

---

**Elektronenmikroskopische Untersuchung des  
Einflusses elektrischer Felder auf das Sinterverhalten  
von Oxidkeramiken**

Electron microscopy study of the influence of electric fields on the sintering  
behavior of oxide ceramics

---

**Dissertation**

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

der Georg-August-Universität Göttingen

im *Promotionsstudiengang Physik*

der *Georg-August University School of Science (GAUSS)*

---

vorgelegt von

**Danny Schwarzbach**

aus Holzminden

---

Göttingen, 2023

### **Betreuungsausschuss**

Prof. Cynthia A. Volkert, Ph.D.

Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Michael Seibt

IV. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Rafal Dunin-Borkowski

Forschungszentrum Jülich GmbH

### **Mitglieder der Prüfungskommission**

#### **Referentin:**

Prof. Cynthia A. Volkert, Ph.D.

Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

#### **Koreferent:**

Prof. Dr. Michael Seibt

IV. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

### **Weitere Mitglieder der Prüfungskommission**

Prof. Dr. Vasily Moshnyaga

I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Hans-Christian Hofsäss

II. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

PD Dr.-Ing. Helmut Klein

Kristallographisch-mineralogisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Christian Jooß

Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

**Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 2023**



*«Mikroskope und Fernrohre verwirren eigentlich den reinen Verstand.»*  
– Johann Wolfgang von GOETHE (1749 - 1832) [1]

*Für meine Eltern!*



# Abkürzungsverzeichnis

<b>AFM</b>	Rasterkraftmikroskop ( <i>atomic force microscope</i> )
<b>BF</b>	Hellfeld ( <i>bright field</i> )
<b>BKD</b>	<i>backscatter Kikuchi diffraction</i>
<b>DF</b>	Dunkelfeld ( <i>dark field</i> )
<b>DMF</b>	Dimethylformamid
<b>EBIC</b>	<i>electron beam induced current</i>
<b>EBSD</b>	Elektronenrückstreubeugung ( <i>electron backscatter diffraction</i> )
<b>EDX</b>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie ( <i>energy dispersive x-ray spectroscopy</i> )
<b>EELS</b>	Elektronenenergieverlustspektroskopie ( <i>electron energy loss spectroscopy</i> )
<b>EFTEM</b>	Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>energy filtered transmission electron microscopy</i> )
<b>ELNES</b>	Energieverlust-Nahkantenstruktur ( <i>energy-loss near-edge structure</i> )
<b>EBSP</b>	Elektronenrückstreubeugungsmuster ( <i>electron backscatter diffraction pattern</i> )
<b>ETEM</b>	Umgebungstransmissionselektronenmikroskop ( <i>environmental transmission electron microscope</i> )
<b>FAST</b>	Feld-Aktivierte Sintertechnik ( <i>field assisted sintering technology</i> )
<b>FEA</b>	Finite-Elemente-Analyse ( <i>finite element analysis</i> )

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

<b>FEG</b>	Feldemissionsquelle ( <i>field emission gun</i> )
<b>FIB</b>	Fokussierter Ionenstrahl ( <i>focused ion beam</i> )
<b>FS</b>	Flashintern ( <i>flash sintering</i> )
<b>FWHM</b>	Halbwertsbreite ( <i>full width at half maximum</i> )
<b>GIF</b>	<i>gatan image filter</i>
<b>HRTEM</b>	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>high resolution transmission electron microscopy</i> )
<b>MAD</b>	Metallorganische Aerosol Deposition ( <i>metal organic aerosol deposition</i> )
<b>MBE</b>	Molekularstrahlepitaxie ( <i>molecular beam epitaxy</i> )
<b>MEMS</b>	Mikrosystem ( <i>microelectromechanical systems</i> )
<b>ML</b>	Monolage
<b>MSFS</b>	Mehrstufiges Flash-Sintern ( <i>multi-step flash sintering</i> )
<b>PLD</b>	Gepulste Laserdeposition ( <i>pulsed laser deposition</i> )
<b>PIPS</b>	Präzisionsionenpoliersystem ( <i>precision ion polishing system</i> )
<b>PVA</b>	Polyvinylalkohol
<b>RS</b>	Resistives Schalten ( <i>resistive switching</i> )
<b>SAED</b>	<i>selected area electron diffraction</i>
<b>SEM</b>	Rasterelektronenmikroskopie ( <i>scanning electron microscopy</i> )
<b>SI</b>	Spektrale Bildgebung ( <i>spectrum imaging</i> )
<b>SPS</b>	<i>spark plasma sintering</i>
<b>SRIM</b>	<i>stopping and range of ions in matter</i>
<b>STEM</b>	Rastertransmissionselektronenmikroskopie ( <i>scanning transmission electron microscopy</i> )

<b>STO</b>	SrTiO <sub>3</sub>
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>transmission electron microscope</i> )
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Titandioxid
<b>XANES</b>	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie ( <i>x-ray absorption near-edge structure spectroscopy</i> )
<b>XPS</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie ( <i>x-ray photoelectron spectroscopy</i> )
<b>XRD</b>	Röntgendiffraktometrie ( <i>x-ray Diffraction</i> )
<b>YSZ</b>	Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkoniumdioxid
<b>ZLP</b>	Verlustfreier Peak ( <i>zero loss peak</i> )
<b>ZnO</b>	Zinkoxid



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Wissenschaftlicher Hintergrund und Stand der Forschung</b>	<b>7</b>
2.1. Mikrostruktur . . . . .	7
2.1.1. Kornwachstum . . . . .	7
2.1.2. Normales und abnormales Kornwachstum . . . . .	9
2.1.3. Triebkraft . . . . .	10
2.1.4. Hemmende Einflüsse auf das Kornwachstum . . . . .	11
2.1.4.1. Solute Drag-Modell . . . . .	11
2.1.4.2. Pore Drag-Modell . . . . .	11
2.1.5. Zwillingskornbildung . . . . .	12
2.2. Kristallfeldaufspaltung . . . . .	15
2.3. Konventionelles Sintern . . . . .	17
2.3.1. Triebkräfte des Sinterns . . . . .	17
2.3.2. Ablauf des Prozesses . . . . .	17
2.3.3. Beschreibung des Mechanismus . . . . .	19
2.4. Der Flash Sinter-Prozess . . . . .	21
2.4.1. Joulesche Erwärmung . . . . .	24
2.4.2. Frenkel-Paare . . . . .	27
2.4.3. Partielle elektrochemische Reduktion . . . . .	28
2.4.4. Dielektrischer Durchschlag . . . . .	29
2.4.5. Hot Spot-Bildung . . . . .	30
2.5. Resistives Schalten . . . . .	31
2.6. Materialsysteme . . . . .	33
2.6.1. Zinkoxid . . . . .	33
2.6.2. Titandioxid . . . . .	35

<b>3. Experimentelle Methoden</b>	<b>37</b>
3.1. Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	37
3.2. Rasterelektronenmikroskopie (SEM) . . . . .	38
3.2.1. In-situ-SEM-Lightning-MEMS-Chip-Halter . . . . .	39
3.2.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) . . . . .	41
3.2.3. Elektronenrückstreubeugung (EBSD) . . . . .	42
3.3. Focused Ion Beam (FIB) . . . . .	43
3.4. Precision Ion Polishing System (PIPS) . . . . .	44
3.5. [Raster]Transmissionselektronenmikroskopie ([S]TEM) . . . . .	45
3.5.1. Präparation der TEM-Proben . . . . .	48
3.5.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) . . . . .	49
3.5.2.1. Zero-Loss Peak und Low-Loss Bereich . . . . .	50
3.5.2.2. Core-Loss Bereich . . . . .	52
3.5.2.3. Auswerteverfahren . . . . .	52
3.6. In-situ Probenhalter . . . . .	56
3.6.1. Gatan-Heizhalter . . . . .	57
3.6.2. DENSSolutions Lightning-Halter . . . . .	57
3.7. Metallorganische Aerosol Deposition (MAD) . . . . .	57
3.8. Finite-Elemente Simulationen . . . . .	60
3.9. Verwendung der Materialsysteme . . . . .	61
<b>4. Elektrische Felder in ZnO-Grünkörpern</b>	<b>63</b>
4.1. Motivation . . . . .	64
4.2. Grundcharakterisierung . . . . .	64
4.3. Grünkörperqualitätsuntersuchungen . . . . .	66
4.3.1. TEM-Untersuchungen . . . . .	66
4.3.2. SEM-Untersuchungen . . . . .	68
4.4. In-situ elektronenmikroskopische Untersuchungen bei Flash-Sinter-Parametern	70
4.4.1. Grünkörper im TEM . . . . .	71
4.4.2. Grünkörper im SEM . . . . .	73
<b>5. Elektrische Felder in ZnO-Dünnschichten</b>	<b>77</b>
5.1. Motivation . . . . .	78
5.2. Grundcharakterisierung . . . . .	78
5.3. In-situ Flash Annealing TEM Messungen . . . . .	81
5.4. Finite-Elemente-Simulation zur Temperaturentwicklung . . . . .	85



5.5. Kontamination durch FIB-Gallium . . . . .	87
5.5.1. Beschreibung des Experiments und zusätzliche Effekte . . . . .	87
5.5.2. Pre- und post-mortem EELS-Analyse . . . . .	90
5.5.3. Simulationen zur Ga-Implantation . . . . .	93
5.5.3.1. Statische Berechnung . . . . .	93
5.5.3.2. Dynamische Berechnung . . . . .	95
5.5.4. Zersetzung durch Oxidation im TEM . . . . .	98
<b>6. Elektrische Felder und TiO<sub>2</sub></b>	<b>103</b>
6.1. Motivation . . . . .	104
6.2. Probenherstellung und Versuchsdurchführung mit elektrischen Feldern . . .	104
6.3. Charakterisierung . . . . .	107
6.4. TEM-Proben und Zwillingskorngrenzuntersuchung . . . . .	115
6.5. Elektrodenabhängige elektronische Struktur . . . . .	120
6.5.1. Energieauflösung der EELS-Messungen . . . . .	120
6.5.2. Statistischer und systematischer Fehler in EELS-Messungen und Überarbeitung der Ergebnisse . . . . .	121
6.5.2.1. Nähere Beschreibung der Fehlerquellen und Einordnung der Titandioxid-Ergebnisse . . . . .	122
6.5.2.2. Abhängigkeit der Energiekantenpositionen vom Kippwinkel	124
6.5.3. Elementzusammensetzung . . . . .	125
6.5.4. Kristallfeldaufspaltung . . . . .	127
<b>7. Diskussion</b>	<b>131</b>
7.1. Ex und in-situ ZnO-Grünkörperuntersuchungen . . . . .	132
7.1.1. Qualitätsunterschiede in den Grünkörpern . . . . .	132
7.1.1.1. Kontaminationsschicht durch Bindemittel . . . . .	132
7.1.1.2. Einfluss der Kontaminationsschicht auf die elektrische Leit- fähigkeit . . . . .	133
7.1.2. Untersuchung der Grünkörper bei Flash-Sinter-Parametern . . . . .	134
7.1.2.1. Flash Sintern an Grünkörpern im TEM . . . . .	134
7.1.2.2. Fremdphasen und Elementzusammensetzungen . . . . .	134
7.1.2.3. Schmelzprozesse und Hot Spot-Bildung . . . . .	135
7.1.3. Fazit . . . . .	136

7.2.	In-situ ZnO-Dünnschichtuntersuchungen . . . . .	137
7.2.1.	Flash-Annealing-Experimente . . . . .	137
7.2.1.1.	Vergleich der Dünnschichtexperimente mit der Literatur . . . . .	137
7.2.1.2.	Mögliche, zugrundeliegende Prozesse . . . . .	138
7.2.1.3.	Vergleiche mit in der Literatur beschriebenen Effekten . . . . .	139
7.2.2.	Gegenüberstellung der Prozessparameter von Flash Annealing und Flash Sintering und Beschreibung der Temperaturentwicklung . . . . .	140
7.2.2.1.	Modelle für die Temperaturentwicklung . . . . .	141
7.2.3.	Resistives Schalten als mögliche Erklärung . . . . .	142
7.2.3.1.	Resistives Schalten vs. Flash Sintern . . . . .	142
7.2.4.	Ga-Verunreinigung durch den Einsatz der FIB . . . . .	145
7.2.4.1.	Photoresist als Ga-Reservoir . . . . .	146
7.2.4.2.	Monte-Carlo-Simulationen zur Ionenimplantation . . . . .	147
7.2.4.3.	Retardierende Leitfähigkeit als Folge von Ga/ZnO- Mischphase . . . . .	147
7.2.4.4.	Minimierung der Ga-Konzentration . . . . .	148
7.2.4.5.	Unterschiede zwischen der Flash-annealten und Ga- kontaminierten Probe . . . . .	149
7.2.4.6.	Neu-Interpretation der Phasen des Flash Sinterns . . . . .	149
7.2.5.	Fazit . . . . .	150
7.3.	Post-mortem DC Rutil-Untersuchungen . . . . .	151
7.3.1.	Mikrostrukturelle Entwicklung . . . . .	151
7.3.1.1.	Kornwachstum unter thermischer Aktivierung mit stati- schem Feld . . . . .	151
7.3.1.2.	Zwillingskornausbildung . . . . .	153
7.3.1.3.	Mögliche Mechanismen für die Zwillingskornausbildung . . . . .	154
7.3.2.	Stöchiometrische Änderungen aufgrund der Elementzusammensetzung	155
7.3.3.	Tendenzen aus der Kristallfeldaufspaltung . . . . .	155
7.3.3.1.	Zusammenhang zwischen Elementzusammensetzung und Kristallfeldaufspaltung . . . . .	156
7.3.3.2.	Abhängigkeit der Energiekantenpositionen der EELS- Messungen vom Kippwinkel . . . . .	158
7.3.3.3.	Vergleichbarkeit der Kristallfeldaufspaltungen mit verschie- denen Literaturdaten . . . . .	158
7.3.4.	Reduktion oder Oxidation . . . . .	160

---

7.3.5. Ursprung der beobachteten Effekte . . . . .	162
7.3.6. Fazit . . . . .	164
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>165</b>
<b>A. Zusätzliche Abbildungen und Tabellen</b>	<b>169</b>
A.1. Aus Theorie und Methoden . . . . .	169
A.2. ZnO-Grünkörpern und Bindemittel . . . . .	170
A.3. ZnO-Dünnschichten . . . . .	172
A.4. Ga-Implantation an ZnO-Dünnschichten . . . . .	174
A.5. Charakterisierungsmethoden des Titandioxid . . . . .	178
A.6. EBSD-Untersuchungen am Titandioxid . . . . .	179
A.7. TEM-Charakterisierungen am Titandioxid . . . . .	184
A.8. EELS-Untersuchung am Titandioxid . . . . .	185
A.9. Aus dem Diskussionskapitel zu Titandioxid . . . . .	188
<b>B. Probenherstellung und Probenmanipulation</b>	<b>189</b>
B.1. In-situ-SEM-Heiz- und Kontakthalter . . . . .	189
B.2. Rezepte zur Probenherstellung . . . . .	190
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>191</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>236</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>237</b>
<b>Danksagung</b>	<b>239</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>241</b>



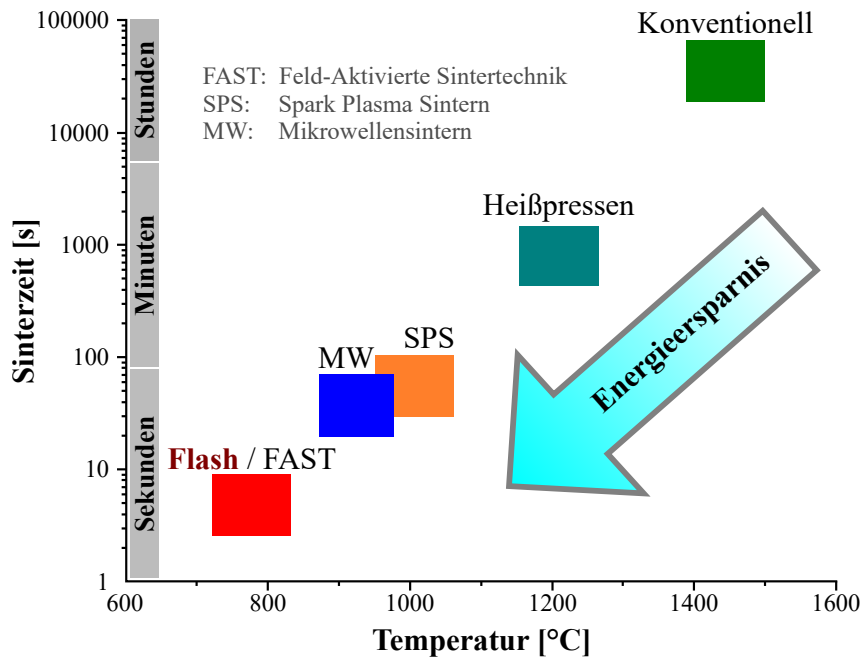
# Einleitung

Keramiken sind begehrte Materialien für eine Vielzahl von Anwendungen, da sie eine hervorragende mechanische Festigkeit und chemische Beständigkeit aufweisen. Aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes und ihrer spröden Eigenschaften ist die Verarbeitung im Vergleich zu Metallen und Polymeren jedoch schwierig und kostenintensiv. Es erfordert in der Regel eine thermische Behandlung bei hohen Temperaturen, das sogenannte Sintern, um ein gepresstes Pulver in eine dichte Form umzuwandeln, welche mechanisch stabil genug ist, um den verschiedenen Anwendungsbereichen gerecht zu werden.

Das Sintern ist eine der ältesten menschlichen Technologien und wird seit der prähistorischen Ära der Zivilisation zum Brennen von Töpferwaren eingesetzt [2]. Bis heute stellt es eines der wichtigsten Verfahren zur Herstellung traditioneller Keramiken, sowie Funktionskeramiken für mechanische, elektrische, optische, chemische, magnetische, thermische, biologische und nukleare Anwendungen dar [2–5].

Da das konventionelle Sintern in der Regel bei Temperaturen im Bereich von  $2/3$  des Schmelzpunktes des entsprechenden Materials stattfindet, Keramiken allerdings Schmelzpunkte in Bereichen von 1500 bis 3000 °C aufweisen, ist das Verfahren sehr kostspielig [6]. Zudem sind lange Haltezeiten bei solch erhöhten Temperaturen nötig, um die angestrebte Struktur und Dichte zu erhalten, was den Kostenpunkt weiter in die Höhe treibt. Die Möglichkeit, die Sinterkinetik zu beschleunigen, die Prozesszeiten zu verkürzen und die angelegte Ofentemperatur, sowie den Gesamtenergiebedarf zu senken, ist daher von großem Interesse.

Als äußerst vielversprechend hat sich in der Vergangenheit das zusätzliche Anlegen eines elektrischen Feldes an den Sinterkörper herausgestellt. Auf diese Weise kann die benötigte Sinteremperatur reduziert werden, während sich die Haltezeiten, um die angestrebten Mikrostrukturen und Dichten zu erhalten, deutlich verkürzen [7–11]. In [Abbildung 1.1](#) ist diese Entwicklung für verschiedene Sinterarten grafisch dargestellt. In vielen Fällen sind deutliche Vorteile gegenüber der ursprünglichen Sintermethode zu erkennen. So lässt sich insbesondere die Mikrostruktur deutlich besser steuern [13–15].



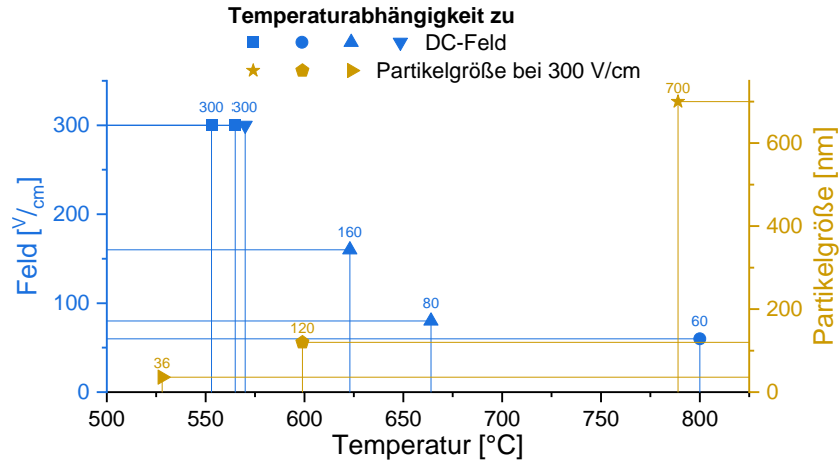
**Abbildung 1.1.** – Verschiedene Sinterprozesse auf der Zeit-Temperatur-Skala. Die schematische Zusammenstellung ist angelehnt an [12].

Im Fall des Flash Sinterns – der Methode, die in dieser Arbeit untersucht wird – werden noch höhere Felder, als bei gewöhnlichen, feldunterstützten Sinterverfahren, wie dem SPS<sup>1.1</sup>, angelegt (**Abbildung 1.2 (a)**). Dies führt zu einer weiteren Verringerung der Verarbeitungstemperatur um mehrere Hundert Grad und einer stärkeren Verdichtung des Materials. Die erwarteten Spannungs- und Stromkurven zu diesem Prozess sind graphisch in **Abbildung 1.2 (b)** dargestellt. Zudem geht dieses Flash-Ereignis mit einem Anstieg der Leitfähigkeit des Materials einher [16].

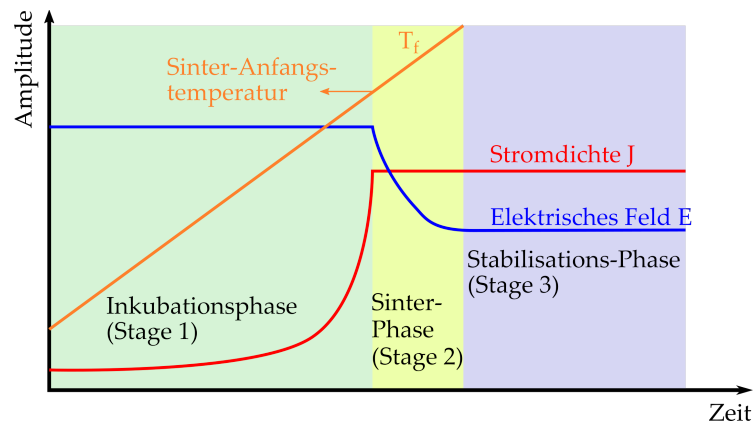
Studien führen den Flash Sinter-Effekt auf eine Kombination aus Joulescher Erwärmung, feldinduzierter Defektbildung, wie Leerstellen, Zwischengitterplätze, Löcher und Elektronen und verstärktem Ionen- und Elektronentransport entlang selektiv erhitzter Korngrenzen zurück [17]. Es ist jedoch nicht klar, wie dies zu der beobachteten, plötzlichen Volumenverringerung führt. Zudem wurden auch andere mögliche, zugrundeliegende Effekte vorgeschlagen, wie die Keimbildung neuer Phasen unter der Einwirkung des elektrischen Feldes [16, 18].

Trotz der oben beschriebenen, positiven Auswirkungen und dem Einsatz feldgestützter Sinterverfahren in technologischen Anwendungen (SPS) sind die Mechanismen, die für die Wirkung elektrischer Felder verantwortlich sind, nach wie vor nicht vollends geklärt.

<sup>1.1</sup> *spark plasma sintering*



(a)



(b)

**Abbildung 1.2.** – Flash-Sintern mit verschiedenen Kontrollparametern. In (a) ist die Abhängigkeit der Onset-Temperatur des Flash-Phänomens von Partikelgröße und angelegtem, elektrischen Feld aufgetragen. In (b) wird eine Temperaturrampe an das System angelegt, während Feld und Stromlimit konstant gehalten werden. Ab einem bestimmten Zeitpunkt ist der schlagartige Anstieg in der elektrischen Leitfähigkeit anhand des zeitgleichen Anstiegs des elektrischen Stroms und des Abfalls der angelegten Spannung zu beobachten.

Bei dem konventionellen Sinterprozess sind die vorherrschenden Triebkräfte Kapillarität und mechanische Spannung. Korngrenzen- und Oberflächendiffusion, sowie Kriechverhalten stellen die vorherrschenden Mechanismen dar. Inwieweit diese durch das angelegte Feld verändert werden ist bisher unklar. So stellt das elektrische Feld eine allgemeine, treibende Kraft dar und koppelt an die freie Energie eines Materials. Zudem kann der elektrische Strom eine Erwärmung und Elektromigration verursachen. Es ist daher wahrscheinlich,

dass der Flash Sinter-Prozess, wie auch das konventionelle Sintern, nicht durch ein einzelnes Phänomen erklärt werden kann, sondern ein komplexes Zusammenspiel einer Reihe von Triebkräften und Mechanismen beinhaltet [7–10].

An dieser Stelle knüpft die vorliegende Arbeit, mit dem übergeordneten Ziel an, ein besseres Verständnis der Vorgänge während des Flash Sinter-Prozesses auf der Nanoskala zu gewinnen.

Die Zielsetzung des ersten Teils der Arbeit liegt in der Realisierung des Sinterprozesses in einem Elektronenmikroskop. Dazu sollte ein experimentelles Setup entwickelt werden, das es ermöglicht, das Phänomen des Flash Sinterns im TEM<sup>1,2</sup> in-situ zu untersuchen. Als Untersuchungsmaterial wurde für diese Studien Zinkoxid (ZnO) gewählt. Bei ZnO handelt es sich um einen Halbleiter, der in verschiedene Bereichen (Thermoelektrik, Elektronik, Optoelektronik und Lasertechnik) Anwendung findet [19, 20]. Entscheidend für die Wahl des Systems war, dass ZnO bei relativ geringen Temperaturen (< 600 °C für normales Flash Sintern und in Spezialfällen auch in Bereichen von 100 °C bis Raumtemperatur) den Flash-Effekt zeigt [21–26]. Diese Temperaturen und das Anlegen eines elektrischen Feldes sind mit einem speziellen MEMS-Halter-System in den Elektronenmikroskopen erreichbar und Messungen damit durchführbar.

Im zweiten Teil werden die Mechanismen des feldunterstützten Sinterns untersucht, indem der Feldeffekt vom thermischen und diffusionsgetriebenen Prozess entkoppelt wird. Die ex-situ Untersuchungen finden dabei an bereits verdichteten und im Anschluss feldbehandelten Proben statt. Da dieser Teil in Kooperation mit dem KARLSRUHER INSTITUTS FÜR TECHNOLOGIE (KIT) entstanden ist, wurde als Untersuchungsmaterial das Titandioxid-Probensystem (TiO<sub>2</sub>) gewählt. Dieses Probensystem ist bereits in der Literatur zum Flash Sintern ausgiebig erforscht [27–32] und stellt somit eine ausgezeichnete Ausgangsdatenlage zu den geplanten Versuchen dar.

Im Einzelnen waren folgenden Punkte für die zugrunde liegende Arbeit von Interesse:

- Wie verhalten sich konventionelle Grünkörper – das Ausgangsmaterial für die Flash Sinter-Untersuchungen – unter dem Elektronenstrahl und was für Effekte sind zu beachten?
- Können Effekte unter Flash Sinter-Parametern an den Korngrenzen und auf der Nanometerskala beobachtet werden?

---

<sup>1,2</sup>Transmissionselektronenmikroskopie



- Können Vergleiche zu anderen Mechanismen gezogen werden, um den Flash Sinter-Effekt zu beschreiben?
- Ist die erarbeitete in-situ Untersuchungsmethode ausreichend, um einen verlässlichen Flash-Effekt zu erzielen?
- Wie wird die elektronische Struktur durch das Anlegen eines elektrischen Feldes bei erhöhten Temperaturen und der Abwesenheit eines Stromflusses beeinflusst?
- Können polaritätsbedingte Effekte in elektrischen Gleichfeldern beobachtet werden?

Um Antworten auf diesen Fragen zu bekommen, wurde die Arbeit wie folgt gegliedert: In **Kapitel 2** wird der aktuelle Stand der Forschung erläutert. Es werden die wichtigen Grundlagen der Mikrostruktur und der Kristallfeldaufspaltung aufgezeigt, sowie eine Einführung in die Prozesse des konventionellen Sinterns, des Flash Sinterns und des resistiven Schaltens gegeben. Das Kapitel schließt mit der Beschreibung der verwendeten Materialsysteme ab.

**Kapitel 3** beschäftigt sich mit den verwendeten experimentellen Methoden. Neben der Beschreibung der verwendeten Geräte, werden auch Probenpräparationen, spezielle Auswertungsmethoden und Simulationsverfahren erklärt.

In **Kapitel 4** und **Kapitel 5** werden die Ergebnisse des ersten Teils der Arbeit zu den in-situ Elektronenmikroskopiestudien an ZnO vorgestellt. Es wird eine chronologische Zusammenfassung dessen gegeben, was nötig war, um den Weg für Flash Sinter-Prozesse im Elektronenmikroskop zu ebnen. Ferner werden die Herausforderungen des Verfahrens erläutert und Methoden vorgestellt, um diese zu überwinden. So wurden zuerst Grünkörper, die mit verschiedenen Verfahren hergestellt wurden, auf ihre Elektronenstrahlstabilität getestet. Nachdem in-situ Elektronenmikroskopieuntersuchungen bei Flash Sinter-Parametern an dem stabilen Grünkörper nicht realisiert werden konnten, wurde die Methode überarbeitet. Da sich die Temperaturentwicklung an den Kontaktpunkten zwischen den Partikeln im Grünkörper aufgrund der Jouleschen Erwärmung bei den TEM-Proben nicht kontrollieren ließ, wurde als neues Probenmaterial ZnO-Dünnschichten gewählt. Auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deponiert, wurde die zusätzliche Temperatur effektiv vom Untersuchungsbereich abgeleitet und stabil gehalten. So konnte ein Flash-ähnliches Ereignis erzeugt werden, welches aber auch auf die durch die FIB<sup>1-3</sup>-Präparation entstandene Ga-Kontamination erklärt werden könnte.

**Kapitel 6** beschreibt die Untersuchungen zu den stromflussentkoppelten Messungen an TiO<sub>2</sub>. Der Fokus liegt dabei auf den Untersuchungen der elektronischen Zustände der bereits

---

<sup>1-3</sup>Fokussierter Ionenstrahl

feldbehandelten Proben. Aus den Mikrostrukturuntersuchungen der Proben ergab sich, dass deutliche Unterschiede in der Korngröße an Plus- und Minuspol vorliegen. Die abnormal gewachsenen Körner am Pluspol wiesen zudem Zwillingsbeziehungen untereinander auf. Untersuchungen zur elektronischen Struktur – der Elementzusammensetzung und der Kristallfeldaufspaltung – an Proben nahe beider Pole, zeigten ein heterogenes Bild. Daher kann nicht von einem Effekt des elektrischen Feldes auf die elektronische Struktur über die gesamte Probe geschlossen werden.

Die Diskussion der gesamten Ergebnisse erfolgt in [Kapitel 7](#). Dazu werden Ergebnisse separat diskutiert und jeweils ein Fazit gegeben.

[Kapitel 8](#) bildet mit der Zusammenfassung und einem kurzen Ausblick den Abschluss dieser Arbeit.

# Wissenschaftlicher Hintergrund und Stand der Forschung

## 2.1. Mikrostruktur

Unter Mikrostruktur versteht man die Größe und Anordnung der Kristallite in einem Gefüge. Diese beeinflussen die mechanischen, elektronischen, optischen und thermischen Eigenschaften des Werkstücks. Die Mikrostruktur kann dabei auf verschiedenen Ebenen untersucht werden, von der atomaren bis hin zur makroskopischen Ebene. Für detailliertere Informationen sei entsprechende Übersichtsartikel verwiesen (für polykristalline Materialien unter [33, 34] und für Dünnschichten im Speziellen unter [35]). Wichtige Merkmale sind Korngröße, Kristallorientierung, Defekte und Phasenübergänge.

Die **Korngröße** – die Größe der einzelnen Kristallite – kann durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden, wie die Kristallisationsbedingungen und die Verarbeitungstemperatur. Die **Kristallorientierung** ändert sich bspw. durch die Richtung der Anisotropie oder durch Spannungen während des Wachstumsprozesses. Auch **Defekte**, wie Leerstellen, Störstellen oder Versetzungen, können während des Kristallwachstums entstehen. Die Art und Dichte der Defekte kann durch die Verarbeitungsbedingungen kontrolliert werden. **Phasenübergänge** können innerhalb eines Kristallmaterials auftreten, wenn sich die Kristallstruktur aufgrund von Veränderungen in den Verarbeitungsbedingungen oder Verunreinigungen ändert.

### 2.1.1. Kornwachstum

Das Wachstum von Körnern ist ein Phänomen, welches in polykristallinen Festkörpern beobachtet wird. Sobald die Kristallerholung und die Rekristallisation vollständig abgeschlossen sind und ausreichend hohe Temperaturen vorliegen, kann eine weitere Absenkung der inneren Energie durch eine Verkleinerung der Korngrenzflächen und somit durch eine Verringerung der Korngrenzflächenenergie  $\gamma_{GB}$ , erreicht werden. Dies wird

durch das Wachstum der größten und am günstigsten orientierten Kristallite auf Kosten kleinerer Vertreter erreicht. Unter idealen Bedingungen kann dieser Prozess fortgesetzt werden, bis schließlich ein Einkristall entsteht. In der Praxis ist dies jedoch eher selten der Fall.

Eine einfache Variante, Kornwachstum in einem polykristallinem Material zu beschreiben, stellt die Mean-Field-Theorie dar [36, 37]. Diese betrachtet die Größenänderung eines isolierten Kornes in einer Matrix, die den durchschnittlichen Effekt des gesamten Korngefüges repräsentiert. In realen Systemen müssen beim Kornwachstum bestimmte topologische Anforderungen an ein raumfüllendes Korngefüge mit den Anforderungen an die interkristalline Spannung in Einklang gebracht werden. Die Kornwachstumsmodelle prognostizieren eine kinetische Gleichung der Form

$$G(t)^m = G_0^m + Kt.$$

$G$  stellt die Korngröße zur Zeit  $t$ ,  $G_0$  ist die Korngröße zur Zeit  $t = 0$ ,  $m$  der Wachstumsexponent und  $K$  ist die temperaturabhängige Kornwachstumskonstante. Für das Mean-Field-Modell entspricht dieser im Regelfall  $m = 2$  (parabolische Wachstumskinetik). In der Praxis ergeben sich aus den Kornwachstumsdaten für dichte Keramiken  $m$ -Werte zwischen 2 und 4. Die Kornwachstumskonstante  $K$  ist mit der intrinsischen Mobilität der Korngrenze,  $M_b$ , verbunden [36]. Sie drückt sich aus durch

$$K = 2\alpha M_b \gamma_{GB}.$$

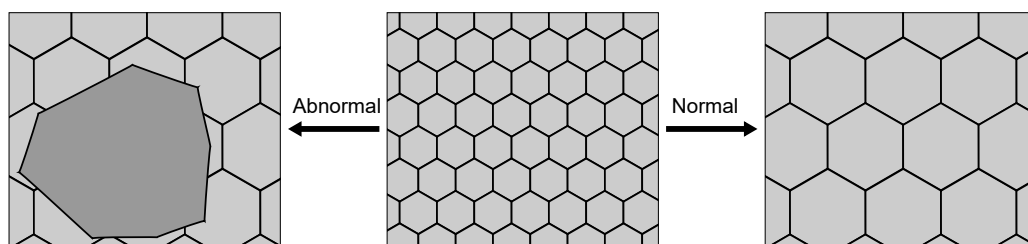
$\gamma_{GB}$  ist die Korngrenzenergie und  $\alpha$  eine Konstante, die von der Form der Körner abhängt. Die Mobilität wird wiederum als Quotient zwischen Korngrenzgeschwindigkeit und Triebkraft beschrieben und weist eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur auf. Sie lässt sich damit ausdrücken als

$$M_b = M_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q_{GB}}{k_B T}\right)$$

mit  $M_0$  als temperaturabhängige Konstante,  $Q_{GB}$  als Aktivierungsenergie,  $k_B$  als Boltzmann-Konstante,  $T$  als absolute Temperatur.

### 2.1.2. Normales und abnormales Kornwachstum

Kristallerholung, Rekristallisation und Kornwachstumsphänomene können zusammen in normale und abnormale Prozesse untergliedert werden. Im Fall von normalem (auch kontinuierlichem oder monomodalem) Kornwachstum wird das Gefüge gleichförmig von einem Ausgangszustand in einen Zwischen- oder Endzustand umgewandelt, was zu höheren Korngrößen führt. Im Gegensatz dazu finden Veränderungen im Rahmen des abnormalen (diskontinuierlichen oder multimodalem) Kornwachstums heterogen statt. Dieses Kornwachstum, auch als sekundäre Rekristallisation bezeichnet, ist durch den Anteil an wachsenden Körnern gekennzeichnet, die auf Kosten ihrer direkten Nachbarn schnell an Größe gewinnen. Das Resultat ist ein Gefüge, in dem wenige, sehr große Körner dominieren. Um dies zu ermöglichen, müssen einige Körner einen Wettbewerbsvorteil gegenüber anderen besitzen. Beispiele dafür sind eine hohe Anisotropie in der Grenzflächenenergie (z. B. in der Korngrenzenergie  $\gamma_{GB}$ ), eine hohe lokale Beweglichkeit der Grenzfläche (wie durch hohe Temperaturen erzeugt), ein günstiges Gefüge, eine geringere Partikeldichte einer Sekundärphase, die die Korngrenzen „pinnt“, oder hohem chemischem Ungleichgewicht, wie die ungleichmäßige Verteilung von Dotieratomen oder Zweitphasenpartikel [10, 38–40]. Ein Spezialfall des abnormalen Kornwachstums ist das bimodale Wachstum. Hierbei entstehen zwei diskrete Korngrößenverteilungen, deren Maxima weit auseinander liegen. In [Abbildung 2.1](#) sind die Unterschiede zwischen normalem und abnormalen Wachstum schematisch aufgetragen.



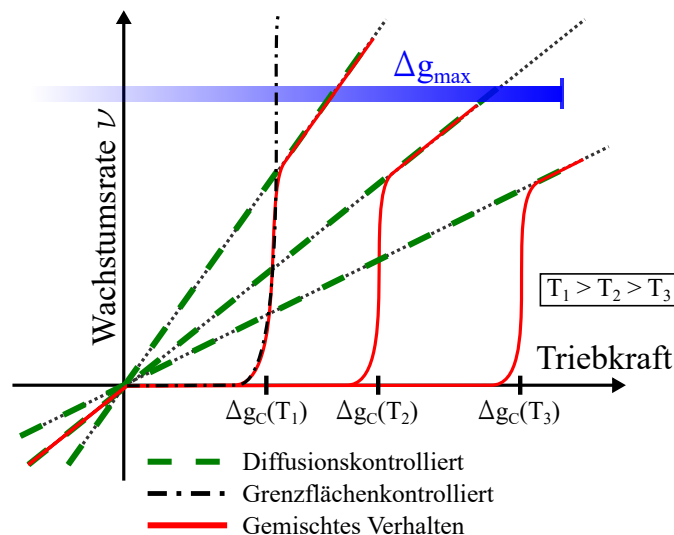
**Abbildung 2.1.** – Unterschied zwischen normalem und abnormalen Kornwachstum, bei dem einzelne Körner überproportional wachsen.

### 2.1.3. Triebkraft

Jedes einzelne Korn in einer polykristallinen Matrix besitzt eine eigene treibende Kraft  $\Delta g$  für die Migration der Korngrenzen. Die maximale, treibende Kraft für das Kornwachstum  $\Delta g_{\max}$  ist dabei durch die durchschnittliche Korngröße und die Korngrößenverteilung definiert [42].  $\Delta g_{\max}$  wird dem größten Korn in der Kornpopulation zugewiesen und nimmt mit abnehmender durchschnittlicher Korngröße sowie Verbreiterung der Korngrößenverteilung zu [43]. Ein weiterer wichtiger Parameter beim Kornwachstum ist die kritische treibende Kraft  $\Delta g_C$ , die hauptsächlich vom Typ der Grenzfläche der Korngrenze abhängt und durch Variation der Temperatur, Atmosphäre, Sauerstoffpartialdruck und Dotierkonzentration verändert werden kann [42, 44–46].

Das Verhältnis zwischen  $\Delta g_{\max}$  und  $\Delta g_C$  bestimmt die Art des Kornwachstums, die in vier Kornwachstumsvarianten zusammengefasst werden kann [42]. Zudem lassen sich so Vorhersagen über die Mikrostrukturentwicklung treffen.

1. Normales Kornwachstum, d. h. ein stationäres Kornwachstum mit  $\Delta g_C = 0$  (in [Abbildung 2.2](#) den grünen, gestrichelten Linie dargestellt).
2. Pseudonormales Kornwachstum, wenn  $0 < \Delta g_C \ll \Delta g_{\max}$ .
3. Abnormales Kornwachstum tritt auf, wenn  $\Delta g_C \leq \Delta g_{\max}$ .
4. Stagnierendes Kornwachstum tritt auf, wenn  $\Delta g_{\max} \ll \Delta g_C$ .



