Fresnoit-Glaskeramik im Abstand von 3,3 mm vom Draht und b) einem Ausschnitt des Strukturgefüges mit Markierungen der primären Fresnoitkristalle (E), der lamellaren Strukturen (F), der wabenförmigen Strukturen (G) und dem inneren Bereich (H) der partiell kristallisierten Restglasphase.

Die in Abbildung 54 a dargestellte EBSD-Orientierungsverteilung eines Scans über diesen Probenbereich zeigt, dass die Lamellen (F), die wabenförmigen Strukturen sowie die primären Kristalle (E) als Fresnoitphase identifiziert wurden. Desweiteren weisen diese

drei Bereiche exakt die gleiche Kristallorientierung auf. Der innere Bereich (H) lieferte keine auswertbaren EBSD-Muster.

Überraschender Weise zeigt dieser innere Bereich (H) wie auch die wabenförmigen Strukturen (G) in der KL-Aufnahme (siehe Abbildung 54 b) eine Emission höherer Intensität als die Lamellen (F) und die primären Fresnoitkristalle. Die Wellenlängen des vom lamellaren Bereich und den primären Fresnoitkristallen (E) emittierten KL-Lichtes sind mit $\lambda_{\max}=487\text{ nm}$ und $\lambda_{\max}=484\text{ nm}$ nahezu gleich, während die Wellenlänge des aus dem inneren Bereich (H) emittierten KL-Lichtes um etwa 30 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist (siehe Abbildung 55). Der innere Bereich (H) emittiert mit $\lambda_{\max}=455\text{ nm}$ Licht bei exakt der gleichen Wellenlänge wie eine BaSiO_3 Referenzprobe (I).

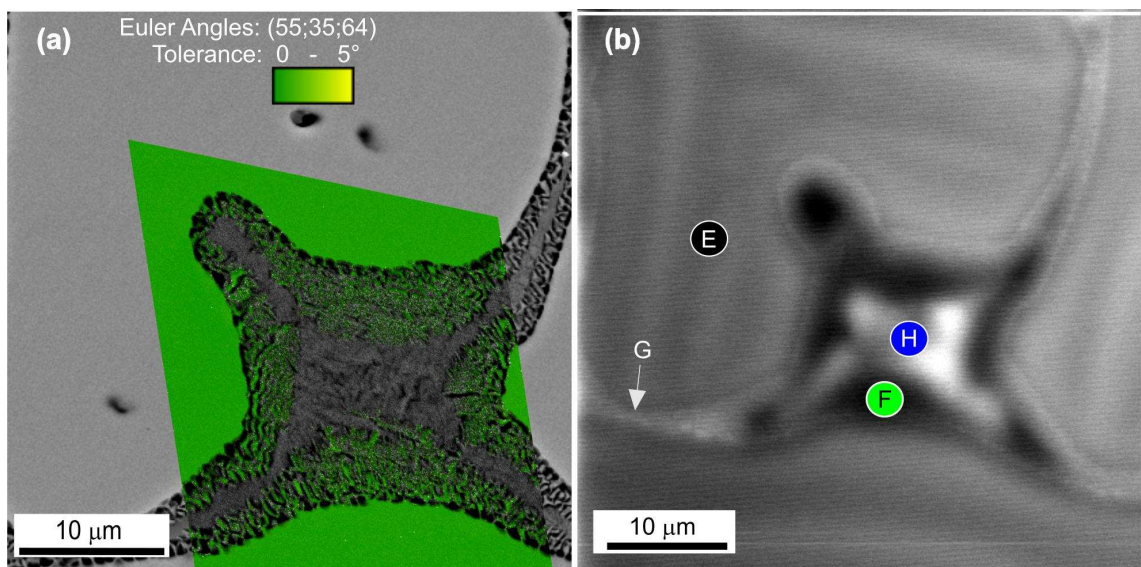


Abbildung 54: a) REM-Aufnahme eines partiell kristallisierten Restglasbereiches neben Fresnoitkristallen, überlagert mit einer EBSD-Orientierungsverteilung (OIM), b) KL-Aufnahme des selben Probenortes.

Eine detaillierte Analyse der chemischen Zusammensetzungen ist in den EDX-Elementverteilungen von a) Barium und b) Silicium, sowie den WDX-Elementverteilungen von c) Titan und d) Sauerstoff in Abbildung 56 dargestellt. Barium

ist in den primären Fresnoitkristallen (E) sowie im inneren Bereich der partiell glasigen Phase (H) angereichert. Silicium ist ebenfalls im inneren Bereich (H) angereichert, aber auch in den lamellaren Strukturen (F). Titan ist hauptsächlich in den primären Fresnoitkristallen (E) angereichert, aber auch in den sekundären Fresnoitlamellen (F). Der innere Bereich (H) ist nahezu frei von Titan. Sauerstoff ist in den Lamellen (F) und besonders im inneren Bereich (H) angereichert. Aus der durch eine EDX-Punktanalyse bestimmten und in Tabelle 9 aufgelisteten oxidischen Zusammensetzung des inneren Bereiches (H) ergibt sich ein Verhältnis BaO/ SiO₂ von annähernd 1/ 3. Daraus würde sich für die Phase (H) die stöchiometrische Zusammensetzung BaSi₃O₅ ergeben.

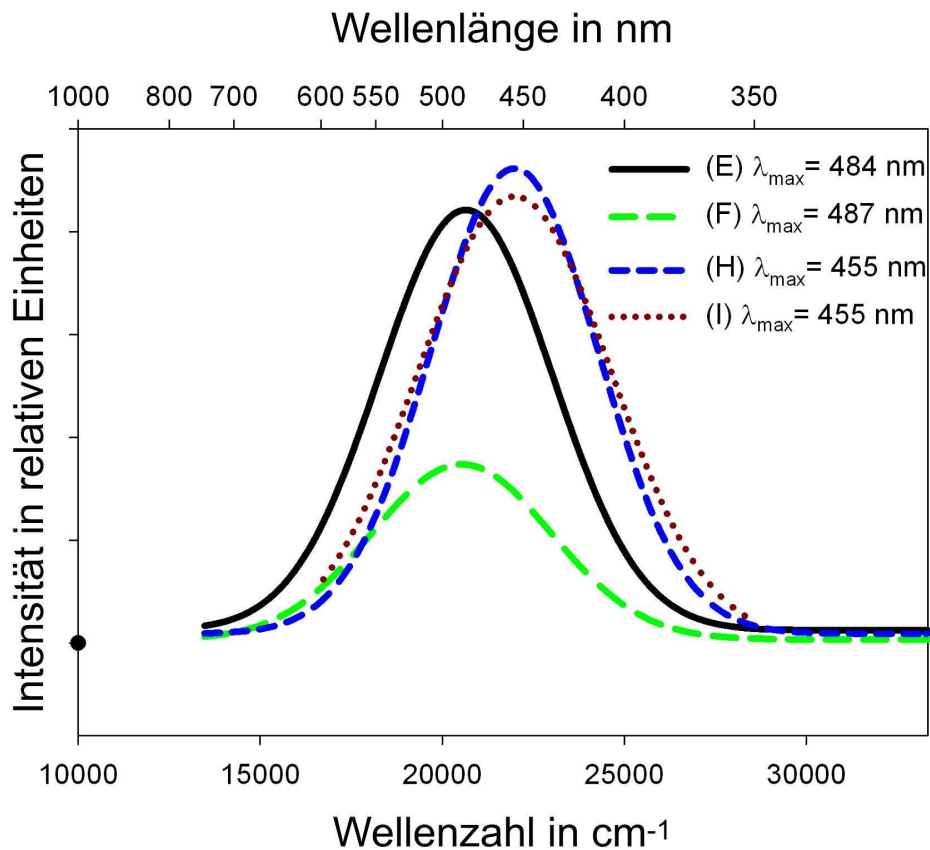


Abbildung 55: KL-Spektren der primären Fresnoitkristalle (E), der sekundären Lamellen (F) und des inneren Bereiches der partiell kristallisierten Restglasphase (H), gemessen in unmittelbarer Nähe des Platindrahts, sowie einer BaSiO₃ Referenzprobe.

Tabelle 9: Aus EDX-Punktanalysen ermittelte, oxidische Zusammensetzung des inneren Bereichs der partiell kristallisierten Restglasphase (H).