**Abbildung 2.2.** – Schematische Darstellung der Wachstumsrate  $\nu$  als Funktion der Triebkraft  $\Delta g$  für Diffusion, Grenzflächenreaktion und gemischtes Verhalten (rote Linie) bei verschiedenen Temperaturen. Inspiriert durch [41].

#### 2.1.4. Hemmende Einflüsse auf das Kornwachstum

Wie oben bereits erwähnt, lässt sich die Mobilität einer Korngrenze im klassischen Modell als Proportionalitätsfaktor zwischen der wirkenden Triebkraft und der Bewegungsgeschwindigkeit der Korngrenze ausdrücken. Wenn jedoch neben der aktuell wirkenden Triebkraft weitere Kräfte mit der Korngrenze interagieren, kann es zu Abweichungen in dieser Mobilität kommen. Ursache dafür können **Fremdatome oder Verunreinigungen** sein, die das Kornwachstum hemmen, da sich „Pinning“-Effekte entwickeln. **Gitterdefekte**, wie Leerstellen, oder Zwischengitteratome, können zu Spannungen und Versetzungen führen, welche ebenfalls einen Einfluss auf die Mobilität haben. Weisen die einzelnen Partikel unterschiedliche **Kristallorientierung** auf, können durch Differenzen in den Wachstumsgeschwindigkeiten eine Reduktion der Korngrenzgeschwindigkeit die Folge sein. Wie aus [Abbildung 2.2](#) bereits zu entnehmen ist, hat auch die **Temperatur** und die Änderung dieser einen Effekt auf den Kristall, wie Verzerrungen und Bildung von Defekten. Im Folgenden werden zwei relevante Modelle kurz vorgestellt.

##### 2.1.4.1. Solute Drag-Modell

Das Solute Drag-Modell beschreibt das Phänomen, dass Fremdatome, bzw. intrinsische Defekte bestrebt sind, sich an einer Korngrenze anzureichern und sich mit dieser zu bewegen. Der Grund liegt darin, dass Korngrenzen eine hohe Anzahl an niederenergetischen Gitterplätzen aufweisen, es energetisch also günstiger für die Fremdatome oder Defekte ist, sich dort anzulagern. Dadurch wird die Mobilität der Korngrenze durch die Akkumulation von Fremdatomen verringert. Die Fremdatome üben demnach eine Zugkraft (engl. *drag force*) auf diese aus, welche abhängig von deren Konzentration und Beweglichkeit ist [47–51]. Solange die Triebkraft, die für die Korngrenzbewegung verantwortlich ist, gering ausfällt, können die Defekte mit der Korngrenze wandern. Sobald dieser aber einen defektspezifischen Schwellwert überschreitet, können die Defekte nicht mehr mit der Bewegung mithalten. Die Korngrenze „reißt“ sich los und hinterlässt die Defektakkumulation [38, 51]. Die Korngrenze erreicht im Nachhinein ihre normale Mobilität zurück. RHEINHEIMER et al. konnte den Effekt des Solute Drag an STO<sup>2.1</sup> aufzeigen [52, 53]

##### 2.1.4.2. Pore Drag-Modell

Beim Aufeinandertreffen einer Korngrenze und einer Pore können sich diese mit der Korngrenze mitbewegen [54]. Diese Situation ähnelt in ihren Grundzügen dem Modell

---

<sup>2.1</sup>SrTiO<sub>3</sub>

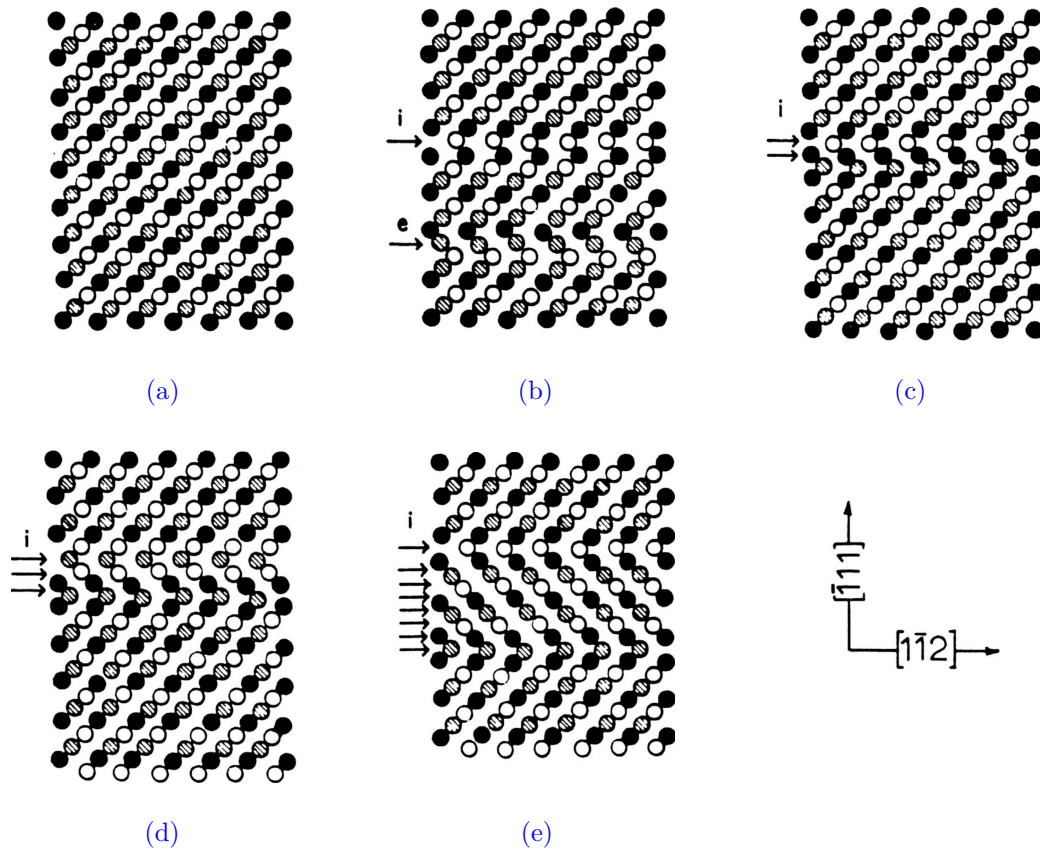
des Solute Drag. Die resultierende Kraft, die auf die Pore wirkt, kann dazu führen, dass sich diese mit der Korngrenze mitbewegen kann. Bei einer ausreichend langsamen Geschwindigkeit der Korngrenze, ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Poren ausreichend, um diese an der Korngrenze festzuhalten. Sie wirkt allerdings stark hemmende auf die Bewegung der Korngrenze. Im Gegensatz dazu lösen sich die Korngrenzen bei ausreichend hohen Geschwindigkeiten analog zum Mechanismus des Solute Drag von den Poren ab. Dies führt zu einem Zusammenhang zwischen der Triebkraft und dem Kornwachstum, der dem Verhalten in [Abbildung 2.2](#) für  $\Delta g_C \leq \Delta g_{\max}$  ähnelt. Im Gegensatz zum Solute Drag gibt es bei dieser Situation jedoch eine diskrete Verteilung der Poren [54].

### 2.1.5. Zwillingskornbildung

Eine wichtige Art von Grenzflächen sind Stapelfehler und Zwillingskorngrenzen, die hier kurz beschrieben werden. Die atomare Struktur von Stapelfehlern und Zwillingsgrenzen kann man sich leicht in FCC-Kristallen vorstellen, die aus einer ABCABC-Stapelung von dicht gepackten  $(\bar{1}11)$  Kristallebenen bestehen. [Abbildung 2.3](#) zeigt schematisch die Unterscheidung zwischen intrinsischen (i) und extrinsischen (e) Stapelfehlern und zeigt zum Vergleich die Beziehung zu Zwillingen in FCC-Metallen und -Legierungen. Wenn eine einzelne  $(\bar{1}11)$ -Ebene aus der üblichen Stapelung von  $(\bar{1}11)$ -Ebenen in einem FCC-Kristall in [Abbildung 2.3 \(a\)](#) entfernt wird, entsteht ein intrinsischer Stapelfehler mit einer ABCBC...-Stapelfolge, wie in [Abbildung 2.3 \(b\)](#) dargestellt [55]. Wird dagegen eine zusätzliche  $(\bar{1}11)$ -Ebene von Atomen in den Kristall eingefügt, entsteht ein extrinsischer Stapelfehler mit einer ABCBABC-Stapelsequenz, der ebenfalls in [Abbildung 2.3 \(b\)](#) dargestellt ist. Eine alternative Beschreibung des extrinsischen Fehlers ist, dass er durch die Überlagerung zweier intrinsischer Fehler entsteht, wie in [Abbildung 2.3 \(c\)](#) dargestellt. Wenn intrinsische Fehler auf jeder  $(\bar{1}11)$ -Ebene auftreten, bilden sich im Kristall dünne Zwillinge, wie in [Abbildung 2.3 \(d\)](#) und [\(e\)](#) dargestellt. Im Fall von zwei Zwillingskristallen ergibt sich eine kohärente Zwillingsgrenze mit einer ABCACBA-Stapelung wie in [Abbildung 2.3 \(e\)](#), wenn ein  $(\bar{1}11)$  Schnittstellenebene definiert und die obere Hälfte des Kristalls um  $180^\circ$  um die Grenzflächennormale gedreht wird. Dies ist eine besondere Art von  $\Sigma = 3$  - Korngrenze. Die intrinsische Stapelfehlerenergie  $\gamma_{\text{ISF}}$  hängt im Allgemeinen über folgende Beziehung mit der extrinsische Stapelfehlerenergie  $\gamma_{\text{ESF}}$  und der kohärente Zwillingsgrenzflächenenergie  $\gamma_{\text{T}}$  zusammen:

$$\gamma_{\text{ISF}} = \gamma_{\text{ESF}} = 2\gamma_{\text{T}}. \quad (2.1)$$



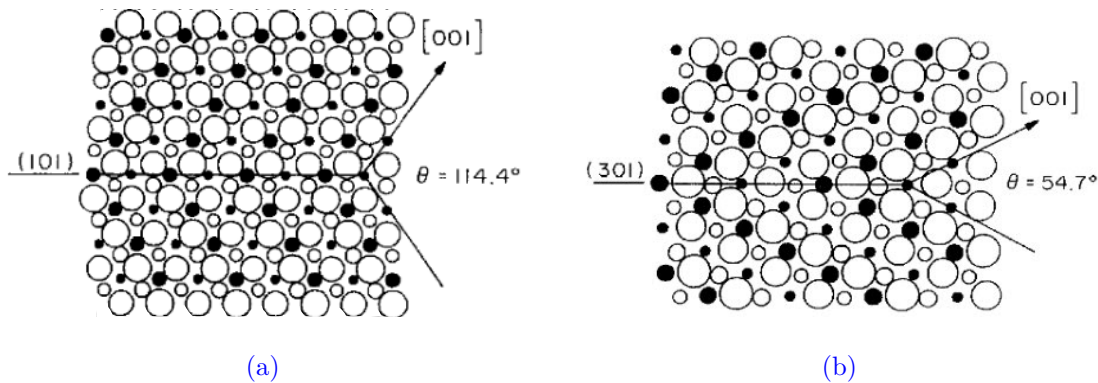


**Abbildung 2.3.** – Idealisierte Ansicht von Stapelfehlern und deren Entwicklung vom perfekten Kristall in (a) zu einem n-lagigen Zwillings in (e) in der dicht gepackten FCC-Struktur [55, 58]. Die Blickrichtung ist entlang  $[110]$ . Reproduziert mit Erlaubnis von Elsevier<sup>2,2</sup>.

Typische Werte für  $\gamma_T$  reichen von 8 bis  $161 \text{ mJ/m}^2$  für Ag bzw. Pt, wobei Metalle wie Cu und Al Zwischenwerte von 24 bzw.  $75 \text{ mJ/m}^2$  aufweisen [55–57]. Im Falle von tetragonalem  $\text{TiO}_2$  in Rutilstuktur liegen zwei Zwillingskorngrenzen vor, die  $(101)$  und  $(301)$  Zwillingskorngrenze. Diese Zwillingsgrenzen im  $\text{TiO}_2$  und der eng verwandten Verbindung  $\text{SnO}$  wurden bereits im Jahr 1991 von SUZUKI, ICHIHARA und TAKEUCHI untersucht [59]. Hierbei wurde die Struktur der  $(101)$ -Zwillingsgrenze in beiden Materialien mit HRTEM<sup>2,3</sup> beobachtet. Abbildungen des atomaren Gitters legten damals nahe, dass die Struktur der beiden Materialien im Wesentlichen gleich sind und mit dem in [Abbildung 2.4 \(a\)](#) dargestellten, von SUZUKI et al. vorgeschlagenen atomaren Modell übereinstimmen. Dieses Modell ist durch eine Translation in der Ebene von  $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$  gekennzeichnet, die die Spiegelsymmetrie des Metalluntergitters bewahrt, aber dem Sauerstoffuntergitter eine Verschiebung auferlegt.

<sup>2,2</sup>„Reprinted from Physical Metallurgy, Fifth Edition, James M. Howe, 14 - Structure, Composition and Energy of Solid–Solid Interfaces, 1317-1451, Copyright Jan 1, 2014, with permission from Elsevier.“

<sup>2,3</sup>Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie



**Abbildung 2.4.** – Atommodelle für (a) (101)- und (b) (301)-Zwillingsgrenze in  $\text{TiO}_2$  entlang der  $[010]$ -Richtung [61]. Die vollen und offenen Kreise stellen Metallionen bzw. Sauerstoffionen dar. Die Größe der Kreise gibt die Tiefe entlang  $[010]$  an. Reproduziert mit Erlaubnis von Taylor & Francis<sup>2,4</sup>.

Diese Verschiebung sorgt dafür, dass die Verzerrung der Sauerstoffbindung an der Grenze minimiert wird. Da die Modellstruktur für die (101)-Zwillingsgrenze in Bezug auf das Metalluntergitter nur spiegelsymmetrisch ist, kann sie als Pseudo-Zwilling bezeichnet werden [60]. Der Winkel  $\theta$ , den die Grenze im Verhältnis zu den  $[001]$ -Richtungen in beiden Körnern bildet, hängt vom  $c/a$ -Verhältnis der tetragonalen Einheitszelle ab. Für  $\text{TiO}_2$  ( $c/a = 0.64$ ) beträgt dieser Winkel  $\theta = 114.4^\circ$ .

Die (301)-Zwillingsgrenze wurde in SnO von IWANAGA et al. in SEM<sup>2,5</sup>-Untersuchungen beobachtet und ein atomares Modell für ihre Struktur vorgeschlagen [62]. Wie in [Abbildung 2.4 \(b\)](#) gezeigt, ist dieses Modell durch Spiegelsymmetrie um die (301)-Zwillingssebene sowohl des Metall- als auch des Sauerstoff-Untergitters gekennzeichnet und kann daher als Reflexions-Zwilling bezeichnet werden. Der Winkel  $\theta$  an der Grenzfläche hängt wiederum vom  $c/a$ -Verhältnis des Materials ab und beträgt für  $\text{TiO}_2$   $\theta = 54.7^\circ$ .

Der energetisch günstigste Wert für die Zwillingsgrenzflächenenergie  $\gamma_T$  liegen bei dem Pseudo-Zwilling der (101)-Zwillingsgrenze bei  $124 \text{ mJ/m}^2$  [61]. Er entsteht durch eine in-plane Verschiebung entlang der  $1/2\langle 111 \rangle$ -Achse. Ein weiterer, errechneter Wert, der durch die Spiegelsymmetrie zwischen Metall- und Sauerstoffionengitter gegeben ist, liegt bei einem relativ hohen Wert von  $1853 \text{ mJ/m}^2$ , was ihn energetisch ungünstiger macht.

Für den Reflexions-Zwilling der (301)-Zwillingskorngrenze ist die Grenzflächenenergie durch die Spiegelsymmetrie des Metall- und des Sauerstoffuntergitters gekennzeichnet und beträgt  $420 \text{ mJ/m}^2$  [61].

<sup>2,4</sup>„Reprinted from Philosophical Magazine: Letters, 68(5), W.-Y. Lee, P D Bristowe, Y. Gao, et al., The atomic structure of twin boundaries in rutile, 309–314, Copyright Nov 1, 1993, with permission from Taylor & Francis.“

<sup>2,5</sup>Rasterelektronenmikroskopie

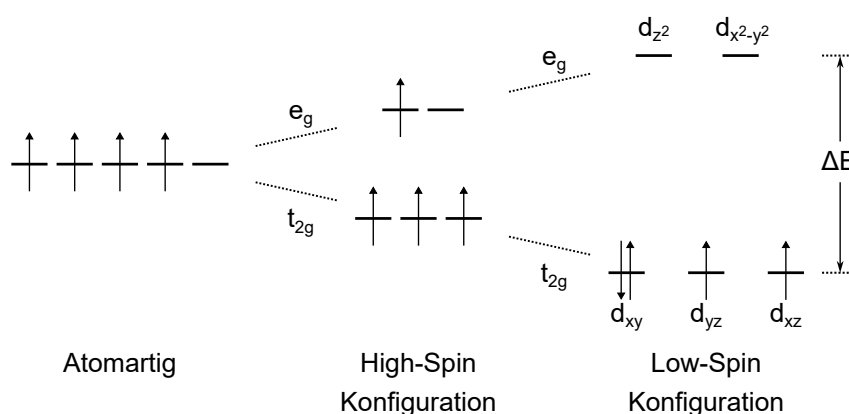
## 2.2. Kristallfeldaufspaltung

Als Kristallfeldaufspaltung wird die Reduzierung der Symmetrie der isolierten Übergangsmetallion und die teilweise Aufhebung der energetischen Entartung der  $d$ -Orbitale bezeichnet.

Dabei werden die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den besetzten  $d$ -Orbitalen und den Elektronenpaaren der Liganden betrachtet. Die fünf  $3d$ -Orbitale ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) sind energetisch entartet und unterschiedlich im Raum orientiert. Die Orientierung ist in einem kartesischen Koordinatensystem beschreibbar, wobei  $d_{z^2}$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale entlang der Achsen und die  $d_{xy}$ -,  $d_{yz}$ - und  $d_{xz}$ -Orbital entlang der Raumdiagonalen orientiert sind. Durch die Inkorporation der  $3d$ -Orbitale in das Kristallfeld, wird die Entartung teils aufgelöst.

Die Liganden können modellhaft als negative Punktladungen betrachtet werden, die sich dem Teilchen des betrachteten Komplexes nur bei maximaler Entfernung untereinander annähern. Sechs Liganden bilden dabei die Form eines Oktaeders aus, welches durch die Achsen des kartesischen Koordinatensystems beschrieben werden kann.

Auf diesen Achsen befinden sich bereits die  $e_g$ -Orbitale. So kommt es zu einer starken Wechselwirkung. Da die  $t_{2g}$ -Orbitale entlang der Raumdiagonalen ausgerichtet sind, ist die resultierende Wechselwirkung geringer. Daher bilden sich im oktaedrischen Ligandenfeld zwei Energieniveaus aus, die Entartung der  $d$ -Orbitale wird teilweise aufgehoben. Dabei werden die  $t_{2g}$ -Orbitale energetisch abgesenkt (Stabilisierung) und die  $e_g$ -Orbitale energetisch angehoben (Destabilisierung.). In [Abbildung 2.5](#) ist dieser Übergang schematisch dargestellt.  $\Delta E$  ist die Energiedifferenz zwischen den zusammengefassten  $t_{2g}$  und  $e_g$  Orbitalgruppen und wird auch als Kristallfeldenergie bezeichnet. Im Fall der Rekombination mit



**Abbildung 2.5.** – Schematische Darstellung des Übergangs vom High-Spin-Zustand zum Low-Spin-Zustand mit der Kristallfeldaufspaltung  $\Delta E$ .

Sauerstoff liegt die Ursache in der Coulomb-Abstoßung der  $O^{2-}$ -Ionen. Die in Richtung der  $p$ -Orbitale des Sauerstoffs gerichteten  $e_g$ -Orbitale können so eine höhere Energie annehmen, als die  $t_{2g}$ -Niveaus, die zwischen ihnen ausgerichtet sind.

Die Elektronenbesetzung der einzelnen  $d$ -Niveaus erfolgt nach dem PAULI-Prinzip und den HUNDSchen Regeln. Für den Fall, dass  $\Delta E < \Delta_{\text{HUND}}$  (Kristallfeldaufspaltungsenergie  $\Delta E$  schwächer als HUNDSche Kopplungsenergie  $\Delta_{\text{HUND}}$ ) werden die  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale mit parallelen Spins besetzt, da diese Anordnung energetisch günstiger ist. Dieser Zustand wird in der Literatur als „High-Spin“-Zustand bezeichnet, da der Gesamtspin erhöht ist. Für den Fall  $\Delta E > \Delta_{\text{HUND}}$  wird eine antiparallele Besetzung bevorzugt. Dies verringert den Gesamtspin und führt zu der sogenannten „Low-Spin“-Konfiguration. Eine signifikante Veränderung der EELS<sup>2,6</sup>-Spektren ist zu beobachten, wenn dieser Übergang stattfindet. Einen weiteren Anteil an der Kristallfeldaufspaltung trägt die Hybridisierung der Orbitale (Bonding – Anti-bonding Theorie [63]) bei. Durch den Überlapp der  $p$ - und  $d$ -Orbitale kommt es so bei den  $t_{2g}$ -Zuständen zu einer schwachen  $\pi$ -Hybridisierung, wohingegen sich bei den  $e_g$ -Zuständen  $\sigma$ -Orbitale bilden, die eine erhöhte Energie aufweisen. Anzumerken ist, dass diese zusätzliche Anhebung der  $e_g$ -Orbitale abhängig vom optimalen Bindungswinkel  $\phi = 180^\circ$  ist und bei Abweichung davon proportional zu  $(\cos \phi)^2$  abnimmt. Durch die  $\sigma$ -Orbitale und die  $\pi$ -Hybridisierung vergrößert sich die Energielücke zwischen den  $e_g$ - und den  $t_{2g}$ -Zuständen, wodurch die  $t_{2g}$ -Zustände um  $\Delta E \approx 1 - 2\text{eV}$  gegen die  $e_g$ -Zustände abgesenkt werden.

---

<sup>2,6</sup>Elektronenenergieverlustspektroskopie

## 2.3. Konventionelles Sintern

Unter Sintern versteht man die Prozesse, bei denen ein Ausgangsmaterial – Grünkörper, welche aus gepressten Pulvern, meist mit einem Bindemittel versehen, bestehen – durch Temperaturbehandlung eine Verfestigung bzw. Verdichtung erfahren [64]. Neben der Verringerung der Porosität des Materials, können Eigenschaften, wie Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit und Festigkeit modifiziert werden. Es gibt auch Spezialfällen, bei denen das Sintern sorgfältig angewandt wird, um die Festigkeit eines Materials zwar zu verbessern, aber gleichzeitig die Porosität zu erhalten (Filter oder Katalysatoren).

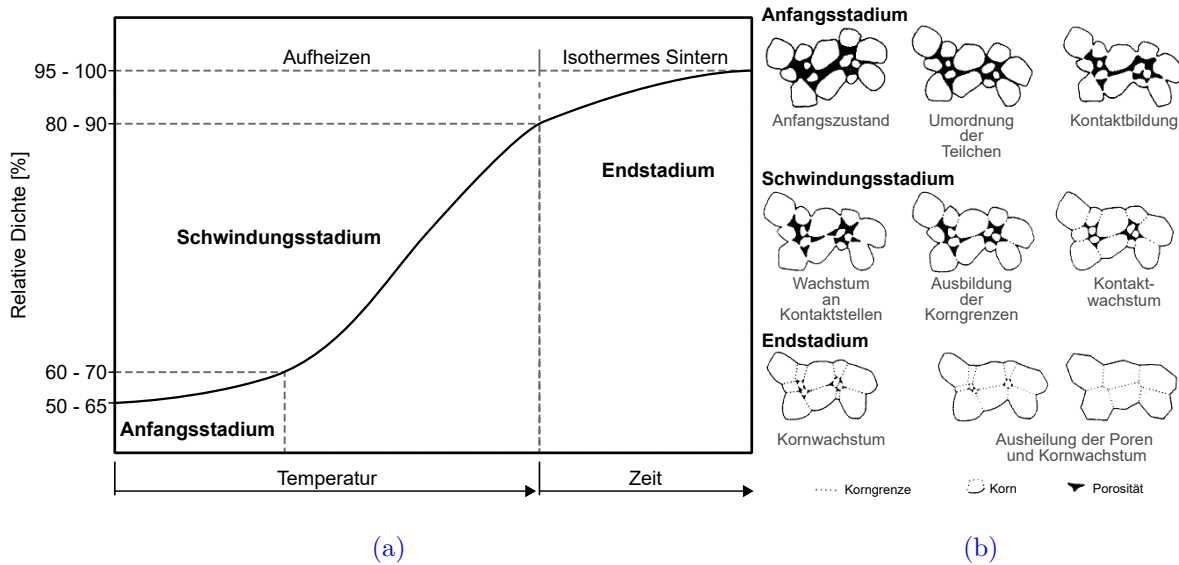
### 2.3.1. Triebkräfte des Sinterns

Beim Sintern wird stets der Zustand mit der geringsten freien Enthalpie angestrebt. Je feiner die verwendete Pulvermischung ist, desto größer ist die vorhandene Oberfläche und damit auch die Oberflächenenergie. Während des Sinterprozesses wird zunächst diese und im Anschluss die Grenzflächenenergie durch Wachstum von Korn- und Porenstrukturen reduziert. Die Temperaturbehandlung, üblicherweise bei Temperaturen zwischen 66 % und 75 % des Schmelzpunktes, ermöglicht den notwendigen Materialtransport. Dabei findet eine Umverteilung des Materials durch verschiedene Diffusionsprozesse statt. Die Triebkräfte können auf verschiedene Arten verstärkt werden, wie beispielsweise durch einen zusätzlichen, äußeren Drucks (Drucksintern), Erhöhung des chemischen Potentials durch reaktionsfähige Pulvermischungen (Reaktionssintern) oder Kapillarkräfte in Anwesenheit einer Schmelze (Flüssigphasensintern) [3, 65].

### 2.3.2. Ablauf des Prozesses

In [Abbildung 2.6 \(a\)](#) ist der klassische Ablauf des Sinterprozesses schematisch aufgetragen. Während des Brennvorgangs treibt die atomare Diffusion die Beseitigung der Pulveroberfläche in verschiedenen Stufen voran, angefangen bei der Bildung von Sinterhälsen bis hin zur endgültigen Beseitigung kleiner Poren am Ende des Prozesses. In [Abbildung 2.6 \(b\)](#) ist dieser Prozess anhand von Piktogrammen näher dargestellt. Der Prozess kann in drei Bereiche untergliedert werden:

**Anfangsstadium:** Zwischen benachbarten Partikeln bildet sich Sinterhälse aus. In dieser Phase fällt die Schrumpfung marginal aus (weniger als 3 %). Die zwischen den Partikeln liegende Poren sind miteinander verbunden.



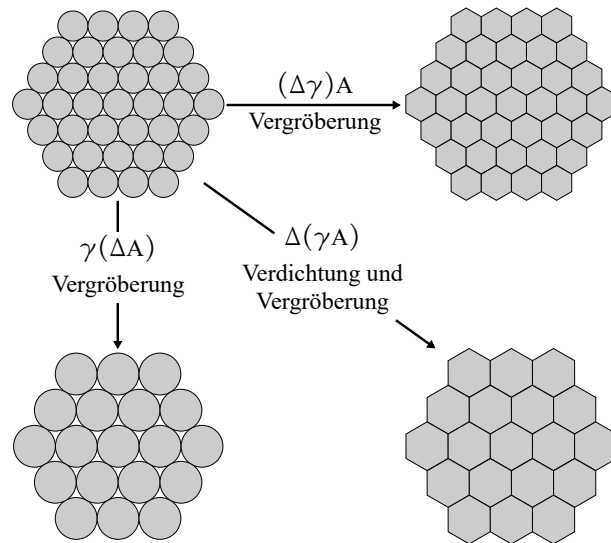
**Abbildung 2.6.** – Schematische Darstellung des konventionellen Sinterns. In (a) ist dieser Prozess am Beispiel des Dichtezugewinns dargestellt. Die Untergliederung erfolgt in Anfangs-, Schwundungs- und Endstadium. Der Aufheizprozess findet in den ersten beiden Stadien statt. Der Endzustand wird isotherm, bei erhöhter Temperatur, erreicht. Diese Haltezeit ist abhängig vom Material und liegt im Bereich von Stunden. In (b) sind diese stadiumsabhängigen Kornwachstumsprozesse anhand von Piktogrammen gezeigt. Reproduziert nach [3, 64, 66, 67].

**Zwischenstadium:** In diesem Stadium kommt es zur stärksten Schrumpfungerscheinung und Verdichtung. Der Prozess des Kornwachstums setzt ein und Poren werden voneinander isoliert.

**Endstadium:** Offene Poren werden zu isolierten Poren an der Korngrenze (Porosität weniger als 8%). Die Verdichtung setzt sich fort und das Kornwachstum wird signifikant. Der Verdichtungsprozess verlangsamt sich.

Die treibende Kraft für Verdichtung und Kornwachstum ist die Änderung der freien Energie. Dabei kann die Verdichtung durch die Verringerung der Oberfläche  $\Delta A$  und das Kornwachstum durch das Herabsenken der Grenzflächenenergie  $\Delta\gamma$  ausgedrückt werden. Letztere ist an der Oberfläche des Presslings als Oberflächenenergie, die sich aufgrund des Austausches in den Festkörper-Gas-Grenzflächen ergibt, beschrieben. Innerhalb des Presslings wird sie durch neu gebildete, energieärmere Festkörper-Festkörper-Grenzflächen, beschrieben. Die Entstehung solcher Phasen bewirkt zusätzlich eine Nettoabnahme der gesamten freien Energie. Der Prozess kann anhand folgender Gleichung dargestellt werden:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma(\Delta A) \quad (2.2)$$



**Abbildung 2.7.** – Schematische Darstellung des Prozesses von Vergrößerung und Verdichtung. Angelehnt an [40].

Die Oberflächenenergie des gesamten Pulvers ist dabei als  $\gamma A$  ausgedrückt. Aus Gleichung 2.2 geht somit hervor, dass die Änderung der Grenzflächenenergie in der Regel zu einer Verdichtung führt, während die Änderung des Grenzflächenbereichs für das Kornwachstum im Grünkörper verantwortlich ist. In [Abbildung 2.7](#) ist dieser Prozess schematisch dargestellt. Auf mikroskopischer Ebene wird der Materialtransfer durch die Veränderung des Drucks und die Unterschiede in der freien Energie an der gekrümmten Oberfläche beeinflusst. Aus diesem Grund fallen die Effekte bei sehr kleinen Teilchen höher aus. Die Energieänderung fällt viel stärker aus, wenn der Krümmungsradius weniger als ein paar Mikrometer beträgt. Dies ist einer der Hauptgründe, weshalb ein Großteil der Keramiktechnologie auf der Verwendung von feinteiligen Materialien beruht [33].

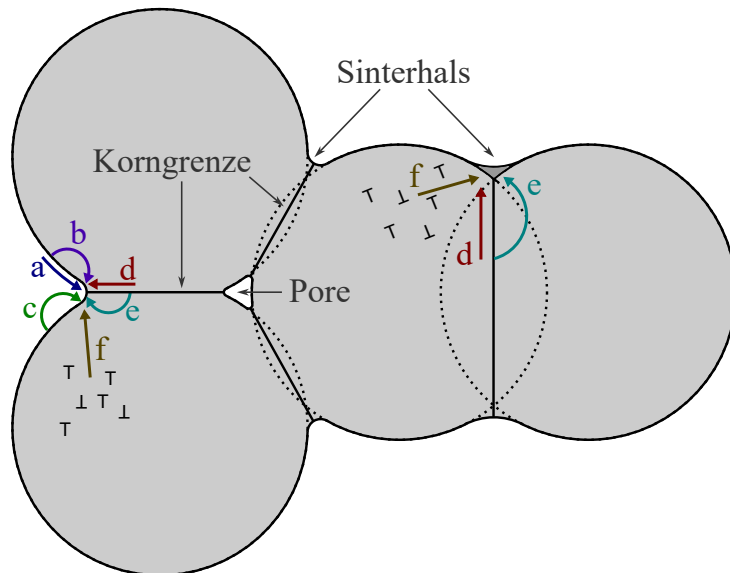
### 2.3.3. Beschreibung des Mechanismus

Der Sinterprozess kombiniert im Allgemeinen die Verdichtung und das Kornwachstum in den verwendeten Grünkörpern. Die Verdichtung, oder auch Schrumpfung, kann als das Verhältnis zwischen der Veränderung der Porosität nach dem Sintern und der ursprünglichen Porosität des Pulverpresslings definiert werden. Das Kornwachstum ist durch die Zunahme der durchschnittlichen Korngröße definiert. Die Energiequelle solcher Festkörperprozesse ist die Änderung der freien oder chemischen potenziellen Energie zwischen dem Hals und der Oberfläche des Teilchens. Diese Energie bewirkt einen Materialtransfer auf dem schnellstmöglichen Weg. Würde der Transfer aus dem Partikelvolumen oder von der



Korngrenze zwischen den Partikeln erfolgen, würde die Partikelzahl abnehmen und die Poren zerstört werden. Die Porenbeseitigung erfolgt am schnellsten in Proben mit vielen Poren gleicher Größe, da die Diffusionsdistanz an der Grenze am kleinsten ist [33]. In jedem Fall muss die Materie von den Regionen mit höherem chemischen Potenzial (der Quelle) zu den Regionen mit niedrigerem chemischen Potenzial (den Senken) transportiert werden. Das Sintern von Polykristallen erfolgt durch einen diffusionsgetriebenen Materialtransport während des Prozesses. Der Diffusionstransport kann auf verschiedenen Wegen erfolgen, die durch den jeweiligen Sintermechanismus definiert sind [40, 68]. Es gibt sechs verschiedene Mechanismen des Sinterns in polykristallinen Werkstoffen, wie in einem einfacheren Aufbau eines Vier-Teilchen-Systems in [Abbildung 2.8](#) dargestellt. Diese sechs Prozesse setzen sich zusammen aus

- a) Oberflächendiffusion
- b) Volumendiffusion von der Oberfläche
- c) Gasphasentransport (Verdampfung / Kondensation)
- d) Korngrenzdifffusion
- e) Volumendiffusion von der Korngrenze
- f) Plastische Verformung



**Abbildung 2.8.** – Materialtransport und Sinterhalsausbildung während des Sinterprozesses. Es sind die Oberflächendiffusion (a), Volumendiffusion von der Oberfläche (b) und Korngrenze (e), der Gasphasentransport (c), die Korngrenzdifffusion (d) und die plastische Verformung (f) eingezeichnet. Die Skizze ist angelehnt an [68].



Diese sechs Materialtransportmechanismen führen zur Ausbildung und zum Wachstum der Partikelhalse, während nur drei von ihnen zur Verdichtung und Schrumpfung des Ausgangsmaterials beitragen. Dabei stellen die Oberflächendiffusion, Volumendiffusion (auch Gitterdiffusion) von der Oberfläche und der Gasphasentransport die nicht verdichtenden Mechanismen dar, während Korngrenzdifusion, Volumendiffusion von der Korngrenze und plastische Verformung als verdichtende Mechanismen eingestuft werden. Die oben erwähnte Region des höheren chemischen Potentials - die Quelle - ist dabei für die Oberflächendiffusion, die Volumendiffusion und den Gasphasentransport die Oberfläche der beteiligten Partikel. Für die Korngrenzdifusion und die Volumendiffusion in der Korngrenze stellt die Korngrenze die Quelle dar und für die plastische Verformung ist sie durch Versetzungen gegeben. In allen sechs Fällen ist die Senke die Region der Sinterhalsausbildung. Eine genaue Beschreibung der Kinetik und Thermodynamik des Sinterprozesses findet sich in [69].

## 2.4. Der Flash Sinter-Prozess

Die meisten Flash-Sinter-Experimente werden weiterhin nach dem Standardverfahren, welches in der ersten Veröffentlichung zu diesem Thema aus dem Jahre 2010 von COLOGNA et al. postuliert wurde, durchgeführt [70–72]. Das verwendete Grundmaterial in Pulverform wird nach dem Trocknen und Sieben in eine „Hundeknochen“- Form gepresst. Die so entstehenden Grünkörper werden mithilfe von zwei Platindrähten, die an den Löchern an den Enden des Hundeknochens befestigt werden, in einem röhrenförmigen Ofen gehängt. Schließlich wird entweder die Ofentemperatur auf einen bestimmten Wert erhöht, bevor ein elektrisches Feld an die Probe angelegt wird, oder der Ofen wird bei Raumtemperatur mit einem zuvor angelegten elektrischen Feld bei einer konstanten Rate aufgeheizt, bis es zum Flash-Effekt kommt. Diese FAST<sup>2.7</sup>-Methode<sup>2.8</sup> kann in drei Phasen untergliedert werden: Inkubations-, Sinter- und Stabilisations-Phase [74], wie in [Abbildung 2.9 \(a\)](#) dargestellt.

In der **Inkubationsphase (Stage I)** bleibt das elektrische Feld des Keramik-Grünkörpers, das mit einer DC-Spannungsquelle verbunden ist, konstant und die volumetrische

---

<sup>2.7</sup>Feld-Aktivierte Sintertechnik

<sup>2.8</sup>Es ist erwähnenswert, dass die Namensgebung nicht komplett frei von Debatten ist. So hat BIESUZ et al. darauf hingewiesen, dass die Methode besser als *stromunterstütztes Sintern (ECAS; electric current-assisted sintering)*-Verfahren klassifiziert werden könnte, da der elektrische Strom zur Unterstützung des Sinterprozesses verwendet wird [73].

Leitfähigkeit des Grünkörpers nimmt nichtlinear mit der Ofentemperatur zu. Der durch die Probe fließende Strom ist minimal und die durch die Joulesche Erwärmung zugeführte Energie kann von der Probe abgeleitet werden. Nach dem Ohm'schen Gesetz lässt sich daraus ableiten, dass die Stromdichte mit der Temperatur allmählich zunimmt. Die Leistung in dieser Phase kann durch folgende Formel beschrieben werden:

$$P = \frac{V_{\max,1}^2}{R} \quad (2.3)$$

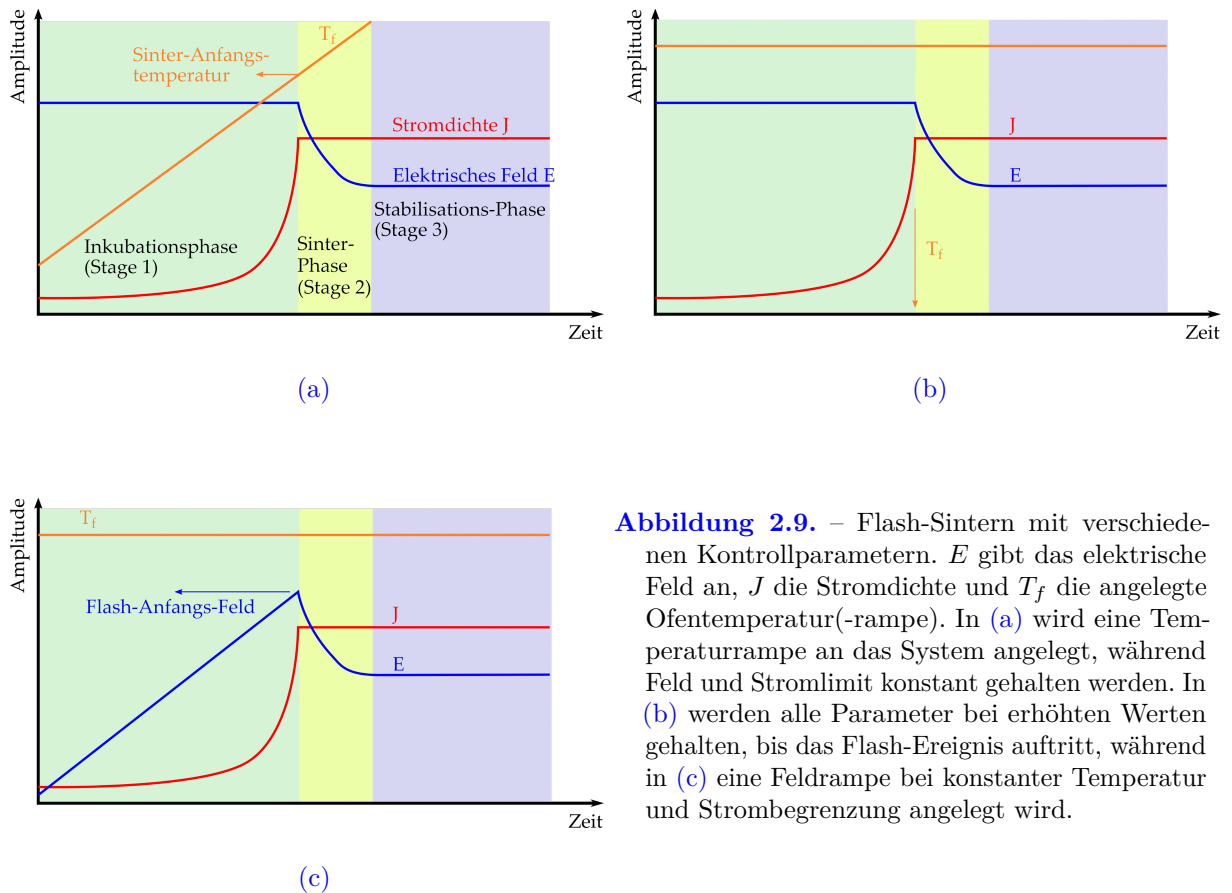
$P$  ist die elektrische Leistung,  $V_{\max,1}$  die angelegte Spannung und  $R$  der Probenwiderstand. Das Verhalten in dieser Phase hängt stark vom Anfangswiderstand der Probe ab, welcher durch mehrere experimentelle Faktoren bestimmt wird [75]. Hierbei sind die Kombination aus elektrischer Feldstärke und Ofentemperatur die dominierenden Faktoren. Dabei kann die Dauer des Sinterprozesses zwischen einigen Sekunden bis zu mehreren Stunden betragen. Der Anfangswiderstand der Probe kann zudem durch die chemische Zusammensetzung des Pulvers, die Partikelgröße, die Grünkörperdichte und die verwendete Atmosphäre während des Prozesses beeinflusst werden [76–78].