Zusammensetzung in mol%	
Oxide	Partiell kristallisierte Restglasphase (H)
BaO	25.9
SiO ₂	69.3
TiO ₂	4.8

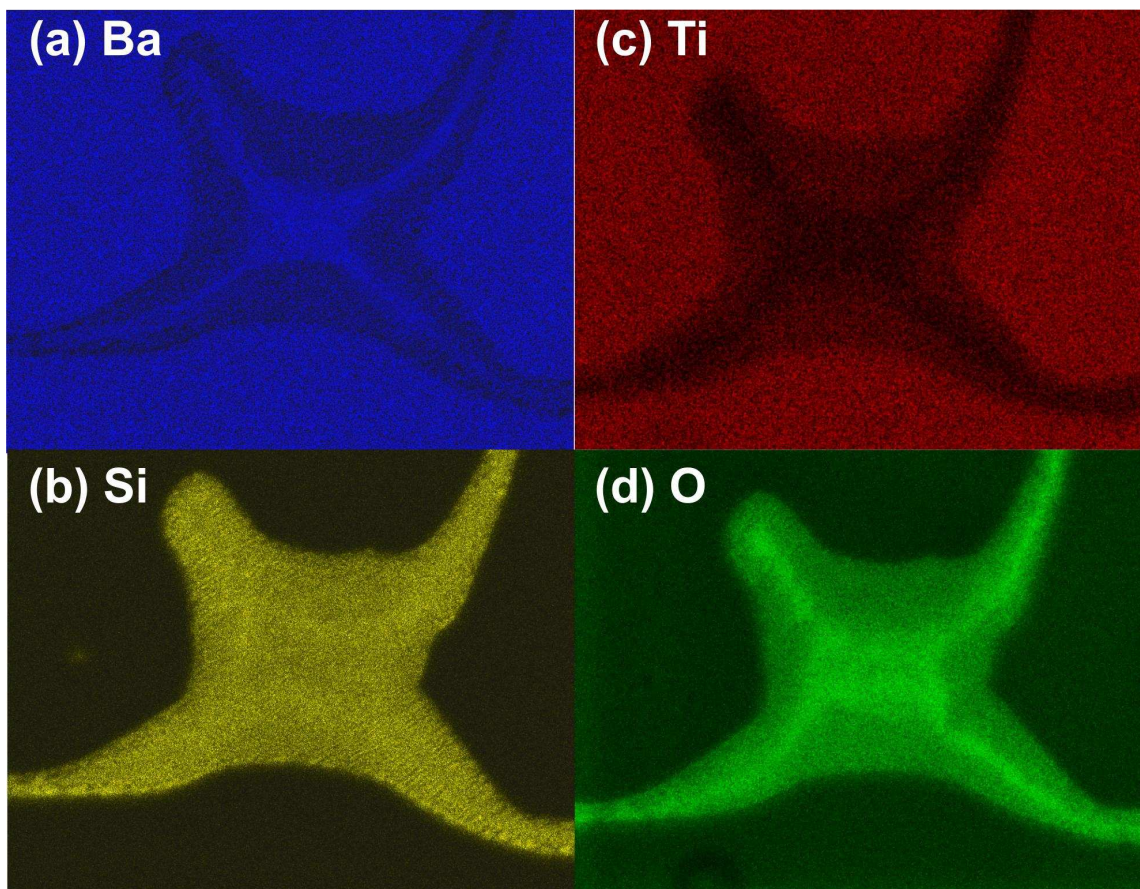


Abbildung 56: EDX Elementverteilung von a) Barium und b) Silicium; WDX Elementverteilung von c) Titan und d) Sauerstoff

4.3.3 Bestimmung der piezoelektrischen Ladungs-/Deformationskonstante

$$d_{33}$$

Abbildung 57 zeigt Fotos der aus gerichteten Fresnoit-Glaskeramiken hergestellten Proben verschiedener Geometrie. Zusätzlich ist die Lage der c -Achsen für die einzelnen Proben schematisch dargestellt. Für die Impedanzmessungen wurden aus einzeln gewachsenen in sich homogen orientierten kristallinen Bereichen (siehe Abbildung 57a), parallel zur c -Achse bzw. Wachstumsrichtung, zylindrische Proben ausgebohrt.

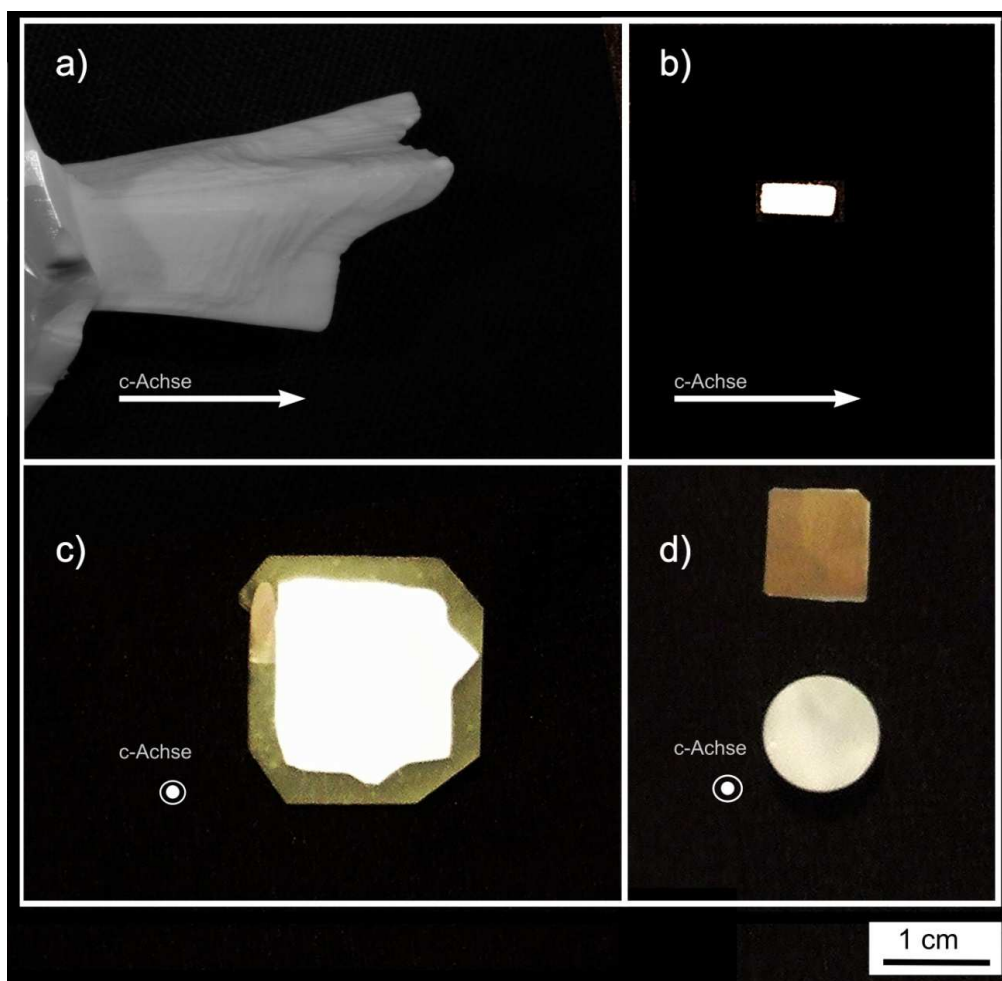


Abbildung 57: Probenfotos a) eines einzeln gewachsenen, in sich homogen orientierten Bereichs einer Fresnoit-Glaskeramik, b) eines daraus parallel zur c -Achse ausgebohrten Stabs für Impedanzmessungen, sowie c) einer senkrecht zur c -Achse geschnittenen, eingebetteten Scheibe und d) einer daraus ausgebohrten runden Platte und einer ausgesägten quadratischen Platte mit Goldelektroden für die Messung am d_{33} -Meter.

Die erhaltenen Stäbe (siehe Abbildung 57b) haben eine Höhe $h = 5,93$ mm und einen Durchmesser von $d = 2,86$ mm. Für die Messung am d_{33} -Meter hingegen wurden aus den senkrecht zur Wachstumsrichtung geschnittenen Scheiben (Abbildung 57c) quadratische oder runde Platten erhalten (siehe Abbildung 57d).

Die runde Platte hatte einen Durchmesser von $d = 10$ mm und eine Höhe von $h = 0,25$ mm. Die quadratische Platte mit einer Kantenlänge von $l = 10$ mm und ebenfalls einer Höhe von $h = 0,25$ mm, ist auf den senkrecht zur c -Achse stehenden Elektrodenflächen mit Gold beschichtet. In Tabelle 10 sind die aus jeweils 10 Messungen am d_{33} -Meter gemittelten Werte und Standardabweichungen angegeben. Desweiteren ist für jede Probe der durch EBSD-Punktmessungen bestimmte Eulerwinkel Φ angegeben. Dieser Winkel gibt die Abweichung der kristallographischen c -Achse zur Flächennormalen der metallisierten Elektrodenfläche an.

Tabelle 10: Piezoelektrische Ladungs-/ Deformationskonstanten d_{33} , die Abweichung der kristallographischen c -Achse von der Flächennormalen der Elektrodenflächen (Eulerwinkel Φ) und der Geometrie der Elektrodenflächen.

Probe	Eulerwinkel Φ in $^\circ$	Elektrodenflächen	d_{33} in pC/ N
Ba075-P1	21	Quadrat	$4,0 \pm 0,6$
Ba075-P2	4	Quadrat	$6,4 \pm 0,3$
Ba075-P3	4	Kreis	$6,6 \pm 0,3$

Wie EBSD Punktmessungen zeigen, steht die polare Achse der Probe Ba075-P1 nicht senkrecht zur quadratischen Elektrodenfläche, sie weist eine Abweichung von 21° auf. In den Proben Ba075-P2 und -P3 sind die polaren Achsen, mit einer Abweichung von lediglich 4° , nahezu senkrecht zur Elektrodenfläche ausgerichtet. Der d_{33} -Wert ist mit 4 pC/ N um etwa $2,5$ pC/ N niedriger als die Werte der Proben Ba075-P2 und -P3 mit $6,4$ und $6,6$ pC/ N. Die Proben Ba075-P2 (quadratische Scheibe) und Ba075-P3 (runde

Scheibe) haben eine unterschiedliche Geometrie. Der Einfluss der Geometrie wirkt sich, mit einer Abweichung von 0,2 pC/ N, nur geringfügig auf die gemessenen d_{33} -Werte aus.