In der eigentlichen **Sinter-Phase (Stage II)** wächst die keramische Leitfähigkeit sprunghaft an, was zu einem starken Anstieg der Strom- und Energiedichte führt. Bei Erreichen der vorab festgelegten Stromgrenze schaltet das System in den stromkontrollierten Modus, was einen Spannungsabfall zur Folge hat. Hierbei ist erwähnenswert, dass die Energiedichte zu Beginn bis zur Stromspitze ansteigt und im Anschluss allmählich auf einen stabilen Wert abfällt. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich die keramische Leitfähigkeit am Ende des Flash Sinter-Stadiums kaum ändert. Während dieser Phase tritt außerdem die Verdichtung des keramischen Grünkörpers und Kornwachstum auf. Die maximale, theoretische Leistung entspricht folgender Gleichung:

$$P_{\max} = V_{\max,2} \cdot I_{\max} \quad (2.4)$$

$I_{\max}$  ist die voreingestellte Stromgrenze und  $V_{\max,2}$  die dadurch runter geregelte, maximale Spannung.

In der **Stabilisations-Phase (Stage III)** bleiben die Stromdichte und die Energiedichte bei abnehmender elektrischer Feldstärke in der keramischen Probe stabil. Obwohl sich die Verdichtung der Keramik in dieser Phase verlangsamt und tendenziell zum Stillstand



**Abbildung 2.9.** – Flash-Sintern mit verschiedenen Kontrollparametern.  $E$  gibt das elektrische Feld an,  $J$  die Stromdichte und  $T_f$  die angelegte Ofentemperatur(-rampe). In (a) wird eine Temperaturrampe an das System angelegt, während Feld und Stromlimit konstant gehalten werden. In (b) werden alle Parameter bei erhöhten Werten gehalten, bis das Flash-Ereignis auftritt, während in (c) eine Feldrampe bei konstanter Temperatur und Strombegrenzung angelegt wird.

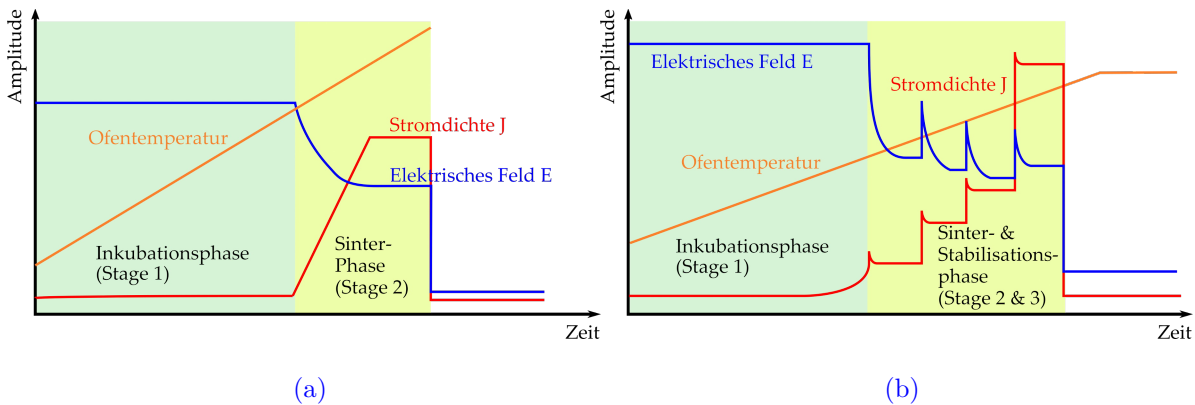
kommt, erfährt die Probe ein stetiges Kornwachstum, bis das angelegte Feld abgeschaltet wird. Die Leistung wird ausgedrückt durch:

$$P = I_{\max}^2 \cdot R \quad (2.5)$$

In-situ Messungen werden in der Regel in dieser Phase durchgeführt, da sie über einen sehr langen Zeitraum konstant gehalten werden kann [79–81].

Die beiden anderen Methoden, das Aktivieren eines definierten Feldes bei einer erhöhten Temperatur und das Anlegen einer Feldrate bei konstant erhöhter Temperatur, sind in [Abbildung 2.9 \(b\) und \(c\)](#) dargestellt. Eine effektive Methode den Flash Sinter-Effekt in Stage II zu untersuchen, stellt das Anlegen einer Stromrampe dar [82] (auch Stromrate [83] und MSFS<sup>2.9</sup> [84] genannt). Hierbei wird der elektrische Strom mit einer bestimmten Rate an das System angelegt, wodurch eine längere und regulierte Dauer des Flashereignisses ermög-

<sup>2.9</sup>Mehrstufiges Flash-Sintern



**Abbildung 2.10.** – Flash-Sintern unter Stromrampen. Aufgetragen ist das elektrische Feld  $E$ , die Stromdichte  $J$  und die angelegte Ofentemperatur(-rampe)  $T_f$  für den Fall mit einer konstanten Stromrampe (a) und einem MSFS-Prozess in vier Stufen (b).

licht wird. [Abbildung 2.10](#) zeigt typische Kurven von Stromrampen-FS<sup>2.10</sup>-Experimenten, in denen das elektrische Feld, die Stromdichte und die Leistungsdichte aufgetragen sind. Dieser Ansatz ermöglicht nicht nur eine bessere Kontrolle der experimentellen Flash-Parameter, da keine Leistungsspitzen auftreten, wie sie bei der Spannung-zu-Strom-Kontrolle im konventionellen FS vorkommen, sondern auch die Herstellung homogenerer Proben [14, 82, 85]. Erwähnte Spitzen können zur Bildung von Hot-Spots führen, bei denen der Strom bevorzugt durch einen kleinen Bereich fließt und ein lokales Schmelzen verursacht, während andere Bereiche ungesintert bleiben. Homogenere Proben werden erreicht, da durch Änderung der Rampenrate Materialeigenschaften, wie Porosität, Korngröße und Leitfähigkeit eingestellt werden können. Die in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen zur Erklärung des FS sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Dabei wird auf die Joulesche Erwärmung, die Frenkel-Paar-Bildung, die partielle elektrochemische Reduktion, den dielektrische Durchschlag und auf die Hot Spot-Bildung eingegangen. Es ist natürlich möglich, dass mehrere dieser Mechanismen gleichzeitig wirken, wobei der Dominierende je nach Material und äußeren Bedingungen variiert.

### 2.4.1. Joulesche Erwärmung

Joulesche Erwärmung ist ein physikalischer Effekt, welcher durch den Fluss des elektrischen Stroms durch ein Werkstück (hier: Grünkörper) erzeugt wird. In der Literatur wird dieser Effekt in vielen Fällen als Hauptursache für das Flash-Sintern genannt [7, 38, 71, 86–98]. Der Effekt kann auf der makroskopischen und mikroskopischen Skala unterschiedlich

<sup>2.10</sup>Flashsintern

betrachtet werden.

Auf der makroskopischen Ebene kann durch die Joulesche Erwärmung eine Aussage über den Anstieg der Proben­temperatur getroffen werden. So wird durch den Durchfluss des elektrischen Stroms durch den Grünkörper thermische Energie generiert und das Material erhitzt sich. Die Erwärmung wird beschrieben als Produkt aus elektrischer Leistung  $P$  und der Dauer  $t$  – oder bei sich ändernder Leistung durch [99]:

$$Q_W = E_{\text{el}} = \int_0^t P \, d\tau$$

$Q_W$  ist die Wärmeenergie und  $E_{\text{el}}$  die elektrische Energie. Da das Diffusionsvermögen von Keramik­körnern in einem Grünkörper mit steigender Temperatur weiter zunimmt [38], kann die Joulesche Erwärmung die Beweglichkeit dieser Körner erhöhen und die Verdichtung des Presslings fördern. Auf der Grundlage dieses Mechanismus kann das Verhältnis zwischen Verdichtungsrate und Temperatur wie folgt beschrieben werden [71]:

$$\log_{10} \frac{r_2}{r_1} = \frac{1}{2.3} \frac{Q}{R_G} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.6)$$

$Q$  ist die Sinteraktivierungsenergie,  $R_G$  die Gaskonstante,  $r_1$  die Verdichtungsrate bei Nullfeld und der Temperatur  $T_1$  und  $r_2$  die Verdichtungsrate bei angelegtem Feld.  $T_1$  ist die Ofentemperatur und  $T_2$  die Temperatur an den Körnern.  $T_2$  lässt sich somit auch als Summe zwischen  $T_1$  und einer Offset-Temperatur  $\Delta T$  ausdrücken. Angenommen wird hierbei, dass die Temperatur die einzige Variable beim Flash-Sintern darstellt. So kann die erforderliche Temperatur für die Verdichtung abgeschätzt werden. Die Beschreibung über die mikroskopische Skala beschäftigt sich mit den Auswirkungen des elektrischen Stroms auf die Kontaktflächen zwischen den Partikeln, wie Sinterhalse und Korngrenzen.

So spielen Korngrenzen als schnelle Migrationspfade für Ionen eine wichtige Rolle beim Sintern. Sie weisen im Vergleich zum Kornvolumen andere Eigenschaften auf, wie ionische und elektronische Leitfähigkeiten, sowie die Ausbildung von Raumladungszonen, in denen sich in Raumladungen mit einem Überschuss und Mangel an Ladungsträgern gegenüberstehen [100, 101]. Für Keramiken kann dieser Bereich durch Dotierelementen verändert werden. Die Raumladungszone bildet sich in unmittelbarer Nähe der Korngrenze als Reaktion auf eine von null abweichende Ladung aufgrund der Entmischung geladener Defekte. Eine detaillierte Beschreibung der Raumladungszone findet sich in [102–104].

Sie wird auch als DEBYE-Schicht bezeichnet und kann mehrere zehn Nanometern dick sein [91]. MAIER nennt als gute Abschätzung für deren Dicke die doppelte DEBYE-Länge des Materials ( $2\lambda_D$ ) [105]. Die Dicke der Korngrenzregion fällt deutlich geringer und kann zwischen 0.5 nm bis 2.0 nm liegen [106]. In Anbetracht der geringen Dicke der Raumladungszone kann das intrinsische, elektrische Feld in der DEBYE-Schicht vergleichbar oder größer sein als das von außen angelegte Feld. Es wird angenommen, dass die Raumladungszone als Blockade für den Ionentransfer aufgrund der niedrigen lokalen Sauerstoff-Leerstellenkonzentration über die Korngrenzen fungiert [107]. Als Resultat kommt es zu höheren Temperaturen an der Korngrenze.

Lokale Joulesche Erwärmung ist ebenfalls einer der Mechanismen für das feldunterstützte Sintern. Indirekte experimentelle Beweise für die lokalen Jouleschen Erwärmung wurden sowohl bei Metallen [93] als auch bei keramischen Systemen [108, 109, 109] in ex-situ Flash Sinter-Experimenten gefunden, indem die Unterschiede in den Mikrostrukturen an den Korngrenzen auf die lokalen, hohen Temperaturen während des Sinterns zurückgeführt wurden.

Derselbe Nachweis wurde auch im Fall von FAST/SPS durch die Arbeit von Schwesig [110] an nanokristallinem Silizium erbracht, wo Dichtefluktuationen im Gefüge als Hinweis auf die Existenz eines mikroskopischen Temperaturgradienten verwendet wurden. Die Autoren führen diese Fluktuation jedoch nicht auf den mikroskopischen Temperaturgradienten an den Korngrenzen zurück, sondern auf die Perkolationseffekte, die im Wesentlichen die Bildung von Perkolationsstrompfaden innerhalb des Grünkörpers aufgrund der intrinsischen Inhomogenität von Pulverpresslingen beschreiben [9].

CHAIM [92] spricht davon, dass zu Beginn der Verdichtung die Fläche der Korngrenze im Vergleich zur Kornoberfläche gering ist. Die daraus resultierenden, hohen Stromdichte an der Grenzfläche können durch Joulesche Erwärmung zu lokaler Überhitzung führen. Sobald die Korngrenzen zum Schmelzen gebracht wird, trägt der um mehrere Größenordnungen höhere Anstieg der elektronischen Leitfähigkeit des keramischen Materials vom festen zum flüssigen Zustand zu einer schnellen thermischen Überhitzung bei. Dies treibt wiederum die Verdichtung voran [92].

Für die hohen Stromdichte bzw. elektrischen Felder müssen noch zusätzliche Effekte berücksichtigt werden, die den lokalen Temperaturgradienten erhöhen können. So berichtet BIESUZ et al. [73] von einer möglichen, schnellen Freisetzung von Oberflächenenthalpie, die zu einer zusätzlichen Überhitzung an der Korngrenze führen kann. Auch stark lokalisierte, elektrische Felder, die im Bereich des Sinterhalses aufgrund des geringen Abstandes zwischen den Partikeln auftreten können, haben lokal hohe Temperaturen zur Folge

[73, 111]. Der Temperaturanstieg in der Nähe der Korngrenze wird auch als Grund für ein langsames Kornwachstum angenommen, da die Korngrenzmobilität in diesen Fällen geringer ausfällt [70, 91]. Wie weiter oben beschrieben, kann es an der Korngrenze zu erhöhten Temperaturen kommen, da diese als Blockade für den Ionentransfer und somit als elektrischer Widerstand wirkt. Es konnte gezeigt werden, dass die Temperatur in der Mitte der Korngrenze am höchsten ausfällt und die freie Grenzflächenenergie ein Minimum annimmt [112]. Dies lässt sich anhand der freien Gibbs-Energie beschreiben, welche an der Korngrenze wirkt und durch  $\gamma_{\text{GB}}$  ausgedrückt ist als [91]:

$$\gamma_{\text{GB}} = \Delta H_{\text{GB}} - T\Delta S_{\text{GB}}. \quad (2.7)$$

$\Delta H_{\text{GB}}$  beschreibt den Überschuss in der Enthalpie,  $\Delta S_{\text{GB}}$  das Pendant in der Entropie und  $T$  die Temperatur. Der Entropieanteil nimmt zwar mit steigender Temperatur ab, da dies allerdings nicht linear geschieht, steigt das Produkt aus Temperatur und Entropie. Dies führt zur Abnahme der Korngrenzenergie  $\gamma_{\text{GB}}$ . Die Folge ist ein Anwachsen der lokalen Temperatur und die Bildung einer kinetischen Barriere, welche zu einem Pinning der Korngrenze führt [91]. Überschreitet das elektrische Feld einen bestimmten Schwellwert, übersteigt die höhere Korngrenzbeweglichkeit diesen thermodynamischen Pinning-Effekt, sodass es erneut zu verstärktem Kornwachstum kommt [113].

## 2.4.2. Frenkel-Paare

In Kristallstrukturen können sich Atome oder Ionen unter bestimmten Bedingungen aus den ersten Gitterpositionen lösen. Bestehen diese jeweils aus einem Ionenpaar oder Leerstelle und einem Zwischengitteratom bezeichnet man sie als Frenkel-Paare.

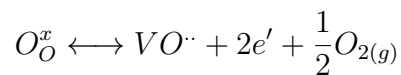
Die Entstehung großer Populationen von Frenkel-Defekten wird häufig als Erklärung für das Flash-Sintern von Bulk-Proben vorgeschlagen [7, 114]. Auf diese Weise können innerhalb der Keramikkörner zahlreiche freie Elektronen, Löcher, Leerstellen und Zwischengitteratome entstehen [7]. Das Konzept besteht darin, dass das Zwischengitteratom-Leerstellen-Paar unter dem angelegten elektrischen Feld ionisiert wird und dabei ein Loch und ein Elektron freisetzt, die für die elektrische Leitung sorgen. Durch die Ionisierung werden die Defekte im Verhältnis zum Gitter ladungsneutral und können unabhängig voneinander wandern. Durch die Wanderung der Leerstelle zur Korngrenze und des Zwischengitteratoms zur Pore wird unter dem Einfluss des elektrischen Feldes Masse von den Korngrenzen in die Pore transportiert, wodurch es zur Sinterung des Körpers kommt.

Mittlerweile zeigen mehrere Studien auf, dass Frenkel-Paar-Bildung nicht ausschlaggebend ist, bzw. in Flash-Experimenten nicht auftreten [73, 115, 116]. Auf dieser Basis aufgebaute Argumente, dass der Photoemissionseffekt der Flash-Proben durch diese auftretende Elektronen-Loch-Rekombination und damit auf Elektrolumineszenz zurückzuführen ist, werden in einigen Studien widerlegt. So konnten BIESUZ et al. an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und TODD et al. an 8 Mol-% YSZ et al. dieses Photoemissionsphänomen durch thermische Strahlung erklären [117, 118].

### 2.4.3. Partielle elektrochemische Reduktion

Die partielle elektrochemische Reduktion wurde bisher bei verschiedenen Flash Sinter-Experimenten beobachtet, wie an  $\text{ZnO}$ <sup>2.11</sup> [97],  $\text{YSZ}$ <sup>2.12</sup> [95] und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [86, 119].

Der Reduktionsmechanismus beruht im Wesentlichen auf der Umwandlung von ionischem in elektronischen Strom an der Grenzfläche zwischen dem verwendeten Elektrolyten, dem eigentlichen, keramischen Probenmaterial und der metallischer Elektrode (Anode). Unter Berücksichtigung des Gleichgewichts zwischen Gittersauerstoff ( $O_O^x$ ), Sauerstoffleerstellen ( $VO^\cdot$ ), molekularem Sauerstoff und freien Elektronen ( $e'$ ) drückt sich die Reaktionsgleichung wie folgt aus (in Kröger-Vink-Notation):



Der elektrische Strom im anodischen Bereich bewegt die Reaktion nach rechts. Dabei werden Elektronen aus der Keramik entnommen und es kommt zur Bildung von  $VO^\cdot$ . Daher wirkt die Anode als Quelle für Sauerstofflücken [120].  $VO^\cdot$  wandert unter dem elektrischen Feld-Effekt zur Kathode, wo die umgekehrte Reaktion stattfindet. Molekularer Sauerstoff und Leerstellen werden durch Reaktion mit den von der Elektrode injizierten Elektronen verbraucht und der Gittersauerstoff wird wieder hergestellt:



Wenn die Reaktion aus Gleichung 2.8 nicht schnell genug abläuft, um den Ionenstromfluss durch den Elektrolyten aufrechtzuerhalten (d. h. den Verbrauch der Sauerstoffleerstellen durch Sauerstoff), tritt das Material in einen elektrolytischen Reduktionszustand ein. Wenn dies der Fall ist, beginnt eine neue Reaktion, bei der  $VO^\cdot$  verbraucht wird und verursacht

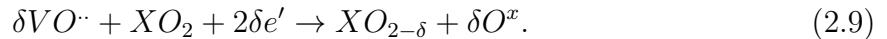
---

<sup>2.11</sup>Zinkoxid

<sup>2.12</sup>Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkoniumdioxid



die Bildung des geschwärzten Bereichs, der von der Kathode ausgeht [120, 121]:



Hierbei steht  $\delta$  für die Anzahl der freien Sauerstoffstellen und  $X$  für die metallische Komponente im teilweise reduzierten Oxid. Durch diese Reduktion wird die elektrische Leitfähigkeit und die atomare Beweglichkeit erheblich verbessert [95]. Die Diffusionsaktivierungsenergie wird verringert, was wiederum zu einer Verdichtung führt [95].

#### 2.4.4. Dielektrischer Durchschlag

Der dielektrische Durchschlag ist ein Prozess, bei dem ein Isolator unter Einfluss eines elektrischen Feldes ab einer bestimmten Feldstärke schlagartig zu einem elektrischen Leiter wird. Beim Sintern ist das angelegte elektrische Feld im Inneren des Grünkörpers (im makroskopischen Maßstab) viel geringer als das theoretisch vorhandene elektrische Feld, das den Grünkörper vom Zusammenbruch befreien sollte. HOLLAND et al. weisen jedoch darauf hin, dass das auftretende, elektrische Feld zwischen den Lücken der beteiligten Poren oder Partikel des Materials (im mikroskopischen Maßstab) sehr stark ist [111]. Zudem korreliert die Stärke des elektrischen Feldes positiv mit der keramischen Dielektrizitätskonstante. Bei Keramiken mit einer relativen Dielektrizitätskonstante von 10 (z. B. Magnesiumoxid und Aluminiumoxid) kann die Stärke des elektrischen Feldes in diesem Lückenbereich das 40-fache des angewandten, mikroskopischen Feldes erreichen [111]. Ist die Stärke des elektrischen Feldes hoch genug, kann es zu einer Art Zersetzung des Grünkörpers kommen, was zu einer raschen Erhitzung und Verdichtung führt. BIESUZ et al. konnten an vorgesinterten Aluminiumoxid-Proben zeigen, dass, bei dem nachfolgenden Flash Sinter-Experiment, das Vorhandensein von Poren und Oberflächen in der Probe eine zentrale Rolle für das Sinterverhalten des Materials spielte [122]. So wurde dies durch die starke, nichtlineare, elektrische Leitfähigkeit erklärt, die mit dem Durchbruchverhalten zusammenhängt. SHI et al. konnten ein dielektrischen Durchbruchkanal durch das Innere einer Bariumtitanat-Probe beobachtet, welcher als Beweis für den dielektrischen Durchschlag als Grenzflächenmechanismus gesehen werden kann [123].

### 2.4.5. Hot Spot-Bildung

Ein „Hot Spot“ ist ein weiteres häufiges Phänomen, das bei Keramikproben während des Flash Sinterns mit einem starken elektrischen Feld auftritt. Dabei wird die Temperatur eines lokalen Punktes auf der Probenoberfläche während des Flash Sinterns deutlich größer als die der anderen Bereiche. Dieses Auftreten eines Hot Spots steht in engem Zusammenhang mit der Bildung eines bevorzugten, elektrischen Strompfads. Ein Hot Spot führt dazu, dass die Keramikkörner nach dem Flash Sintern lokal abnormal wachsen oder sogar aufgeschmolzen werden [124, 125]. Letzteres hat ein inhomogenes Gefüge der gesinterten Probe zur Folge. So wurde beispielsweise bei einem Flash Sinter-Experiment mit  $B_6O$  eine heiße Stelle zusammen mit einer teilweisen Sinterung der Probe beobachtet [126]. Insbesondere wurde das Material in der Nähe der Oberfläche zu einem dichten Gefüge gesintert, während der Kern der Probe ungesintert blieb. Die Heterogenität des Sinterprozesses wurde auf die ungleichmäßige Verteilung des elektrischen Stroms in der Probe zurückgeführt. Sobald die Oberfläche gesintert ist, fließt der elektrische Strom aufgrund des geringeren Widerstands an der Probenoberfläche bevorzugt zur Oberfläche der Probe und nicht zum Kern.

Das Hot Spot-Phänomen wird problematischer, wenn Proben mit größerem Volumen untersucht werden. In einer Störungsanalyse zur Entstehung zu Hot Spots im Inneren einer elektrisch geladenen Keramikprobe konnte eine kritische Größe ( $\lambda_{cr}$ ) ermittelt werden [127], oberhalb dieser sich kleine Temperaturstörungen stärker entwickeln. Das Resultat sind lokale, thermische Durchbrüche und die Entstehung von Hot Spots.

Eine einfache Strategie zur Verhinderung der Bildung von Hot Spots besteht daher darin, die Länge des Bereichs, in dem das Flash Sintern stattfindet, auf die gleiche Größe wie  $\lambda_{cr}$  zu reduzieren. Eine mögliche Lösung dafür stellt eine beweglichen Elektrode dar [128].

Wenn beim Flash-Sintern mit einem starken elektrischen Feld eine Teilentladung oder ein lokaler Durchbruch in der Keramik auftritt, steigt die Temperatur des Materials

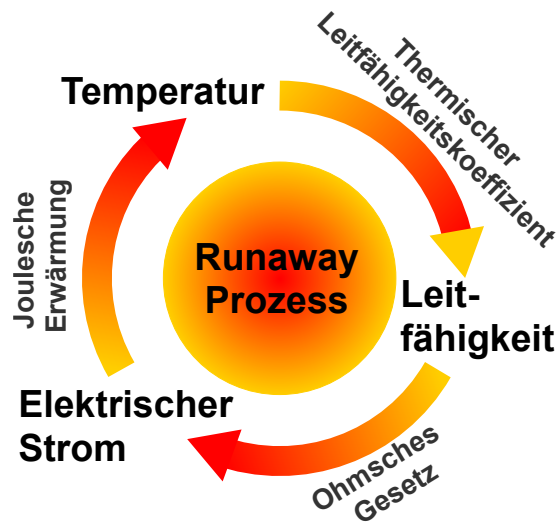


Abbildung 2.11. – Schematische Darstellung des thermischen Runaway-Prozesses bei der Hot Spot-Bildung.

an, was zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit führt. Infolgedessen werden die lokale Stromdichte und die Leistungsaufnahme erhöht. Dies resultiert wiederum in der Steigerung lokaler Erwärmungseffekte und der elektrischen Leitfähigkeit, was zu einem Hot Spot führt, der die Entladung verstärken kann. So entsteht ein sich selbst verstärkender Kreisprozess, wie er in [Abbildung 2.11](#) dargestellt ist. Wenn die Stärke des elektrischen Feldes beim Flash-Sintern weiter erhöht wird, um das Sintern bei ultratiefen Temperaturen durchzuführen, muss ein solches Verhalten berücksichtigt werden.

## 2.5. Resistives Schalten

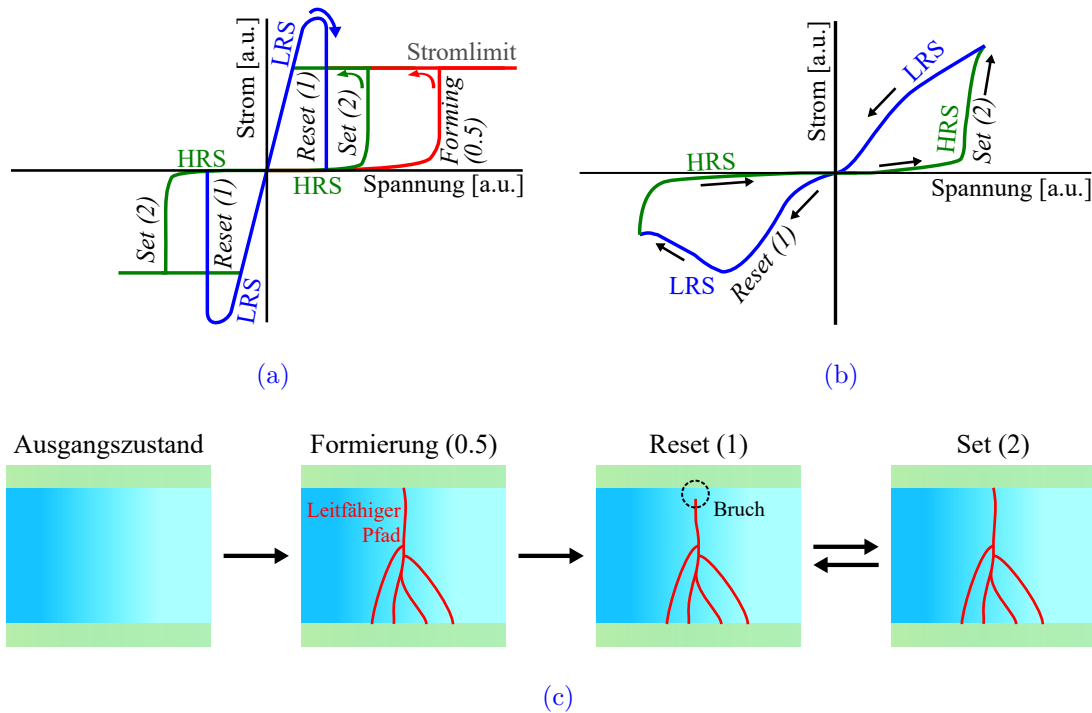
Resistives Schalten (RS<sup>2.13</sup>) bezieht sich auf das physikalische Phänomen, dass ein Dielektrikum unter der Einwirkung eines starken elektrischen Feldes oder Stroms plötzlich seinen Widerstand ändert. Es wurde bei einer Vielzahl von Übergangsmetalloxiden beobachtet. Einige Beispiele dabei sind  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , und  $\text{ZnO}$  [129–133]. Das Schaltverhalten ist dabei materialabhängig. Anhand der I-U-Kennlinien können zwei Typen identifiziert werden: Unipolares und bipolares Schalten.

Beim unipolaren, resistiven Schaltprozess, der in [Abbildung 2.12 \(a\)](#) schematisch dargestellt ist, hängt die Schaltrichtung von der Amplitude der angelegten Spannung ab, nicht aber von der Polarität. So befindet sich das zu schaltende Medium im Ausgangszustand in einem hochohmigen Zustand (HRS) und wird durch Anlegen einer entsprechend hohen Spannung in einen niederohmigen Zustand (LRS) versetzt. Dieser Vorgang wird als *Formierungsprozess* bezeichnet. Nach dem *Formierungsprozess* wird die Zelle in einem LRS-Zustand durch das erneute Anlegen einer Spannung (Rücksetzspannung), welche allerdings geringer ist als die, die für den *Formierungsprozess* benötigt wurde, zurück in einen HRS überführt (*Reset-Prozess*). Das Umschalten von HRS in LRS (*Set-Prozess*) erfolgt durch Anlegen einer Grenzwertspannung (engl. threshold voltage), die größer ist als die vorher angelegte Rücksetzspannung. Bei diesem *Set-Prozess* wird der Strom durch das Anlegen einer elektronischen Strombegrenzung oder indem ein Serien-Vorwiderstand in die Schaltung integriert wird, begrenzt. Diese Art des Schaltens wird bei vielen hochisolierenden Oxiden beobachtet [134].

Das bipolare, resistive Schalten ist abhängig von der Polarität der angelegten Spannung ([Abbildung 2.12 \(b\)](#)). *Set-* und *Reset-*Prozesse geschehen bei entgegengesetzten Polarität. Diese Art des resistiven Schaltens tritt vorwiegend bei halbleitenden Oxiden auf, wie den komplexen Perowskit-Oxiden [135–137].

---

<sup>2.13</sup>Resistives Schalten



**Abbildung 2.12.** – Schematische Darstellung der I-U-Kennlinien für (a) unipolares Schalten und (b) bipolares Schalten, sowie in (c) Darstellung der Entstehung der leitfähigen Pfade während der *Formierung* und *Set/Reset*-Prozessen.

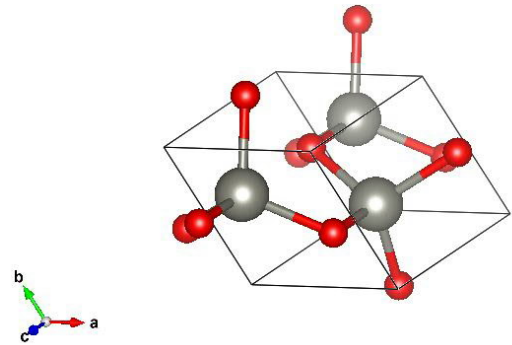
Die Grundlage für diesen Prozess der Widerstandsänderung stellt der sogenannte Valenzänderungsmechanismus dar [133, 138–140]. Er beruht auf der elektrochemischen Erzeugung mobiler Ionen (im Regelfall Sauerstoffleerstellen) an Oberflächen, Korngrenzen und Grenzflächen, die als Reaktion auf das Feld wandern, unterstützt durch den Temperaturanstieg aufgrund der Jouleschen Erwärmung. In den meisten Fällen wandern die Leerstellen entlang leitender Fäden, wie in [Abbildung 2.12 \(c\)](#) schematisch dargestellt [141]. So bildet sich beim *Formierungs*-Prozess (0.5) fadenförmige Leiterbahnen von Elektrode zu Elektrode im dielektrischen Material. Während des *Reset*-Vorgangs (1) kommt es zum Aufreißen der Leiterbahn, während des *Set*-Vorgangs (2) erneut zur Filamentbildung führt. Als Mechanismus für die Bildung und den Bruch der Filamente wird weithin eine thermische Redox- und/oder Anodisierung in der Nähe der Grenzfläche zwischen Metallelektrode und Oxid angenommen [142, 143]. Im Gegensatz dazu wird bei der bipolaren Schaltung die elektrochemische Migration von Sauerstoffionen als treibender Mechanismus angesehen [144]. Die Bildung dieser Filamente konnte in TEM-Untersuchungen bestätigt werden, wie eine Studie von CHENG et al. an ZnO zeigt [145].

## 2.6. Materialsysteme

In dieser Arbeit wird an, in Wurtzitstruktur vorliegendem, Zinkoxid (ZnO) und an Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ <sup>2.14</sup>) in der Rutil-Modifikation gearbeitet.

### 2.6.1. Zinkoxid

Bei keramischem ZnO handelt es sich um eine n-Typ-Halbleiterkeramik mit einer breiten Bandlücke (3.37 eV) und hoher Exzitonenbindungsenergie (60 meV). In der Natur liegt es in der kubischen Zinkblendestruktur und in der hexagonalen Wurtzitstruktur vor und wird in einem breiten Anwendungsspektrum, wie Thermoelektrik, Elektronik, Optoelektronik und Lasertechnik verwendet [146, 147]. Das Phasendiagramm ist in [Abbildung 2.14](#) gezeigt. In dieser Arbeit wird ZnO in der Wurtzitmodifikation untersucht, welche schematisch in [Abbildung 2.13](#)



**Abbildung 2.13.** – ZnO in Wurtzitmodifikation. Sauerstoffatome sind in Rot und Zinkatome in Grau dargestellt.

dargestellt ist. Entsprechend der Zinkblendestruktur ist jedes Zinkatom vierfach koordiniert und befindet sich in einem, aus Sauerstoffatomen gebildeten Tetraeder. Umgedreht ist jedes Sauerstoffatom vierfachkoordiniert und von einem aus Zinkatomen bestehenden Tetraeder umgeben. Der Unterschied zwischen Wurtzitstruktur und Zinkblendestruktur liegt in der Stapelfolge. Diese ist bei der Zinkblende ABCABC, wohingegen sie bei der Wurtzitstruktur als ABAB geordnet ist. Weitere Eigenschaften des Materials finden sich in [Tabelle 2.1](#). Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit hängen stark von den Präparationsbedingungen [149] und der Glühumgebung [150] ab, liegen aber typischerweise im Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^5 \text{ S/cm}$  für den in dieser Studie verwendeten Temperaturbereich. Die Herstellung von ZnO-Einkristallen erfolgt durch hydrothermale Verfahren, unter Druck aus der Schmelze oder durch Wachstum aus der Gasphase. ZnO-Dünnschichten werden durch Sputtern, gepulste Laserdeposition, chemische Gasphasenabscheidung, Molekularstrahlepitaxie, oder wie in dieser Arbeit verwendet durch das Verfahren der metallorganischen Aerosoldeposition

<sup>2.14</sup>Titandioxid

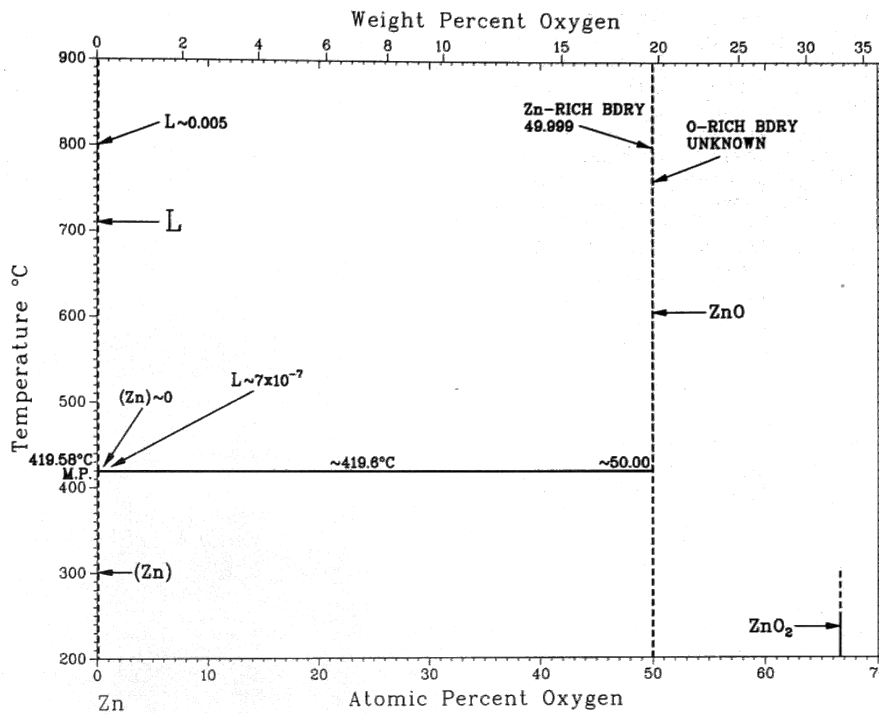


Abbildung 2.14. – Phasendiagramm von Zn und O [148]. Reproduziert mit Erlaubnis von Springer Nature<sup>2.15</sup>.

Tabelle 2.1. – Eigenschaften von ZnO in Wurtzit-Modifikation.

Zinkoxid	
Kristallsystem	hexagonal [151]
Kristallklasse	dihexagonal-pyramidal (6mm) [151]
Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186) [151]
Gitterparameter	$a = b = 3.2495 \text{ \AA}$ , $c = 5.2069 \text{ \AA}$ [151]
Dichte	$5.606 \text{ g/cm}^3$ [151]
Bandlücke	3.3 eV (direkt)
Siedetemperatur	$2360 \text{ }^\circ\text{C}$ [151, 152]
Schmelztemperatur	$1975 \text{ }^\circ\text{C}$ [151, 152]

(MAD<sup>2.16</sup>, Kapitel 3.7) hergestellt. Abhängig von den verschiedenen Herstellungsverfahren kommt es während der Herstellung zu unterschiedlichen Verunreinigungen. Die am häufigsten auftretenden sind Verunreinigungen metallischer Art, oder durch Wasserstoff und

<sup>2.15</sup> „Reprinted from Journal of Phase Equilibria, 8, H. A. Wriedt, The O-Zn (Oxygen-Zinc) system, 166-167, Copyright Apr 1, 1987, with permission from Springer Nature.“

<sup>2.16</sup> Metallorganische Aerosol Deposition

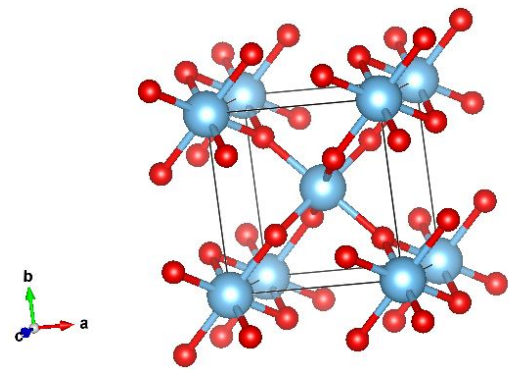
Kohlenstoff. Dabei wirken metallische Verunreinigungen in dem halbleitenden ZnO als Donatoren [153–156]. p-Dotierung des Materials sind theoretisch auch möglich, bspw. durch substitutionelle Gruppe-I-Elemente auf den Zn-Plätzen, oder durch substitutionelle Gruppe-V-Elemente auf den Sauerstoff-Plätzen [153, 157–159]. Allerdings sind sie nicht reproduzierbar oder stabil [153, 160, 161]. Aufgrund der „klassisch“ auftretenden Verunreinigungen, sowie der energetisch bevorzugten, intrinsischen Donatoreffekte, wie der Sauerstoff-Fehlstellen ( $O_V$ ) [162, 163] und den Zink-Zwischengitteratomen ( $Zn_i$ ) [164] liegt ZnO normalerweise n-dotiert vor.

## 2.6.2. Titandioxid

$TiO_2$  ist ein Halbleiter mit einer breiten Bandlücke von 3.1 eV, welcher üblicherweise in der Modifikation Anatase oder Rutil vorkommt. Es sind mindestens sechs weitere Polymorphe [165–170] von  $TiO_2$  bekannt. Unter all diesen ist Rutil die thermodynamisch stabilste Phase [171]. Ausnahmen bilden hier der Zustand im Nanometerbereich und bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts [172, 173]. Hier bildet Anatase die stabilere Struktur [174, 175].