In Abbildung 58 ist ein Impedanzspektrum der Probe Ba075-P4 im Frequenzbereich von 1 bis 700 kHz dargestellt. Bei etwa 368 kHz liegt die Resonanzfrequenz bei welcher ein Sprung des Phasenwinkels beobachtet wird. Ein höher aufgelöstes Spektrums des Frequenzbereiches von 367 bis 370 kHz ist in Abbildung 59 dargestellt. In diesem Spektrum erreicht der Phasenwinkel Werte von bis zu 18° während im Spektrum in Abbildung 58 der maximale Phasenwinkel bei -25° liegt. Diese Abweichung resultiert vermutlich aus Unterschieden in der Dämpfung während der beiden Messungen. Aus dem Spektrum in Abbildung 59 wurden nach der Phasenmethode die Frequenzkonstanten f_a (Antiresonanzfrequenz) und f_r (Resonanzfrequenz) beim Phasenwinkel $\varphi = 0^\circ$ bestimmt (siehe Tabelle 11). Mit den Gleichungen 22 bis 24 ergibt sich daraus der elektromechanische Kopplungsfaktor $k_{33} = 0,051$. und die piezoelektrische Ladungs-/Deformationskonstanten $d_{33} = 6,36$ pC/ N.

Tabelle 11: Die Abweichung der kristallographischen c-Achse zur Flächennormalen (Eulerwinkel Φ) der Probe Ba075-4 (h= 5,93 mm, d= 2,86 mm), dielektrische Konstante ϵ_{33} , die Resonanz- und Antiresonanzfrequenz (Abbildung 59) und der daraus berechnete elektromechanische Kopplungsfaktor sowie die piezoelektrische Ladungs-/Deformationskonstante.

Probe	Eulerwinkel Φ in $^\circ$	ϵ_{33} in F/ m	f_r in Hz	f_a in Hz	k_{33}	d_{33} in pC/ N
Ba075-P4	4	1,26E-10	368440	368821	0,051	6,36

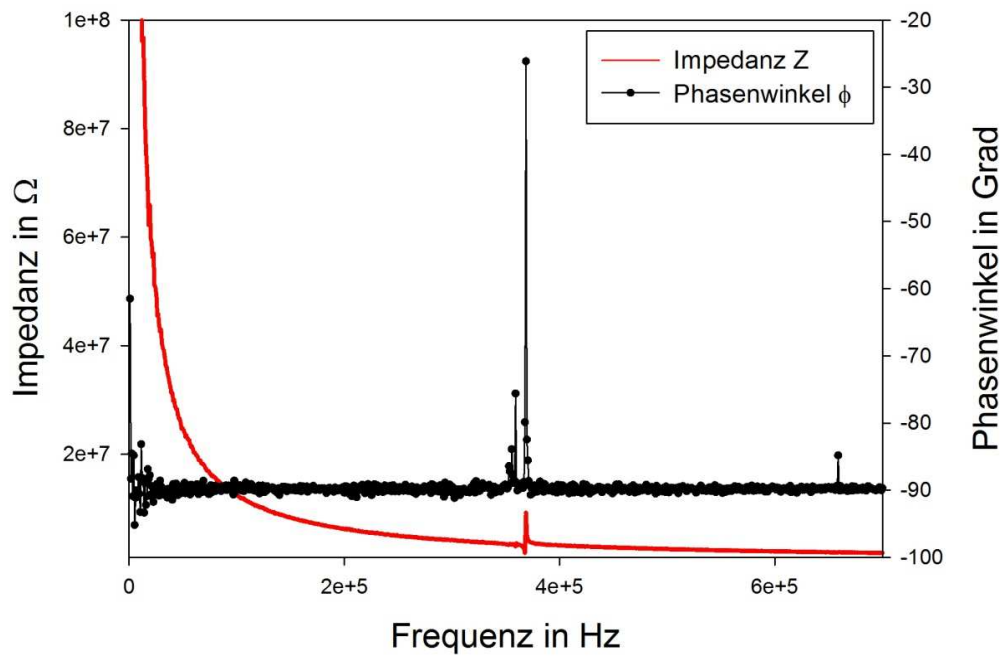


Abbildung 58: Impedanzspektrum der Fresnoit-Glaskeramik Ba075-P4 im Bereich von 1 bis 700 kHz mit Verlauf der Impedanz (rot) und des Phasenwinkels (schwarz)

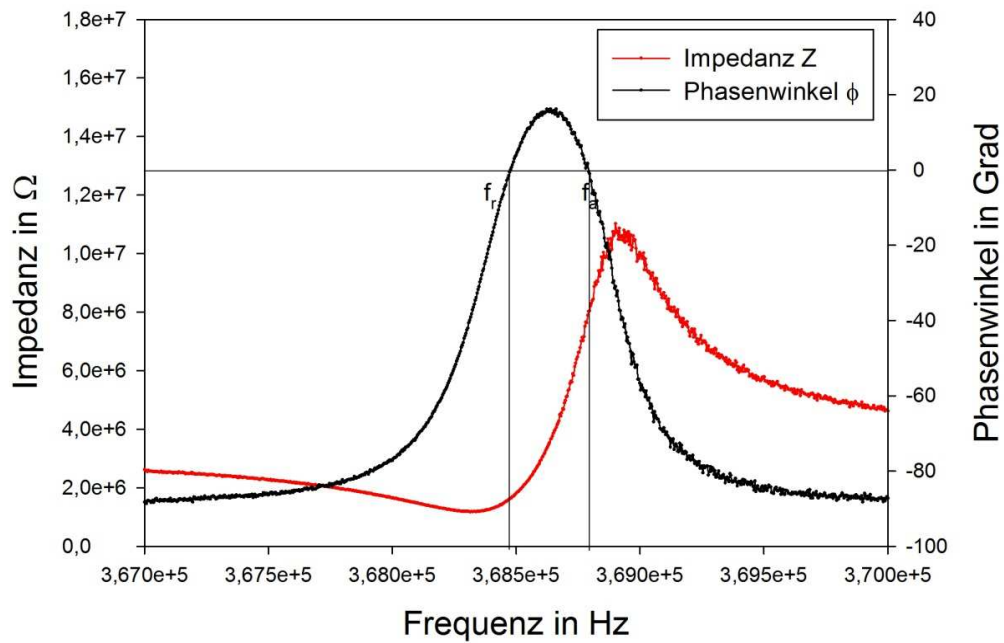


Abbildung 59: Impedanzspektrum im Bereich von 367 bis 370 kHz mit Phasenwinkel sowie Resonanzfrequenz f_r und Antiresonanzfrequenz f_a bestimmt bei $\varphi = 0^\circ$.

5 Diskussion

5.1 Thermochemische Eigenschaften des Grundglases Ba075

Stöchiometrisches Fresnoitglas ($\text{Ba}_2\text{TiSiO}_8$) weist gegenüber anderen, von Keimbildnern freien, Silicatgläsern eine der höchsten Keimbildungsraten auf [54]. Wird dem stöchiometrischen Glas SiO_2 zugesetzt, erhöht sich die Viskosität der Schmelze. Ebenso verringern sich die Keimbildungsrate und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit, da zunächst Diffusion stattfinden muss, welche mit steigendem Anteil des Glasbildners zunehmend geschwindigkeitsbestimmend wird [55]. Folglich findet die Kristallisation im Vergleich zu stöchiometrischen Fresnoitglas erst bei höheren Temperaturen statt [34], [11]. In dieser Arbeit wurde die Glaszusammensetzung $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 + 0,75 \text{SiO}_2$ (Ba075) verwendet, da ein solches Glas eine geringere Tendenz zur spontanen Keimbildung zeigt und damit während der Herstellung einfacher zu handhaben ist. Die DTA-Aufheizkurve des Ba075 Glases zeigt in guter Übereinstimmung mit der Literatur [35] eine Glastransformationstemperatur von $T_g = 730 \text{ °C}$ und einen scharfen Kristallisationspeak, mit einem Onset-Temperatur $T_x = 830 \text{ °C}$ und einem Maximum bei $T_p = 883 \text{ °C}$. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten im Bereich zwischen T_x und T_p steigen exponentiell bis zu einem Wert von $3,6 \text{ µm/ min}$ bei T_p an. Im Glassystem Ba075 ist eine voranschreitende Kristallisation der Fresnoitphase, mit einem stetigen Anstieg der SiO_2 -Konzentration in der Restglasphase verbunden. Folglich steigt für nicht stöchiometrische Fresnoitgläser während der Kristallisation auch die Viskosität der Restglasphase. Dies führt zum Entstehen einer SiO_2 -reichen Diffusionszone um die Kristalle. Wachsen die Fresnoitkristalle gerichtet in Bereiche homogener Stöchiometrie der Glasphase sollten die Wachstumsgeschwindigkeiten diffusionskontrolliert und zeitlich konstant sein [13]. Dies ist unter den Bedingungen einer gerichteten Oberflächenkristallisation gegeben. Die Fresnoitkristalle wachsen anisometrisch am schnellsten entlang der kristallographischen c-Achse. Dadurch verbleiben SiO_2 -reiche Restglaszonen zwischen den Fresnoitkristallen und wan-

dern nicht vor der Kristallisationsfront her [56]. Im Falle einer statistisch orientierten Volumen kristallisation hingegen treffen die SiO₂-reichen Diffusionszonen mit steigendem Kristallisationsgrad der Fresnoitphase vermehrt aufeinander. Dies führt zu einer Verminderung der Wachstumsgeschwindigkeiten. Um die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten dennoch unter vergleichbaren Bedingungen zu bestimmen, wurde die Kristallisation für die verschiedenen Temperaturen jeweils zu einem Zeitpunkt gestoppt, zu dem noch einzelne, gut separierbare Kristalle vorlagen. Für steigende Temperaturen wurde dies auf Grund eines schnelleren Kristallwachstums zunehmend schwieriger, wie die ansteigenden Fehler der bestimmten Kristallwachstumsgeschwindigkeiten zeigen.

Sowohl stöchiometrische als auch nichtstöchiometrische Fresnoitgläser zeigen neben einer schnellen und homogenen Keimbildung und nachfolgender Kristallisation im Volumen [55] eine hohe Tendenz zur gerichteten Oberflächenkristallisation [12]. Beim Anlegen eines starken Temperaturgradienten wird eine Volumen kristallisation, wie in der Literatur [13] [15] beschrieben, jedoch weitgehend verhindert. Thermochemische Untersuchungen, in denen die Lage des Kristallisationspeaks in Abhängigkeit von der Korngröße dargestellt sind, können Hinweise auf den Kristallisationsmechanismus geben [57] [58]. Die Kristallisationspeaks der DTA-Aufheizkurven für verschiedene Aufheizraten und Korngrößen zeigen das Vorliegen eines Oberflächenkristallisations- und eines Volumen kristallisationsmechanismus nebeneinander. Das bei tieferen Temperaturen liegende Maximum T_{p1} wird dabei der Oberflächenkristallisation zugeordnet, das bei höheren Temperaturen liegende Maximum T_{p2} hingegen dem der Volumen kristallisation. Das Verhältnis zwischen beiden Mechanismen ist abhängig von der Oberfläche der gemessenen Proben. Für kleine Korngrößen bzw. große Oberflächen zu Volumen Verhältnisse ist die Oberflächenkristallisation dominanter. Mit steigender Größe bzw. Volumen der Körner prägt sich zunehmend der Peak der Volumen kristallisation aus. Beide Peaks überlagern sich, was dazu führt, dass mit steigender Korngröße die Kristal-

lisation über ein breiteres Temperaturintervall stattfindet. Die Lage von T_p verschiebt sich dabei mit steigender Korngröße zu höheren Temperaturen. Diese Effekte werden in der Darstellung des Kristallisationsgrades α (siehe Abschnitt 4.1.1.) ebenfalls deutlich.

5.2 Oberflächen- und Volumenkristallisation des Glases Ba075

Die Proben der Temperreihe T-3h und T-20h wurden unter isothermen Bedingungen, das heißt ohne Temperaturgradient, kristallisiert. Darum, und auf Grund der DTA-Untersuchungen, ist davon auszugehen, dass in den Proben sowohl Oberflächen- als auch Volumenkristallisation nebeneinander stattfinden. Die unterschiedlichen Kristallisationsmechanismen wurden weiterhin durch die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen grundlegend charakterisiert. Die (00l)-Reflexe in den Diffraktogrammen der Temperreihe T-20h sind deutlich intensiver, wenn die Probenoberfläche gemessen wurde, als die in den Diffraktogrammen der Messungen von senkrecht zur Oberfläche geschnittenen Flächen (Volumen). Diese Intensitätsunterschiede geben bereits Hinweise auf eine gerichtete Oberflächenkristallisation mit einer kristallographischen Orientierung entlang der [001]-Richtung, das heißt die c-Achsen der Kristalle stehen senkrecht zur Oberfläche. Die Intensitäten der Reflexe aus den Diffraktogrammen der Volumenkristallisation stimmen gut mit den Datenbankwerten für Fresnoit (JCPDS-70-1920) überein. Die Kristalle im Volumen zeigen also keine bevorzugte Orientierung.

In der Literatur [59] wurde darüber spekuliert, dass Benitoit ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$) benötigt wird, um eine gerichtete, mit der kristallographischen c-Achse senkrecht zur Oberfläche orientierte Phase in den zum Fresnoit korrespondierenden Germanaten herzustellen. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der Temperreihe T-20h lieferten keinen Hinweis für das Vorhandensein einer Benitoitphase im Ba075 System. Benitoit kann folglich nicht der Grund für eine gerichtete Oberflächenkristallisation im Glassystem Ba075 sein. Im feingekühlten Grundglas konnte lediglich eine Cristobalitphase identi-

ziert werden, die im abgepressten Grundglas ohne Feinkühlung röntgendiffraktometrisch nicht mehr nachweisbar ist. In den Dilatometerkurven wird hingegen für das feingekühlte wie für das abgepresste Grundglas zwischen 200 und 220 °C ein Ausdehnungseffekt nachgewiesen, welcher im abgepressten Glas weniger stark ausgeprägt, aber vorhanden ist. Dieser Effekt wird der Phasenumwandlung zwischen α - und β -Cristobalit [60] zugeordnet und ist für die gerichtete Oberflächenkristallisation nicht relevant. Des Weiteren sind die aus den Dilatometerkurven von T-20h ermittelten T_g -Werte mit zunehmender Kristallinität der Probe zu höheren Temperaturen verschoben. Diese Verschiebung geht ebenfalls mit der im vorherigen Abschnitt 5.1 diskutierten Erhöhung des SiO_2 Anteils in der Restglasphase einher.

In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu sehen, dass in den Fresnoit-Glaskeramiken (T-20h) nadelartige, bis zu 80 μm ins Volumen gewachsene, gerichtete Strukturen an der Oberfläche vorliegen. Diese gerichteten Bereiche konnten auch ohne Temperaturgradient unter isothermen Bedingungen hergestellt werden. In oberflächenkristallisierten Fresnoit-Glaskeramiken, die unter Anlegen eines Temperaturgradienten hergestellt wurden [14], [23], [61], sind für das Fresnoitsystem gerichtete Strukturen mit Größen bis zu 500 μm beschrieben [13]. Unter isothermen Bedingungen, wie in der untersuchten Temperreihe T-20h, wird das Wachstum der gerichteten, nadelartigen Kristalle die von der Oberfläche ausgehen spätestens gestoppt, wenn diese auf die im Volumen gewachsenen Kristalle treffen. Im Volumen liegen sternförmige Kristalle ohne erkennbare Vorzugsorientierung vor. Diese Beobachtungen bestätigen die abgeleiteten Kristallorientierungen, welche aus den in Tabelle 5 dargestellten Intensitätsverhältnissen der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen gewonnen wurden.

Von den Oberflächen der temperaturbehandelten Proben der Temperreihe T-20h konnten EBSD-Muster hoher Qualität aufgenommen werden (siehe Abschnitt 4.2.2.4.). Dies zeigt, dass die Kristalle nicht oder nur von einer wenige Nanometer dicken Glasschicht

überzogen sind. Es sei darauf hingewiesen, dass dies im Gegensatz zu anderen Oberflächen kristallisierten Systemen steht. Die Polfiguren der EBSD-Scans auf den Oberflächen zeigen jeweils einen Ring bei Eulerwinkeln Φ zwischen etwa 50 bis 60 ° (siehe Abbildung 33). Die unmittelbar an der Oberfläche befindlichen Kristalle weisen also keine, wie durch Hinweise aus den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen vermutet wurde, senkrecht zur Oberfläche stehende Orientierung der c-Achse auf. Diese Diskrepanz klärt sich bei Betrachtung des EBSD-Scans über die senkrecht zur Oberfläche stehende Schnittfläche der bei 810 °C temperaturbehandelten Probe (Abbildung 36). Direkt an der Oberfläche bis in eine Tiefe von nur etwa 10 μm ist eine Schicht orientierter Fresnoitkristalle vorhanden, deren kristallographische c-Achsen eine Ausrichtung von 50 bis 60 ° zur Oberfläche zeigen. Wie Wisniewski et al. beschreibt, entspricht diese Ausrichtung einer Orientierung der kristallographischen [101]-Richtung senkrecht zur Oberfläche, wobei die Rotation der Elementarzellen um diese Richtung zufällig verteilt ist. In die EBSD-Muster der Oberflächenscans gehen nur Informationen aus einer Tiefe von bis zu ca. 25 nm ein, während die Informationstiefe im Fall der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen deutlich größer ist [56]. Ab etwa einer Tiefe von 10 μm schließt sich eine zweite Schicht mit größerem Volumenanteil an. In dieser zweiten Schicht zeigen die kristallographischen c-Achsen der Fresnoitkristalle eine Vorzugsorientierung senkrecht zur Probenoberfläche. Auf Grund der größeren Tiefe, aus der die Informationen für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen gewonnen wurden, ist die erste oberflächennahe Schicht in den Diffraktogrammen nicht erkennbar. Die Änderung der Orientierung zwischen den beiden Schichten lässt sich anhand des Kristallwachstums wie folgt erklären: Die an der Oberfläche entstehenden Kristalle wachsen entlang der schnellst wachsenden [001] Richtung (c-Achse) ins Volumen und hindern sich zu einem gewissen Zeitpunkt gegenseitig im Wachstum. Die Kristalle, deren c-Achsen senkrecht zur Oberfläche stehen, erreichen schneller größere Tiefen und kön-

nen ihr Wachstum fortsetzten. Kristalle, deren c -Achsen eine Ausrichtung weniger als 90° zur Oberfläche aufweisen, treffen hingegen aufeinander und behindern sich gegenseitig im Wachstum.