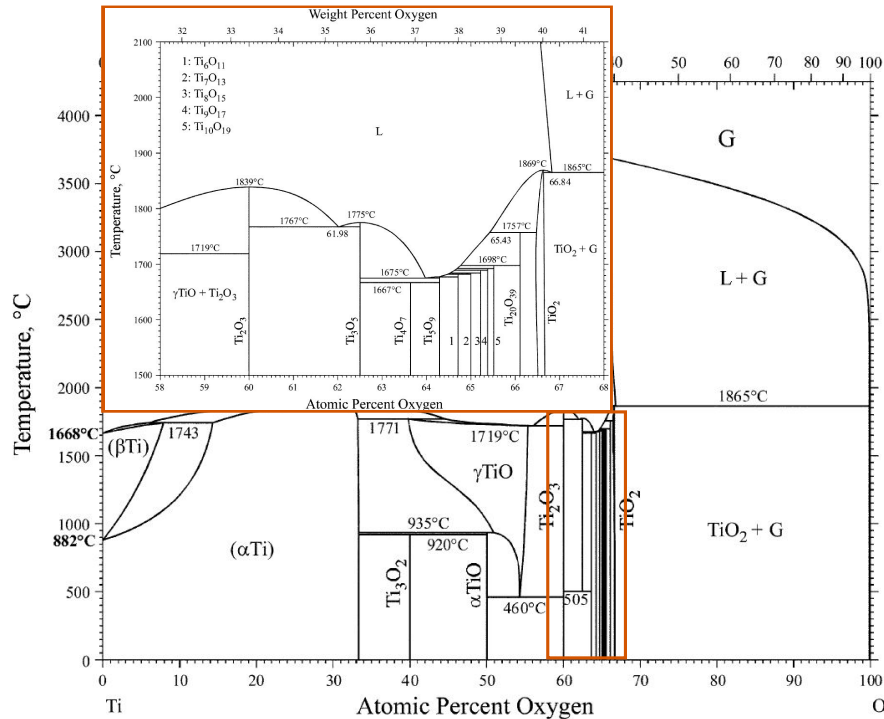
Im Rahmen dieser Arbeit wurde  $TiO_2$  in der Rutilmodifikation untersucht, weshalb sich im folgenden darauf bezogen wird. Das zugehörige

Phasendiagramm ist in [Abbildung 2.16](#) zu sehen. In [Tabelle 2.2](#) finden sich grundlegende Eigenschaften dieses Materials. Rutil liegt in tetragonaler Strukturen vor, bei der jedes Titanatom oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben und jedes Sauerstoffatom von drei Titanatomen umgeben ist. In [Abbildung 2.15](#) ist die Struktur schematisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das  $TiO_6$  - Oktaeder leicht verzerrt ist [176], wobei zwei der sechs Ti-O-Bindungen höher gewichtet sind (siehe Bindungslängen in [Tabelle 2.2](#)). In Rutil teilen sich die Oktaeder zwei Kanten mit anderen Oktaedern. Die experimentell ermittelte Bandlücke für Rutil liegt bei 3.1 eV. Unter mehreren Oxiden mit großer Bandlücke ist  $TiO_2$  eines der technologisch wichtigsten Materialien mit vielfältigen Anwendungen in verschiedenen Bereichen. Einige der wichtigsten Anwendungen finden sich im Bereich der Wasserspaltung [177], Photokatalyse [178], photoelektrochemische Eigenschaften [179], farbstoffsensibilisier-



**Abbildung 2.15.** –  $TiO_2$  in Rutilmodifikation. Sauerstoffatome sind in Rot und Titanatome in Hellblau dargestellt.

te Solarzellen [180], Memristoren (nichtflüchtige Speicherbausteine) [129, 181], Gassensoren [182] und Anoden für Lithium- und Natriumionenbatterien [183, 184].



**Abbildung 2.16.** – Phasendiagramm von Ti und O [185]. Der Bereich, in dem sich die, in dieser Arbeit vorgestellten Proben befindet, ist in einem Inset vergrößert dargestellt. Reproduziert mit Erlaubnis von Springer Nature<sup>2.17</sup>.

**Tabelle 2.2.** – Eigenschaften von TiO<sub>2</sub> in Rutil-Modifikation.

Rutile TiO <sub>2</sub>	
Kristallsystem	tetragonal
Kristallklasse	Ditetragonal-bipyramidal (4/mmm)
Raumgruppe	$P4_2/mnm$ [186]
Gitterparameter	$a = b = (4.5929 \pm 0.0005) \text{ \AA}$ , $c = (2.9591 \pm 0.0003) \text{ \AA}$ [176]
Dichte	4.24 g/cm <sup>3</sup> [187]
Bandlücke	3.1 eV $\perp$ c [188], 3.0 eV $\parallel$ c [189]
Siedetemperatur	2972 °C
Schmelztemperatur	1843 °C [190]

<sup>2.17</sup> „Reproduced from Journal of Phase Equilibria and diffusion, H. Okamoto, 14 - Structure, O-Ti (Oxygen-Titanium), 473–474, Copyright Jul 13, 2011, with permission from Springer Nature.“

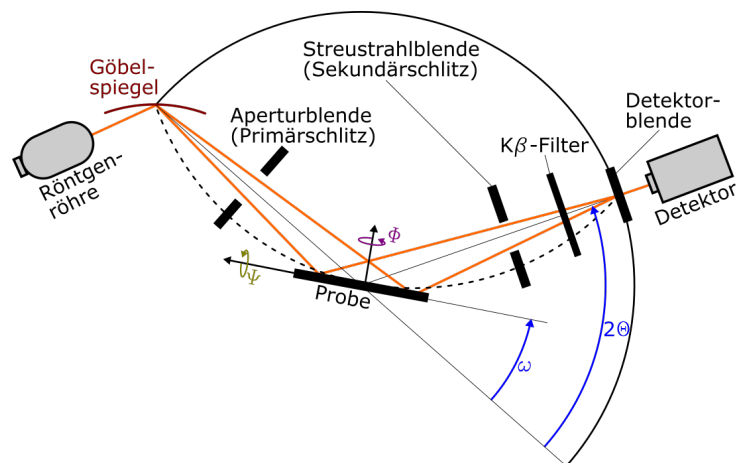


## Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die, in dieser Arbeit genutzten experimentellen Techniken gegeben. Neben Charakterisierungsmethoden wird auf die Elektronenmikroskopie, verwendete Halter, spezielle Untersuchungsmethoden und bestimmte Auswertungsprozeduren eingegangen.

### 3.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

XRD<sup>3.1</sup> wird zur Bestimmung der Kristallstruktur der hergestellten ZnO-Dünnschichten, sowie zur Nachcharakterisierung der untersuchten ZnO- und TiO<sub>2</sub>-Proben genutzt. Bei dem verwendeten Röntgendiffraktometer handelt es sich um das BRUKER D8 DISCOVERY der Firma BRUKER CORPORATION. Da es sich hier um ein Standardverfahren handelt, sei für nähere Informationen auf entsprechende Literatur verwiesen [191, 192]. Eine schematische Zeichnung mit allen wichtigen Bezeichnungen und Winkeln ist in [Abbildung 3.1](#) zu sehen.



**Abbildung 3.1.** – Schematische Darstellung des Röntgendiffraktometers.

<sup>3.1</sup>Röntgendiffraktometrie

## 3.2. Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) ist eine elektronenmikroskopische Technik, die hochauflösende Bilder der Oberfläche einer Probe erzeugen kann, indem sie das Prinzip der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie nutzt.

Ein SEM besteht aus der Elektronenkanone, der Elektronensäule, einem Objektisch, mit dem die Probe in alle drei Richtungen bewegt werden und Detektoren, mit denen die von der Probe abgegebene Strahlung aufgefangen und analysiert werden kann. Wie bei den meisten Elektronenmikroskopen muss sich der Probenbereich unter Hochvakuum (Bereich, in dem keine Konvektion mehr auftritt;  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$  mbar [193, 194]) befinden, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden.

Die durch Wechselwirkung mit Probe erzeugt sekundäre, niederenergetische Elektronen werden zu einem Sekundärelektronendetektor beschleunigt, der das Signal verstärkt. Die Intensität dieses elektrischen Signals hängt sowohl von der Beschaffenheit der Probe, die die Ausbeute an Sekundärelektronen bestimmt, als auch von der Topografie der Probe am Auftreffpunkt ab. So ist es möglich, durch Abrastern des Strahls über die Probe eine Kartierung des abgetasteten Bereichs zu erhalten.

Die mit dem Rückstreuelektronendetektor detektierten rückgestreuten Primärelektronen interagieren mit den Atomkernen der Probe. Durch diese quasi-elastische Wechselwirkung erleiden sie nur einen geringen Energieverlust und werden nahe ihrer ursprünglichen Richtung zurückgestrahlt. Sie sind empfindlich gegenüber der Ordnungszahl der Atome, aus denen die Probe besteht. Da schwere Atome (hohen Anzahl an Protonen) mehr Elektronen abstrahlen als leichte Atome, erscheinen Bereiche, die aus Atomen mit einer hohen Ordnungszahl bestehen, heller als andere. Durch diesen sogenannten Phasenkontrast ist es möglich, die chemische Homogenität einer Probe zu messen und qualitative Analysen durchzuführen. Moderne SEMs verfügen über weitere Detektoren, mit denen EDX<sup>3.2</sup>, EBSD<sup>3.3</sup> oder STEM<sup>3.4</sup> ermöglicht werden, auf die im Folgenden eingegangen wird.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten SEM-System handelt es sich um ein in-situ NOVA NANOSEM der Firma FEI / THERMO FISCHER. Es sind Beschleunigungsspannungen zwischen 1 und 30 kV wählbar. Beim Elektronenstrom wird zwischen verschiedenen „Spot“-Größen gewählt, deren Ströme 14 pA bis 37 nA entsprechen. Der Hintergrunddruck in der Kammer liegt im Bereich von  $p = 10^{-6}$  mbar während der Experimente.

---

<sup>3.2</sup>Energiedispersive Röntgenspektroskopie

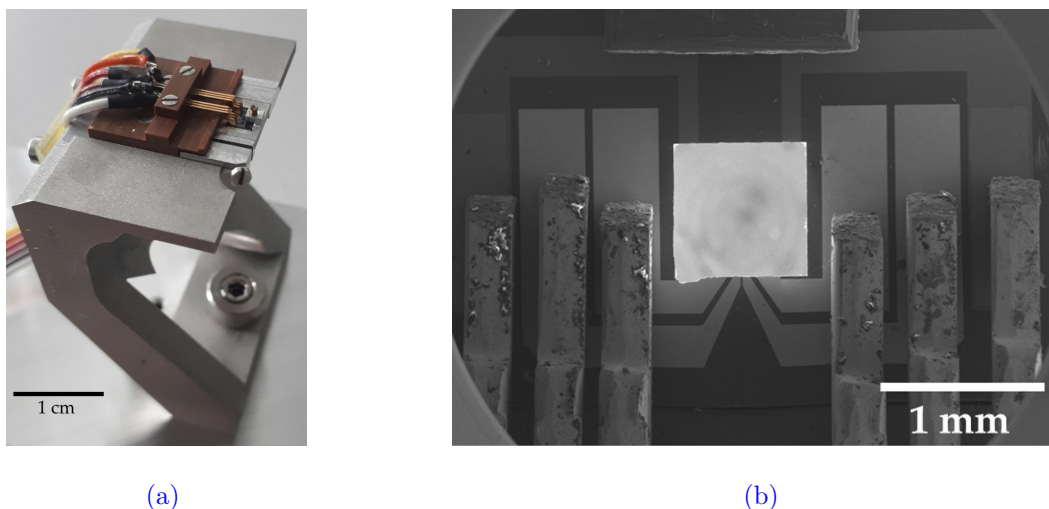
<sup>3.3</sup>Elektronenrückstreubeugung

<sup>3.4</sup>Rastertransmissionselektronenmikroskopie

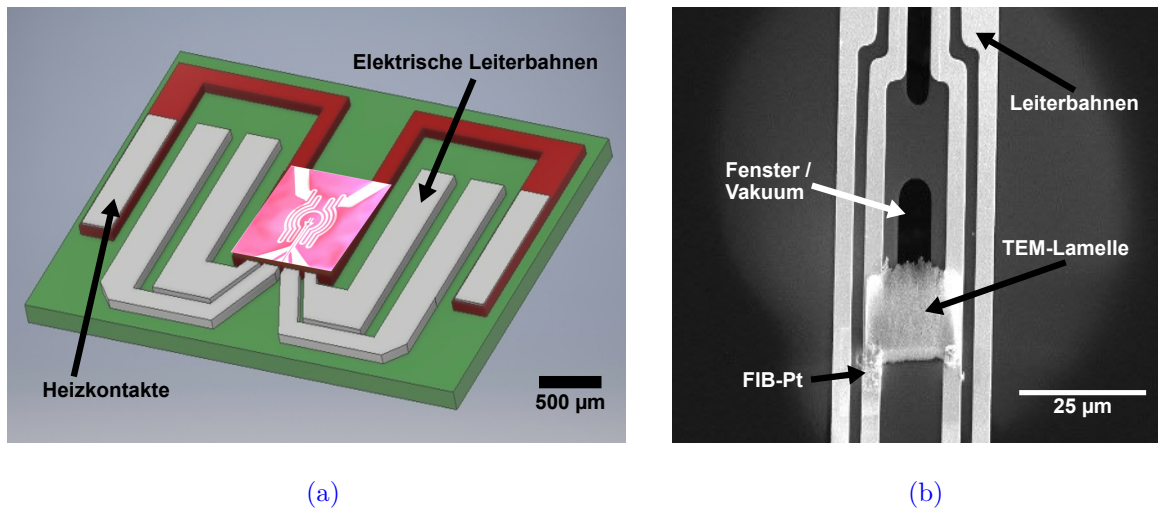
### 3.2.1. In-situ-SEM-Lightning-MEMS-Chip-Halter

Um die elektrische Kontaktierung und gleichzeitige Wärmebehandlung von den in dieser Arbeit untersuchten Proben zu realisieren, wurde ein SEM-Halter entwickelt, mit dem kommerziell gekaufte MEMS<sup>3,5</sup>-Chips der Firma DENSSOLUTIONS [195] genutzt werden können. Diese finden bereits Verwendung in dem TEM-*Lightning*-Halter-System derselben Firma, auf das in [Kapitel 3.6.2](#) eingegangen wird. Die Verwendung erhöht die Vergleichbarkeit der experimentellen Methoden. Den Halter sowie eine SEM-Aufnahme eines Dummy-MEMS-Chips ohne mittlere SiN-Membran, auf der die Strom- und Heizkontakte zu finden wären, sind in [Abbildung 3.2](#) dargestellt. [Abbildung 3.3](#) zeigt als Übersichtsaufnahme des gesamten Chips eine technische Zeichnung (a), sowie eine SEM-Aufnahme einer intakten SiN-Membran mit befestigter TEM-Lamelle (b). Auf dem MEMS-Chip sind Heizwendel und Platinkontakte aufgebracht, die entweder eine elektrische, thermische oder gleichzeitige Manipulation erlauben. [Abbildung 3.3](#) zeigt einen „2 heating and 4 biasing“ MEMS-Chip. Eine weitere Darstellung findet sich im Anhang in [Abbildung A.1](#). Durch den Halter lassen sich alle Parameter (elektrische Kontaktierung und Nutzung der Heizspirale) wie in dem kommerziell gekauften TEM-*Lightning*-Halter manipulieren, sodass Kontrollexperimente durchgeführt werden können. Auf diese Weise kann die gesamte TEM-Lamelle, einschließlich der dickeren, im TEM nicht durchstrahlbaren Bereiche, sowie die MEMS-Kontaktdrähte beobachtet werden. Veränderungen in der Struktur des

<sup>3,5</sup>Mikrosystem



**Abbildung 3.2.** – (a) Halter für die Nutzung der DENSSOLUTIONS MEMS-Chips (6-Kontakt Strom- und Heizchip, sowie 4-Kontakt Strom- bzw. Heizchip) für S(T)EM-Bildgebung. (b) SEM Aufnahme eines montierten Testchips ohne SiN-Membran.



**Abbildung 3.3.** – Übersicht des MEMS-Chips für den DENSSOLUTIONS-Lightning-Halter. In (a) ist eine technische Zeichnung eines 6-Kontakt Strom- und Heizchips abgebildet. (b) zeigt den Mittelbereich der zentralen SiN-Membran mit aufgebrachtener Probe.

gesamten Bereichs und mögliche Kurzschlüsse werden so sichtbar. Durch die Verwendung eines Halters in „C-Form“ kann auch der im SEM eingebaute STEM-Detektor unter die Probe gefahren werden. Eine detailliertere Beschreibung der MEMS-Chips kann auf der DENSSOLUTIONS-Website nachgelesen werden [196].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein weiterer Heiz-/ Strom-Halter konstruiert, der aufgrund seiner Dimension und Art der elektrischen Kontaktierung für die Experimente nicht genutzt wurde. Eine Beschreibung zu diesem ist im Anhang in Kapitel B.1 zu finden.

### Spannungskontrolle an den MEMS-Chips

Die Spannung wird mittels eines *Keithley 2601A* angelegt, mit dem ebenfalls der Strom in Zweipunktgeometrie kontrolliert wird. Sollte letzterer einen vorher eingestellten Wert überschreiben (Stromlimit, engl.: current limit / compliance limit), schaltet das System von spannungskontrolliert auf stromkontrolliert um und regelt im Anschluss die angelegte Spannung herab. Der Widerstand der elektrischen Versorgungsleitungen kann vernachlässigt werden, da er im Vergleich zum Widerstand der Probe sehr gering ist [197].

Bei in-situ Experimenten wird die Probe, wenn nötig, auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Dazu wird die Software *Digiheater Software 3.2* von DENSSOLUTIONS genutzt [198]. Im Anschluss wird eine Spannungsrampe an den Chip angelegt, bis die vorher definierte Stromgrenze erreicht ist. Die Stromdichte kann aus der Division des Stroms und des Probenquerschnitts unter Einbeziehung der relativen Dichten der Grünkörper

abgeschätzt werden. Das elektrische Feld  $E$  wird als Division der angelegten Spannung durch den Abstand der aufgebrauchten Pt-Kontakten berechnet, der bei den hier durchgeführten Experimenten zwischen  $8.8\ \mu\text{m}$  und  $10.5\ \mu\text{m}$  liegt.

### 3.2.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

EDX<sup>3,6</sup> ist ein Analyseverfahren, das für die Elementanalyse oder chemische Charakterisierung einer Probe eingesetzt wird. Das zugrunde liegende Prinzip der EDX ist die Erzeugung von Röntgenstrahlung durch das Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe. Die Röntgenstrahlen werden entsprechend den Eigenschaften und der Art der in der Probe vorhandenen Elemente erzeugt. Daher kann diese Technik auch zur Messung der Energie der emittierten Röntgenstrahlung verwendet werden. Diese Methode liefert nicht nur genaue Ergebnisse für den Nachweis von Elementen, sondern auch für die Bestimmung ihrer Konzentration, solange die idealen instrumentellen Bedingungen eingehalten werden. Standard-EDX-Systeme bestehen aus drei Hauptkomponenten. Dies sind der Röntgendetektor, der Pulsprozessor, der zur Messung der Spannung in Abhängigkeit der Röntgenenergie benötigt wird und ein Computersystem. Der Röntgendetektor ist so positioniert, dass er die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung auffängt [199]. Bei Eintritt in den Detektor erzeugt ein Röntgenstrahl einen kleinen Strom, der in einen Spannungsimpuls umgewandelt wird. Dieser ist wiederum abhängig von der Röntgenenergie. Nach der Messung des Impulses über einen vorher in der Software festgelegten Zeitraum werden die Daten in einem Histogramm ausgegeben. Dieses Histogramm stellt das Röntgenenergiespektrum dar, mit dem die Elementanalyse durchgeführt werden kann [200].

Bei der Vermessung von Dünnschichtsystemen muss sichergestellt werden, dass ein möglichst großer Anteil des interagierenden Volumens in der Probenschicht und nicht im Substrat liegt. Hierzu muss entsprechend eine niedrige Beschleunigungsspannung gewählt werden, die direkt proportional zur Eindringtiefe  $z_m$  des einfallenden Elektronenstrahls ist. Das Verhältnis wird über die Castaingschen Näherung beschrieben [201]:

$$z_m = 0.033 \cdot (E_0^{1.7} - E_C^{1.7}) \cdot \frac{A}{\rho \cdot Z}$$

$E_0$  stellt die Beschleunigungsspannung dar,  $E_C$  ist die kritische Anregungsenergie und  $A$ ,  $Z$  und  $\rho$  sind Atommasse, Ordnungszahl und Dichte des zu untersuchenden Elements. Um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, muss ein Überpotential von

<sup>3,6</sup>Weitere gängige Abkürzungen sind EDS, EDXS, XEDS, EDAX und EDXMA.

**Tabelle 3.1.** – Kritische Anregungsenergien  $E_C$  der im Probensystem enthaltenen Elemente und den daraus berechneten maximalen Emissionstiefen  $z_m$ . Sie sind für eine ZnO-Matrix berechnet, mit Beschleunigungsspannungen von 20 kV und 5 kV. Falls nicht anders angegeben entsprechen die Anregungsenergien den  $K_\alpha$ -Linien der Elemente.

Element	Zn ( $L_\alpha$ )	O	Al	N	Si	Pt ( $M$ )	Cu ( $L_\alpha$ )	Ga ( $L_\alpha$ )	C
$E_C$ [keV]	1.012	0.5249	1.486	0.3924	1.7398	2.048	0.93	1.098	0.2774
$z_x(20\text{ kV})$ [nm]	4303	4321	4278	4325	4262	4240	4307	4299	4327
$z_x(5\text{ kV})$ [nm]	383	401	358	405	342	320	387	379	407

$U = E_0/E_C > 1$  herrschen [202]. Als empirische Faustregel gilt, dass das Verhältnis zwischen Beschleunigungsspannung  $E_0$  und Mindestbeschleunigungsspannung  $E_C$  einem Faktor von 2 entsprechen sollte [203]. Da die  $K_\alpha$ -Linie der charakteristischen Röntgenstrahlung von Zn bei 8.630 keV liegt, ist für eine effektive Detektierung eine Beschleunigungsspannung von  $E_0 = 20\text{ kV}$  nötig. Für die im Probensystem erwarteten Elemente wurde die kritische Anregungsenergie in [Tabelle 3.1](#) berechnet. Als Beschleunigungsspannung sind die erwähnten 20 kV gewählt, sowie die systembedingt kleinstmögliche Spannung von 5 kV. So wird aufgezeigt, bis zu welcher Tiefe Informationen aus dem System gewonnen werden. Dies spielt für die verwendeten Dünnschichten eine Rolle, da deren Dicke definiert ist.

Bei dem verwendeten EDX-System handelt es sich um ein OXFORD XMAS 80 EDS. Die zugehörigen Software INCA wird zur Datenerhebung und Analyse verwendet.

### 3.2.3. Elektronenrückstreubeugung (EBSD)

Die Elektronenrückstreubeugung (EBSD, oder auch BKD<sup>3.7</sup>) ist eine mikrostrukturelle, kristallographische Technik zur Messung der kristallographischen Orientierung von Materialien, die zur Bestimmung der Textur oder der bevorzugten Orientierung jedes ein- oder polykristallinen Materials verwendet werden kann.

Zur Durchführung wird eine flache, polierte, kristalline Probe benötigt. Der Winkel zur Beugungskamera muss stark geneigt sein ( $70^\circ$  zur Horizontalen), um den Kontrast der Rückstreuelektronenaufnahme zu erhöhen. Der Phosphorschirm des Detektors befindet sich innerhalb der Untersuchungskammer des SEM in einem Winkel von ca.  $90^\circ$  zur Strahlachse. Dieser ist mit einem kompakten Objektiv gekoppelt, das das erzeugte Bild auf dem Phosphorschirm in Richtung einer CCD-Kamera fokussiert. Auftreffende Elektronen

---

<sup>3.7</sup>backscatter Kikuchi diffraction

auf die Probenoberfläche werden inkohärent und quasi-elastisch in alle Richtungen von einer punktförmigen Quelle innerhalb des Kristalls gestreut (die Größe dieser inkohärenten Streuung bestimmt die räumliche Auflösung der Technik und wird gewöhnlich in 10 nm-Arbeitsabstand gemessen). Diese Streuung bildet eine divergente Quelle von Elektronen in der Nähe der Oberfläche der Probe. Einige dieser Elektronen treffen in Winkeln, die der BRAGG-Gleichung  $n\lambda = 2d \sin \theta$  entsprechen, auf die Atomgitterebenen.  $n$  ist in dieser eine ganze Zahl,  $\lambda$  die Wellenlänge der Elektronen,  $d$  der Abstand der Beugungsebene und  $\theta$  der Einfallswinkel der Elektronen auf die Beugungsebene. Ein Elektronenrückstreubeugungsmuster (EBSP<sup>3,8</sup>) entsteht, wenn mehrere verschiedene Ebenen die Elektronen beugen, um die Kikuchi-Linien (oder Kikuchi-Bänder) zu bilden, die jeder der Beugungsebenen des Gitters entsprechen. Wenn die Geometrie des Systems gut beschrieben ist, ist es möglich, die im EBSP-Diagramm vorhandenen Bänder mit der Phase und der Kristallorientierung des Materials innerhalb des Elektronenwechselwirkungsvolumens in Verbindung zu bringen. Jedes Bande kann einzeln durch die Miller-Indizes der Beugungsebenen indiziert werden. Das Beugungsmuster ist charakteristisch für die Kristallstruktur und -orientierung an dem Punkt (oder Volumen), an dem der Elektronenstrahl mit der Probe in Wechselwirkung tritt. Daher kann das Beugungsmuster zur Bestimmung der Kristallorientierung, zur Unterscheidung zwischen kristallografisch unterschiedlichen Phasen, zur Charakterisierung von Korngrenzen und zur Bereitstellung von Informationen über die lokale kristalline Qualität verwendet werden.

Wenn der Elektronenstrahl in einem Raster über eine polykristalline Probe gescannt und die Kristallorientierung an jedem Punkt gemessen wird, zeigt die resultierende Karte die Kornmorphologie, -ausrichtung und -grenzen. Auf diese Weise lässt sich leicht eine vollständige und quantitative Darstellung der Mikrostruktur erstellen.

Bei dem hier verwendete EBSD-System handelt es sich um ein OXFORD INSTRUMENTS HKL NORDLYS-Setup mit dem zugehörigen Softwarepaket CHANNEL 5.

### 3.3. Focused Ion Beam (FIB)

Ähnlich wie bei einem SEM kann durch das Abrastern mittels eines Ionenstrahls die Probenoberfläche dargestellt werden. Der Haupteinsatz eines solchen FIBs liegt jedoch in der gezielten Oberflächenbearbeitung, bei der Materie sowohl ab- als auch aufgetragen werden kann. Trifft ein Ion auf die Probe, werden verschiedene Prozesse an der Oberfläche ausgelöst, einschließlich der Freisetzung von Atomen aus dem Probenkörper selbst

---

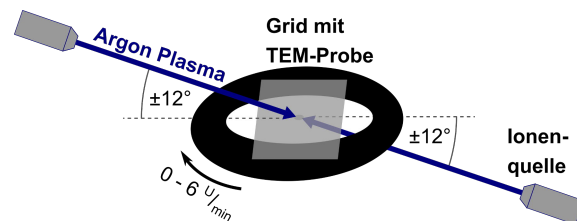
<sup>3,8</sup>Elektronenrückstreubeugungsmuster

[204]. Das Deponieren von Material (Kohlenstoffdeposition, Platindeposition, etc.) erfolgt mithilfe von in die Probenkammer eingeleiteten Prozessgasen. Diese können sowohl vom Ionenstrahl, als auch vom Elektronenstrahl in flüchtige und nicht flüchtige Bestandteile aufgebrochen und auf die bestrahlten Oberfläche abgeschieden werden. Es ist allerdings während der Präparationsroutine der TEM-Lamellen darauf zu achten, die Ionenquelle nur im geringen Maße zu verwenden. In der Literatur sind Fälle bekannt, bei denen es durch Nutzung der Ga-Quelle zu strukturellen Veränderungen des zu untersuchenden Materials gekommen ist [205]. In diesen Fällen war nicht die Stärke des Ionenstrahls, sondern die Belichtungsdauer von ausschlaggebender Bedeutung.

Für die Präparation der in dieser Arbeit verwendeten Proben kamen ein NOVA 600 NANO-LAB FIB, sowie ein HELIOS G4 UC DUAL BEAM der Firma THERMO FISHER / FEI zum Einsatz. Die Beschleunigungsspannung der Gallium-Ionen kann frei zwischen 5 und 30 kV gewählt werden. Der Ionenstrom lässt sich zwischen 0.15 pA und 20 nA variieren. Beide Geräte sind mit einem zusätzlichen SEM ausgestattet, sodass eine in-situ Beobachtung der Manipulation des Materials möglich ist. Des Weiteren ist ein Mikromanipulator der Firma OMNIPROBE in das System integriert, sodass ein Probentransfer stattfinden kann.

### 3.4. Precision Ion Polishing System (PIPS)

Das PIPS<sup>3.9</sup> ist Teil der konventionellen TEM-Probenherstellung mittels material-schonendem Ionendünungsverfahren. Der Aufbau ist in [Abbildung 3.4](#) dargestellt. Dabei bestrahlen zwei Ionenquellen die sich drehende Probe unter einem Winkel von  $\pm 12^\circ$  mit Argon-Ionen, Die Ionenenergie liegt zwischen 0.5 kV und 4.0 kV. Der Ionenstrahl ist weniger fokussierter als beim FIB und trägt



**Abbildung 3.4.** – Schematische, beschriftete Skizze eines PIPS-Strahlengangs mit einer, auf einem Cu-Grid befestigten Probe.

Material über einen Bereich von einigen Millimetern ab. Eine genaue Beschreibung, wie die TEM-Proben mit der PIPS hergestellt und behandelt wurden, findet sich in [Kapitel 3.5.1](#). Die Methode kann auch zur Reinigung oder dem Nachdünnen von TEM-Proben genutzt werden. In dieser Arbeit wurde das GATAN PIPS MODELL 691 verwendet.

<sup>3.9</sup>Präzisionsionenpoliersystem



### 3.5. [Raster]Transmissionselektronenmikroskopie ([S]TEM)

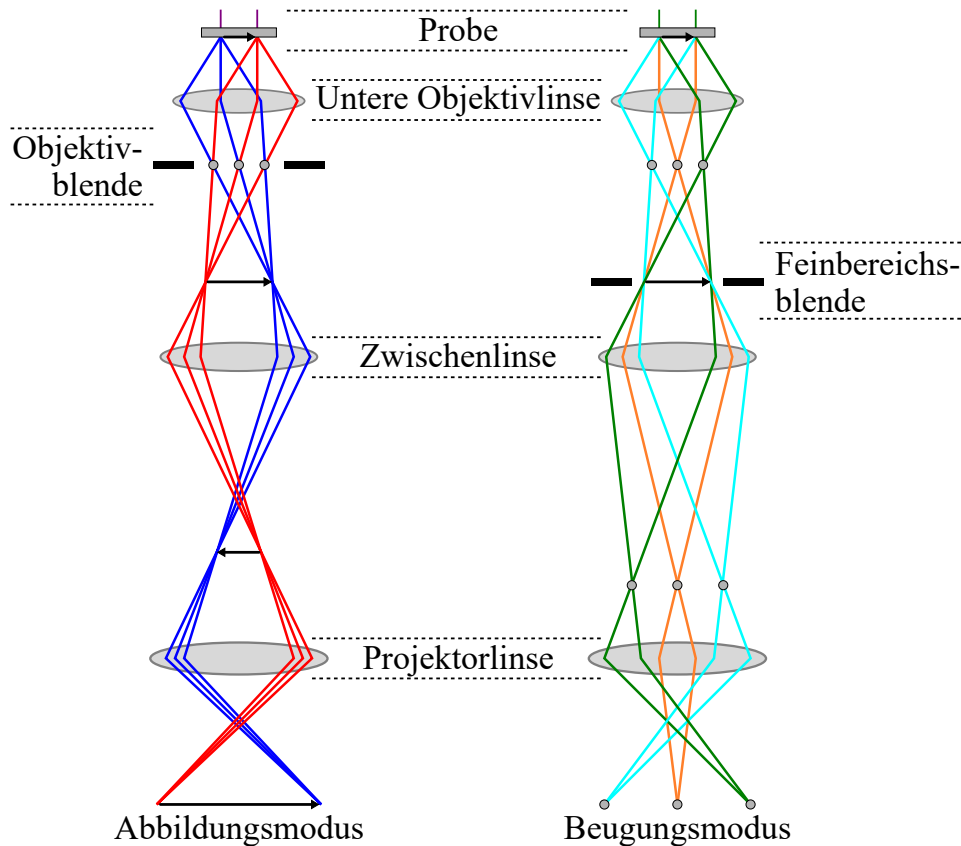
Der Strahlengang eines TEMs ist mit dem eines klassischen Lichtmikroskops vergleichbar. In beiden Fällen wird mit dem Durchleuchten einer dünnen Probe mittels einer gleichförmigen Quelle gearbeitet. Der entscheidende Unterschied ist, dass die Bildgebung im TEM nicht durch Photonen, sondern durch Elektronen realisiert wird. Dabei ist das theoretische Auflösungsvermögen invers proportional zur Wellenlänge des abbildenden Mediums. Bei typischen Beschleunigungsspannungen zwischen 80 und 300 kV im TEM lassen sich Vergrößerungen erreichen, die deutlich über denen von Lichtmikroskopen liegen. Anstelle von optischen Linsen werden im TEM magnetische Linsensysteme verwendet. Deren deutlich schlechtere Auflösung wird zwar durch die kurzen Wellenlängen der beschleunigten Elektronen kompensiert, bzw. übertroffen, dennoch benötigen sie viel mehr Platz und ihre Brennweite liegen in einem Größenbereich von einem Meter. Zudem müssen übliche TEMs unter Hochvakuum betrieben werden. Andernfalls würden die Elektronen schon vor Erreichen der Probe an den Luftmolekülen streuen. Ein Sonderfall stellen die ETEM<sup>3.10</sup>s dar. Durch angepasste Linsensysteme können verschiedene Gasumgebungen in der Probenkammer erzeugt werden, sodass im Bereich der Probe Drücke im Millibar-Bereich zustande kommen. Um eine Elektronentransparenz der TEM-Proben zu erreichen, müssen diese auf eine Dicke von unter 100 nm gedünnt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Beschaffenheit, Wellenlänge und Energie im Vergleich zum sichtbaren Licht sind auch die Materiewechselwirkungen unterschiedlich und können in elastisch und inelastisch gegliedert werden. Die elastische Beugung ist eine der Hauptmechanismen für den Kontrast in den Proben und kann zur Strukturanalyse in der Beugungsebene (Fokusebene) durch direkte Abbildung, die ein Indikator für das reziproke Gitter der Probe ist, oder durch die Auswahl von Spots in der Fokusebene für die Abbildung genutzt werden. Diese Beschränkung der Abbildungsinformation auf den (meist) zentralen Strahl wird als BF<sup>3.11</sup>-Abbildung bezeichnet, während die Ausblendung des ungebeugten Strahls als DF<sup>3.12</sup>-Abbildung bezeichnet wird. Beide erlauben Einblicke in die Mikro- und Defektstruktur der Probe. Der Strahlengang eines TEMs für den Abbildungs- und Beugungsmodus ist in [Abbildung 3.5](#) schematisch dargestellt. Im Bereich der Elektronenmikroskopie können viele der inelastischen Elektronenwechselwirkungen mit der Probe abgebildet oder untersucht werden. Für

---

<sup>3.10</sup>Umgebungstransmissionselektronenmikroskop

<sup>3.11</sup>Hellfeld

<sup>3.12</sup>Dunkelfeld

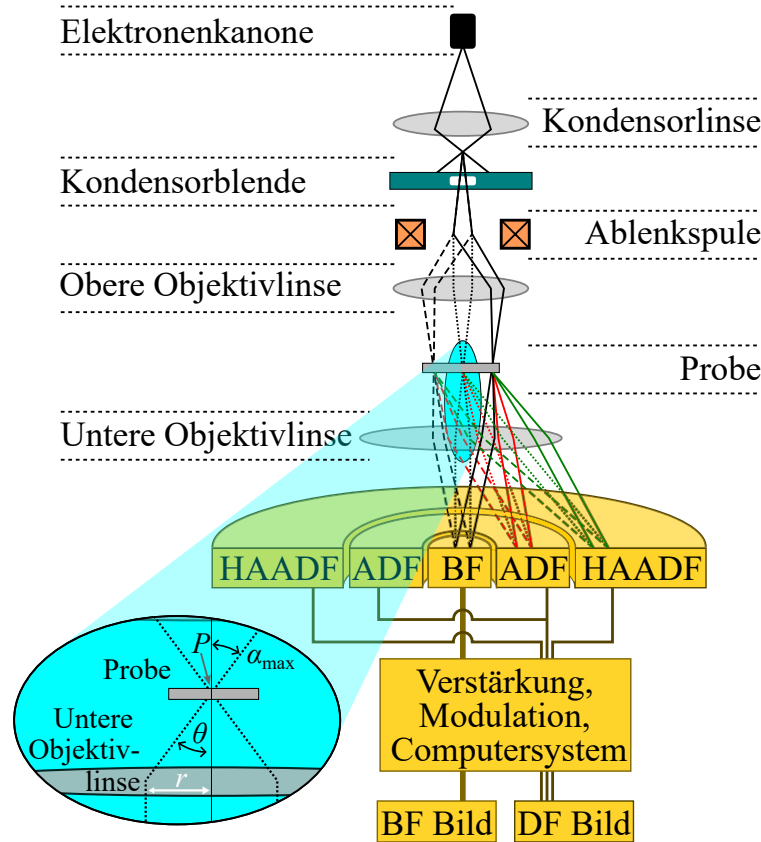


**Abbildung 3.5.** – Schematische Darstellung des Strahlengangs im TEM für Abbildungs- und Beugungsmodus, angelehnt an [206].

solche Untersuchungen wird ein GIF<sup>3.13</sup> Elektronenenergieverlustspektrometer genutzt, ein energiedispersives Abbildungssystem zur Untersuchung des von der Probe ausgesandten Strahls, mit dem sowohl eine EFTEM<sup>3.14</sup>-Abbildungen, als auch die EELS-Aufnahmen möglich sind. Es befindet sich unterhalb des Abbildungsschirms. Im Falle kristalliner Proben stellt ein Beugungsbild näherungsweise einen Schnitt durch das reziproke Gitter dar und ermöglicht so die Analyse der Kristallstruktur. Neben der Methode der Abbildung mit homogener Beleuchtung kann ein TEM auch zum Scannen der Probe, ähnlich wie ein SEM verwendet werden. Der Unterschied liegt darin, dass der stark fokussierte Strahl durch die Probe geleitet wird und verschiedene Signale zur Abbildung aufgenommen werden können. Als Beispiele sind hier die BF- oder DF-STEM-Abbildungen mit verschiedenen Strahlbeugungswinkeln, sowie STEM-EDX genannt, oder die Aufnahme lokaler EEL-Spektren (STEM-EELS) über interessanten Bereichen der Probe. Ein schematischer Strahlengang für die STEM-Bildgebung ist in [Abbildung 3.6](#) skizziert.

<sup>3.13</sup> *gatan image filter*

<sup>3.14</sup> Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie



**Abbildung 3.6.** – Schematische Darstellung des Strahlengangs für die STEM-Anwendung. Bei der STEM-Bildgebung rastert ein konvergenter, fein fokussierter Elektronenstrahl mit dem Halbkonvergenzwinkel  $\alpha_{\max}$  über die Probe. Elektronen werden für jede Objektposition  $P$  auf Detektoren gezählt, die den Bereich vom Streuwinkel  $\theta$  abdecken. Der BF-Detektor sammelt ungestreute und leicht abgelenkte Elektronen mit Winkeln  $\theta < \alpha_{\max}$ . Die ringförmigen DF-Detektoren – annular dark-field (ADF) und high-angle annular dark-field (HAADF) Detektor – sammeln Elektronen mit Streuwinkeln  $\theta > \alpha_{\max}$ . Es gilt  $\theta_{\text{BF}} < \theta_{\text{ADF}} < \theta_{\text{HAADF}}$ . Die Streuwinkel für die Detektoren können durch Änderung der Kameralänge  $L$  (Abstand zwischen Probe und Detektor) so eingestellt werden, dass  $\theta = r/L$  gilt.

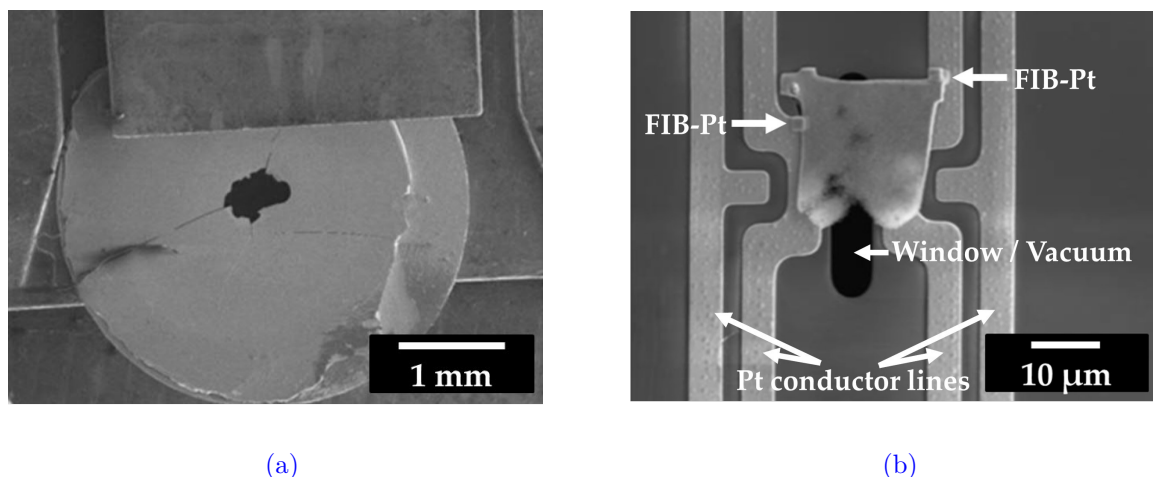
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein FEI TECNAI G<sup>2</sup> SPIRIT bei 120 kV und ein FEI TITAN (im Folgenden als „Titan“ bezeichnet), welches im TEM-Modus bei 300 kV mit einem eingebauten Quantum 965ER GIF, einer X-FEG<sup>3.15</sup>, einem Dual EELS-System und Monochromator arbeitet. Bei dem Titan handelt es sich um ein Environmental-TEM (ETEM) welches über eine nominelle laterale Auflösung von unter 1 Å verfügt. Die FWHM<sup>3.16</sup> der Elektronenenergieverteilung im Elektronenstrahl beträgt 1.3 eV. Der Hintergrunddruck in der Kammer während der Experimente liegt im Bereich von  $10^{-8}$  mbar.

<sup>3.15</sup>Feldemissionsquelle

<sup>3.16</sup>Halbwertsbreite

### 3.5.1. Präparation der TEM-Proben

Die Proben für die in-situ Elektronenmikroskopie auf den MEMS-Chips werden aus den ZnO-Grünkörpern bzw. aus den Dünnschichten präpariert. Im Fall der Grünkörper wird eine kombinierte Methode aus PIPS und FIB genutzt. Zunächst wird eine Scheibe mit einem Durchmesser von 3 mm aus der Probe herausgeschnitten, mit Montagewachs auf einen Polierhalter geklebt und auf eine Dicke zwischen 60 und 30  $\mu\text{m}$  gebracht. Die verwendete Poliermaschine ist eine MINITECH 233 der Firma PRESI. Nachdem die angepeilte Dicke erreicht ist, wird die Scheibe mit Aceton vom Montagewachs und dem Polierhalter gelöst und mit Epoxidharz auf einem Cu-Grid (Durchmesser 3.05 mm) befestigt. Die Probe wird in der PIPS mit 4 keV Ar-Ionenstrahl weiter gedünnt, bis sich ein Loch in der Mitte des Materials bildet ([Abbildung 3.7 \(a\)](#)), siehe auch [Kapitel 3.4](#)). Um die Beschädigungen durch den Ionenstrahl an der Kante des Lochs zu minimieren, wird eine bestimmte Dünnpzedur mit reduzierten Ionenstrahl-Energien genutzt: 3 keV für 2 min; 2 keV für 3 min; 1 keV für 5 min; 0.5 keV für 10 min. Dies ist in [Tabelle B.1](#) im Anhang nachzulesen. Anschließend wird die scheibenförmige Probe in der FIB weiterbearbeitet. Es wird eine ca. 10 – 30  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$  große Lamelle aus dem gedünnten Randbereich des Lochs herausgeschnitten und mit FIB-Pt-Patches auf einem MEMS-Chip der Firma DENSSOLUTIONS befestigt ([Abbildung 3.7 \(b\)](#) und [Abbildung A.1](#)). Eine genauere Beschreibung der Chips findet sich in [Kapitel 3.6.2](#). Es ist darauf zu achten, dass der gedünnte Bereich der Probe über einem der TEM-durchstrahlbaren Fenster in der SiN-Membran des Chips positioniert wird.



**Abbildung 3.7.** – ZnO-Grünkörper-Probe. (a) Mit dem PIPS hergestellte scheibenförmige Probe und (b) mit FIB montierte Lamelle, die aus dem Randbereich des mit dem PIPS erzeugten Lochs in (a) geschnitten wurde. Die mit Pfeilen gekennzeichneten FIB-Pt-Patches verbinden die ZnO-Lamelle mit der SiN-Membran und den Pt-Leiterbahnen des DENSSOLUTIONS-Chips.

Zudem ist es wichtig, nur wenige Kontrollblicke mit dem Elektronen- und Ionenstrahl während der Prozedur zu machen. Vor allem muss nach der Pt-Deposition dem System mehrere Minuten Zeit gegeben werden, Rückstände des Pt-Gases effektiv abzupumpen. Andernfalls wird eine Verunreinigung der bereits gedünnten Oberfläche der Probe riskiert. Eine solche Herstellung der TEM-Proben wird in den folgenden Kapiteln als „PIPS/FIB-präparierte TEM-Lamelle“ bezeichnet. Proben, die nur mit der PIPS behandelt, an denen also TEM-Analysen auf den Cu-Grids ohne Transfer auf einen MEMS-Chip gemacht wurden, werden als „PIPS-präparierte TEM-Lamelle“ betitelt.

Die Herstellung von TEM-Lamellen aus Dünnschichten und die Montage auf MEMS-Chips erfolgten in der FIB ohne vorherige Nutzung der PIPS. Zur Präparation der Lamelle wird ein eigens gebauter,  $52^\circ$ -Halter für die FIB verwendet. Während auf der einen Schenkelseite der MEMS-Chip angebracht wird, befindet sich auf der anderen die zu präparierende Dünnschicht. Diese Methode orientiert sich an der von ZINTLER et al. vorgestellten Prozedur [197]<sup>3.17</sup>. Der erste Teil der Lamellenpräparation entspricht dem Standardverfahren zur Herstellung von TEM-Lamellen im FIB und kann in [207] nachgelesen werden. Das Aufkleben der Lamelle auf den MEMS-Chip ist in [Tabelle B.2](#) beschrieben. Der nötige, elektrische Kontakt zwischen Probe und MEMS-Chip wird durch Deposition mit FIB-Pt hergestellt. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass der notwendige Dünnpzess erst erfolgt, nachdem die Probe mit dem FIB-Pt auf dem MEMS-Chip fixiert wurde. Etwaige Verunreinigungen durch diesen Abscheidungsprozess können so von der Probenoberfläche entfernt werden. Da Pt allerdings als Schutzschicht für die Probe während der Dünnpzess vermieden werden soll – ein zusätzliches, leitfähiges Material auf der Probenoberfläche wäre kontraproduktiv – wird, um Beschädigungen durch den Ionenstrahl zu vermeiden, die Schicht vor dem Einbau ins FIB mit Fotolack lithografisch beschichtet. Bei dem verwendeten Fotolack handelt es sich um den alkalistabilen Positivresist *SX AR-P 5900/4* der Firma ALLRESIST, welcher im Folgenden nur noch als „Photoresist“ bezeichnet wird. Solch ein Vorgehen wird in den Folgekapiteln als „FIB-präparierte TEM-Lamelle“ bezeichnet.

### 3.5.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

EELS ist ein direktes Resultat aus der coulombschen Wechselwirkung zwischen einem einfallenden, nahezu monochromatischen Elektronenstrahl mit Atomen in einem Festkörper. Wenn Elektronen eine TEM-Probe durchdringen, werden einige von ihnen unelastisch

---

<sup>3.17</sup>ZINTLER et al. verwenden einen  $45^\circ$ -Halter. Da der Winkel zwischen Elektronen- und Ionenstrahl  $52^\circ$  beträgt, musste mit dem in dieser Arbeit verwendeten Halter die FIB-Stage weniger und um geringere Winkel gekippt werden.

gestreut. Dies führt zu Energieverlusten  $\Delta E$  und Impulsänderungen. Die Energieverluste sind charakteristisch für die einzelnen Elemente in der zu untersuchenden Probe. Die Verteilung des Energieverlusts kann mit einem Elektronenspektrometer gemessen und in Hinblick auf die Ursache interpretiert werden. Ein typisches EEL-Spektrum enthält einen Zero-Loss-Peak (ZLP<sup>3.18</sup>), einen Low-Loss und einen Core-Loss-Bereich. Der ZLP wird von elastisch gestreuten Elektronen ohne nennenswerten Energieverlust und den einfallenden Elektronen, die nicht mit der Probe wechselwirken, gebildet. Der Low-Loss Bereich wird von Elektronen mit geringen Energieverlusten gebildet, beispielsweise über die Anregung von schwach gebundenen Elektronen. Dabei werden Informationen über die optischen Eigenschaften der Probe gewonnen (plasmonische Anregung). Der Core-Loss Bereich<sup>3.19</sup> besteht aus den Elektronen, die aufgrund der Ionisation der Kernschale, also stärker gebundenen Elektronen, Energieverluste erfahren. Solche Elektronen enthalten Informationen über die Elementzusammensetzung und -konzentration, sowie den Bindungs-/Valenzzustand der einzelnen Atome [208].

Für ein gutes EELS-Signal ist die Dicken der Proben von hoher Bedeutung. Je dicker eine Probe, desto mehr Plasmonen-Streuung, desto geringer die Signalausbeute im Low- und Core-Loss-Bereich. Eine kurze Einführung in die EELS-Untersuchungen kann in [208] und [209] nachgelesen werden.

Im Folgenden wird auf die unterschiedlichen Bereiche in einem Dual-EELS-Spektrum eingegangen sowie die Auswerte-Routinen erklärt, die in den Ergebnis-Kapiteln genutzt werden.

### 3.5.2.1. Zero-Loss Peak und Low-Loss Bereich

Bei EELS wird der ZLP mit Elektronen in Verbindung gebracht, die beim Durchgang durch die Probe keine (oder nur sehr wenig) Energie verlieren. Die FWHM des ZLP wird normalerweise als Maß für die spektrale Auflösung verwendet. Durch den Einsatz von Elektronenmonochromatoren im STEM wurde es ermöglicht, EELS-Messungen mit einer Energieauflösung durchzuführen, die der Auflösung der Synchrotron-Röntgenabsorptionsspektroskopie entspricht bzw. diese übertrifft [210]. Während dies für die Kernverlustspektroskopie Vorteile hat, insbesondere für die Unterscheidung zwischen ELNES<sup>3.20</sup> in Materialien mit gemischten Phasen, sind die Ionisationskanten oft durch die Kern-Loch-Lebensdauer und nicht durch die Energieauflösung des einfallenden Elektronenstrahls

---

<sup>3.18</sup>Verlustfreier Peak

<sup>3.19</sup>Auch als High-Loss-Bereich bezeichnet.

<sup>3.20</sup>Energieverlust-Nahkantenstruktur

begrenzt. Die Energieauflösung des einfallenden Strahls spielt jedoch eine viel größere Rolle bei der Analyse von Valenzverlust-EELS-Daten. Die Intensität und Breite des ZLP bei  $1/10$ ,  $1/100$  und  $1/1000$  des Maximums ist wichtig, da die Intensität des „Schweifes“ die spektralen Merkmale bei niedrigen Energieverlusten überdecken kann. Durch die Verringerung der Intensität des ZLP-Schweifs ist es möglich, eindeutige Messung von Merkmalen bei sehr geringen Energieverlusten, einschließlich Schwingungsspitzen in EEL-Spektren, zu machen [210–213]. Da allerdings auf die Analyse des Low-Loss Bereichs, bspw. der Plasmonen-Peaks, in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird, sei hierfür auf die einschlägige Literatur verwiesen [214, 215]. Das in [Abbildung 3.8 \(a\)](#) gezeigte Spektrum für den Low-Loss Energiebereich kann so für eine Reihe verschiedener Auswertungen verwendet werden. Der ZLP wird routinemäßig mit einer Standardfunktion in DIGITALMICROGRAPH<sup>®</sup> analysiert, um die Probendicke  $t$  in Abhängigkeit von der mittleren inelastischen Weglänge  $\lambda$  zu ermitteln. Physikalisch basiert diese Methode auf dem *lambert-beerschen Gesetz*  $I(t) = I_0 \cdot (1 - \exp(-t/\lambda))$ , mit  $I_t$  als Intensität des gesamten Spektrums (wird über die gesamte Fläche unter dem Spektrum bestimmt) und  $I_0$  als Intensität des ZLPs [216]. Dieses kann für den ZLP ( $I_0 = I(\text{ZLP})$ ) vereinfacht werden zu  $I_t = I(\text{ZLP}) \cdot \exp(-t/\lambda)$ . Durch Umformulierung mit bekannter Intensität für den ZLP und des gesamten Spektrums lässt sich die Dicke berechnen nach:

$$\frac{t}{\lambda} = -\ln\left(\frac{I(\text{ZLP})}{I_t}\right) \quad (3.1)$$

Da die Intensität zu höheren Energien um Größenordnungen abnimmt, kann die Streuung vernachlässigt werden. DIGITALMICROGRAPH<sup>®</sup> bietet für diese Analyse das Tool „Thickness“ unter „EELS Analysis“ im „Technique Manager“. Darüber passt das Programm einen Fit an den ZLP an, um  $I(\text{ZLP})$  zu bekommen. Obwohl das gesamte Low-Loss Spektrum nahezu nie gemessen wird, kann über eine Annäherung im Energiebereich die gestreute Intensität  $I_0$  über das Anpassen einer Potenzfunktion bestimmt werden. Grund dafür ist, dass der Großteil des Signals im Low-Loss Bereich auf die ersten 50 bis 100 eV abfällt. Für die, in dieser Arbeit verwendeten Parameter des ETEMs (300 kV, mit Konvergenzwinkel von 9.5 mrad und einem Collection Semi-Winkel von 29.8 mrad) und die in [Kapitel 2.6](#) aufgelisteten Materialparameter berechnet sich die mittlere, freie Weglänge nach dem Modell von IAKOUBOVSKII et al. für ZnO zu  $\lambda_{\text{ZnO}} = 148.4 \text{ nm}$  und für TiO<sub>2</sub> zu  $\lambda_{\text{TiO}_2} = 156.4 \text{ nm}$  [217].

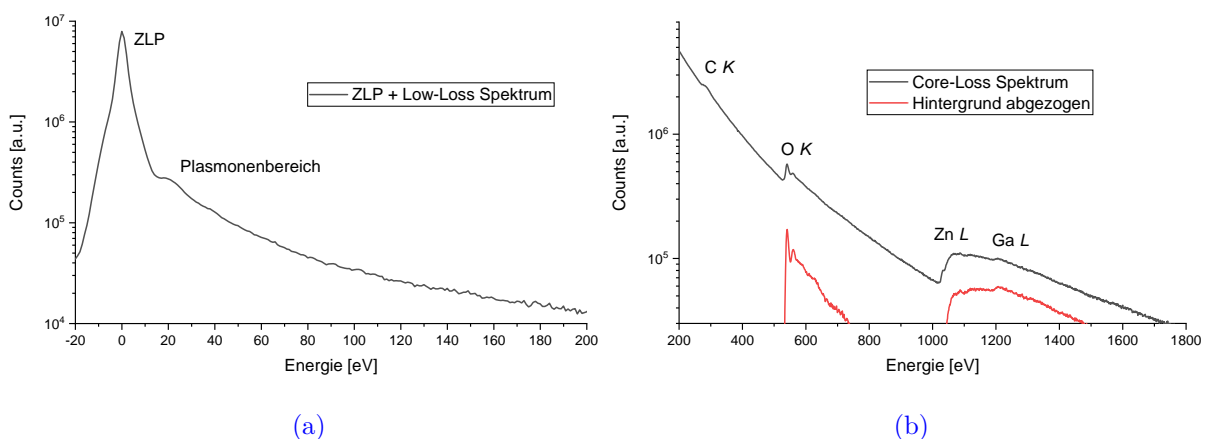
### 3.5.2.2. Core-Loss Bereich

Die Möglichkeit, nicht nur Informationen über die Elementzusammensetzung, sondern auch über die atomaren Bindungen zu erhalten, ist eine der Eigenschaften von EELS, die es von EDX unterscheidet, und einer der Gründe, warum es zunehmend zur Charakterisierung von Materialien eingesetzt wird [215]. Dabei spielt die Analyse der exakten Kantenform der beteiligten Elemente eine entscheidende Rolle, da es sich bei diesen um projizierte Zustandsdichten der unbesetzten Zustände handelt. Solche Beobachtungen sind besonders wertvoll für das Verständnis chemischen Bindungen an Korngrenzen, Heterogrenzflächen und chemisch inhomogenen Bereichen von Materialien. Der Spektrumsbereich, aus dem diese Informationen entnommen werden, der Core-Loss Bereich, ist in [Abbildung 3.8 \(b\)](#) aufgetragen. Dort zu sehen sind die Ti *L*-Kante bei 456 eV und die O *K*-Kante bei 532 eV für r-TiO<sub>2</sub>. Dieses Material und ZnO werden in späteren Kapiteln hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und elektronischen Besetzung untersucht.

### 3.5.2.3. Auswerteverfahren

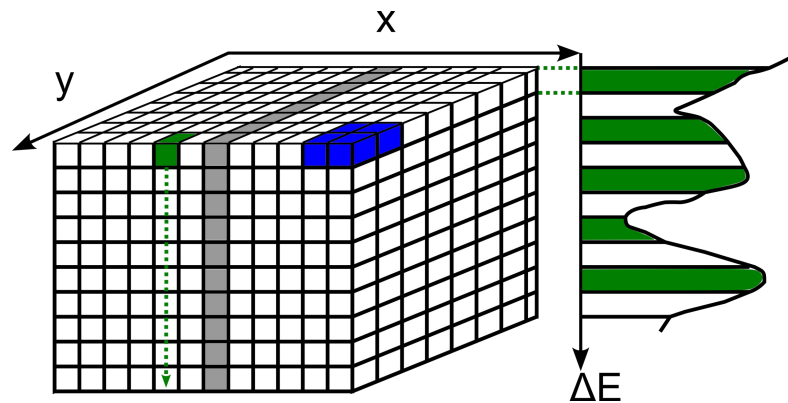
Um Informationen über die Änderungen in den Ti *L*- und O *K*-Kanten, sowie chemische Veränderungen im TiO<sub>2</sub> und ZnO detektieren zu können, werden rechteckige SI<sup>3,21</sup>-Bereiche der zu untersuchenden Stellen definiert, über welche die EELS-Messung stattfindet. Im Fall von ZnO sind diese so orientiert, dass der Elektronenstrahl parallel zur Grenzfläche rastert, bei TiO<sub>2</sub> orthogonal zu dieser. In [Abbildung 3.9](#) ist solch eine SI für den Fall

<sup>3.21</sup>Spektrale Bildgebung



**Abbildung 3.8.** – EEL-Spektren für den Low- und Core-Loss Bereich am Beispiel ZnO. In (a) ist Low-Loss Bereich mit dem ZLP abgebildet. In (b) findet sich der Core-Loss Bereich von 200 bis 1800 eV. Es sind die charakteristischen Kanten im unbehandelten Spektrum zu erkennen. In Rot ist das für die O *K*-Kante hintergrundkorrigierte Spektrum aufgetragen.





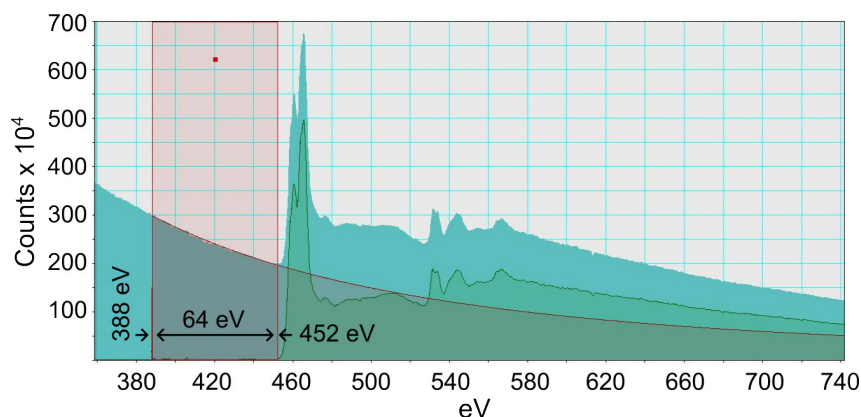
**Abbildung 3.9.** – Skizze einer rechteckigen SI für eine EELS-Messung, wie sie in dieser Arbeit an  $\text{TiO}_2$  verwendet wird. Die skizzierte SI erstreckt sich über den interessanten Korngrenzbereich des  $\text{TiO}_2$  (grau markierte Bereiche). Innerhalb der SI werden entsprechend der Einstellung verschieden viele EEL-Spektren aufgenommen (Kästchen). Ihre Anzahl hängt daher von der Größe SI und der darin gewählten Schrittweite ab. Der Abstand zur Korngrenze wurde nicht systematisch festgelegt, allerdings immer so groß gewählt, dass in den Außenbereichen der SI nur das reine Korn detektiert wird. Der Elektronenstrahl bewegt sich parallel zur Korngrenze von links oben nach rechts entlang der  $x$ -Achse. Im Anschluss wird die nächste Reihe in  $y$ -Richtung gescannt. Auf der  $z$ -Achse ist die Energiedifferenz  $\Delta E$  zur Fermi-Kante eingezeichnet. Nach der Messung werden die einzelnen EEL-Spektren gebinnt (blaue Kästen), um ein akzeptables Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

$\text{TiO}_2$  schematisch aufgezeigt, welche über den Korngrenzbereich (Korngrenze in Grau dargestellt) von zwei  $\text{TiO}_2$ -Körnern gezogen wurde. Die Akquise<sup>3.22</sup> der Messung beginnt in der oberen linken Ecke der SI. Jedes einzelne EEL-Spektrum in diesem Bereich wird als Grüner Punkt symbolisiert. Nachdem ein Spektrum aufgenommen wurde, geht die Messung, entlang der  $x$ -Achse nach rechts weiter. Sobald die Messreihe vollendet ist, startet die Routine erneut auf der linken Seite in der zweiten Reihe. Das Ende der Messung ist in der unteren, rechten Ecke. Im Anschluss werden die einzelnen Spektren um einen bestimmten Faktor gebinnt (in unserm Fall betrug das Binning  $8x$ ). Dadurch wird zwar die Fläche jedes neuen Pixels größer, allerdings wird ebenfalls das Signal-zu-Rausch-Verhältnis optimiert. Die gesammelten, rechteckigen SI-Muster bestehen aus vielen einzelnen EEL-Spektren. So kommen bei einer Akquise schnell an die 1000 EEL-Spektren zusammen, die im Anschluss ausgewertet werden müssen. Das folgende Verfahren wurde auf die SIs angewandt, um die im Ergebniskapitel aufgetragenen Werte für die Ti  $L$ - und O  $K$ -Kanten zu erhalten. Informationen zur chemischen Zusammensetzung des  $\text{TiO}_2$  und ZnO werden auch mit dieser Routine ausgewertet, benötigen aber einige Anpassungen.

<sup>3.22</sup>TEM-Talk für Datenaufnahme

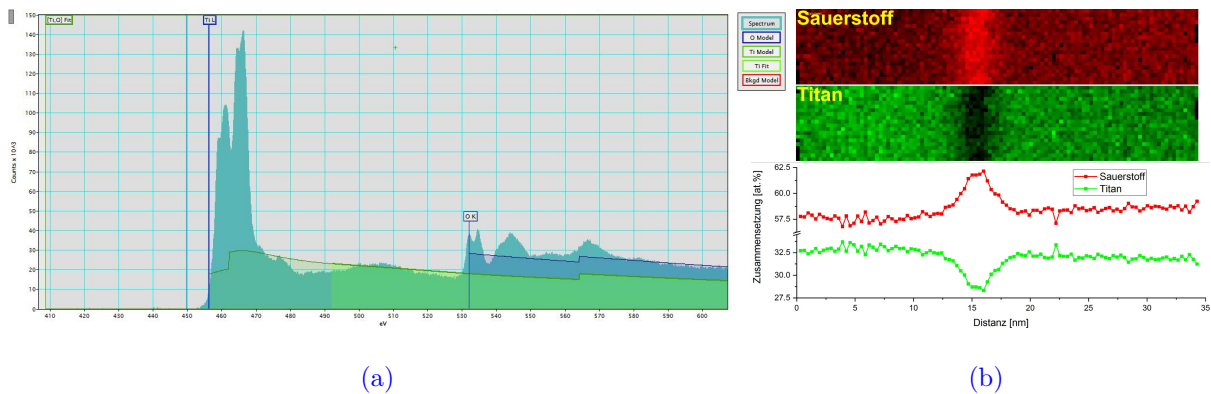
In DIGITALMICROGRAPH® (Version 3.43.3213.0) der Firma GATAN wurden die folgenden Schritte angewandt, um Energieverschiebungen, den Hintergrund vor der Kante und den Plasmonenbeitrag zur Ti  $L_{3,2}$ -Kante zu korrigieren:

- i **Verlustfreie Zentrierung des ZLP:** Über die Methode „Extract Zero-Loss“ von DIGITALMICROGRAPH® unter dem „EELS“-Reiter wird die Summe unterhalb des ZLPs, sowie der Wert der FWHM berechnet. Unter Verwendung der Funktion „Align SI by Peak“ wird sowohl der Low-Loss, als auch der Core-Loss Bereich („DualEELS Sibling“) um den berechneten Offset aus der ZLP-Anpassung korrigiert.
- ii **Hintergrundabzug vor Energiekante:** Der Hintergrund vor den Kanten wird durch Anpassung einer inversen Potenzgesetzfunktion  $I = A \cdot (\Delta E)^{-r}$  subtrahiert. Im Falle von  $\text{TiO}_2$  geschieht dies vor der Ti  $L_{3,2}$ -Kante durch Anpassung dieser Funktion in einem Energiebereich der Breite 64 eV von 388 eV bis 452 eV. Dieses Beispiel ist in [Abbildung 3.10](#) dargestellt. Weitere Einzelheiten der Pre-Edge Hintergrundkorrektur sind im WILLIAMS/CARTER ausführlich beschrieben [214]. Das für den Fit gewählte Energiebereich liegt im  $\text{TiO}_2$  für die Ti  $L_{3,2}$ -Kante, wie bereits erwähnt, bei 64 eV und endet bei 452 eV. Für die O  $K$ -Kante wurde ein Bereich von 8 eV bis zu einer Energie von 527 eV gewählt. Für die Zn  $L_{3,2}$ -Kante im ZnO wird ein Bereich von 256 eV bis 1019 eV genutzt. Die in diesem Material vorkommenden O  $K$ -Kanten konnte, da im Gegensatz zum  $\text{TiO}_2$  keine anderen, überlagernden Kanten in unmittelbarer Nähe liegen, über einen größeren Bereich ausgewertet werden. Es wurde daher ein Bereich von 128 eV bis zu einer Energie von 525 eV angewandt.



**Abbildung 3.10.** – Korrektur des EEL-Spektrums durch Subtraktion einer inversen Potenzfunktion. Zu sehen ist der pre-Edge-Hintergrundkorrigierte Datensatz eines EEL-Spektrums (grün), der ursprünglichen Datensatz (türkis), sowie der für den Abzug gewählte Energiebereich zum Anpassen einer inversen Potenzfunktion (roter Kasten) und deren Fortsatz zu höheren Energien (rote Linie).

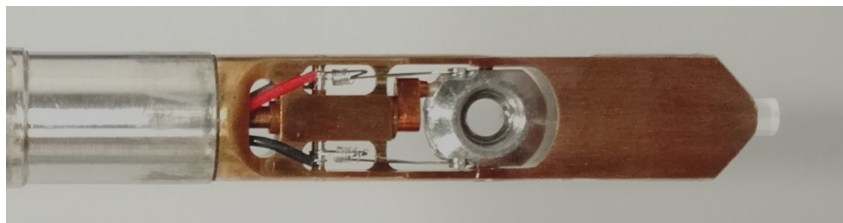
- iii **Entfaltung des Plasmonenbeitrags:** Der Plasmonenbeitrag (oder die gemischte Streuung) wurde von der Ti  $L_{3,2}$ -Kante mittels der *Fourier-Ratio Methode* entfernt [214, 218]. Für die Entfaltung wurden die folgenden *Fourier Deconvolution Preferences* in DIGITALMICROGRAPH<sup>®</sup> verwendet: „Reflektierter tail“ und „Reconvolution method: zero-loss modifier“. Es ist wichtig, dass jedes Core-/ High-Loss-Spektrum mit dem entsprechenden Low-Loss-Spektrum dekonvolviert wird. Je besser die Anpassung des ZLP an das gewählte Modell, desto weniger Rauschen wird durch die Entfaltung induziert. Die Entfaltung beseitigt die Elektronen, die mehr als einmal an der  $L_{3,2}$ -Kante gestreut haben. Dies würde andernfalls bedeuten, dass ein Plasmon und ein Ti-Ion angeregt, also ein Core-Loss- und ein Low-Loss-Prozess durchlaufen wurden. Um den Beitrag der Mehrfachstreuung zu entfernen, wird das Plasmonensignal des Low-Loss Bereichs aus dem Core-Loss Bereich, welches die Ti  $L_{3,2}$ -Kante enthält, entfaltet. Ohne die Entfaltung wäre Hartree-Slater-Anpassungen nicht so genau wie möglich. Nach der Entfaltung wird durch das Spektrum die Einzel Streuerverteilung der Ti  $L_{3,2}$ -Kante dargestellt.
- iv **Modellbasierte Elementquantifikation:** Der modellbasierte Elementquantifikation in DIGITALMICROGRAPH<sup>®</sup> verfährt anders, als die oben beschriebene Quantifizierungsmethode, welche auf ein Modell von VERBEECK et al. zurückgeht [219]. Bei der Ermittlung der Kantensignale werden diese und der Hintergrund nicht als zwei unabhängige Parameter betrachtet, sondern mit einer einzigen Funktion beschrieben. Während der Hintergrund erneut über ein Potenzgesetz betrachtet wird, werden die Kanten durch die theoretischen Querschnitte modelliert. Dadurch ist es möglich, überlappende Kanten automatisch zu behandeln. Der Effekt der Mehrfachstreuung wird so nicht durch Entfaltung des extrahierten Signals, sondern durch „Vorwärtsfaltung“ des Modellquerschnitts vor der Anpassung des Modells an die Daten behandelt. Das Resultat dieser Methode ist eine deutlich zuverlässigere Anpassung der Daten, bei der Überlappender besser extrahiert werden können. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Spektren – Spektren, die auch die Daten des Low-Loss Bereichs enthalten – wird eine Abschätzung der Spektraldicke und der Volumendichte berechnet und mit den Ergebnissen angezeigt. In [Abbildung 3.11](#) ist dies für eine TiO<sub>2</sub>-Probe dargestellt. Über den Reiter „Map“ wendet DIGITALMICROGRAPH<sup>®</sup> für jedes einzelne EEL-Spektrum in der SI, also auf jedes einzelne Pixel, diese erarbeitete Quantifizierungsroutine an und erstellt quantitative Karten der Elementzusammensetzungen.



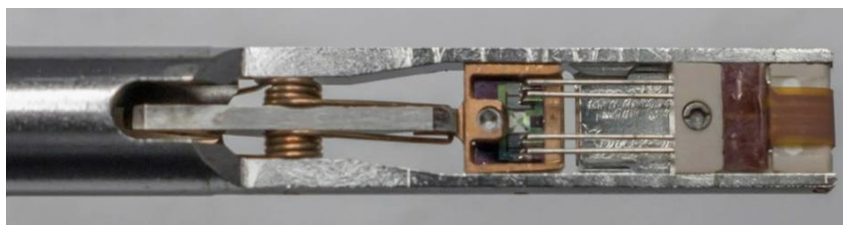
**Abbildung 3.11.** – Elementmappingaufnahmen am Beispiel  $\text{TiO}_2$  in EELS. In (a) ist das über die „Map“-Routine bearbeitete Spektrum für  $\text{TiO}_2$  zu sehen. In diesem Spektrum ist bereits der Hintergrund vor der Ti L-Kante abgezogen, ein Vorgehen, welches für die Methode nicht unbedingt nötig ist. Eingezeichnet sind die Positionen der Ti L- und die O K-Kante sowie die Bereiche der „Vorwärtsfaltung“, welche zum Abzug des Hintergrundes genutzt werden. Solche eine erfolgreiche Quantifizierung (Befehl „Quant“) führt mit dem Befehl „Map“ zu (b). Dort sind die Elementmaps für Sauerstoff und Titan zu sehen, sowie ein Plot, in dem deren Zusammensetzung in at.% orts aufgelöst dargestellt ist.

### 3.6. In-situ Probenhalter

Für die in dieser Arbeit vorgenommenen in-situ Messungen wurden zwei verschiedene TEM-Halter verwendet, um eine Manipulation der Proben unter dem Elektronenstrahl zu ermöglichen. **Abbildung 3.12** zeigt eine Übersicht über diese.



(a)



(b)

**Abbildung 3.12.** – Darstellung der verwendeten TEM in-situ Halter. (a) GATAN Heizhalter und (b) DENSOLUTIONS *Lightning* Heiz- und Strom-Halter.

### 3.6.1. Gatan-Heizhalter

Der in [Abbildung 3.12 \(a\)](#) dargestellte Doppelkipp-Heizhalter der Firma GATAN kann Proben auf maximal 1000 ° heizen. Hierzu wird die ganze „Probenpfanne“ auf entsprechende Temperatur erwärmt und über ein eingebautes Thermoelement kontrolliert. Um die Maximaltemperatur zu erreichen, muss der Halter mit einer extern anzuschließenden Wasserkühlung versorgt werden. Ohne diese liegt die erlaubte Höchsttemperatur bei 500 °. Da in den Halter konventionell präparierte Proben (PIPS-Präparation), sowie FIB-Lamellen auf Cu-Grids eingebaut werden können, bietet er sich für die Vorcharakterisierung, bzw. erste Experimente mit erhöhter Temperatur an. Da ein Regelkreis zur Temperaturkontrolle am System fehlt, sind Temperaturen nur schwer konstante zu halten. Somit ist lediglich eine quantitative Untersuchung des Verhaltens der Proben über einen definierten Temperaturbereich möglich.

### 3.6.2. DENSSolutions Lightning-Halter

Der in [Abbildung 3.12 \(b\)](#) gezeigte Doppelkipp-*Lightning*-Halter der Firma DENSSOLUTIONS (DENSSOLUTIONS Lightning D7 + in-situ TEM-Halter) nutzt für elektrische und thermische Messungen spezielle, kommerziell zu kaufende MEMS-Chips derselben Firma. Diese wurden bereits in [Kapitel 3.2.1](#) beschrieben. Je nach Chip und Messmethode können Maximaltemperaturen zwischen 900 °C und 1300 °C erreicht und Spannungen bis zu 150 V angelegt werden. Der  $\beta$ -Kippwinkel liegt bei  $\pm 25^\circ$ .

Im Vergleich zum GATAN-Heizhalter ist das zu heizende Volumen deutlich kleiner. Dadurch lassen sich deutlich höhere Heiz- und Kühlraten realisieren und temperaturbedingte Probenverformungen (bulging) werden minimiert. Eine SEM-Aufnahme eines MEMS-Chips mit aufgebrachtener ZnO-Grünkörperprobe ist in [Abbildung 3.3 \(b\)](#) abgebildet.

## 3.7. Metallorganische Aerosol Deposition (MAD)

Die MAD<sup>3.23</sup> ist ein Verfahren zur Herstellung von metalloxidischen Schichten bei Raumtemperatur [220, 221]. Aufgrund ihres einfachen Aufbaus nimmt sie eine Sonderstellung gegenüber den in Vakuum arbeitenden Verfahren zur Herstellung von Schichtsystemen, wie PLD<sup>3.24</sup>, MBE<sup>3.25</sup> und Sputtern ein. Mit ihr konnten bereits viele

---

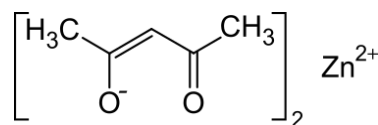
<sup>3.23</sup>Metallorganische Aerosol Deposition

<sup>3.24</sup>Gepulste Laserdeposition

<sup>3.25</sup>Molekularstrahlepitaxie

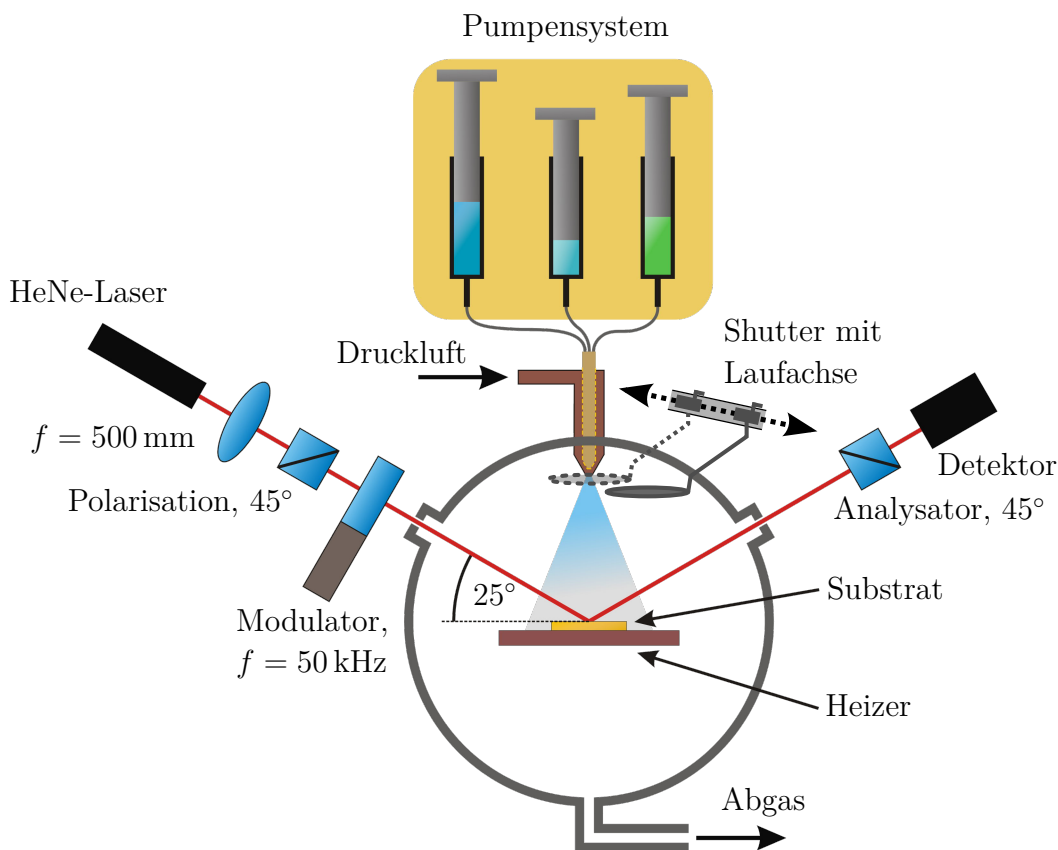
komplexe Oxide, wie Cobaltate, Ruthenate, Cuprate, Titanate, Manganate, Doppelperowskite (z. B.  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ ) und die, in dieser Arbeit verwendeten Zinkoxide hergestellt werden. In [Abbildung 3.14](#) ist der Aufbau schematisch dargestellt. Ausgangsstoff für die Schichten sind metallorganische Komplexe, die sogenannten Präkursoren.

Für das Zinkoxid wird ein Acetylacetonate  $X^n(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_n$  mit  $X = \text{Zn}$  verwendet. Die Strukturformel ist in [Abbildung 3.13](#) gezeigt. Ist die gewünschte Menge des Präkursors abgewogen, wird dieser in DMF<sup>3.26</sup>, einem polaren, organischen Lösemittel, in einem Ultraschallbad in Lösung gebracht.



**Abbildung 3.13.** – Zink-Präkursor - Zink(II)-acetylacetonat

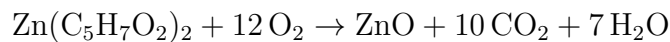
Anschließend wird dieses Gemisch über eine pneumatische Düse [222] mit Druckluft bei einem Druck von  $p \approx 5,2$  bar als feines Aerosol mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser von  $20\ \mu\text{m}$  auf ein Substrat gesprüht [220].



**Abbildung 3.14.** – Prinzipskizze der Anlage zur metallorganischen Aerosol Deposition (MAD) mit in-situ Wachstumskontrolle durch Ellipsometrie (Zeichnung angefertigt von Camillo Ballani; leicht abgeändert).