Die Polfiguren des EBSD-Scans der zweiten Schicht zeigen bis zu einer Tiefe von etwa $70\ \mu\text{m}$ eine Vorzugsorientierung der c -Achsen von etwa 90° zur Oberfläche. Die Orientierungen der Kristalle sind jedoch nicht absolut identisch, sondern über einen Bereich von etwa 10° verteilt (siehe Abbildung 36). Eine Vorzugsorientierung in dieser Schicht liegt nur bezüglich der kristallographischen c -Achsen vor, die Orientierung der a - und b - Achsen hingegen sind zufällig verteilt. Ab einer Tiefe von $70\ \mu\text{m}$ wird die Verteilung der Orientierung der kristallographischen c -Achsen immer breiter. Hier treffen die Kristalle der zweiten Schicht auf die im Volumen gewachsenen Kristalle einer dritten Schicht. Durch dieses Aufeinandertreffen wird das gerichtete Wachstum entlang der (001)-Richtung gestoppt. Die im Volumen gewachsenen Kristalle der dritten Schicht zeigen keine Vorzugsorientierung wie bereits durch die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen vermutete wurde.

5.3 Gerichtete Glaskeramiken, hergestellt durch elektrochemisch induzierte Keimbildung

Der Mechanismus der elektrochemisch induzierten Keimbildung beruht auf einer Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} an einem als Kathode fungierenden, in der Schmelze befindlichen Platindraht und wurde 1996 erstmals von R. Keding et al. beschrieben [34]. Die Anwesenheit von Ti^{3+} führt lokal am Platindraht zu einer Verminderung der Viskosität und einer daraus resultierenden Keimbildung (siehe Abschnitt 2.1) mit nachfolgender gerichteter Kristallisation von Fresnoit in der unterkühlten Schmelze [40]. In Schmelzen des Glassystems Ba075 kann dieser Mechanismus in einem Temperaturbereich von etwa 1100 bis $1400\ ^\circ\text{C}$, in dem keine spontane Keimbildung stattfindet, angewendet werden

[35] [55]. Die Probengeometrie, der in diesem Unterkühlungsfenster kristallisierten Glaskeramiken ist, wie in der Literatur beschrieben, von der Temperatur abhängig [55]. In der vorliegenden Arbeit wurden alle mittels elektrochemisch induzierter Keimbildung hergestellten Glaskeramiken bei 1200 °C (4,8 V) kristallisiert. Wird der Draht während der Kristallisation in der Schmelze belassen, sind die Querschnittsflächen (parallel zum Draht) der Wachstumskörper in Übereinstimmung mit vorangehenden Arbeiten nahezu parabelförmig [55].

5.3.1 Quantifizierung der Orientierung

Am schnellsten wachsen die Kristalle, in Übereinstimmung mit der Literatur [39], [34], entlang der [001]-Richtung (c-Achse). Die Wachstumsgeschwindigkeiten entlang der [100]- und [010]- Richtung (a- und b-Achse) sind viel geringer [62]. Die Probenkörper bestehen aus radial vom Draht ausgehend wachsenden, einzelnen Bereichen (siehe Abbildung 37b). Die Orientierung der in Abbildung 43 anhand der kristallographischen c-Achsen dargestellten Bereiche beweisen dieses radiale Wachstum. EBSD-Analysen einer parallel zum Platindraht präparierten Glaskeramik zeigen, dass diese Bereiche unterschiedlicher Orientierung unmittelbar nebeneinander in den Glaskeramiken vorliegen. Innerhalb eines jeden Bereiches ist die Orientierung jedoch sehr homogen (Orientierungsgrad 0,989; Gesamtabweichung in den Eulerwinkeln $\varphi_1, \Phi, \varphi_2 \leq 5^\circ$). Nur ein geringer Anteil der Kristalle weist Abweichungen von der Vorzugsorientierung auf (siehe Abbildung 46). Folglich ist auch die in den Polfiguren (vgl. Abbildung 36 und Abbildung 46) dargestellte Verteilung der Vorzugsorientierung für die nach der Methode der elektrochemisch induzierten Keimbildung hergestellten Glaskeramiken wesentlich schmäler als die Orientierungsverteilung der oberflächenkristallisierten, gerichteten Strukturen (vgl. Abschnitt 5.2). Im Gegensatz zu den letztgenannten wurde in den durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten Glaskeramiken zudem eine Orientierung bezüglich aller kristallographischen Achsen beobachtet. Die Kristall-

texturen innerhalb eines jeden in sich homogen orientierten Bereiches deuten analog zu Ref. [63] auf dendritisches Wachstum hin, wie die in Abbildung 42 a und b dargestellten REM-Aufnahmen zeigen.

5.3.2 Phasenanalyse in unmittelbarer Nähe des Platindrahtes

Das orientierte Wachstum beginnt nicht direkt am Platindraht. Wie die Abbildung 51 zeigt, ist die Oberfläche des Drahtes während des Prozesses korrodiert. Zudem konnte in der den Draht umgebenden Glaskeramik mittels EBSD kristallines Platin (D) detektiert werden. Wie durch Wisnewski et al. beschrieben, geht diese Korrosion auf die Reduktion von Si^{4+} zu elementarem Silicium zurück. Das Platin des Drahtes bildet mit diesem Silicium eine Legierung, welche die Schmelztemperatur des Drahtes bis zu einem Eutektikum bei 830 °C verringern kann [64]. Während des Abkühlens der Glaskeramik, erstarrt die Platinphase in den feinverteilten Strukturen. Unter reduzierender Atmosphäre bei 570 °C reagieren Platin und SiO_2 außerdem zu einer PtSi_3 Phase [65]. In für das Kristallwachstum relevanten Entfernungen vom Draht, wurden keine Hinweise auf das Vorhandensein einer Platin haltigen Phase gefunden. Durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen der mittels elektrochemisch induzierter Keimbildung hergestellten Glaskeramiken wurden durch Vergleich mit der Datenbankdatei JCPDS 70-1920 alle Reflexe der Fresnoitphase zugeordnet (siehe Abbildung 39).

Während des Beschichtens der Fresnoitglaskeramiken mit Platin in der Sputteranlage wurde eine intensive blaue Lumineszenz der Proben beobachtet. Diese Beobachtung gab den Anstoß für die Kathodolumineszenz-Analysen (KL), die wiederum den Hinweis auf das Vorhandensein einer zusätzlichen Phase in unmittelbarer Nähe des Platindrahtes gaben. Neben der Fresnoitphase (A) und der partiell kristallisierten Restglasphase (C), die mit $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$ und 484 nm Licht nahezu gleicher Wellenlänge emittieren, wurde eine weitere Phase (B) gefunden. Diese Phase (B) emittiert das intensivste Licht in der

KL-Aufnahme (siehe Abbildung 47). Des Weiteren ist die Wellenlänge des Lichts im Vergleich zur Fresnoitphase (A) und zur partiell kristallisierten Restglasphase (C) um etwa 13 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Das Verhältnis BaO/SiO₂ dieser im Materialkontrast der REM-Aufnahme leicht dunkler erscheinenden Phase (B) wurde durch EDX- und WDX-Punktanalysen zu 1/2 ermittelt. Die Kristalle der Bariumdisilicat-Phase (B) (BaSi₂O₅) sind, im Gegensatz zu denen der hoch orientierten Fresnoit-Phase (A), kleiner. Sie erreichen Größen von 10 bis 100 µm und zeigen keine Vorzugsorientierung, während die dendritischen Strukturen der Fresnoitphase (A) über mehrere mm ausgebildet sind. Mineralischer Fresnoit (Ba₂TiSi₂O₈) wurde in Sanbornit-Lagerstätten (BaSi₂O₅) in Fresno, Kalifornien gefunden [16], [19]. Bei der in einem Abstand von bis zu 300 µm vom Draht entfernt vorliegenden Bariumdisilicat Phase (B) handelt es sich allerdings nicht um orthorhombisches Sanbornit (BaSi₂O₅) [66], sondern wie die EBSD-Analysen (siehe Tabelle 8) beweisen, um die monokline Hochtemperaturphase des Bariumdisilicats. Am Platindraht liegt, durch Reduktion zu Ti³⁺, ein Mangel an Ti⁴⁺ in der Schmelze vor. Die Ti³⁺-Spezies trägt nicht zur Bildung von Fresnoit bei und liegt, wie durch T. Höche et al. in Ref. [67] beschrieben, nur bis zu einem Abstand von bis zu 2 mm vom Draht vor. Unter Beachtung dieser Bedingungen erscheint die Bildung der titanfreien HT-Bariumdisilicatphase (B) anstelle der Fresnoitphase (A) in Drahtnähe nicht überraschend. Fresnoit kann nur so lange gebildet werden, bis das zur Verfügung stehende Ti⁴⁺ vollständig verbraucht ist. An durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten Fresnoit-Glaskeramiken gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung, wurde durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen eine titanfreie Ba₅Si₈O₂₁ Phase gefunden [39]. Im Unterschied zu den bis zu 100 µm großen Kristallen der HT-Bariumdisilicatphase (B) wurden die nanokristalline Ba₅Si₈O₂₁ Phase allerdings nicht in Drahtnähe, sondern in lamellaren Strukturen der Fresnoit-Glaskeramik beobachtet.