<sup>3.26</sup>Dimethylformamid

Dieses befindet sich auf einem Siliziumcarbid-Heizer, welcher das Substrat auf eine Depositionstemperatur im Bereich von  $T_{\text{Dep}} = 500 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Temperatur wird von außen mittels eines Thermoelements überwacht oder durch lineare Interpolation des Verhältnisses zwischen Temperatur und Stromstärke für SiC abgeschätzt. Die Abscheidung der Oxidschicht auf dem Substrat erfolgt durch chemische Gasphasenabscheidung durch die auftretende Pyrolysereaktion. Bei dieser bilden die Metallionen aus der, zu einem Aerosol zerstäubten Präkursorlösung, mit dem Sauerstoff aus der Druckluft die gewollte Metalloxidschicht. Die Reaktionsgleichung für den Zn-Präkursor sieht wie folgt aus:



Der auftretende Wasserdampf, das sich bildende  $\text{CO}_2$  und weitere Abfallprodukte werden kontinuierlich von einem Ventilator in die Abluft abgeleitet. Die Wachstumsrate kann durch das Anpassen der Dosiergeschwindigkeit – als Hochpräzisions-Spritzendosierer wird die *SyrDos 2* der Firma *Hi-Tec Zang GmbH* verwendet – und über die Molarität der Präkursorlösung beeinflusst werden. Die Geschwindigkeit der Deposition bewegt sich so in einem Bereich von  $v = 1 - 100 \text{ nm/min}$ . Da mit dem verwendeten Spritzensystem die deponierte Menge der Lösung auf 10 nl genau abgeschieden wird [223], kann die Dicke einer Schicht mit Monolagenauigkeit aufgewachsen werden. Das benötigte Volumen für eine ML<sup>3.27</sup> beträgt  $V_{\text{ML}} = 7 - 8 \text{ } \mu\text{l}$ . Die Anlage ist mit einem verschiebbaren Shutter ausgestattet. Somit kann die erste Lage präziser gewachsen werden, was insbesondere für sehr dünne Schichten vorteilhaft ist. Des Weiteren können die Parameter für das Schichtwachstum flexibel und ohne großen Aufwand variiert werden. Die Verwendung von Druckluft bei der Schichtherstellung unter Umgebungsluft führt dazu, dass kein stöchiometrisches Sauerstoffdefizit in den erzeugten Oxidschichten entsteht. Eine zeitintensive Nachbehandlung der Schichten durch Auslagerung in einer Sauerstoffatmosphäre entfällt. Eine Einschränkung der Technologie ist die hohe Wachstumstemperatur, da andernfalls die Pyrolysereaktion und die Verbrennung des Lösemittels während des Abscheidungsprozesses nicht stattfinden kann. Somit ist eine Abscheidung bei niedrigen Temperaturen, wie beispielsweise bei Raumtemperatur, nicht möglich.

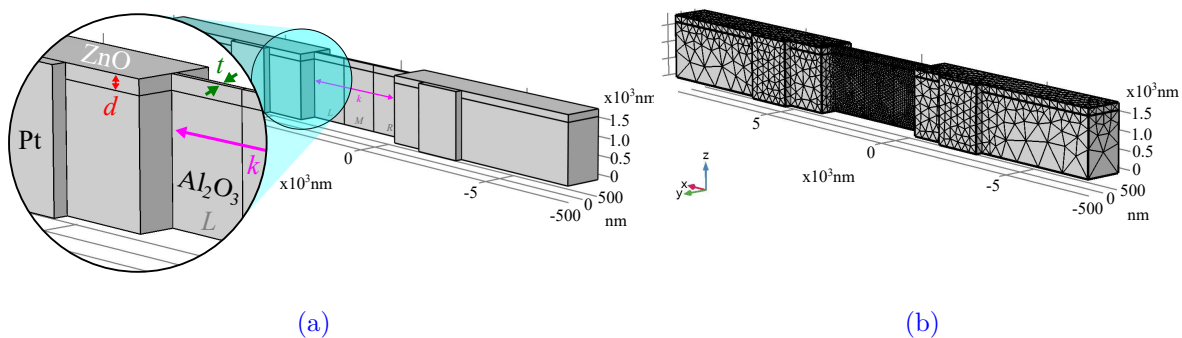
---

<sup>3.27</sup>Monolage



### 3.8. Finite-Elemente Simulationen

Um die Temperaturentwicklung durch auftretende Joule'sche Erwärmung durch ein angelegte, elektrisches Feld, bzw. Strom in den ZnO-Dünnschichten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten simulieren zu können, wurde die Finite-Elemente-Analyse (FEA<sup>3.28</sup>) Software *Comsol Multiphysics 6.0* verwendet [224]. Die, zur Simulation der Dünnschichten verwendete Geometrie mit dem angepassten FEA-Mesh, ist in [Abbildung 3.15](#) abgebildet. Um eine Abschätzung bei verschiedenen Dicken  $t$  der TEM-Lamellen zu bekommen, wurden diese mit der *Sweep*-Methode in *Comsol* variiert. Die Dünnschichthöhe  $d$  wurde im Vorfeld durch FIB-Querschnitte ermittelt. Die Abstände der aufgetragenen Pt-Kontakte wurde aus SEM-Aufnahmen bestimmt. Zur Berechnung der Feldstärke wurde nicht deren Abstand gewählt, sondern die Länge des am stärksten, gedünnten Bereichs  $k$ , da der Widerstand in diesem Bereich am höchsten ausfällt [225, 226]. Für die Simulation wurde die Unterseite des Substrats bei Raumtemperatur gehalten. Die Oberfläche werden als diffuse Flächen angenommen. Auf diese Weise wird der Wärmeverlust durch Strahlung berücksichtigt.



**Abbildung 3.15.** – Erzeugte Geometrie (a) und FEA-Mesh (b) der mit *Comsol* erzeugten Finite-Elemente-Simulation zu einer Dünnschichtprobe. Die im Zentrum von (a) befindlichen Abschnitte  $L$ ,  $M$  und  $R$  können in ihrer Breite  $h$  und Länge  $k$  variiert werden. Auf diese Weise wird der gedünnte Bereich verringert oder vergrößert. Die Schichtdicke  $d$  und Schichtbreite  $h$  sind eingezeichnet. Die auf der linken und rechten Seite, über Schicht und Substrat gelegten Rechtecke, stellen die Pt-Kontakte dar. Ihr Abstand liegt zwischen 600 und 800  $\mu\text{m}$ .

<sup>3.28</sup>Finite-Elemente-Analyse



### 3.9. Verwendung der Materialsysteme

Die in [Kapitel 2.6](#) beschriebenen Materialsysteme ZnO und TiO<sub>2</sub> werden in den nachfolgenden, drei Kapiteln in unterschiedlichen Zusammensetzungen untersucht.

Das ZnO-Materialsystem liegt für die Experimente im Grünkörperzustand und als Dünnschicht vor.

Die ZnO-Grünkörper sind im Zuge einer Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich entstanden und wurden von der Arbeitsgruppe Olivier GUILLON und Jesus GONZALEZ-JULIAN in verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt. Grundlegende Charakterisierungen, wie Dichtemessungen, wurden in Jülich durchgeführt und zu Vergleichszwecken freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Auf solche Messungen wird im Folgetext in [Kapitel 4](#) verwiesen und weitere Charakterisierungen vorgenommen. Das Verhalten der Proben wird unter dem Elektronenstrahl im TEM und SEM mit angelegtem elektrischen Feld und bei erhöhter Temperatur untersucht.

Die ZnO-Dünnschichten wurden an der Universität Göttingen mit der MAD-Methode, welche in der Arbeitsgruppe Vasily MOSHNYAGA am 1. PHYSIKALISCHEN INSTITUT GÖTTINGEN genutzt wird, hergestellt. Die genauen Herstellungsparameter und Charakterisierungen finden sich in [Kapitel 5](#). Es wird das Verhalten unter dem Elektronenstrahl im TEM, sowie SEM untersucht und die Elementzusammensetzung mit EDX analysiert.

Die Ergebnisse zum TiO<sub>2</sub>-System werden in [Kapitel 6](#) vorgestellt. Dieses wurde im Zuge der Kooperation mit der Arbeitsgruppe Michael HOFFMANN des KIT untersucht. Die erhaltenen Probensysteme sind bereits verdichtet und einem elektrischen Feld ausgesetzt gewesen. In Göttingen wurden weitere (post mortem) Charakterisierungen mit XRD, SEM und EBSD durchgeführt und die lokale, elektronische Struktur mit STEM-EELS analysiert.



# Elektrische Felder in ZnO-Grünkörpern

---

In diesem Kapitel werden Teile des in *Ceramics*, 2(3), 472-487 (2019) veröffentlichten Artikels „Towards In-Situ Electron Microscopy Studies of Flash Sintering“ vorgestellt und um Zusatzinformationen im Bereich der Grünkörperuntersuchungen ergänzt. Das Manuskript wurde eingereicht von Danny Schwarzbach<sup>4.1</sup>, Jesus Gonzalez-Julian<sup>4.2</sup>, Olivier Guillon<sup>4.2</sup>, Vladimir Roddatis<sup>4.1</sup> and Cynthia A. Volkert<sup>4.1</sup> im Jahr 2019 (Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0)) und ist unter [227] in der Literaturliste und über DOI: 10.3390/ceramics2030036 zu finden. Die begleitenden Informationen (Supplementary Materials) sind unter <https://www.mdpi.com/2571-6131/2/3/36/s1> online verfügbar.

---

<sup>4.1</sup>Institute of Materials Physics, University of Goettingen, 37077 Goettingen, Germany

<sup>4.2</sup>Institute of Energy and Climate Research, Materials Synthesis and Processing (IEK-1), Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, Germany

## 4.1. Motivation

Die zugrundeliegenden Mechanismen des Flash-Sinterns sind vielfältig und bislang nicht genau erforscht. Mikroskopische Untersuchungen fand zum Zeitpunkt dieser Experimente nahezu nur im ex-situ Bereich – es wurden Proben vor und nach dem Flash-Sinter-Ereignis verglichen – nicht aber in-situ statt [109, 228–234]. Die Erkenntnisse, die eine in-situ Betrachtung des Flash-Sinter-Prozesses auf der Nanoskala erbringen kann, könnten grundlegend zum Verständnis des Mechanismus beitragen.

Dieses Kapitel beschäftigt sich daher mit Untersuchungen zur Realisierbarkeit von Flash-Sinter-Ereignissen in-situ im SEM und TEM. Dazu werden im ersten Unterkapitel Grünkörper, die nach zwei verschiedenen Präparationsmethoden hergestellt wurden, charakterisiert. Im zweiten Unterkapitel werden diese unterschiedlich hergestellten Ausgangsmaterialien für Sinterversuche im SEM und TEM auf ihre Stabilität in den beiden Geräten untersucht. Im letzten Unterkapitel wird das Probensystem, das sich für elektronenmikroskopische Untersuchungen als stabil herausgestellt hat, unter Flash-Sinter-Parametern getestet.

## 4.2. Grundcharakterisierung

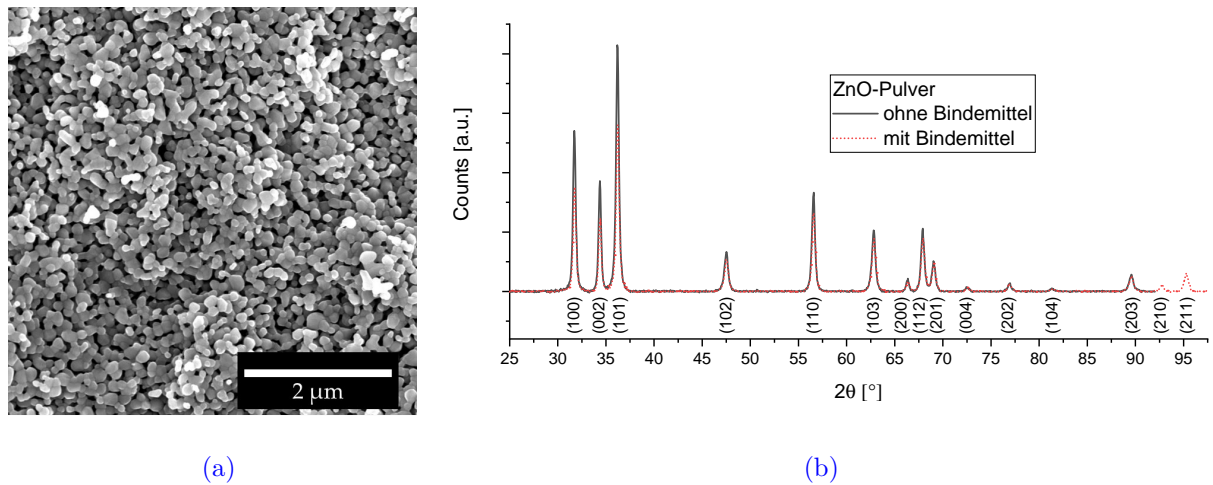
ZnO-Pulver mit einer Reinheit von  $>99.99$  Gew.-% wurde nach einem in [235] beschriebenen Verfahren uniaxial zu Grünkörpern gepresst [229]. Der Pressvorgang kann mit zusätzlichen Chemikalien, die die Adhäsion der einzelnen Pulverkörner untereinander verstärkt (im Folgenden als „Bindemittel“ bezeichnet), durchgeführt werden<sup>4.3</sup>. Als Bindemittel wurde 5 Gew. – % PVA<sup>4.4</sup> verwendet, welches in destilliertem Wasser gelöst und durch vier Stunden langes Rühren dem Pulver beigemischt wird. Anschließend wird die Paste über 24 Stunden bei  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  getrocknet [236]. Nach dem Pressvorgang bei 100 MPa wird die Probe bei  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  ausgelagert [236]. Dies gewährleisten einerseits eine gewissen Grunddichte ( $\approx 45 - 75\%$ ), bzw. Grundfestigkeit des Grünkörpers, andererseits führt es dazu, dass vorhandenes Bindemittel „ausgebrannt“ wird und somit keinen Einfluss auf die nachfolgenden Messungen hat. In [Abbildung 4.1](#) ist eine repräsentative SEM-Aufnahme einer Bruchkante eines ZnO-Grünkörpers ohne Bindemittel und zwei untereinander vergleichbare XRD-Diffraktogramme mit und ohne Bindemittel abgebildet. Die Partikelgröße der SEM-Probe in [Abbildung 4.1 \(a\)](#) wurde mit dem Linien-Schnittpunkt-Verfahren<sup>4.5</sup>

---

<sup>4.3</sup>Zum Zeitpunkt dieser Experimente ist das Beimischen von Bindemitteln gängige Praxis in der einschlägigen Literatur zu Flash-Sinter-Untersuchungen.

<sup>4.4</sup>Polyvinylalkohol

<sup>4.5</sup>engl.: *linear intercept method*



**Abbildung 4.1.** – ZnO-Grüнкörpermessungen im SEM und XRD. In (a) ist eine repräsentative SEM-Aufnahme einer Bruchkante eines ZnO-Grüнкörpers ohne Bindemittel mit einer mittleren Korngröße von  $(105 \pm 3)$  nm und einer mittleren Dichte von  $(70 \pm 2)$  % dargestellt. In (b) sind zwei  $\Theta - 2\Theta$ -Röntgenpulverbeugungsmessungen, eins mit und eins ohne Bindemittel geplottet. Diese zeigen das erwartete Diffraktogramm für polykristallines ZnO.

[237] auf  $(109 \pm 3)$  nm und die Dichte mittels des Archimedischen Prinzips auf  $(70 \pm 2)$  % bestimmt<sup>4,6</sup>. Für die XRD-Analysen der Grüнкörper aus [Abbildung 4.1 \(b\)](#) wurden zwei neue Proben aus derselben Charge des ZnO-Ausgangsmaterials unter gleichen Bedingungen hergestellt, mit dem Unterschied, dass bei einer der beiden Proben ein Bindemittel verwendet wurde. Teile der neu gepressten Grüнкörper wurden erneut zu Pulver gemahlen und auf einem Plexiglasteller klebend, im XRD untersucht. Die Positionen der Röntgenbeugungspeaks dieser  $\theta - 2\theta$ -Pulverdiffraktogramme und die relativen Intensitäten stimmen quantitativ mit der kristallographischen Datenbank [238] überein. Scherrer-Anpassungen beider Proben an einzelne Peaks ergaben eine mittlere Kristallitgröße von  $(19.76 \pm 0.25)$  nm (mit Bindemittel), bzw.  $(20.25 \pm 0.25)$  nm (ohne Bindemittel). Die Dichtemessungen dieser Proben nach dem Archimedischen Prinzip liegen bei  $(69 \pm 4)$  %.

Anhand der XRD-Untersuchungen an ZnO-Grüнкörpern mit und ohne Bindemittel sind keine Unterschiede zwischen den Proben auszumachen. Die Kristallitgröße beider Proben nach dem Pressvorgang und Auslagerung bei  $550^\circ\text{C}$  liegen in den Fehlerbereichen der jeweils anderen ( $\approx 20$  nm). Die ermittelten Dichtewerte der Probensystem sind ebenfalls vergleichbar und im Fehlerbereich des anderen bei  $\approx 70$  %.

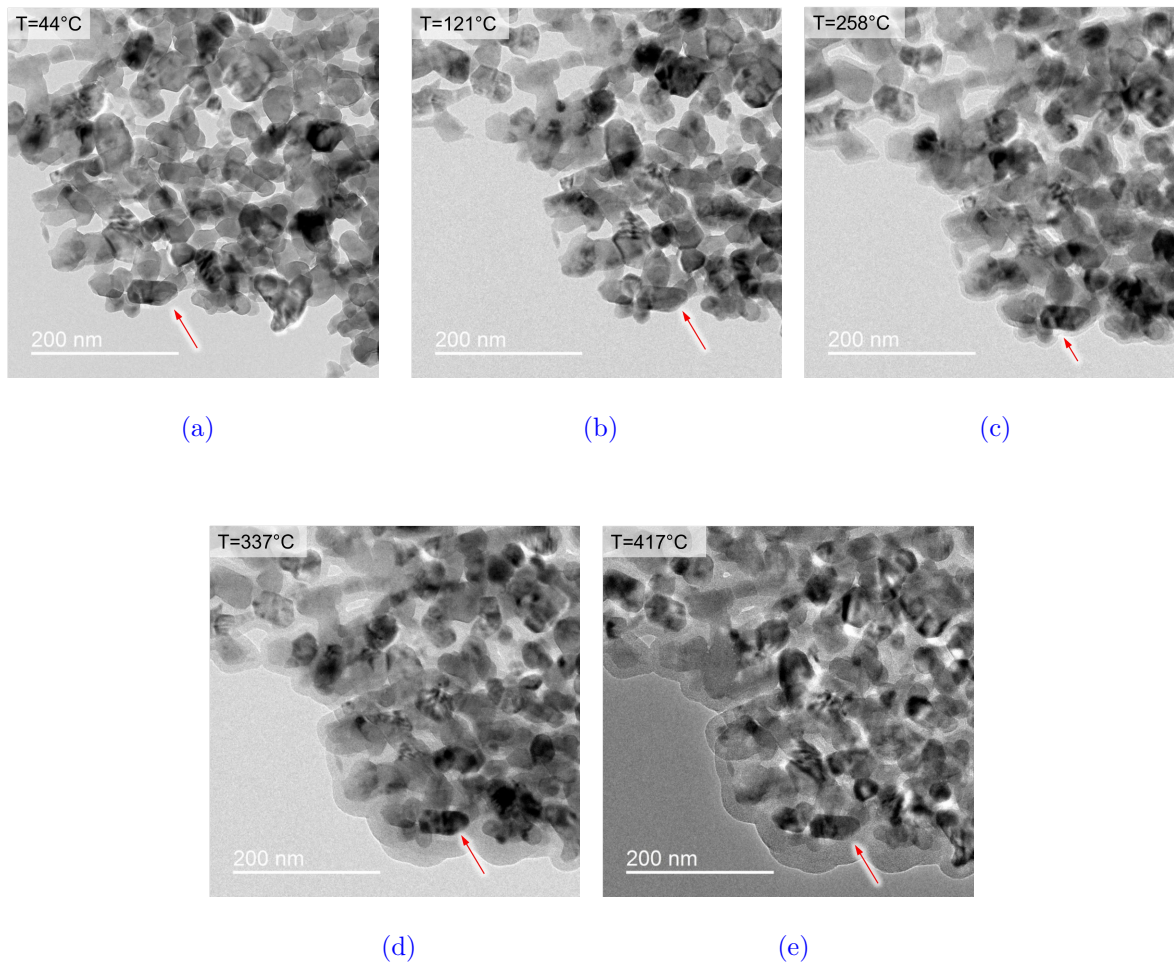
<sup>4,6</sup>Durchgeführt von Jesus Gonzalez-Julian am Institute of Energy and Climate Research, Materials Synthesis and Processing (IEK-1), Forschungszentrum Jülich GmbH

### 4.3. Grünkörperqualitätsuntersuchungen

Für die geplanten Elektronenmikroskopie-Untersuchungen mit erhöhten Temperaturen und angelegtem, elektrischen Feld ist die Reinheit des verwendeten Materials essenziell. Kohlenstoffverunreinigungen im ZnO können unter hohen Temperaturen und Feldern ausdampfen, bzw. an die Oberfläche des Materials diffundieren [239–241]. Ersteres würde zu einer Verschlechterung des Vakuums in dem verwendeten Elektronenmikroskop und letzteres zur Bildung von Mischphasen auf dem zu untersuchenden Körper führen, welche mit dem elektrischen Strom interagieren könnten.

#### 4.3.1. TEM-Untersuchungen

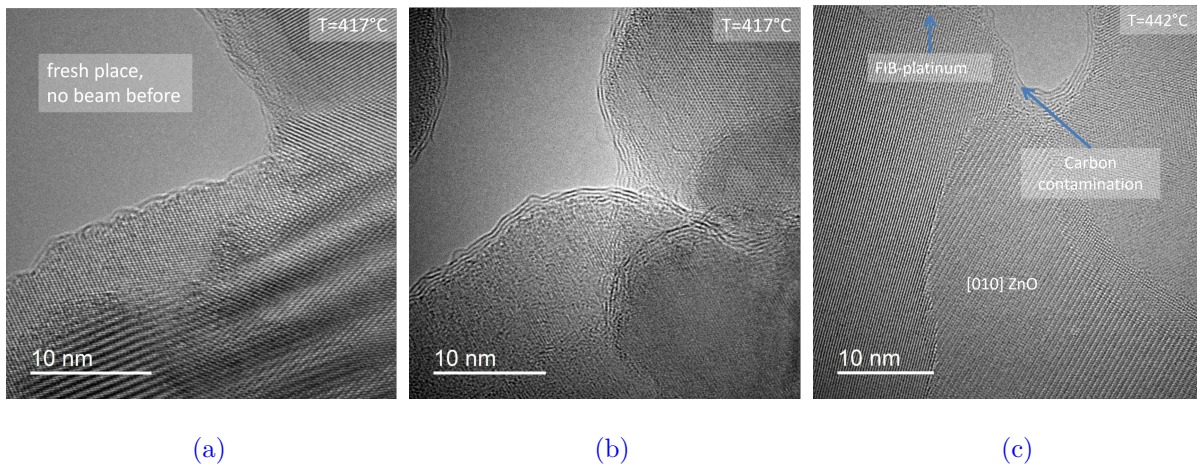
Da aus der vorangegangenen Charakterisierungsmethode nicht zweifelsfrei zwischen Grünkörpern mit und ohne Bindemittel unterschieden werden kann, wird im Folgenden ein Heizexperiment im TEM mit dem GATAN Heizhalter durchgeführt. Hierzu wurde eine Grünkörperprobe mit Bindemittel, wie zum Zeitpunkt dieser Experimente in einschlägiger Literatur verwendet [75, 228, 236, 242–245], konventionell auf einem Cu-Grid in der PIPS präpariert. Die Probe wurde mit einer Heizrate von  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur von  $417\text{ }^{\circ}\text{C}$  gebracht. Da im TEM bei reduzierender Atmosphäre / Vakuum gearbeitet wird, liegt die Maximaltemperatur für dieses Experiment unterhalb der Entmischungstemperatur von  $419.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  [246] für reduziertes ZnO. So kann dem Ausdampfen von Sauerstoff aus dem Material und einem möglichen Aufschmelzen von Zn vorgebeugt werden. In [Abbildung 4.2](#) sind fünf BF-TEM-Aufnahmen des Materials bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Aufgrund des mit steigender Temperatur größer werdenden thermischen Drifts wurde dasselbe Korn auf den Bildern mit einem roten Pfeil markiert. Es ist zu erkennen, dass sich ab einer Temperatur von  $258\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Kontaminationsschicht um die einzelnen ZnO-Körner bildet. Die Kontaminationsschichtdicke  $d_K$  liegt für  $258\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei  $(7 \pm 0.2)\text{ nm}$ , für  $337\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei  $(31 \pm 0.3)\text{ nm}$  und für  $417\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei  $(35 \pm 0.3)\text{ nm}$ . Die Werte und die Fehler ergeben sich aus der Mittlung der Schichtdickenmessungen von 15 unterschiedlichen Bereichen pro Bild. Zur Bestimmung des Ursprung dieser Kontaminationsschicht wurden hochaufgelöste TEM-Untersuchungen durchgeführt. In [Abbildung 4.3](#) sind drei HRTEM-Aufnahmen von zwei verschiedenen Probenpositionen während des Heizexperiments zu sehen. Die Positionen wurden bisher nicht dem Elektronenstrahl ausgesetzt. [Abbildung 4.3 \(a\)](#) und [\(b\)](#) zeigen dieselbe Probenposition mit überlagernden Körnern und zeitlichem Versatz, wohingegen [Abbildung 4.3 \(c\)](#) an einer Position nahe der Oberfläche (FIB-Pt sichtbar) mit einer Korngrenze zwischen zwei ZnO-Körnern bei erhöhter Temperatur aufgenommen wurde.



**Abbildung 4.2.** – TEM-Aufnahmen von ZnO-Grünkörpern bei verschiedenen Temperaturen zeigen Aufbau einer Kontaminationsschicht. Die Probenbereiche wurden während des Experiments dem Elektronenstrahl ausgesetzt. Dabei treten ab einer Temperatur von 258 °C Kontaminationsschichtdicken von  $d_K(258\text{ °C}) = (7 \pm 0.2)\text{ nm}$ ,  $d_K(337\text{ °C}) = (31 \pm 0.2)\text{ nm}$  und  $d_K(417\text{ °C}) = (35 \pm 0.2)\text{ nm}$  auf.

In [Abbildung 4.3 \(b\)](#) ist zu erkennen, dass sich, nachdem der Elektronenstrahl auf diese Position trifft, um die einzelnen Körner eine dicker werdende Kontaminationsschicht im Vergleich zu [\(a\)](#) ausbildet. Diese Schicht tritt an allen Bereichen auf, die eine Grenzfläche zum TEM-Vakuum haben. Es sei darauf hingewiesen, dass sich der Aufnahmebereich zwischen [\(a\)](#) und [\(b\)](#) durch den thermischen Drift leicht verschoben hat, sodass in [\(b\)](#) im linken, oberen Rand eine weitere Grenzfläche zwischen ZnO und Vakuum sichtbar wird. [Abbildung 4.3 \(c\)](#) zeigt auf, dass solch eine Kontamination lediglich an Grenzflächen zum Vakuum auftritt. An der Korngrenze im ZnO ist keine Anlagerung von Fremdatomen zu erkennen.





**Abbildung 4.3.** – ZnO Grünkörper HRTEM-Aufnahmen bei erhöhter Temperatur mit Kontaminationsschicht. (a) und (b) zeigen denselben Ort in der Probe mit zeitlichem Versatz. So hat sich in (b) bereits nach kurzer Zeit unter Elektronenstrahlbelichtung eine C-Kontaminationsschicht gebildet. Dieses Verhalten ist auch in (c), einer Aufnahme nahe der Oberfläche der TEM-Lamelle, zu erkennen.

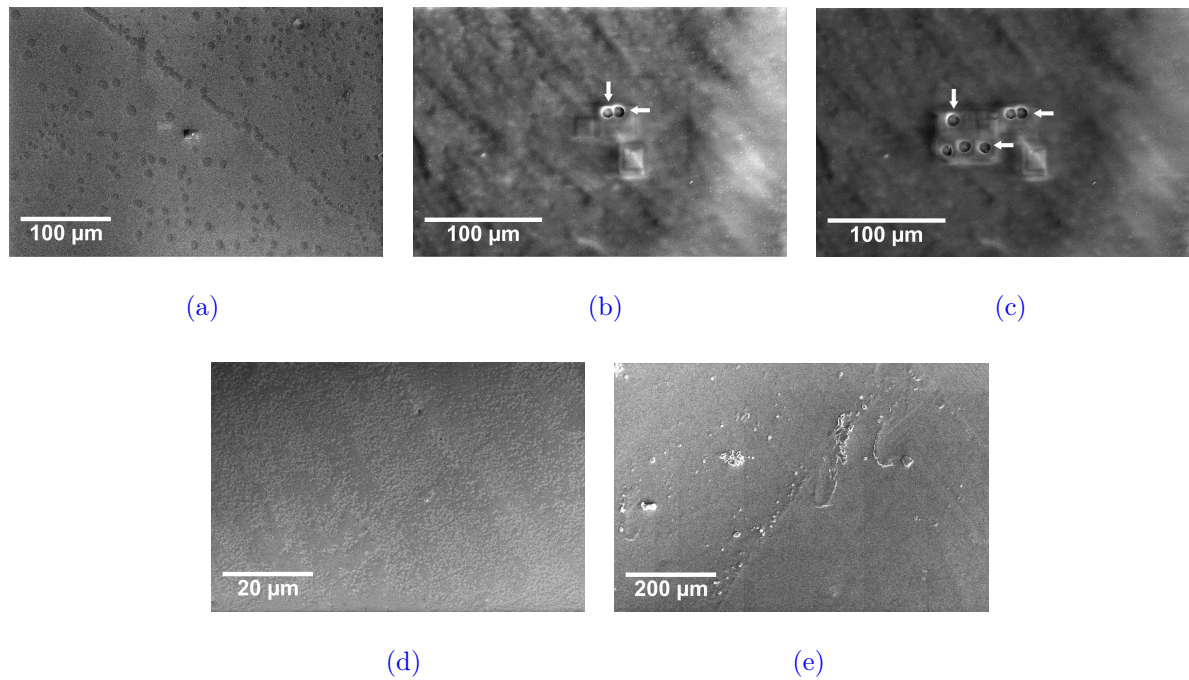
### 4.3.2. SEM-Untersuchungen

Im SEM sollen aufgrund der Ergebnisse aus den TEM-Untersuchungen die Ausgangsproben, welche weder mit der PIPS noch – wie später oft verwendet – mit der FIB behandelt wurden, auf ihre Stabilität unter dem Elektronenstrahl untersucht werden. Dazu wurden die, bereits in Kapitel 4.2 in der XRD untersuchten Grünkörper (Abbildung 4.1 (b)) mit und ohne Bindemittel untersucht. Übersichtsaufnahmen der Proben bei Nutzung zweier unterschiedlicher Elektronendosen (2 kV, 3 mA; 20 kV, 30 mA) im SEM sind in Abbildung 4.4 abgebildet. Beide Grünkörper weisen Poren an der Oberfläche auf. Diese fallen für die Probe ohne Bindemittel deutlich feiner aus (Porendurchmesser bei  $(531 \pm 37) \text{ nm}^{4.7}$  gegenüber  $(7 \pm 4) \mu\text{m}^{4.8}$  bei der Probe mit Bindemittel), es ist allerdings ein deutlich größerer Teil der Oberflächen mit ihnen bedeckt (54% gegenüber 9%). In Abbildung 4.4 (b), (c) und (e) sind weitere Bereiche der Probe nach der Bestrahlung mit dem stark fokussiertem Elektronenstrahl auf Flächen von  $(12 \times 12) \mu\text{m}^2$  an mehreren Orten zu sehen. Dabei weist die Probe mit Bindemittel starke Beschädigungen der Oberfläche an diesen Bereichen auf (weiße Pfeile in Abbildung 4.4 (b), (c)), verglichen mit der Probe ohne Bindemittel. Auch EDX-Messungen bei hoher Elektronenstrahldosis mit einer Belichtungszeit von 100 s führen zu solchen Beschädigungen, siehe Abbildung 4.5 (a) (weiße Pfeile). Zudem lädt sich die Probe bei diesen Stromstärken stark auf (roter Pfeil). Dabei wurde einer der geschädigten Bereiche nach der EDX-Messung näher untersucht und ist in Abbildung 4.5

<sup>4.7</sup>Es wurden 200 Poren verglichen.

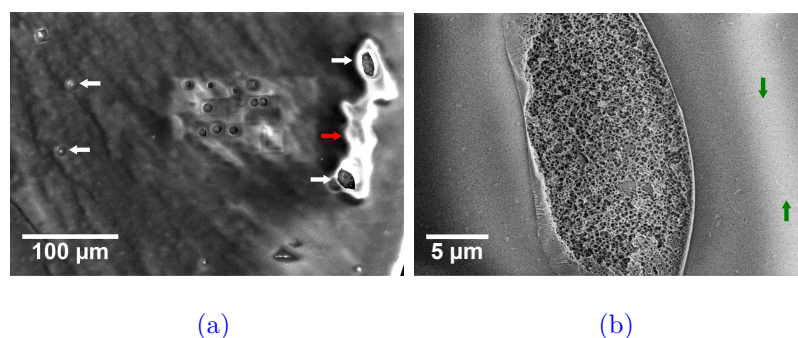
<sup>4.8</sup>Es wurden 40 Poren verglichen.





**Abbildung 4.4.** – ZnO-Grünkörper mit ((a) - (c)) und ohne ((d),(e)) Bindemittel im SEM. (a) und (d) zeigen Übersichtsaufnahmen der Oberflächen der beiden Proben bei geringen Elektronendosen (2 kV, 3 mA). In (b), (c) und (e) sind die Oberflächen nach Bestrahlung mit hohen Elektronendosen (20 kV, 30 mA) zu sehen. Es treten deutliche Schädigungen bei der Probe mit Bindemittel auf.

(b) dargestellt. Es sind strukturelle Unterschiede zur unbeschädigten Oberfläche zu erkennen. Der Bereich der Oberflächenbeschädigung ist deutlich strukturierter. Auch konnten keine lokalen Aufladungseffekte in dieser Struktur beobachtet werden, wohingegen dies bei der unbeschädigten Oberfläche auch bei geringen Elektronenstrahlstärken auftritt (Abbildung 4.5 (b), grüne Pfeile). Unterschiede im Kohlenstoffanteil zwischen unbeschädig-



**Abbildung 4.5.** – Beschädigung während EDX-Messung an der ZnO-Grünkörperprobe mit Bindemittel. In (a) ist eine Übersichtsaufnahme mit den Beschädigungen nach der Akquise von EDX-Spektren an unterschiedlichen Orten bei Belichtungszeiten von 100 Sekunden zu sehen. In (b) ist der beschädigte Bereich oben rechts aus (a) bei höherer Vergrößerung dargestellt.

tem Randbereich und oberflächenbeschädigter Region, bzw. unterschiedliche Verteilungen des Kohlenstoffs über diese Bereiche konnte nicht aufgezeigt werden. Die entsprechenden EDX-Spektren und -Maps bei niedrigen Elektronenstrahldosen von 2 kV und 3 nA sind in [Abbildung A.2](#) und [Abbildung A.3](#) dargestellt. Auftretende Kontraständerungen in den EDX-Maps ([Abbildung A.3](#)) sind auf „Shadowing“-Effekte im SEM zurückzuführen [247–249].

Aus den beiden vorangegangenen Unterkapitel lässt sich schlussfolgern, dass konventionell präparierte PIPS-Proben aus mit Bindemittel behandelten Grünkörper im TEM unter dem hoch fokussierten Elektronenstrahl bei erhöhter Temperatur lokal Veränderungen des Materials ausbilden. Weitere Untersuchungen im SEM zeigen, dass Grünkörper mit Bindemittel stark elektronenstrahlsensitiv sind. Schon bei, im Verhältnis zum TEM-Elektronenstrahl geringen Spannungs- und Stromwerten von 20 kV und 5 mA, weist die Oberfläche nach Bestrahlungszeiten  $< 4$  s Schäden und starke Aufladungseffekte auf. Bei vergleichbaren Untersuchungen an ZnO-Grünkörpern ohne Bindemitteln wurden diese Effekte nicht beobachtet. Im Folgenden wird daher nur noch mit Grünkörpern gearbeitet, bei denen zur Herstellung kein Bindemittel genutzt wurde.

### 4.4. In-situ elektronenmikroskopische Untersuchungen bei Flash-Sinter-Parametern

Im Folgenden soll das Verhalten der, unter Elektronenstrahl stabilen Grünkörper ohne Bindemittel in in-situ Messungen im TEM und SEM untersucht werden. Diese Untersuchungen finden, wie bei Flash-Sinter-Experimenten vorausgesetzt, bei erhöhten Temperaturen und angelegten Feldern statt [75]. Zur Untersuchung wurden die, in [Kapitel 3.2.1](#) beschriebenen, MEMS-Chips verwendet. Das erste Unterkapitel zeigt die Resultate dieser Experimenten im TEM auf und differenziert zwischen Ergebnissen von reinen, temperaturbehandelten Proben und welchen, die zusätzlich einem elektrischen Feld ausgesetzt waren. Im zweiten Unterkapitel wird mit dem, im Rahmen dieser Arbeit hergestellten DENSOLUTIONS *Lightning*-Halter ([Kapitel 3.6.2](#)) die Grünkörper im SEM untersucht. Durch diese Verwendung kann die gesamte Probe mit den TEM-undurchlässige Bereichen, wie auch die Pt-Kontakte auf dem MEMS-Chip beobachtet und Änderungen analysiert werden.

### 4.4.1. Grünkörper im TEM

Eine PIPS/FIB-präparierte TEM-Lamelle des ZnO-Grünkörpers wurde auf einen MEMS-Chip für den DENSSOLUTIONS Lightning-Halter montiert und zunächst mit einer Temperaturrampe von  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  auf  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die in-situ TEM-Bildgebung zeigt, dass der Grünkörper bei dieser Temperatur stabil ist ([Abbildung 4.6 \(a\)](#)). Es sind keine Anzeichen von Verunreinigungen, Phasenbildung oder morphologischen Veränderungen zu erkennen. Selbst nach 10 Minuten unter dem Elektronenstrahl bei  $120\text{ keV}$  treten keine Unterschiede auf. Die polykristalline Beschaffenheit des Grünkörpers wurde durch Beugungsbilder ausgewählter Bereiche im TEM bestätigt ([Insets Abbildung 4.6 \(a\) - \(c\)](#)).

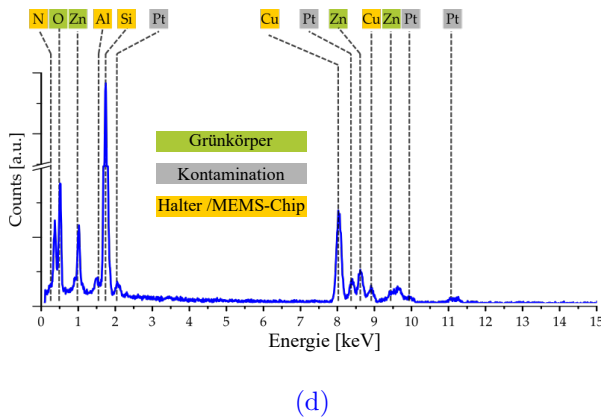
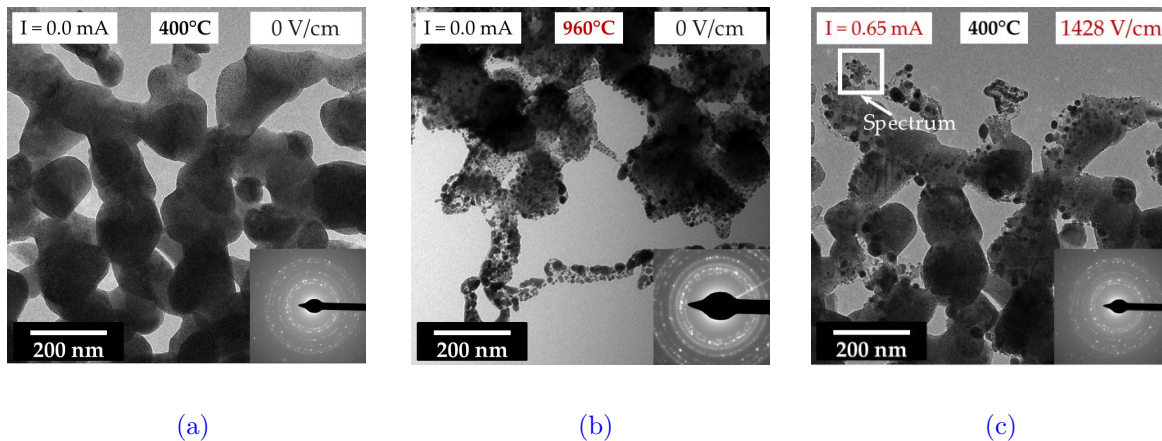
Um das Verhalten des Grünkörpers bei höheren Temperaturen zu untersuchen, wurde die Temperaturrampe von  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  weitergefahren. Nach dem Erreichen von  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$  begannen sich auf der Probenoberfläche Ausscheidungen zu bilden. Mit steigender Temperatur nehmen diese an Größe zu und verschmelzen miteinander. Ab  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  setzte zusätzlich eine Schrumpfung des ZnO und ein Materialverlust ohne Kornwachstum ein. Bei einer Temperatur von  $960\text{ }^{\circ}\text{C}$  ([Abbildung 4.6 \(b\)](#)) ist dieses Verhalten sehr ausgeprägt. Die Positionen der Ausscheidungen sind bei dieser Temperatur sehr homogen über die Probenoberfläche verteilt

Um zwischen den Auswirkungen von Strom und Temperatur unterscheiden zu können, wurde eine identisch präparierte Probe bis zu der Temperatur von  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Anschließend wurde bei isothermen Bedingungen eine Spannungsrampe von  $0.05\text{ V/s}$  ( $47.59\text{ V/cm s}$ ) angelegt. Diese wurde durch ein Stromlimit<sup>4,9</sup> von  $0.65\text{ mA}$  ( $1.49\text{ V}$ ,  $1419.05\text{ V/cm}$ ,  $4243.77\text{ A/cm}^2$ ) begrenzt. Unmittelbar nach Erreichen des Stromlimits formten sich kleine Ausscheidungen auf der Oberfläche des ZnO-Grünkörpers. Außerdem wurde beobachtet, dass der Grünkörper zu schrumpfen beginnt, ohne dass zusätzliches Kornwachstum einsetzt ([Abbildung 4.6 \(c\)](#)). Bei weiterer Erhöhung der elektrischen Leistung, sei es durch ein stärkeres, elektrischen Feldes oder das Anhebens des Stromlimits, verstärkt sich die Schrumpfungerscheinungen und eine vermehrte Ausscheidungsbildung kann beobachtet werden. Diese Ausscheidungen weisen einer eher heterogene Verteilung über die Probenoberfläche auf. Sie finden sich nur in geringem Maße im Zentrumsbereich der einzelnen Partikel.

Aus den Aufnahmen wird ersichtlich, dass die Schrumpfung mit einem Materialverlust und nicht mit einer Abnahme der Porosität einhergeht. Dies steht im Widerspruch zu

---

<sup>4,9</sup>engl.: *compliance limit*



**Abbildung 4.6.** – Schrumpfung des ZnO-Grünkörpers im TEM. (a) Der Grünkörper ist bei 400 °C stabil, bildet bei weiterer Erhöhung der Temperatur aber Ausscheidungen und weist Schrumpfungerscheinungen auf (b). (c) Ein ähnliches Verhalten wird beim Anlegen eines elektrischen Feldes von 1428 V/cm, bei einer moderaten Temperatur von 400 °C beobachtet. In (d) ist ein EDX-Spektren des markierten Bereichs aus (c) dargestellt, welches eine Pt-Kontamination des gesinterten Materials zeigen.

Erwartungen zum üblichen Sinterverhalten aus der Literatur [24, 116, 236, 250–253]. Die Folge der Schrumpfung ist die Verringerung der Dichte des Materials [254].

EDX-Untersuchungen (Abbildung 4.6 (d)) in dem markierten Bereich der wärme- und strombehandelten Probe (Abbildung 4.6 (c)) zeigten das Vorhandensein von Zn, Sauerstoff und Pt. Dies deutet darauf hin, dass die Ausscheidungen auf Pt basieren. Das Verhältnis von Zn- zu O-Peaks unterschied sich nicht wesentlich vom Ausgangsprobenmaterial. Dies sind Anzeichen für einen Materialverlust. Ursache dafür wären eine gleichzeitige Desorption des Sauerstoffs und Sublimation des Zinks. Solch ein Verhalten wäre wahrscheinlich unterstützt durch die elektronenstrahlinduzierte Zersetzung des ZnO im Vakuum [255–259]. Alle weiteren Peaks stammen vom MEMS-Chip und dem TEM-Halter, was durch den Vergleich mit EDX-Spektren bestätigt wird, die unter den gleichen Bedingungen, aber ohne Lamelle aufgenommen wurden.

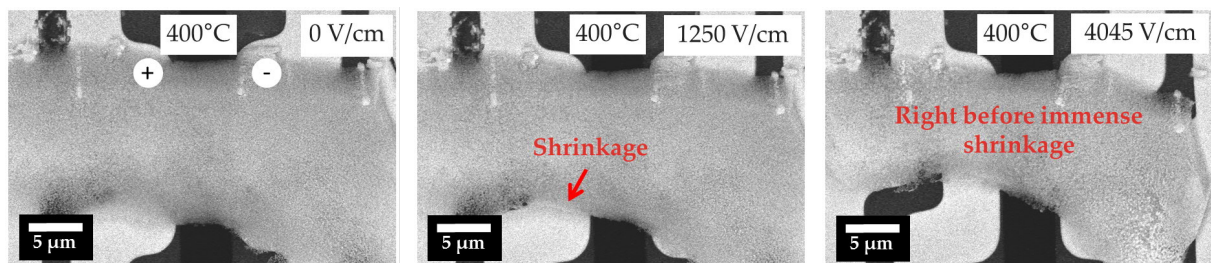
Dieses Verhalten, das dem bei hohen Temperaturen von  $T = 960\text{ °C}$  ähnelt, deutet darauf



hin, dass die beobachtete Ausscheidung und Schrumpfung vorwiegend auf die Temperaturerhöhung zurückzuführen sind. Bei angelegtem Feld und fließendem Strom wird die nötige Temperaturdifferenz durch die Joulesche Erwärmung ausgeglichen. Die weniger homogene Verteilung der Ausscheidungen auf der Oberfläche der Probe bei angelegtem Strom ist möglicherweise auf eine heterogene Temperaturverteilung zurückzuführen.

#### 4.4.2. Grünkörper im SEM

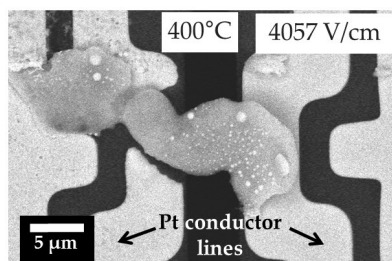
Weitere SEM-Untersuchungen an PIPS/FIB-präparierten Lamellen aus dem ZnO-Grünkörper zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Beobachtungen aus dem vorangegangenen Unterkapitel. Die Präparation und Montage der Lamellen auf dem MEMS-Chips sind identisch. Das experimentelle Vorgehen ist erneut den Grünkörper auf 400 °C zu erwärmen und im Anschluss an eine Spannungsrampe von 0.05 V/s (50 V/cm·s) anzulegen. Der Widerstand wird die ganze Zeit über eine Zweikontaktmessung kontrolliert. Der Grünkörper ist bei einer Temperatur von 400 °C stabil (Abbildung 4.7 (a)) und zeigt selbst nach zehnmütiger Bildgebung bei 30 keV keine Anzeichen von Verunreinigungen, Phasenbildung oder Morphologieänderungen. Sobald ein elektrisches Feld von 1250 V/cm (1.1 V,  $4.78 \cdot 10^{-4}$  A,  $2.63 \cdot 10^3$  A/cm<sup>2</sup>) erreicht ist, beginnt die Probe zu schrumpfen (Abbildung 4.7 (b)). Die Schrumpfung wird deutlich ausgeprägter, sobald ein elektrisches Feld von 4045.45 V/cm



(a)

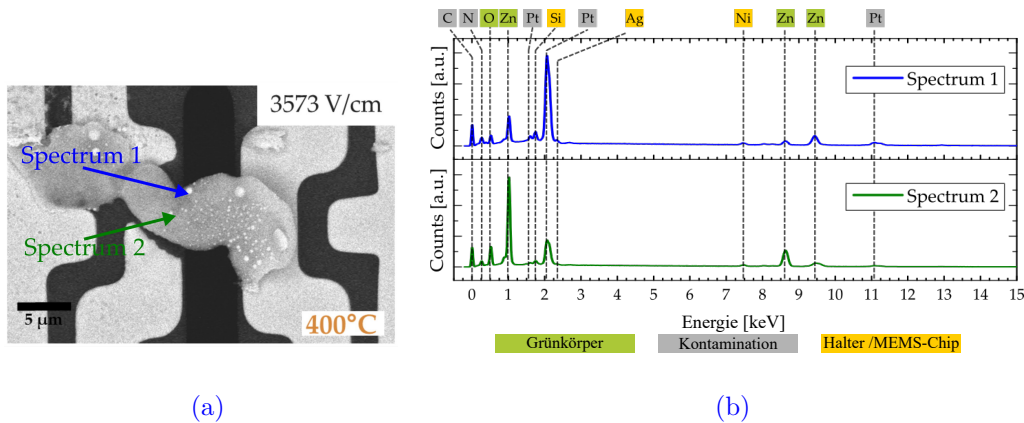
(b)

(c)



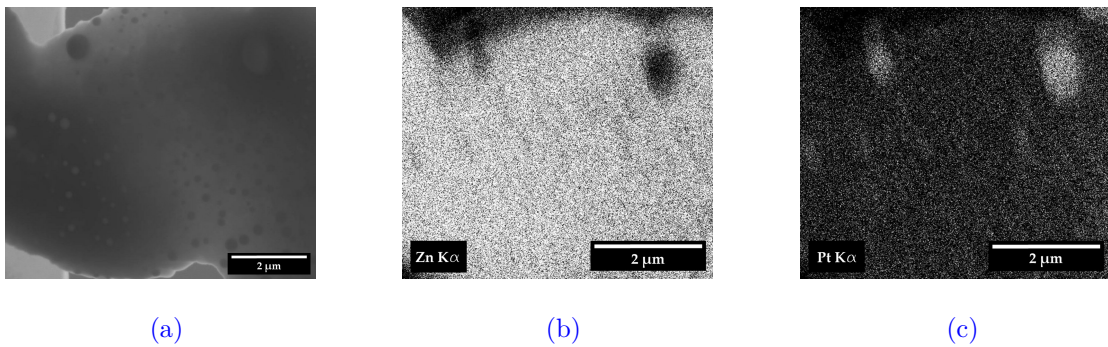
(d)

**Abbildung 4.7.** – Schrumpfung des ZnO-Grünkörpers im SEM. (a) Der Grünkörper ist bei 400 °C stabil, (b-d) schrumpft jedoch und bildet Ausscheidungen unter einem angelegten Feld und Strom, und (d) reagiert schließlich mit einem Pt-Leiterbahnen.



**Abbildung 4.8.** – EDX-Analyse des aufgeschmolzenen ZnO-Grünkörpers im SEM. (a) Aufgeschmolzener ZnO-Grünkörper bei einer Temperatur 400 °C und einem Feld von 3573 V/cm. (b) EDX-Spektren der in (a) markierten Bereiche der aufgeschmolzenen Probe.

(3.56 V,  $9.87 \cdot 10^{-4}$  A,  $3.51 \cdot 10^3$  A/cm<sup>2</sup>) erreicht wird (Abbildung 4.7 (c)). Bei  $E \geq 4056.81$  V/cm (3.57 V,  $9.85 \cdot 10^{-4}$  A,  $5.41 \cdot 10^3$  A/cm<sup>2</sup>) wird am Plus-Pol der ZnO-Probe ein lokales Aufschmelzen der Pt-Leiterbahn beobachtet, wodurch ein offener Stromkreis entsteht (Abbildung 4.7 (d)). Ab diesem Zeitpunkt konnten Agglomerationen eines weiteren Materials auf der Oberfläche der ZnO-Lamelle ausgemacht werden, welche durch EDX-Punktmessungen (Abbildung 4.8) als Pt-reich bestätigt wurden. Das EDX-Mapping aus dem mittleren Bereich der ZnO-Lamelle (Abbildung 4.9) bestätigt diese Ergebnisse und die aus dem vorangegangenen Kapitel. Die Ausscheidungen sind Pt-reich und Zn-arm. Im Gegensatz zu den Beobachtungen im TEM hat sich das Verhältnis der Sauerstoff- zu den Zn-EDX-Peaks der ZnO-Lamelle durch die Wärme- und Strombehandlung deutlich erhöht, was darauf hindeutet, dass der relative Sauerstoffgehalt der Probe zunimmt. Die Gründe dafür sind derzeit noch unklar, es deutet jedoch darauf hin, dass Oxide mit höherem Sauerstoffgehalt gebildet werden, während Zn bevorzugt verdampft. Eine Abschätzung der Änderung der Dichte der Probe durch die Wärme- und Strombehandlung ist aufgrund der Probengeometrie nicht möglich. Aus diesen Messungen geht nicht hervor, ob die Schrumpfung das Ergebnis einer Zunahme der relativen Dichte – der übliche Fall beim Sintern – oder auf einen Materialverlust aufgrund des Ausdampfens im SEM-Vakuum zurückzuführen ist. Ein signifikanter Einbruch des SEM-Vakuums konnte nicht beobachtet werden.



**Abbildung 4.9.** – EDX-Karte des ZnO-Grünkörpers nach Schrumpfung bei 400 °C mit angelegtem elektrischen Strom. (a) SEM-Bild, (b) Zn-EDX-Signal und (c) Pt-EDX-Signal in gesinterter ZnO-Lamelle.

In den in-situ Messungen an ZnO-Grünkörpern im SEM und TEM konnten keine Flash-Sinter-Ereignisse generiert werden. Anstatt einer Verdichtung und Kompaktierung des gepressten Pulvermaterials konnte lediglich lokale Schrumpfprozesse beobachtet werden. Die Temperaturen, die zusätzlich durch Joulesche Erwärmung erzeugt wurden, waren teilweise so hoch, dass die Pt-Kontakte auf dem MEMS-Chips schmolzen und sich in Ablagerungen auf dem ZnO-Probenmaterial wiederfanden. Messungen bei moderater Proben temperatur mit angelegtem Feld und deutlich erhöhter Proben temperatur ohne zusätzlichem Feld führen zu ähnlichen Änderungen in der Mikrostruktur.





# Elektrische Felder in ZnO-Dünnschichten

---

In diesem Kapitel werden Teile des in *Ceramics*, 2(3), 472-487 (2019) veröffentlichten Artikels „Towards In-Situ Electron Microscopy Studies of Flash Sintering“ vorgestellt und um weitere Erkenntnisse im Bereich der Dünnschichtexperimenten zu Flash Sintern erweitert. Das Manuskript wurde eingereicht von Danny Schwarzbach<sup>5.1</sup>, Jesus Gonzalez-Julian<sup>5.2</sup>, Olivier Guillon<sup>5.2</sup>, Vladimir Roddatis<sup>5.1</sup> and Cynthia A. Volkert<sup>5.1</sup> im Jahr 2019 (Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0)) und ist unter [227] in der Literaturliste und über DOI: 10.3390/ceramics2030036 zu finden. Die begleitenden Informationen (Supplementary Materials) sind unter <https://www.mdpi.com/2571-6131/2/3/36/s1> online verfügbar.

---

<sup>5.1</sup>Institute of Materials Physics, University of Goettingen, 37077 Goettingen, Germany

<sup>5.2</sup>Institute of Energy and Climate Research, Materials Synthesis and Processing (IEK-1), Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, Germany

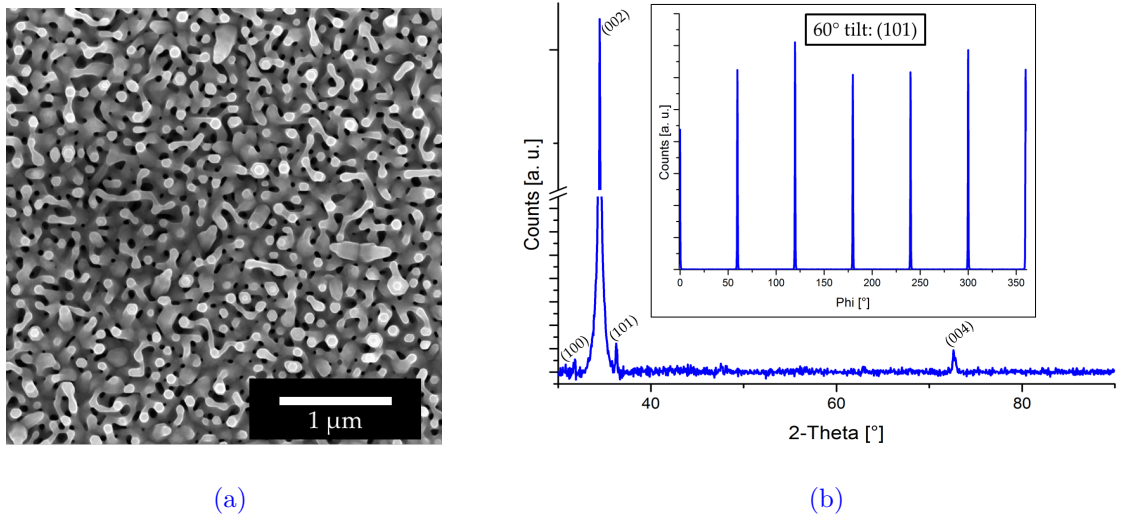
## 5.1. Motivation

Die Experimente an Grünkörpern zeigten, dass die Proben unter Einfluss des Elektronenstrahls im SEM und TEM nicht stabil sind. Aus diesem Grund wurde zu einem ZnO-Dünnschichtsystem gewechselt. Durch die Wahl von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Substrat soll die Schicht thermisch stabil gehalten. So kann, durch Joulesche Erwärmung erzeugte, Temperatur effektiv von der Schicht abtransportiert werden. Aufschmelzprozesse sollen so verhindert werden. Dieses thermisch stabile System ist für effektive Flash-Sinter-Experimente (im späteren Verlauf als „Flash Annealing“ bezeichnet, da ohne zusätzlich angelegte Temperatur gearbeitet wird) nötig. Zudem reduziert die Wahl einer Dünnschicht die Bereiche, in denen hochaufgelöst im TEM an Korngrenzen nach Veränderungen gesucht werden muss, um eine Dimension.

Der Aufbau dieses Kapitels deckt zu Beginn die Grundcharakterisierungsmessungen der verwendeten ZnO-Proben ab. Im Anschluss werden verschiedene Flash-Annealing-Messungen vorgestellt, die in-situ im TEM realisiert werden konnten. Der letzte Abschnitt beschäftigt sich mit Experimenten, die eine kritische Betrachtung der Ergebnisse, hinsichtlich auftretender Kontaminationen durch die FIB-Präparation, notwendig machen.

## 5.2. Grundcharakterisierung

Epitaktische ZnO-Filme wurden auf (0001)-orientierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten mittels MAD (siehe [Kapitel 3.7](#)) bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0.2 bar [220, 260] aufgewachsen. Der Präkursor, ein Acetylacetonat (acac) von  $\text{Zn}^{2+}$ , wurde dazu in DMF gelöst. Die so entstandene Lösung wird mit einer pneumatischen Düse auf das Substrat gesprüht. Bei dem gemessenen Gasfluss von  $10 - 15 \text{ L}/\text{min}$  beträgt der mittlere Tröpfchendurchmesser  $\approx 20 \text{ nm}$ . Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat wird auf  $670^\circ\text{C}$  erhitzt, was zu einer Abscheiderate von  $\approx 30 \text{ nm}/\text{min}$  führte. XRD-Studien der entstandenen ZnO-Dünnschichten ergaben eine starke Textur innerhalb und außerhalb der Ebene. So zeigt die  $\Theta - 2\Theta$  Röntgenbeugung unter streifendem Einfall eine starke (001) Textur außerhalb der Ebene. Der Netzebenenabstand wurde über die BRAGG-Gleichung für den (006)-Peak des ZnO ( $2\Theta = 36.2731^\circ$ ) bestimmt und beträgt  $d_{(006)} = (0.868 \pm 0.008) \text{ \AA}$ . Der Fehler ergibt sich über die Fehlerfortpflanzung mit der halben Schrittweite  $\Delta 2\Theta = 0.01^\circ$ . Der theoretische Wert liegt für diesen Peak bei  $d_{(006), \text{theo.}} = 0.867 \text{ \AA}$ , was eine Abweichung von 0.03 % ergibt. Daraus ist ersichtlich, dass die Schicht in der out-of-plane-Richtung entspannt ist. Das entsprechende Diffraktogramm

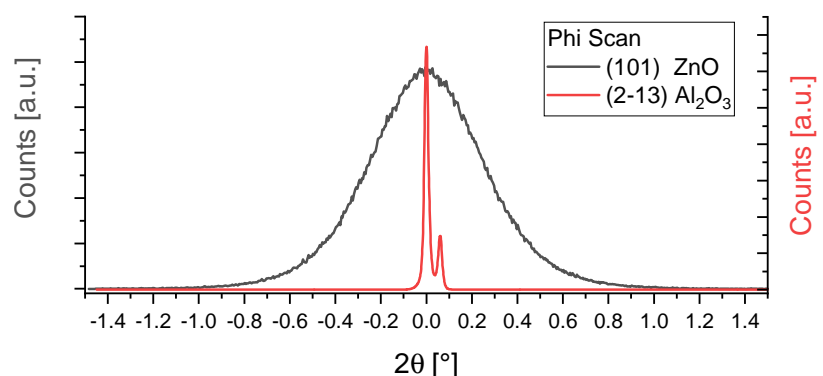


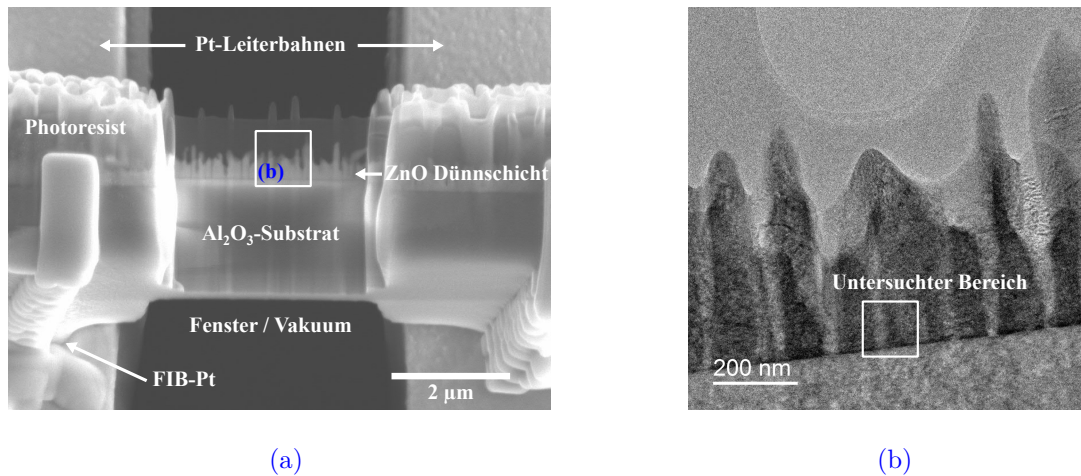
**Abbildung 5.1.** – Oberfläche einer 100 nm dicken ZnO-Dünnschicht auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und zugehörige XRD-Messungen. (a) SEM-Bild der Oberfläche der Dünnschicht, welche eine hohe Rauheit bei einer Schichtdicke von ca. 100 nm aufweist. (b)  $\Theta - 2\Theta$  Röntgenbeugung unter streifendem Einfall zeigt eine starke (001) Textur außerhalb der Ebene. Der  $\Phi$ -Scan in der Abbildung zeigt eine (101) 6-fache Symmetrie, wie sie von einem Einkristall erwartet wird.

von diesem Peak über einen  $2\Theta$ -Bereich von  $120$  bis  $130^\circ$  findet sich in [Abbildung A.4](#). Ein  $\Phi$ -Scan auf dem (002)-Peak bei den Werten  $2\Theta = 36.2731^\circ$  und  $\Psi = 60.6476^\circ$  zeigt eine (101) 6-fache Symmetrie, wie sie von einem Einkristall erwartet wird ([Abbildung 5.1 \(b\)](#)). Eine repräsentative SEM-Aufnahme der Filmoberfläche offenbart eine starke Rauheit der Schicht ([Abbildung 5.1 \(a\)](#)).

Um die Peakbreite näher bestimmen und Aussagen über die Art der Korngrenzen treffen zu können, wurden  $\Phi$ -Scans mit sehr geringer Schrittweite ( $\Delta 2\Theta = 0.001^\circ$ ) für ZnO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorgenommen. Der Scan an einem Einkristall, welches das Substrat darstellt, ist nötig, um einen Vergleichswert für die experimentelle Verbreiterung des verwendeten Diffraktometers zu erhalten. Der aus dem Einkristall ermittelte Wert für die FWHM wird

**Abbildung 5.2.** –  $\Phi$ -Scan über den (101)-Peak des ZnO bei einem  $\Psi$ -Wert von  $60.6476^\circ$  und den  $(2\bar{1}3)$ -Peak von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei einem  $\Psi$ -Wert von  $61.306^\circ$ . Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist ein Doppel-Peak zu sehen, da das Substrat gebrochen ist.





**Abbildung 5.3.** – BF-TEM-Aufnahme der ZnO-Dünnschicht. (a) Mit Photoresist beschichtete ZnO-Dünnschicht auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat. Bereits mit FIB gedünnt und auf einem DENSsolutions MEMS-Chip montiert. (b) Lamelle bei höherer Vergrößerung, die den für das in-situ TEM verwendeten Bereich zeigt.

als Fehlerwert angenommen. Der  $\Phi$ -Scan für ZnO findet erneut über den (1 0 1)-Peak statt. Die Messung für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird über den  $(2\bar{1}3)$ -Peak bei  $2\Theta = 43.3741^\circ$  und  $\Psi = 61.306^\circ$  durchgeführt. Der so ermittelte Wert für die FWHM liegt bei  $(0,57 \pm 0,02)^\circ$ . Die Messungen sind in [Abbildung 5.2](#) aufgetragen.

Die Herstellung der TEM-Lamellen aus dem Dünnschicht und die Montage auf dem MEMS-Chip erfolgten im FIB ohne Verwendung der PIPS, wie in [Kapitel 3.5.1](#) beschrieben. Für spätere Analysen ist die Zusammensetzung und Dichte des Photoresists wichtig. Die Dichte beträgt  $\approx 1.1 \text{ g/cm}^3$  und seine theoretische Zusammensetzung<sup>5.3</sup> kann [Tabelle A.1](#) entnommen werden. Da diese Beschichtung elektrisch isolierend ist, interagiert sie nicht mit den späteren Flash-Experimenten. Die aufgebrauchte Lamelle ist in [Abbildung 5.3](#) dargestellt. Die  $t = 50 - 100 \text{ nm}$  dicke Lamelle liegt über einem freien Fenster in der SiN-Chipmembran ([Abbildung 5.3 \(a\)](#))<sup>5.4</sup>. Alle weiteren Merkmale sind in dem SEM-Bild beschriftet. Ein TEM-Bild zeigt, dass der Film aus säulenförmigen Körnern mit ca. 100 nm Durchmesser in der Ebene besteht ([Abbildung 5.3 \(b\)](#)). Die Schichthöhe variiert dabei in dem zu untersuchenden Bereich zwischen  $(279 \pm 5) \text{ nm}$  und  $(560 \pm 5) \text{ nm}$ .

<sup>5.3</sup>Diese Daten wurden nicht durch eine Elementaranalyse bestimmt, sondern basieren rein auf Berechnungen der Einwaagen im Produktionsprotokoll der Firma ALLRESIST GMBH.

<sup>5.4</sup>Eine bessere Übersicht über den reinen MEMS-Chip findet sich in [Abbildung A.1](#). Die Lamelle wird dabei zwischen den Kontakten 2 und 5, über dem obersten, freien Fenster in (b) aufgebracht.

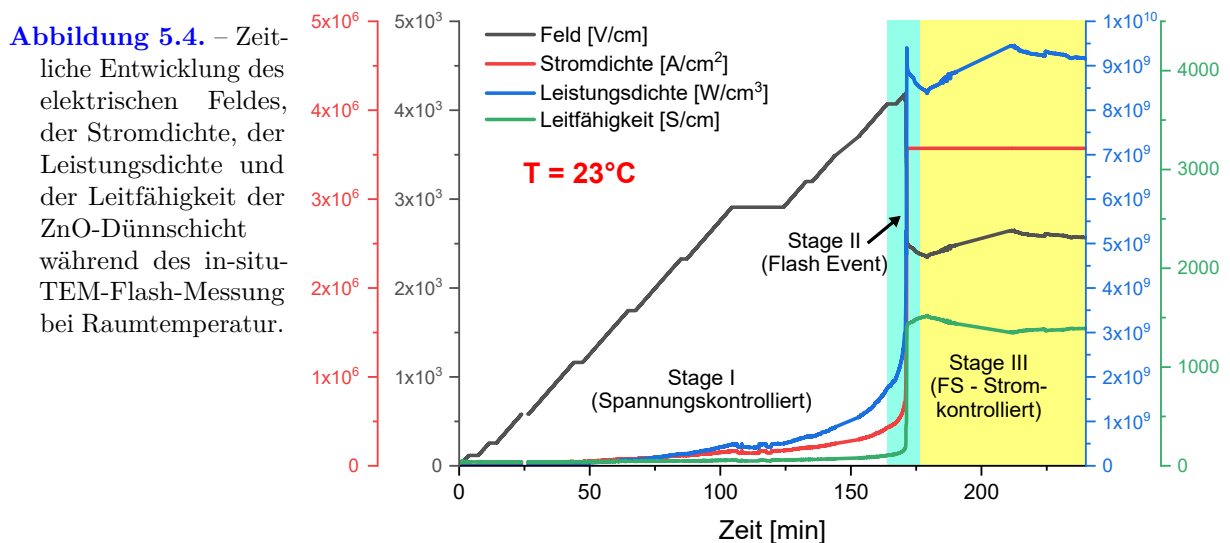
Es konnte gezeigt werden, dass trotz des starken, kolumnaren Wachstums der ZnO-Dünnschichten die Qualität an die eines Einkristalls heran reicht. Zudem wurde durch die Verwendung eines Photoresists als Schutzschicht während des FIB-Prozesses und der erst nachträglich erfolgenden Dünnpzeder eine effektive Methode entwickelt, um Verunreinigungen auf der fertigen MEMS-TEM-Lamelle zu vermeiden.

### 5.3. In-situ Flash Annealing TEM Messungen

Die Spannungs-/Stromexperimente im TEM wurde an einer mit der FIB präparierten Dünnschicht durchgeführt. Über die Heizkontakte auf dem MEMS-Chip wurde dem System keine zusätzliche Temperatur zugeführt. Eine Temperaturänderung wird allein durch Joulesche Erwärmung hervorgerufen. Die angelegte Spannungsrampe beträgt  $0.05 \text{ V/s}$  ( $58.14 \text{ V/cm s}$ ) und wird durch ein Stromlimit von  $0.5 \text{ mA}$  ( $2.17 \text{ V}$ ,  $2.52 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$ ,  $3.57 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ ) begrenzt. Das elektrische Feld<sup>5.5</sup>, die Stromdichte<sup>5.6</sup>, die Leistungsdichte und die Leitfähigkeit sind in [Abbildung 5.4](#) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Leitfähigkeit der Probe im blau unterlegten Bereich abrupt ansteigt, was auf den Beginn eines Flash-Ereignisses hindeutet. Anschließend wird dieser hochleitfähige Zustand durch das Festhalten des aktuellen Stromwertes – Erreichen des Stromlimits – und gleichzeitiger Absenkung der angelegten Spannung gehalten. Das elektrische Feld während dieses Flash-ähnlichem

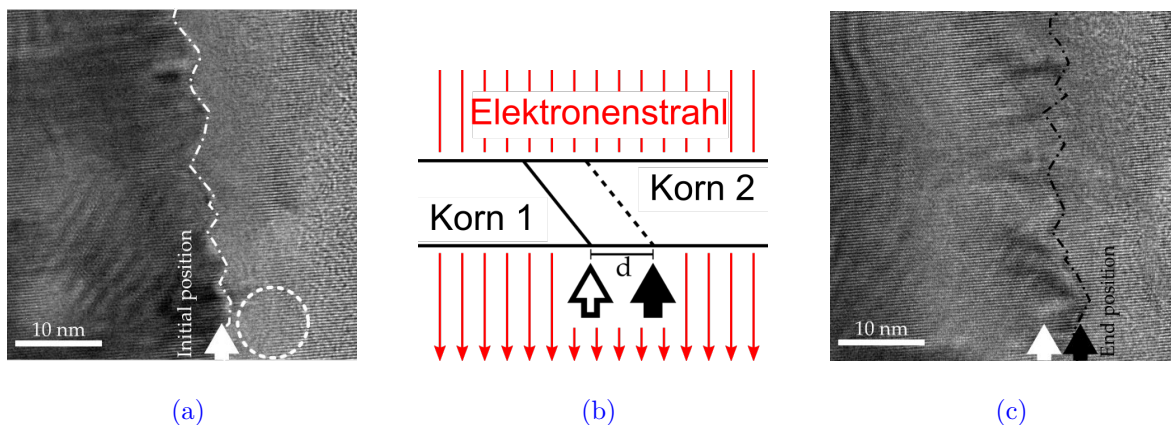
<sup>5.5</sup>Der Abstand zwischen den elektrischen Kontakten liegt bei  $8.6 \mu\text{m}$ .

<sup>5.6</sup>Der Querschnitt der Dünnschichtprobe wird auf  $70 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$  geschätzt.



Ereignisses ist um mehr als eine Größenordnung höher als die Felder, die zur Erzeugung von FS in ZnO-Grünkörpern in der Literatur bei Temperaturen von 600 °C und darüber verwendet werden [229]. Die Stromdichte liegt mit einem Wert von  $3.57 \text{ MA/cm}^2$  um mehr als fünf Größenordnungen über den typischen Werten für Grünkörper [229]. Dies ist auf die Leitfähigkeit des ZnO-Films zurückzuführen, die bei ca.  $0.21 \text{ S/cm}$  beginnt – ein Wert, der am oberen Ende des in der Literatur gefundenen Bereichs liegt [229]. Diese steigt während des Flash-ähnlichen Ereignisses drastisch an und erreicht einen Wert von  $1522 \text{ S/cm}$ . Die Leistungsdichte ist demnach viel größer als die Werte, die bei Flash-Ereignissen in Grünkörpern auftreten. Nach dem Abschalten der Spannung fällt die Leitfähigkeit auf einen Zwischenwert zurück, was darauf hindeutet, dass die Ursachen für den hohen Leitfähigkeitszustand teilweise reversibel sind.

Die TEM-Aufnahme zeigt, dass sich die Mikrostruktur der ZnO-Dünnschicht vor dem Flash-Ereignis nicht verändert. Es ist nur eine sehr geringe Drift in den Bilder zu beobachten, der auf eine thermische Wölbung des MEMS-Chips aufgrund Joulescher Erwärmung der Probe zurückzuführen ist. Sobald das Flash-Ereignis eintritt, werden deutliche Veränderungen der Mikrostruktur in Form von sich verschiebenden Moiré-Mustern, Korngrenzbewegungen und einer Kontrastzunahme dieser beobachtet. Diese Veränderungen halten so lange an, wie der Strom in Stage III auf dem hohen, konstanten Wert gehalten wird. [Abbildung 5.5](#) zeigt zwei HRTEM-BF-Bilder aus einem in-situ-Video (der Arbeit angehängen).

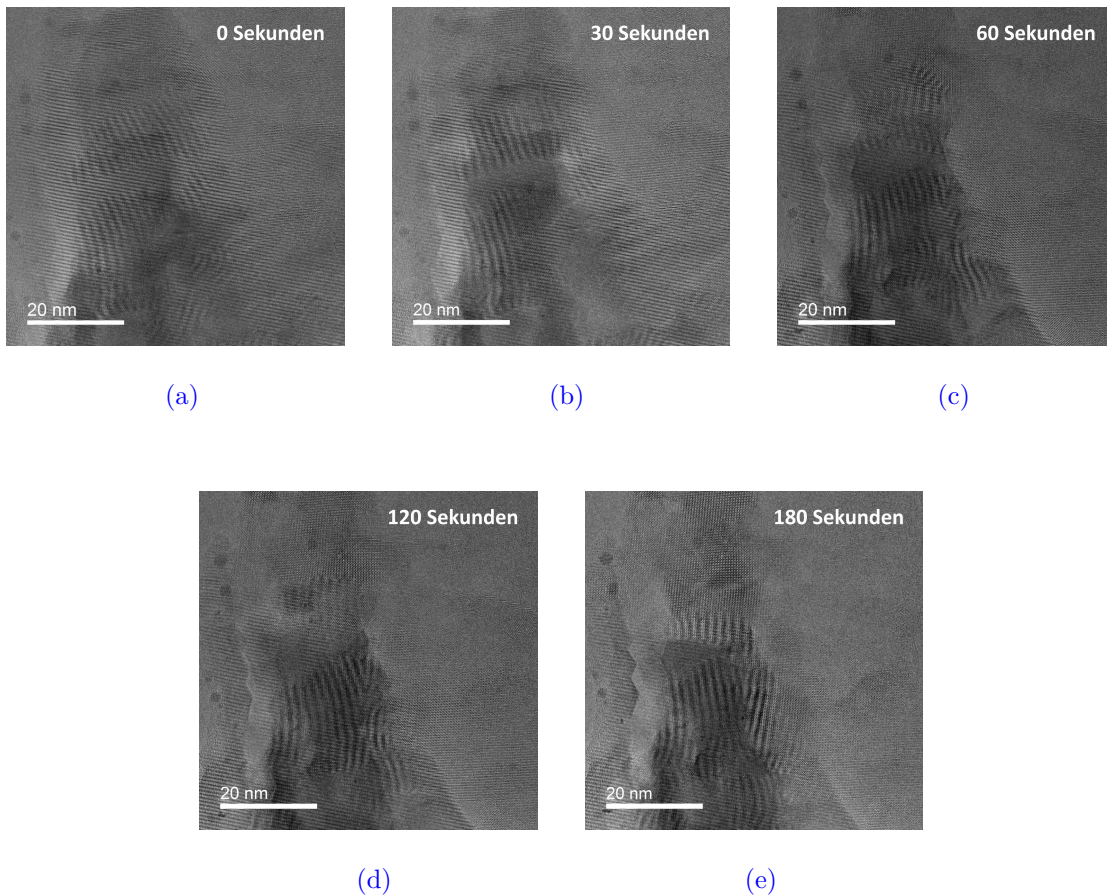


**Abbildung 5.5.** – Korngrenzbewegung in einer ZnO-Schicht während eines Flash-Ereignisses in Stage III in Richtung des angelegten Feldes. Der untersuchte Bereich liegt in der Nähe des Substrates, wie in [Abbildung 5.3 \(b\)](#) zu sehen; das angelegte elektrische Feld und der Strom sind in [Abbildung 5.4](#) aufgetragen. Der Probe wird von außen keine Temperatur zugeführt. Die facettierte Korngrenze bewegt sich von ihrer Ausgangsposition (a) (gekennzeichnet durch einen weißen Pfeil) in 160 s um etwa 4 nm bis zu der in (c) gezeigten Endposition (schwarzer Pfeil). Bild (b) zeigt eine Skizze der Korngrenzstruktur in (a) (weiße Linie) und (c) (schwarze Linie). Der eingekreiste Bereich in (a) rekrystallisiert während der 160 s.

Die dort abgebildete, facettierte Korngrenze bewegt sich von ihrer Ausgangsposition ([Abbildung 5.5 \(a\)](#)), markiert durch einen weißen Pfeil) in 160s um etwa die Länge  $d = 4\text{ nm}$  ([Abbildung 5.5 \(c\)](#)). [Abbildung 5.5 \(b\)](#) zeigt eine Skizze der erwarteten Korngrenzgeometrie. Da die Korngrenze nicht perfekt senkrecht zum Elektronenstrahl verläuft, ist ein Moiré-Muster an den Stellen zu beobachten, an denen sich die Körner überlappen. Dieses verschiebt sich, wenn sich die Korngrenze bewegt, was ebenfalls auf eine leichte Relativbewegung der Körner hindeutet. Fourier-Transformationen bestimmter Bereiche in den Aufnahmen ([Abbildung 5.5 \(a\)](#), weißer Kreis) zeigen amorphe oder stark defekte Strukturen in der Nähe der Korngrenze. Mit fortschreitender Zeit rekristallisieren diese.

Um einen Effekt des Elektronenstrahls für die Bewegung der Körner in Stage III der Messung auszuschließen, wurden Ablenkuntersuchungen unternommen, wie sie in [Abbildung 5.6](#) dargestellt sind. Dazu wurde der Elektronenstrahl für bestimmte Zeiten von der Probe abgelenkt, sodass lediglich der über den Aufbau angelegte Strom mit der Probe interagieren konnte. Die Ablenkzeiten zwischen [Abbildung 5.6 \(a\)](#) und [\(b\)](#), sowie zwischen [\(b\)](#) und [\(c\)](#) betrug jeweils 30s. Zwischen [\(c\)](#) und [\(d\)](#), sowie [\(d\)](#) und [\(e\)](#) waren es je 60s. Wie aus den Bildern hervorgeht, findet ohne Elektronenstrahl weiterhin eine Bewegung in den Moiré-Mustern, somit eine Kornbewegung, als auch eine Änderung in der Facettierung der vorhandenen Korngrenzen statt.