5.3.3 Phasen- und Texturanalyse im Volumen der Glaskeramiken (Abstand 3,3 mm vom Platindraht)

In einem Abstand von etwa 3,3 mm vom Platindraht zeigen REM-Aufnahmen des Gefüges (siehe Abbildung 53) der Glaskeramiken neben den primären Fresnoitdendriten (E) das Vorliegen einer sekundären lamellaren Struktur (F) und einer zwischen beiden befindlichen wabenförmigen Struktur (G). Im von den Lamellen gesäumten Inneren befindet sich ein Bereich partiell kristallisierter Restglasphase (H). Die EBSD-Muster der Dendriten, der Lamellen (F) und der wabenförmigen Strukturen konnten dem Fresnoit zugeordnet werden. Wie die EBSD Orientierungsverteilung in Abbildung 54 zeigt, weisen die Lamellen (F) und auch die wabenförmigen Strukturen (G) die gleiche Orientierung auf wie die primären Fresnoitdendriten (E). Vom inneren Bereich (H) wurden keine EBSD-Muster erhalten. Während die primäre Fresnoitphase (E) ($\lambda_{\max}=484\text{ nm}$) und die lamellaren Strukturen (F) ($\lambda_{\max}=487\text{ nm}$) KL-Licht nahezu gleicher Wellenlänge emittieren, unterscheiden sich die Intensitäten auffällig. Die Strukturen der Lamellen (F) bzw. die in diesem Bereich vorliegenden Kristalle sind kleiner als die der Fresnoit Phase (E). Dadurch ist in den lamellaren Bereichen (F) auch der Anteil von Fresnoit im Anregungsvolumen der KL kleiner und somit auch die Intensität des emittierten Lichtes. Der innere Bereich (H) von dem keine EBSD-Muster erhalten wurden, emittiert Licht mit der höchsten Intensität (siehe Abbildung 54). Die Wellenlänge ($\lambda_{\max}=455\text{ nm}$) des Lichtes aus diesem Bereich ist im Vergleich zu Fresnoit (A, E) und HT-Bariumdisilicat (B) um etwa 30 nm bzw. 12 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Gemäß der Literatur [17], [18] beruht die KL von Fresnoit auf Strahlungsübergängen des fünffach koordinierten Titans. Ebenfalls diskutiert wurde ein Strahlungsübergang unter Einbeziehung von Sauerstoff Defektzentren in den SiO_4 Tetraedern [31], [68]. Eine gesinterte BaSiO_3 Probe (I) emittiert KL-Licht ($\lambda_{\max}=455\text{ nm}$) derselben Wellenlänge wie der innere aus Restglasphase bestehende Bereich (H). Der ursächliche Mechanismus

konnte nicht aufgeklärt werden. Die absoluten Intensitäten des KL-Lichts aus den direkt am Platindraht und den im Abstand von 3,3 mm vom Draht aufgenommenen Spektren (siehe Abbildung 48 und Abbildung 55) sowie die Intensität des von der BaSiO₃ Referenzprobe emittierten KL-Lichts, können nicht miteinander verglichen werden. Die zugrundeliegenden KL-Aufnahmen wurden an verschiedenen Probenorten aufgenommen, dadurch gab es Unterschiede im Fokus und folglich im Durchmesser des auf die Probe treffenden Elektronenstrahls. Diese Tatsache führt zu Unterschieden in der Elektronendichte und resultiert in Unterschieden der absoluten Intensitäten. Aus diesem Grund sind nur die Wellenlängen (λ_{\max} -Werte) aus Messungen an verschiedenen Probenorten bzw. Proben vergleichbar. Eine detaillierte Analyse der chemischen Zusammensetzung der Bereiche aus denen keine EBSD-Muster erhalten wurden und die KL-Licht einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 455$ nm emittieren wurde durch Messung von EDX- und WDX-Elementverteilungen durchgeführt (siehe Abbildung 56). In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen [67] ist Silicium im lamellaren Bereich (F) angereichert und füllt dort die Zwischenräume der Fresnoitlamellen. Weiterhin ist Silicium im inneren Bereich (H) angereichert. Titan ist in den primären Fresnoitdendriten (E) und in den Lamellen (F) angereichert, während Sauerstoff ebenfalls in den lamellaren Strukturen (F), jedoch hauptsächlich im inneren Bereich (H) angereichert ist. Eine Bariumanreicherung wurde in den Fresnoitdendriten (E) und im inneren Bereich (H) detektiert. Eine EDX- und WDX-Punktanalyse zeigte für den inneren Bereich (H) ein BaO/SiO₂ Verhältnis von etwa 1/3 auf, das stöchiometrisch zu einer BaSi₃O₇ (BaSiO₃ + 2 SiO₂) Phase führt. Es kann angenommen werden, dass die Restglasphase, bestehend aus dem überschüssigen SiO₂ und allen während der Kristallisation nicht verbrauchten Komponenten, in den inneren Bereichen akkumuliert wird. Darum scheint es nicht überzeugend, dass sich die partiell glasige Phase (H) hauptsächlich aus Fresnoit oder Bariumdisilicat zusammensetzt. Der innere Bereich (H) sollte vornehmlich aus

Bariumsiliat (BaSiO_3) und dem überschüssigen, amorphen SiO_2 (oder aber kristallinem SiO_2 in der Form von Cristobalit) bestehen. Die genaue Struktur dieses inneren Bereiches (H) konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht eindeutig aufgeklärt werden.

5.3.4 Quantifizierung der piezoelektrischen Eigenschaften

Zur Untersuchung der streng richtungsabhängigen piezoelektrischen Eigenschaften (siehe Abschnitt 2.7) der durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten Glaskeramiken war es zunächst nötig, in sich homogen orientierte Proben definierter Aspektverhältnisse herzustellen [52]. Da sich die Präparation einzelner hoch orientierter Bereiche aus den zylindrischen Glaskeramiken (vgl. Abbildung 37 a und Abbildung 44) extrem schwierig gestaltete, wurden die Herstellungsbedingungen wie folgt verändert: Wird der Draht und die anhaftende Glaskeramik während der Kristallisation mit definierter Geschwindigkeit aus der Schmelze gezogen, können nur die Bereiche wachsen die noch Kontakt zur Schmelze haben. Diese Präparationstechnik ist bereits für durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellte Mullitglaskeramiken beschrieben [69] [70]. Probenkörper solcher einzeln gewachsener, in sich homogen orientierter, dendritischer Bereiche weisen eine trapezförmige Querschnittsfläche (parallel zum Draht) auf. Die Volumina dieser gezogenen Glaskeramiken erreichen dabei Dimensionen von bis zu $4 \cdot 10^3 \text{ mm}^3$. Durch diese Methode können gerichtete Fresnoitstrukturen über eine Distanz von 50 mm erhalten werden (siehe Abbildung 37c). Hingegen sind durch Oberflächenkristallisation nur gerichtete Fresnoitstrukturen im μm Bereich in der Literatur beschrieben [12], [13], [15] [22]. Durch weitere Optimierung der Ziehgeschwindigkeit, also ihre Anpassung an die Kristallwachstumsgeschwindigkeit, können aber vermutlich auch größere dendritische, separat gewachsene Bereiche hergestellt werden. Eine spontane Keimbildung und die resultierende Kristallisation in der Schmelze wirken sich limitierend auf die Größe der Glaskeramiken aus. Da während des Ziehens der Glaskeramiken die obere Ofenabdeckung und der Tiegeldeckel entfernt

werden, entsteht ein Temperaturgradient in der Schmelze. Fällt die Temperatur dabei unter 1100 °C, so findet – bevorzugt an der Oberfläche der Schmelze – eine Kristallisation statt und stört im Falle eines Zusammentreffens mit den gerichteten Glaskeramiken ein weiteres Ziehen.

Im Fresnoit liegen die kristallographische *c*-Achse und die polare Achse der Kristalle parallel zueinander. Ein makroskopisch messbarer piezoelektrischer Effekt besteht jedoch nur wenn die letztgenannten auch eine Vorzugsorientierung bezüglich der Polarität aufweisen [12]. Die Ausrichtung der *c*-Achse, relativ zur Elektrodenfläche in den Proben zur Bestimmung der d_{33} -Werte, wurde mittels EBSD ermittelt. Eine Standardmethode zur Bestimmung der piezoelektrischen Ladungs-/ Deformationskonstante d_{33} ist die Messung am Berlincourt-Meter [51]. Die Ladungs-/ Deformationskonstanten der durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten Glaskeramiken sind für Proben mit quadratischer Elektrodenfläche ($d_{33}= 6,3 \text{ pC/ N}$) und mit runder Elektrodenfläche ($d_{33}= 6,6 \text{ pC/ N}$), im Rahmen des Gerätefehlers von $\pm 5 \%$, nahezu gleich. Folglich hat die Geometrie der Probenkörper (siehe Abbildung 57d) bei dieser Messmethode nur einen sehr geringen Einfluss auf die Ladungs-/ Deformationskonstanten. Ebenso zeigt der aus den Resonanz- und Antiresonanzfrequenzen bestimmte Wert $d_{33}= 6,36 \text{ pC/ N}$ eine gute Übereinstimmung mit den am Berlincourt-Meter ermittelten Werten. In allen Proben stehen die *c*-Achsen, mit einer Abweichung von 4° , nahezu senkrecht zur Elektrodenfläche. Im Vergleich zur Ladungs-/ Deformationskonstante von Fresnoiteinkristallen ($d_{33}= 8 \text{ pC/ N}$) [24] sind die ermittelten d_{33} -Werte der nicht stöchiometrischen Fresnoitglaskeramiken etwa um den Faktor 0,8 kleiner. Ein Grund für diese Verminderung ist die um 4° von der Richtung der wirkenden Kraft abweichende Ausrichtung der *c*-Achsen. Die Ursache dafür liegt in der Probenpräparation, da es sich sehr schwierig gestaltete, die Glaskeramiken exakt senkrecht zur kristallographischen *c*-Achse zu schneiden. Wie drastisch sich Orientierungseffekte auf die piezoelekt-

rischen Eigenschaften auswirken, zeigt sich an einer Probe deren c-Achsen um 21° von der senkrechten Ausrichtung zur Elektrodenoberfläche abweichen. Die gemessene Ladungs-/ Deformationskonstante ist mit $d_{33} = 4 \text{ pC/ N}$ deutlich kleiner als in den Proben, deren c-Achsen um 4° abweichen. Das Hauptkriterium für die Verminderung der d_{33} -Werte im Vergleich zum Einkristall ist aber der additive SiO_2 Anteil in den Glaskeramiken des Typs Ba075. Dadurch beträgt der maximale Volumenanteil der hochorientierten, piezoelektrischen Fresnoitphase nur etwa 85 % (siehe Tabelle 6). Da keine weiteren piezoelektrischen Phasen in den Glaskeramiken gefunden wurden und der Orientierungsgrad der Fresnoitphase mit 0,989 sehr hoch ist, wird die Größenordnung der piezoelektrischen Eigenschaften hauptsächlich durch den Anteil der Restglasphase beeinflusst. Wie durch Halliyal et al. in Ref. [12] für oberflächenkristallisierte, stöchiometrische Fresnoitglaskeramiken beschrieben, weisen diese auch ohne erhöhten SiO_2 Anteil eine Verminderung der Ladungs-/Deformationskonstante ($d_{33} = 7 \text{ pC/ N}$) auf [24]. Da es sich um Glaskeramiken handelt und diese meist aus einer oder mehreren kristallinen Phasen und einem gewissen Anteil an amorpher Restglasphase bestehen [44], ist einerseits der Anteil der kristallinen Fresnoitstrukturen auch in den stöchiometrischen Glaskeramiken kleiner als 100 %. Andererseits sind die Orientierungsverteilungen in solchen durch Oberflächenkristallisation hergestellten Glaskeramiken deutlich breiter als in den durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten Glaskeramiken, wie die Polfiguren der EBSD-Scans (vgl. Abbildung 35 und Abbildung 46) beweisen. Es ist folglich davon auszugehen, dass sich Orientierungseffekte bedingt durch den geringeren Orientierungsgrad in oberflächenkristallisierten Fresnoitglaskeramiken in größerem Ausmaß auf die piezoelektrischen Eigenschaften auswirken, als in den hochorientierten, durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten Glaskeramiken.

6 Zusammenfassung

Gerichtete Fresnoitstrukturen im Glassystem Ba075 ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 + 0,75 \text{SiO}_2$) wurden einerseits durch Temperaturbehandlung der Gläser und eine daraus resultierende, gerichtete Oberflächenkristallisation, andererseits durch die Methode der elektrochemisch induzierten Keimbildung hergestellt. EBSD erwies sich als mächtige Analysenmethode zur Quantifizierung der Kristallorientierungen in Fresnoit-Glaskeramiken. In den oberflächenkristallisierten Proben existiert eine etwa 60 μm dicke oberflächennahe Schicht deren Kristalle eine Vorzugsorientierung der kristallographische c-Achsen senkrecht zur Oberfläche aufweisen. Bezüglich der a- und b- Achsen liegt keine Vorzugsorientierung vor.

Das gerichtete Wachstum wird durch die Konkurrenz der gleichzeitig auftretenden Volumenkristallisation gestoppt. Wie thermochemische Untersuchungen des Glases belegen, ist das Verhältnis zwischen Oberflächen- und Volumenkristallisation abhängig von der Korngröße der untersuchten Proben, wobei mit abnehmender Korngröße der Mechanismus der Oberflächenkristallisation zunehmend vorherrscht. Die elektrochemisch induzierte Keimbildung führt dagegen zu deutlich größer dimensionierten, dendritisch gewachsenen Strukturen im Zentimeterbereich. Das Hauptwachstum erfolgt entlang der kristallographischen [001]-Richtung (c-Achse). Innerhalb eines Dendriten ist die Orientierung bezüglich aller kristallographischen Achsen extrem homogen. Im Vergleich zu den durch gerichtete Oberflächenkristallisation hergestellten Glaskeramiken, sind die durch EBSD-Analysen ermittelten Orientierungsverteilungen deutlich schmaler. Daraus resultiert ein hoher Orientierungsgrad (0.989). Es wurden nur wenige von der Vorzugsorientierung abweichende Kristalle gefunden. Neben der Fresnoitphase, wurden in den durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten Glaskeramiken durch Kombination der Analysemethoden REM, EBSD, KL, EDX und WDX zwei Bariumsilicatphasen gefunden. In unmittelbarer Nähe des Platindrahtes, wo die Ti^{4+}

Konzentration durch Reduktion zu Ti^{3+} vermindert ist, wurde eine Hochtemperaturphase des Bariumdisilicats gefunden. Im Gegensatz zur hochorientierten Fresnoitphase liegt in der HT-Bariumdisilicatphase keine Vorzugsorientierung vor. In einem Abstand von 3,3 mm vom Platindraht, liegt Titan wie im Gros der Glaskeramik nur als Ti^{4+} vor. In diesem Teil der Probe wurde eine Struktur bestehend aus einer $BaSiO_3$ Phase und einer amorphe SiO_2 -reichen Phase neben der Fresnoitphase gefunden. Fresnoit liegt in diesem Bereich auch in feinen lamellaren und wabenförmigen Strukturen vor. Diese weisen dieselbe Orientierung wie die Fresnoitdendriten auf. Die piezoelektrischen Eigenschaften gerichteter, durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellter Glaskeramiken wurden nach derzeitigem Kenntnisstand erstmals charakterisiert und beweisen auch bezüglich der Polarität das Vorliegen einer Vorzugsorientierung. Durch den Anteil an additivem SiO_2 in der Glaszusammensetzung vermindert sich der Volumenanteil der piezoelektrischen Fresnoitphase in der Glaskeramik im Vergleich zum Einkristall. Dadurch weisen die piezoelektrischen Ladungs-/ Deformationskonstanten geringere Werte auf als die des Einkristalls, sind aber auf Grund des hohen Orientierungsgrades nicht weit von denen der durch Oberflächenkristallisation hergestellten, stöchiometrischen Fresnoit-Glaskeramiken entfernt. Ein interessanter Ansatz für zukünftige Arbeiten ist die Bestimmung der piezoelektrischen Eigenschaften, der durch Oberflächenkristallisation hergestellten, Glaskeramiken, des nicht-stöchiometrischen System $Ba_2TiSi_2O_8 + 0,75 SiO_2$. Dies setzt zunächst eine Erhöhung der Dicke der gerichteten Schicht, beispielsweise durch Nutzung eines Temperaturegradienten, voraus. Ab einer Schichtdicke von 250 μm scheint die Präparation von Dünnschliffproben zur Messung der piezoelektrischen Ladungs-/ Deformationskonstante möglich. Ebenso könnte die Bestimmung der piezoelektrischen Eigenschaften der durch elektrochemisch induzierte Keimbildung hergestellten Strontium-Titan-Silicate einen Schwerpunkt für nachfolgende Arbeiten sein.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids*, 219, 212–218, 1997.
- [2] E. Roeder, *J. Non-Cryst. Solids*, 5, 377–388, 1970 / 71.
- [3] P. W. Atkinson, D. I. H. McMillan, *J. Mater. Sci.*, 12, 443–450, 1977.
- [4] S. Habelitz, G. Carl, C. Rüssel, C. Moiescu, C. Jana. *J. Non-Cryst. Solids*, 248, 176–182, 1999.
- [5] C. Rüssel, C. Moiescu, C. Jana. *J. Non-Cryst. Solids*, 248, 169–175, 1999.
- [6] L. Durand, F. Kircher, P. Regnier, D. Chateigner, N. Pallerin, F. J. Gotor, P. Simon, P. Odier, *Supercond.Sci. Technol.*, 8 (4), 214, 1995.
- [7] C. L. Booth and G. E. Rindone, *J. Am. Cer. Soc.*, 47 (1), 25–29, 1964.
- [8] G. Carl, C. Rüssel, K. Marchetti, E. Roeder, B. R. Durschang, *Glastech. Ber. Glass Sei. Technol.*, 67, 171–177, 1994.
- [9] J. Deubener, R. Brückner, *J. Non-Cryst. Solids*, 209 (1-2), 96–111, 1997.
- [10] N. Toyohara, Y. Benino, T. Fujiwara, S. Tanaka, K. Uematsu, T. Komatsu, *Physica C: Superconductivity*, 420 (3-4), 88–94, 2005.
- [11] N. Toyohara, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *Solid State Comm.*, 140 (6), 299–303, 2006.
- [12] A. Halliyal, A. S. Bhalla, R. E. Newnham, and L. E. Cross, *Ferroelectrics*, 38 (1), 781–784, 1981.
- [13] Y. Ochi, T. Meguro, K. Kakegawa, *J. Europ. Cer. Soc.*, 26 (4-5), 627–630, 2006.

- [14] A. Halliyal, A. S. Bhalla, L. E. Cross, R. E. Newnham, *J. Mater. Sci.*, 20 (10), 3745–3749, 1985.
- [15] A. Halliyal, A. S. Bhalla, R. E. Newnham, L. E. Cross, *J. Mater. Sci.*, 16 (4), 1023–1028, 1981.
- [16] R. A. Matthews, A. Pabst, J.T. Alfors, M.C. Stinton, *Am. Mineral.*, 50, 314–341, 1963.
- [17] G. Blasse, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 30 (8), 2283–2284, 1968.
- [18] G. Blasse, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 41 (5), 639–641, 1979.
- [19] S. J. Louisnathan, P. B. Moore, *Z. Kristallographie*, 130, 438–448, 1969.
- [20] Y. Ochi. *Mater. Res. Bull.*, 41 (4), 740–750, 2006.
- [21] A. Halliyal, A. S. Bhalla, R. E. Newnham, L. E. Cross, T. R. Gururaja, *J Mater. Sci.*, 17 (1), 295–300, 1982.
- [22] A. Halliyal, A. Safari, A. S. Bhalla, R. E. Newnham, L. E. Cross, *J.Am. Ceram. Soc.*, 67 (5), 331–335, 1984.
- [23] A. Halliyal, A. S. Bhalla, L. E. Cross, *Ferroelectrics*, 62 (1), 3–9, 1985.
- [24] A. Halliyal, A. S. Bhalla, S. A. Markgraf, L. E. Cross, R. E. Newnham, *Ferroelectrics*, 62 (1), 27–38, 1985.
- [25] M. Kimura, Y. Fujino, T. Kawamura, *Appl. Phys. Lett.*, 29 (4), 227–228, 1976.
- [26] H. Tippmann G. Pouilly H. Guedu H. H. Schmid, P. Genequand, *J. Mater. Sci.*, 13 (10), 2257–2265, 1978.
- [27] J. Eckstein, K. Recker, F. Wallrafen, *Naturwissenschaften*, 63 (9), 435–435, 1976.

- [28] D. J. Zhang and X. Yao, *J. Inorg. Mater.*, 19 (2), 307–312, 2004.
- [29] P. S. Bechthold, S. Haussühl, E. Michael, J. Eckstein, K. Recker, F. Wallrafen, *Phys. Lett. A*, 65 (5-6), 453–454, 1978.
- [30] Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *J. Appl. Phys.*, 95 (7), 3503–3508, 2004.
- [31] Y. Takahashi, K. Kitamura, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (9), 091110, 2005.
- [32] T. Honma, R. Ihara, Y. Benino, R. Sato, T. Fujiwara, T. Komatsu, *J Non-Cryst. Solids*, 354 (2-9), 468–471, 2008.
- [33] T. Honma, T. Komatsu, Y. Benino, *J. Mater. Res.*, 23, 885–888, 2008.
- [34] C. Rüssel R. Keding, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100, 515, 1996.
- [35] R. Keding, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids*, 219, 136–141, 1997.
- [36] V. R. Mastelaro, R. Keding, *J. Non-Cryst. Solids*, 282 (2-3), 181–187, 2001.
- [37] R. Keding, C. Rüssel, *J. Mater. Sci.*, 39 (4), 1433–1435, 2004.
- [38] M. Schneider, W. Richter, R. Keding, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids*, 226 (3), 273–280, 1998.
- [39] T. Höche, R. Keding, C. Rüssel, R. Hergt, *J. Mater. Sci.*, 34 (1), 195–208, 1999.
- [40] R. Keding, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (16-17), 1441–1446, 2005.
- [41] I. Avramov, R. Keding, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids*, 272 (2-3), 147–153, 2000.

- [42] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, 2. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage.*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.
- [43] H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaft.*, 3. neubearbeitete Auflage. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg - New York, 1988.
- [44] W. Vogel, *Glass Chemistry, 2nd Edition*, Springer-Verlag, 1992.
- [45] J. Bohm, W. Kleber, H.-J-Bautsch, *Einführung in die Kristallographie, 18. Auflage.* Verlag Technik GmbH, Berlin, 1998.
- [46] P. F. Schmidt. *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, Band 444: Messtechnik*, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994.
- [47] L. Ozawa. *Cathodoluminescence - Theory and Applications*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.
- [48] *Hilfe- Menu des Softwarepaketes EDAX- Genesis 5.2.1.*
- [49] B. L. Adams, A. J. Schwartz, M. Kumar, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, 2000.
- [50] P. Curie, J. Curie, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 91, 294, 1880.
- [51] R. E. Newnham, *Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure*, Oxford University Press, 2005.
- [52] DIN EN 50324 1-3, *Piezoelektrische Eigenschaften von keramischen Werkstoffen und Komponenten*, Beuth Verlag GmbH, 2002.
- [53] P. B Macedo, C. J. Montrose, J. Schroeder, R. Mohr, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 510–514, 1973.

- [54] A. A. Cabral, V. M. Fokin, E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids*, 343 (1-3), 85–90, 2004.
- [55] R. Keding, *Dissertation*, Friedrich-Schiller Universität, Jena, 1997.
- [56] W. Wisniewski, M. Nagel, G. Völksch, C. Rüssel, *Cryst. Growth & Design*, 10 (3), 1414–1418, 2010.
- [57] A. Duran M. J. Pascual, C. Lara, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 47, 572–581, 2006.
- [58] I. W. Donald, *J. Mater. Sci.*, 30, 904–915, 1995.
- [59] H. Masai, T. Fujiwara, H. Mori, Y. Benino, T. Komatsu, *J. Appl. Phys.*, 101 (12), 123505, 2007.
- [60] S. Hatch, D. M.; Ghose, *Phys. Chem. Minerals*, 17, 554–562, 1991.
- [61] S. A. Markgraf, A. Halliyal, A. S. Bhalla, R. E. Newnham, C. T. Prewitt, *Ferroelectrics*, 62 (1), 17–26, 1985.
- [62] A. A. Cabral, V. M. Fokin, E. D. Zanotto, C. R. Chinaglia, *J. Non-Cryst. Solids*, 330 (1-3), 174–186, 2003.
- [63] W. Wisniewski, M. Nagel, G. Völksch, C. Rüssel, *Cryst. Growth & Design*, 10 (4), 1939–1945, 2010.
- [64] D. S. Su, G. Rupprechter, K. Hayek, D. Wang, S. Penner, R. Schlögl, *J. Catal.*, 219 (2), 434–441, 2003.
- [65] N. I. Jaeger R. Lamber, *J. Appl. Phys.*, 70, 457–461, 1991.
- [66] R. M. Douglass, *Am. Mineralog.*, 43, 517–536, 1958.

- [67] T. Höche, H. J. Kleebe, R. Brydson, *Phil. Mag. A*, 81 (4), 825–839, 2001.
- [68] N. G. Shang, U. Vetter, I. Gerhards, H. Hofsäss, C. Ronning, M. Seibt, *Nanotechnology*, 17 (13), 3215, 2006.
- [69] R. Carl, *Dissertation*, Friedrich-Schiller Universität, Jena, 2007.
- [70] R. Carl, W. Wisniewski, C. Rüssel, *Cryst. Growth & Design*, 10 (7), 3257–3262, 2010.

Danksagung

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. C. Rüssel für die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung während der vergangenen drei Jahre.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr. D. Stachel für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Weiterhin sei Herrn Dr. G. Völksch und Herrn Wolfgang Wisniewski für die Anfertigung von zahlreichen elektronenmikroskopischen Bildern und für die Durchführung von ebenso vielen Analysen gedankt.

Ganz besonderer Dank gilt Dr. M. Müller und Dr. C. Bocker für das freundschaftliche Verhältnis und darüber hinaus für die zahlreichen Hilfestellungen bei Fragen aller Art.

Für ein sehr angenehmes Arbeitsklima und inspirierende Diskussionen danke ich meinen Laborkollegen Marc, Sandra, Marita und nicht zuletzt Frau A. Hacker.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Otto-Schott-Instituts bedanken, die mich in den letzten drei Jahren unterstützt haben und von deren Erfahrung ich profitieren durfte. Speziell herausstellen möchte ich dabei Frau G. Möller, die unzählige Proben für mich bearbeitet und damit maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Daneben möchte ich Herrn C. Borschel für die KL-Messungen und Frau Dr. F. Lindner sowie Herrn S. Kolb von der Robert Bosch GmbH, Stuttgart für die Messung der Impedanzspektren bedanken.

Abschließend gebührt der größte Dank meinen Eltern, meiner Freundin Sarah, ihrer Familie und meinen Freunden, Sabine, Daniel und Thomas die den Rahmen für das Gelingen der Arbeit geschaffen haben.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Marcus Sebastian Nagel
Geburtsdatum: 20. Januar 1978
Geburtsort: Arnstadt
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig



Akademische Ausbildung

11/2007 bis 3/2011 Promotion
am Otto-Schott-Institut, Friedrich-Schiller-Universität in
Jena, in der Arbeitsgruppe von Prof. C. Rüssel

11/2007 bis 11/2010 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Otto-Schott-Institut

4/1998 bis 11/2007 Studium der Chemie
an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena
Abschluss: Diplom

10/1997 bis 3/1998 Studium des Wirtschaftsingenieurwesens
an der Martin-Luther-Universität in Halle

Zivildienst

9/1996 bis 9/1997 Gemeindeverwaltung Neudietendorf im Bereich „Umwelt
und Landschaftspflege“

Schulische Ausbildung

9/1991 bis 6/1996 Besuch des Staatlichen Gymnasiums in Neudietendorf
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 2. 2. 2011

Marcus Nagel