**Abbildung 5.6.** – Abschirmung des STEM-Elektronenstrahls während der in-situ Flash Annealing Experimente. Die Aufnahmen wurden zu den in den Bildern angegebenen Zeitpunkten gemacht. Im Anschluss wurde der Strahl geblockt. Es kann aufgezeigt werden, dass der Elektronenstrahl nicht ausschlaggebend für die Korngrenzbewegung und die Facettierung ist.

Es konnte gezeigt werden, dass an der ZnO-Dünnschichtlamelle durch die MEMS-Geometrie die Realisierung eines Flash-ähnlichen Ereignisses (Flash Annealing) möglich ist. Dieser Effekt hat - im Gegensatz zu Flashereignissen an ZnO in der Literatur - bei Raumtemperatur eingesetzt. Benötigte Onset-Temperatur wurde somit durch Joulesche Erwärmung erzeugt. Des weiteren konnte im TEM Korngrenzbewegungen und Rekristallisationsprozess in-situ beobachtet werden.



## 5.4. Finite-Elemente-Simulation zur Temperaturentwicklung

Um eine Aussage über die Temperaturentwicklung durch den fließenden Strom in der Lamelle treffen zu können, wurden *Comsol*-Simulationen zur Jouleschen Erwärmung durchgeführt. Die Funktionen für die temperaturabhängigen Werten des ZnO wurden aus Literaturdaten entnommen und über die entsprechenden Fits dem Programm übergeben. Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{ZnO}}$  [261], Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  [262, 263] und Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p$  [264–267] drücken sich aus durch:

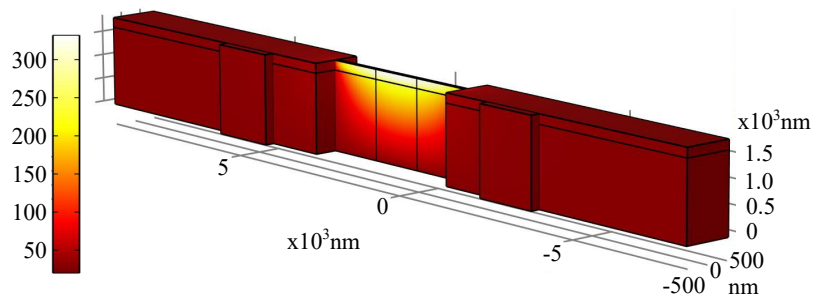
$$\begin{aligned}\sigma_{\text{ZnO}} &= 1.38861 \cdot 10^{-5} + 1.39327 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(-T/29.47943) && [\text{S/m}] \\ \kappa &= 12.17743 + \frac{18863.29674 - 12.17743}{1 + (T/6.92378)^{1.65912}} && [\text{W/m}\cdot\text{K}] \\ c_p &= 318.85865 + (0.7675 \cdot T) - (0.000514188 \cdot T^2) && [\text{J/kg}\cdot\text{K}]\end{aligned}$$

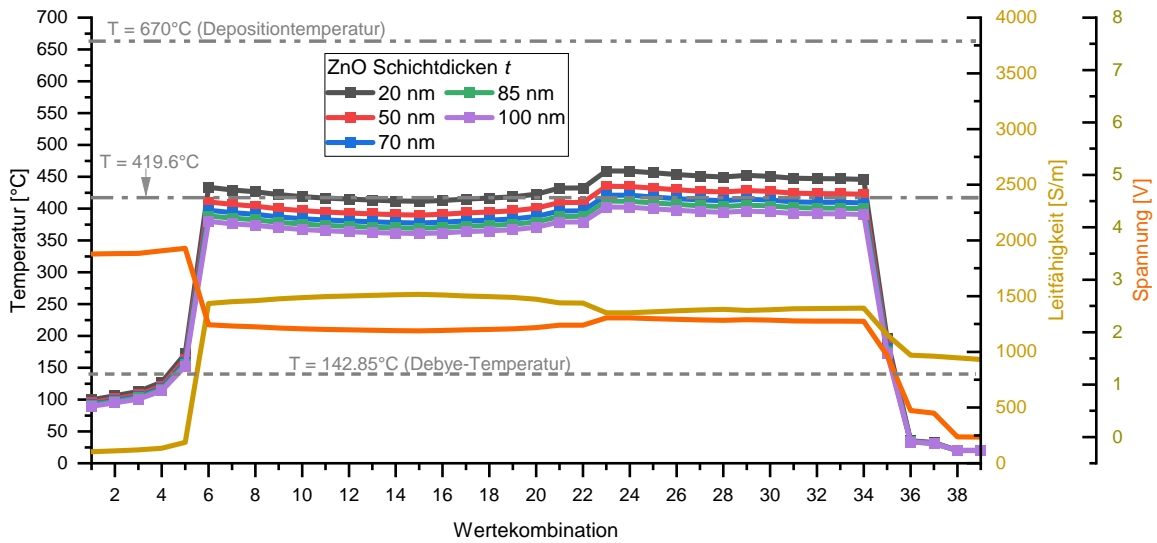
Da die Lamellendicke  $t$  (wie sie in [Kapitel 3.8](#) definiert ist) in der oben gezeigten Flash-Annealing-Messung zwischen 50 und 100 nm liegt, der genaue Wert allerdings nicht bekannt ist, werden in *Comsol* die Temperaturentwicklung für die Dicken 20, 50, 70, 85 und 100 nm simuliert. 20 nm wird dabei als „Extremfall“ gewählt. Für jede einzelne Dicke wird ein Parameter-Sweep – das Durchlaufen der Simulation bei kontinuierlicher Änderung eines Parameters – mit festen Kombinationen von Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{ZnO}}$  und Spannung  $U$  durchgeführt. Damit können dem Programm die Messdaten aus [Abbildung 5.4](#) für den Bereich, in dem die Leitfähigkeit von einem niedrigen zu einem hohen Wert wechselt (Stage II  $\Rightarrow$  Stage III) übergeben werden.

In [Abbildung 5.7](#) ist die Lösung dieser Simulation beispielhaft für den Fall einer Schichtdicke von 70 nm, einer Spannung von 2 V und einer Leitfähigkeit von  $1.3562 \cdot 10^5 \text{ S/m}$  abgebildet.

Um Daten aus diesen Simulationen zu extrahieren, wurde der Temperaturwert, der sich in

**Abbildung 5.7.** – Beispielhafte FEA-Simulation an ZnO-Dünnschicht für  $U = 2 \text{ V}$  und  $\sigma = 1.3562 \cdot 10^5 \text{ S/m}$ . Der Temperaturanstieg ist auf den Zentralbereich des gedünnten Teils der Dünnschicht beschränkt. Der Maximalwert liegt mittig an dessen Oberfläche.





**Abbildung 5.8.** – Plot für FEA-Simulation an ZnO-Dünnschicht bei unterschiedlichen Schichtdicken. Es wurden Simulationen für Schichtdicken  $k$  von 20, 50, 70, 85 und 100 nm durchgeführt. Die entsprechenden Kurven für Leitfähigkeit und Spannung für den Wechsel zwischen niedrig leitfähigen und hoch leitfähigen Bereich (Stage II  $\Rightarrow$  Stage III) sind mit aufgetragen. Es sind die Bereiche der Depositionstemperatur, DEBYE-Temperatur und Schmelztemperatur für Zink angegeben.

Abhängigkeit der Feldstärke und Leitfähigkeit, am heißesten Punkt – an der Oberfläche der Dünnschicht, in der Mitte des gedünnten Bereichs – berechnet, in [Abbildung 5.8](#) aufgetragen. In diesem Plot sind zusätzlich die DEBYE-Temperatur für ZnO [267], die Schmelztemperatur für Zink [246] und die Depositionstemperatur der ZnO-Dünnschichten angegeben. In [Tabelle A.2](#) finden sich die diskreten Werte der 39 Wertekombinationen, die zur Simulation der Temperatur in dem hoch leitfähigen Bereich der Messung genutzt wurden.

Vor dem Flash-Ereignis sind die Temperaturen aller Proben unterhalb der DEBYE-Temperatur. Mit Einsetzen der Leitfähigkeitsänderung springen diese auf Werte im Bereich um 420 °C. Bei gleichen Parametern ändert sich die Temperatur zwischen der dünnsten und der dicksten Schicht um 50.81 °C. Die Schichtdicke hat in diesen Dimensionen demnach keinen relevanten Einfluss auf die erreichten Temperaturen.

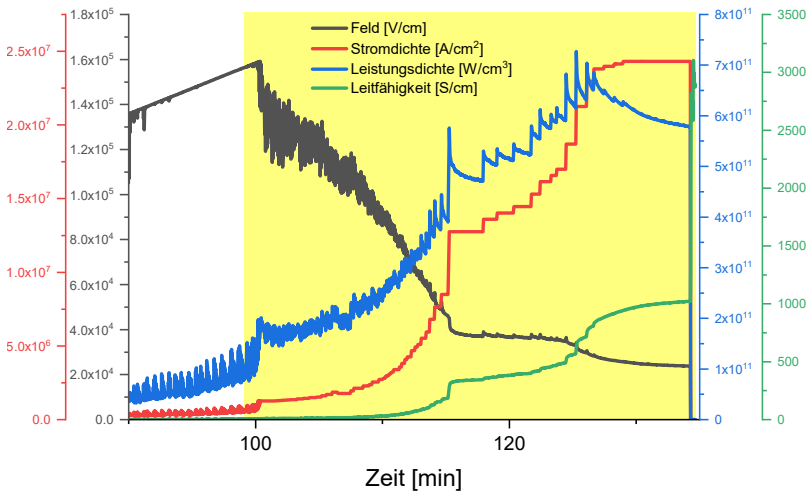
FEA-*Comsol*-Simulationen konnten aufzeigen, dass sich die Temperaturen im hochleitfähigen Bereich der Flash-Annealing-Messung in einem Bereich von 370 bis 434 °C (für Schichtdicke  $t = 20$  nm bis zu 452 °C) befinden. Sie befinden sich damit im Bereich der Schmelztemperatur für reines Zink. Die Depositionstemperatur von 670 °C wird nicht überschritten.

## 5.5. Kontamination durch FIB-Gallium

Im ersten und zweiten Unterkapitel werden Experimente präsentiert, die aufzeigen, dass eine starke Ga-Implantation, vorwiegend in dem, als Schutzschicht genutzten PVA-Film während der FIB-Präparation stattgefunden hat und diese durch das Anlegen eines elektrischen Feldes mobil wird. Das dritte Unterkapitel beschäftigt sich mit zwei Ansätzen zur Simulation des Ga-Anteils nach der FIB-Präparation im ZnO und PVA und liefert damit Vergleichswerte zu dem, was erwartet und während der TEM-Lamellen-Herstellung akzeptiert werden muss. Im letzten Unterkapitel werden Versuche präsentiert, die Schutzschicht samt Ga zu entfernen, um zwar den Vorteil der nicht leitfähigen Schicht während der Lamellenherstellung nutzen zu können, aber im Nachhinein die Probe für elektrische und thermische Messungen nutzbar zu machen.

### 5.5.1. Beschreibung des Experiments und zusätzliche Effekte

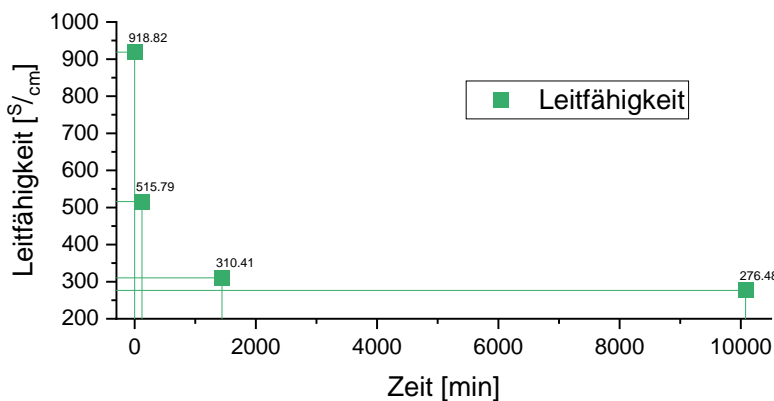
Das folgende Spannungs-/Stromexperiment im TEM wurde entsprechend des Experiments aus dem vorangegangenen Kapitel durchgeführt. Die Präparation, Einbau und Kontaktierung der ZnO-Dünnschicht auf dem MEMS-Halter erfolgte auf dieselbe Weise. Der einzige Unterschied bestand darin, dass, nachdem das System von spannungskontrolliert auf stromkontrolliert gewechselt hat, dieser Strom manuell vom Nutzer erhöht wurde (entsprechende der MSFS-Methode). Somit konnte unter stetiger, optischer Kontrolle im TEM eine höhere Stromdichte und Leitfähigkeit des Systems erreicht werden, ohne die Probe ungewollt durch Leistungsspitzen im angelegten Strom zu schädigen. Um genauer zu sein, wurde die optische Kontrolle durch die Nutzung von STEM gewährleistet. Die Bildwiederholrate lag dabei bei 3.55 s bei einer Bildgröße von  $1024 \times 400$  Pixel und einer Pixelgröße von 1.8 nm. Auf diese Weise wurde auf einem kontrollierteren Weg Maximalwerte für die einzelnen Messparameter erreicht, die im selben Wertebereich, wie die des vorangegangenen Experiments liegen. Die höchste gemessene Leitfähigkeit liegt bei  $1019.47 \text{ S/cm}$  ( $2.39 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ ,  $2.43 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$ ,  $5.80 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^3$ ). Die Daten des elektrischen Feldes, der Stromdichte, der Leistungsdichte und der Leitfähigkeit sind in [Abbildung 5.9](#) für den uns interessierenden Bereich dargestellt. Die gesamte Messung ist in [Abbildung A.5 \(a\)](#) zu sehen. Zudem findet sich in [Abbildung A.5 \(b\)](#) eine geglättete Darstellung der hier präsentierten Daten. Nach Abschalten des Experiments wurde die Leitfähigkeit zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen. So lag diese direkt nach dem Flash-ähnlichen Ereignis bei  $918.82 \text{ S/cm}$ . Nachdem die post-Charakterisierung durchgeführt wurde (EELS-Messungen, HRTEM) lag der Wert bei  $515.79 \text{ S/cm}$ . Nach weiteren 24 Stunden



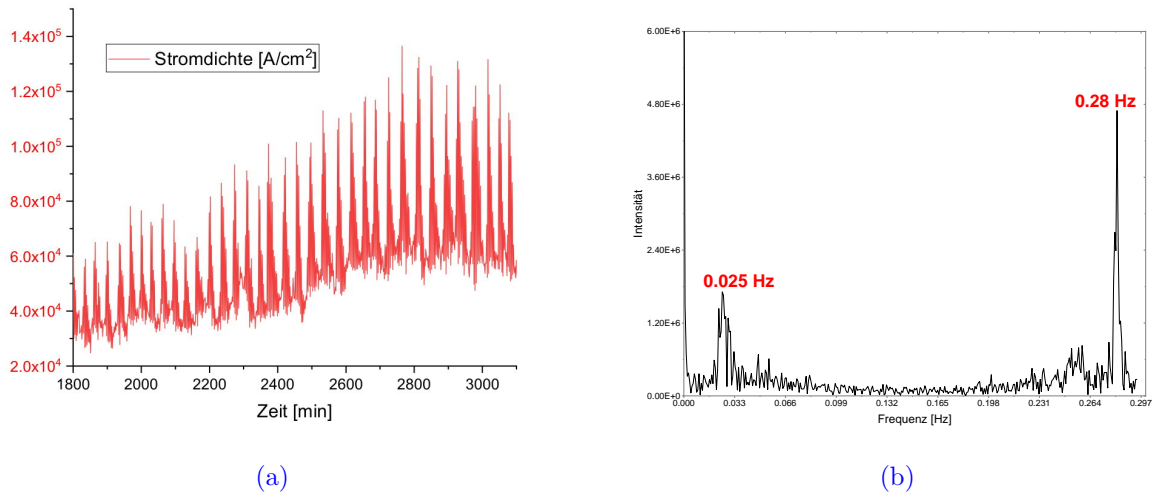
**Abbildung 5.9.** – Zeitliche Entwicklung des elektrischen Feldes, der Stromdichte, der Leistungsdichte und der Leitfähigkeit der ZnO-Dünnschicht während des in-situ-TEM-Flash-Messung bei Raumtemperatur. Im gelb unterlegten Bereich wird der fließende Strom direkt kontrolliert und manuell angehoben, um eine höhere Leitfähigkeit zu erreichen, ohne Leistungsspitzen zu riskieren, die die Dünnschicht schädigen könnten.

betrug er  $310.41 \text{ S/cm}$  und nach sieben Tagen  $276.48 \text{ S/cm}$ . Damit ist davon auszugehen, dass die retardierte Leitfähigkeit sich um einen Wert von  $270 \text{ S/cm}$  eingependelt hat. In [Abbildung 5.10](#) ist dieses Verhalten graphisch aufgetragen.

Auffällig ist, dass der zu messende Parameter (Stromsignal; ab 100 min das Spannungssignal) ein starkes Rauschen, welches bei genauerer Betrachtung als periodische Schwingungen identifiziert werden können, aufweist. In [Abbildung 5.11 \(a\)](#) ist dies anhand der Stromdichte für den Wertebereich 1800 s bis 3100 s aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sich das Signal periodisch wiederholt. Eine Fourier-Transformation dieser Werte ergibt zwei dominante Frequenzen von  $(0.0258 \pm 0.003) \text{ Hz}$  und  $(0.281 \pm 0.001) \text{ Hz}$  ([Abbildung 5.11 \(b\)](#)). Die Fehlerwerte ergeben sich aus den entsprechenden Halbwertsbreiten. Die höhere Frequenz von  $(0.281 \pm 0.001) \text{ Hz}$  entspricht der Bildwiederholrate der STEM-Messung von  $3.55 \text{ s} \equiv 0.282 \text{ Hz}$  zuzuschreiben. Bei der Frequenz von  $(0.0258 \pm 0.003) \text{ Hz}$  handelt es sich um die Einhüllende der Bildwiederholrate der STEM-Messung.



**Abbildung 5.10.** – Leitfähigkeitsmessungen zu verschiedenen Zeitpunkten nach post-Charakterisierung im TEM. Zum Zeitpunkt des Flash-Ereignisses lag der Wert der Leitfähigkeit bei  $\sigma(0 \text{ min}) = 918.82 \text{ S/cm}$ . Danach sinkt der Wert auf  $\sigma(120 \text{ min}) = 515.79 \text{ S/cm}$ ,  $\sigma(24 \text{ h}) = 310.41 \text{ S/cm}$  und auf  $\sigma(168 \text{ h}) = 276.48 \text{ S/cm}$ .

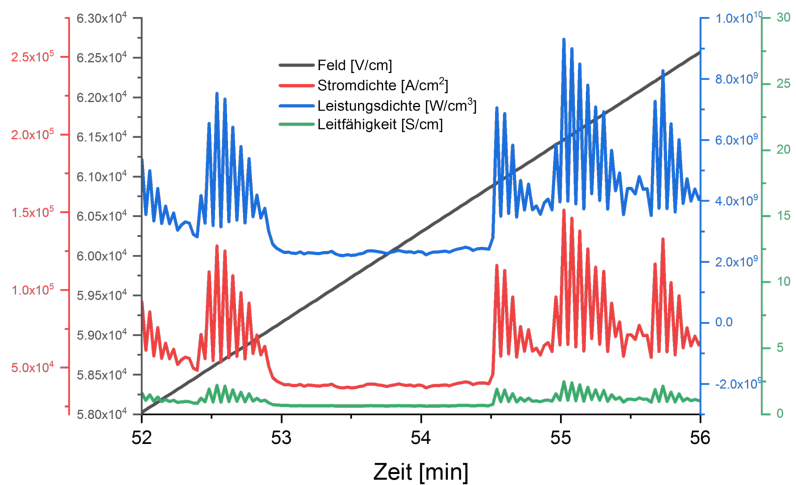


**Abbildung 5.11.** – Ablenken des Elektronenstrahls für die in den Bildern (a) - (e) angegebenen Zeiten zeigen, dass dieser nicht ausschlaggebend für die Korngrenzbewegung und die Facettierung ist.

Ein weiteres Indiz, dass das Rauschen durch den Elektronenstrahl während der STEM-Messung induziert wird, ist die Tatsache, dass durch Abschirmen (Blanking) des Strahls dieser Effekt verschwinden. In [Abbildung 5.12](#) ist dies dargestellt. Der Elektronenstrahl wurde für 1.5 min abgelenkt, sodass nur noch der Strom des Messaufbaus auf die Probe wirkt. So ist die Stromdichte, die durch das Rauschen in einem Bereich von  $(57339 - 151357) \pm 5194$  A/cm<sup>2</sup> liegt, auf einen deutlich stabileren Wert von  $(36992 - 39525) \pm 462$  A/cm<sup>2</sup> abgefallen. Die Fehler ergeben sich aus Mittelwertberechnungen zu den nächsten Messpunkten. In der Literatur ist dies als EBIC<sup>5,7</sup>-Messmethode bekannt, bei der der Elektronenstrahl eines Elektronenmikroskops dazu genutzt wird, um Elektronen-Loch-

<sup>5,7</sup> *electron beam induced current*

**Abbildung 5.12.** – Elektrisches Feld, Stromdichte, Leistungsdichte und Leitfähigkeit der ZnO-Dünnschicht während des Abschirmens des Elektronenstrahls während der STEM-Messung. Die Abwesenheit des Elektronenstrahls führt zum Verschwinden des, auf der Messung liegenden Rauschens.



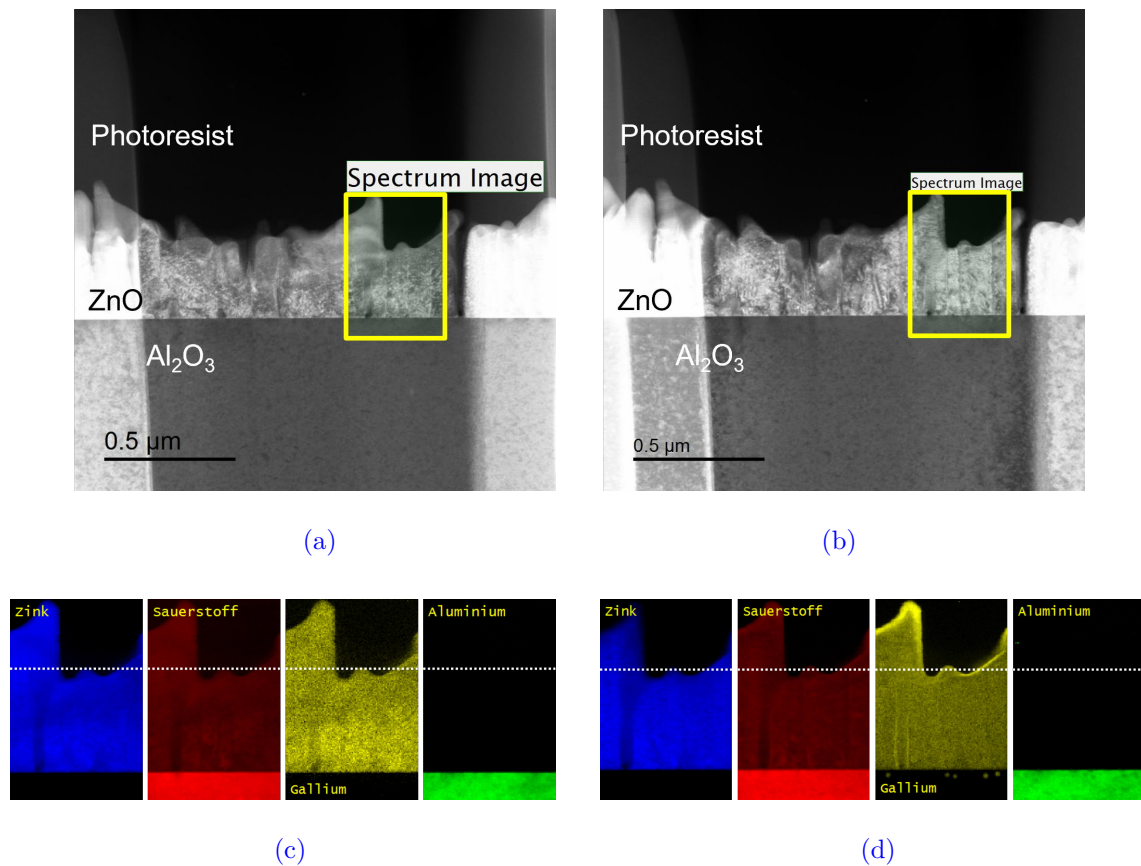
Paare zu erzeugen, welche über einen äußeren Stromkreis als Kurzschlussstrom gemessen werden können [268]. Bei Vergleichen mit den Messdaten scheint der Elektronenstrahl ab einer Leitfähigkeit von  $(154 \pm 2) \text{ S/cm}$  keine ausschlaggebende Rolle für die zu messende Größe mehr zu spielen. Ab diesem Wert fällt das Rauschen unter einen Offset in der Feldstärke von  $\pm 60 \text{ V/cm}$  und ist danach nicht mehr eindeutig detektierbar.

Das vorher gezeigte Flash Annealing Experiment konnte reproduziert werden. In dem vorgestellten Fall wurde die hohe Leitfähigkeit durch die MSFS-Methode erreicht. Bis zum Erreichen einer Leitfähigkeit von ca  $154 \text{ S/cm}$  konnte ein Rauschsignal auf dem eigentlichen Messsignal festgestellt werden, welches der Bildwiederholrate der STEM-Messung zugeschrieben werden konnte. Die Leitfähigkeit nach der Messung wurde erneut als erhöht festgestellt.

### 5.5.2. Pre- und post-mortem EELS-Analyse

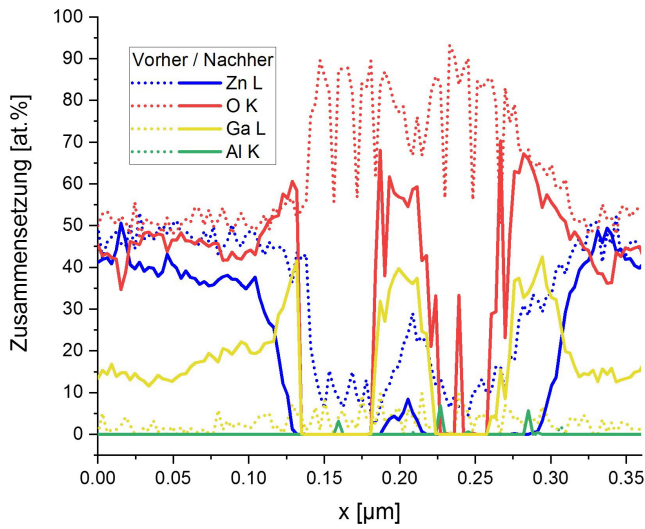
Um mögliche chemische Änderungen durch das Anlegen des elektrischen Feldes messen zu können, wurden mehrere STEM-EELS-Messungen markanter Bereiche auf der Dünnschicht durchgeführt. Diese wurden bei den Parametern 300 kV,  $1 \text{ eV/channel}$ , sowie einem Konvergenzwinkel von 9.5 mrad und einem Aufnahmewinkel von 18.6 mrad aufgenommen. In [Abbildung 5.13 \(a\)](#) ist einer dieser Bereiche mit einem gelben Kasten markiert. Um eine möglichst konstante Probenposition zu gewährleisten wurde nach jeder zweiten, aufgenommenen STEM-Linie eine Driftkorrektur durchgeführt. Dafür wurde eine Position weit ab von dem Messbereich, an der Grenzfläche zwischen ZnO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat an der linken Seite des Bildausschnitts gewählt. In [Abbildung 5.13 \(b\)](#) ist eine STEM-Aufnahme der Dünnschicht nach dem Anlegen des elektrischen Feldes abgebildet. Der Bereich der EELS-Messung wurde wieder gelb markiert. Es ist zu erkennen, dass zwischen [\(a\)](#) und [\(b\)](#) in der Dünnschicht leichte Kontrastunterschiede bestehen, welche auf eine Änderung der Probenhöhe, ausgelöst durch thermomechanische Stresseffekte durch erhöhte Temperaturen oder auf eine Änderung in der chemischen Zusammensetzung zurückgeführt werden könnten [269]. Auch ist die Grenzfläche zwischen ZnO und dem Photoresist in vereinzelten Bereichen schärfer. In [Abbildung 5.13 \(c\)](#) und [\(d\)](#) sind die zugehörigen, chemischen Zusammensetzungen, die über die EELS-Messungen mittels des Programms DIGITAL MICROGRAPH 4.0 und der in [Kapitel 3.5.2](#) erklärten Methode ausgewertet wurden, aufgetragen. Es wurde Gallium in der Schicht und dem Photoresist gefunden, welches homogen verteilt ist. Solche Einlagerungen sind auf die FIB-Präparation zurückzuführen. Nach dem





**Abbildung 5.13.** – Elementanalyse mit STEM-EELS vor und nach dem Flash-ähnlichen Ereignis. Die STEM-Aufnahmen des zu untersuchenden Bereichs mit eingezeichneten SIs für die EELS-Analyse sind vor (a) und nach (b) dem Flash-ähnlichen Ereignis dargestellt. In (c) und (d) sind die Elementkonzentrationen über die SIs gezeigt.

Flash-Ereignis verändert sich die Verteilung. Wo in (c) ein prozentualer Atomanteil von  $< 2\%$  an Gallium auftritt, bildet sich nach der Behandlung mit dem elektrischen Feld eine deutliche Zunahme von Ga an der Grenzfläche zwischen ZnO und dem Photoresist. Hier werden Werte von  $(42.5 \pm 0.5)$  at.% erreicht. Eine Linienprofilmessung für die Elemente Zink, Sauerstoff, Gallium und Aluminium ist in [Abbildung 5.14](#) dargestellt. Diese Linienprofile sind den markierten Bereichen aus [Abbildung 5.13](#) (c) und (d) entnommen. So ergibt sich für die Messung nach dem Flash-ähnlichen Ereignis in dem Ga-reichen Bereich an Ort  $0.13 \mu\text{m}$  in [Abbildung 5.14](#) eine Zusammensetzung von  $(1.3 \pm 0.5)$  at.% Zn,  $(60.6 \pm 0.5)$  at.% O und  $(38.1 \pm 0.5)$  at.% Ga und an  $0.2 \mu\text{m}$  eine Zusammensetzung von  $(8.5 \pm 0.5)$  at.% Zn,  $(54.5 \pm 0.5)$  at.% O und  $(37.0 \pm 0.5)$  at.% Ga. Der Al-Wert liegt hier überall bei null. Da Ga-O-Schichten eine deutlich höhere Leitfähigkeit als ZnO-Schichten aufweisen, ist es somit sehr wahrscheinlich, dass so ein leitfähiger Pfad über die Schicht von einer Elektrode zur anderen generiert wurde.



**Abbildung 5.14.** – Elementkonzentration aus STEM-EELS-Messungen entlang des Linienprofils in **Abbildung 5.13 (c) und (d)**. Die Elemente Zink, Sauerstoff, Gallium und Aluminium an pre- und post-geflashten ZnO-Dünnschichtproben sind dargestellt. Die gestrichelten Linien geben die Messungen an, bevor die Probe mit Strom behandelt wurde. Die Messung mit den durchgängigen Linien wurde nach Abschalten des Feldes aufgenommen. Es sind deutliche Unterschiede primär im Ga-Anteil zu erkennen.

EELS-Untersuchungen vor und nach der Strombehandlung der Probe haben ergeben, dass sich vermehrt Gallium an der Grenzfläche zwischen ZnO und dem Photoresist anlagert. Dies deutet auf die Bildung einer lokalen Ga - O - Schicht hin. Auch treten an der Grenzfläche stärkere Kontrastunterschiede auf.



### 5.5.3. Simulationen zur Ga-Implantation

#### 5.5.3.1. Statische Berechnung

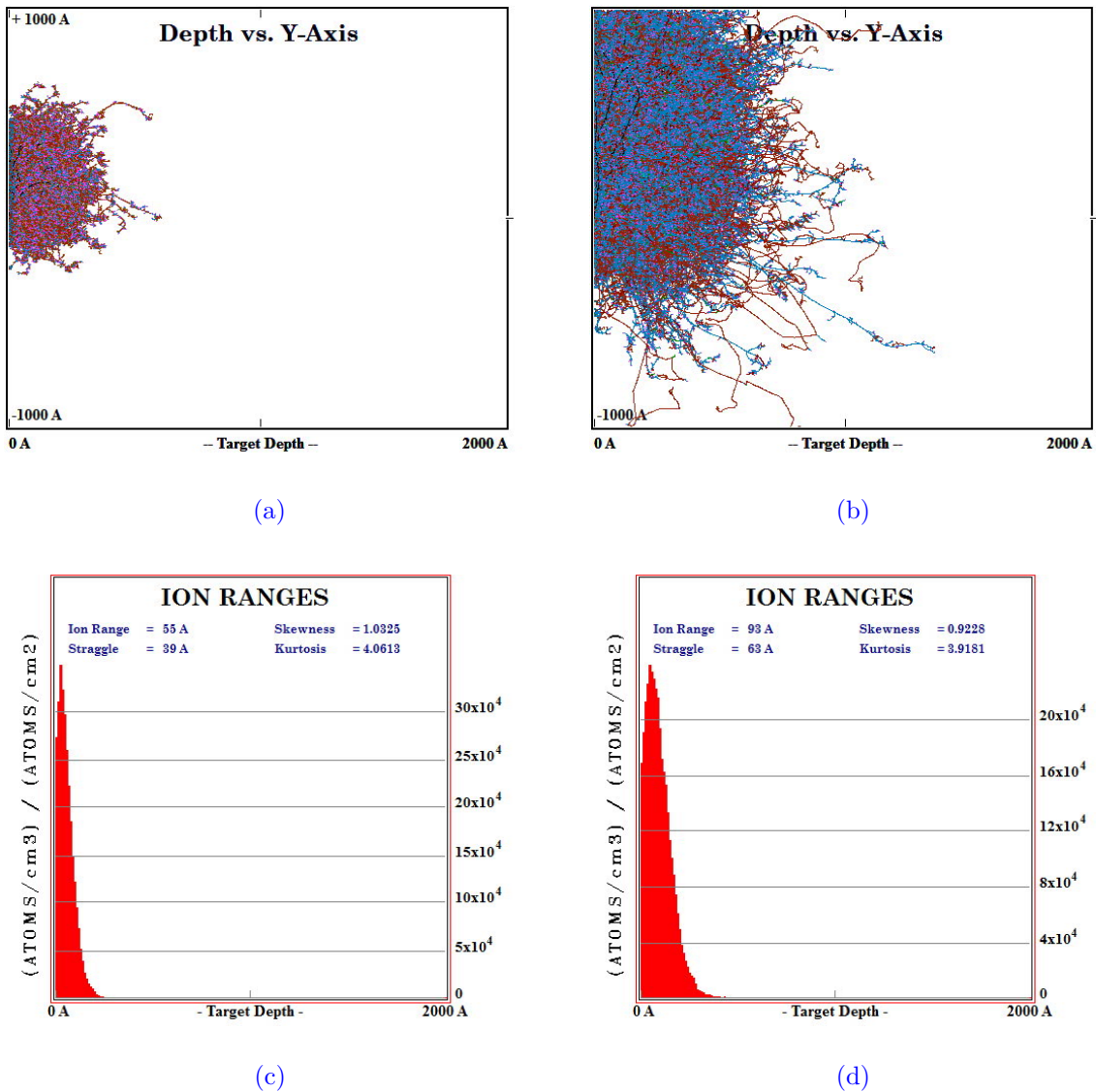
Um eine Aussage über die Eindringtiefe der Ga-Ionen in den Photoresist im Vergleich zum ZnO treffen zu können, wurden „binary collision approximation“ Monte-Carlo Simulationen (mit SRIM<sup>5.8</sup> [270]) zu diesem Thema durchgeführt. Dazu wurde angenommen, dass der Ga-Ionenstrahl mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV unter einem Winkel von  $1.5^\circ$  zur Oberfläche auftrifft. Das Ionentiefenprofil nach ihrem Eintreffen ist in [Abbildung 5.15 \(a\)](#) für ZnO und in [\(b\)](#) für den Photoresist<sup>5.9</sup> dargestellt. Um eine gute Statistik zu erhalten, wurden für alle Varianten 99999 Projektile berechnet. Daraus geht hervor, dass die Ga-Ionen im ZnO eine Tiefe von  $(520 \pm 5) \text{ \AA}^{5.10}$  erreichen, wohingegen dieser Wert beim Photoresist bei  $(1050 \pm 5) \text{ \AA}$  liegt. In [Abbildung 5.15 \(c\)](#) und [\(d\)](#) sind die 2D-Tiefenkonzentrationsprofile für ZnO und den Photoresist dargestellt, die bei 30 keV implantiert wurden. Es ist festzustellen, dass die höchste Konzentration von Ga-Ionen bei  $55 \text{ \AA}$  in ZnO mit einer Streuung von  $39 \text{ \AA}$  ([Abbildung 5.15 \(c\)](#)) bzw.  $93 \text{ \AA}$  in dem Photoresist und einer Streuung von  $63 \text{ \AA}$  ([Abbildung 5.15 \(d\)](#)) gefunden wurde. Da solch eine Behandlung der Oberfläche (einfallender Ionenstrahl) bei TEM-Lamellen beidseitig geschieht, ist anzunehmen, dass der komplette Photoresist<sup>5.11</sup> mit Ga angereichert ist. Die Größe der Fläche, sowie die Energie von 30 keV, die Intensität von 5.5 nA und der Einfallswinkel von  $1.5^\circ$  in Bezug zur Oberflächennormale des  $\text{Ga}^+$ -Ionenstrahls wurden bei dem Experiment konstant gehalten. Die Dosis wurde variiert, indem die Zeit der Bestrahlung in einem Durchgang von 40 – 1280 s durch das FIB-Ätzmodul der Software gesteuert wurde. Die entsprechenden Fluenzen liegen im Bereich von 25 bis  $820 \text{ Ionen/nm}^2$ . In [Tabelle A.3](#) sind die Eindringtiefen für Ga in ZnO und den Photoresist für eine Anzahl an unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen aufgetragen. Interessant für uns sind die Eindringtiefen bei 30 kV und 5 kV. Bei letzterer wird der „Abduschprozess“, der Endschnitt bei der im FIB unternommenen Dünnpzedur, durchgeführt (siehe [Tabelle B.2](#)). So beträgt die Eindringtiefe bei 30 kV im ZnO  $55.0 \text{ \AA}$  mit einer longitudinalen Streuung von  $25.7 \text{ \AA}$  und einer lateralen von  $18.7 \text{ \AA}$  und im Photoresist  $95.0 \text{ \AA}$  mit einer longitudinalen

<sup>5.8</sup>*stopping and range of ions in matter*

<sup>5.9</sup>In diesem Kapitel wurden die Simulationen in einem Bereich bis  $2000 \text{ \AA}$  durchgeführt, um dieselbe, übersichtliche Skala wie beim ZnO zu erhalten. Da das Tiefenprofil allerdings abgeschnitten ist, wurde die Simulation für den Photoresist in einem größeren Fenster wiederholt und in [Abbildung A.6](#) dargestellt.

<sup>5.10</sup>Der Fehler ergibt sich aus dem Ablesefehler in [Abbildung 5.15](#).

<sup>5.11</sup>Es ist anzunehmen, dass der Photoresist dieselbe Schichtdicke wie die ZnO-Schicht aufweist. Diese konnte mittels EELS über die  $t/\lambda$ -Methode auf  $t = 62.328 \text{ nm}$  bestimmt werden.



**Abbildung 5.15.** – Tiefenprofile in (a) ZnO und (b) Photoresist und Ionenflugbahn in (c) ZnO und (d) Photoresist für Ga-Ionen bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV.

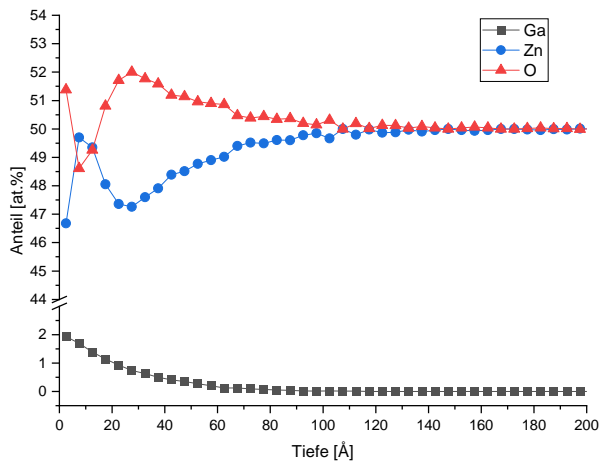
Streuung von 21.2 Å und einer lateralen von 17.7 Å (wie bereits weiter oben aufgezeigt). Bei 5 kV liegt der Wert für ZnO bei 16.4 Å mit einer longitudinalen Streuung von 9.0 Å und einer lateralen von 6.6 Å und beim Photoresist bei 28.60 Å mit einer longitudinalen Streuung von 7.8 Å und einer lateralen von 6.0 Å. Es ist ersichtlich, dass das Ga in den Photoresist auch beim Abduschprozess um nahezu das doppelte eindringt.

### 5.5.3.2. Dynamische Berechnung

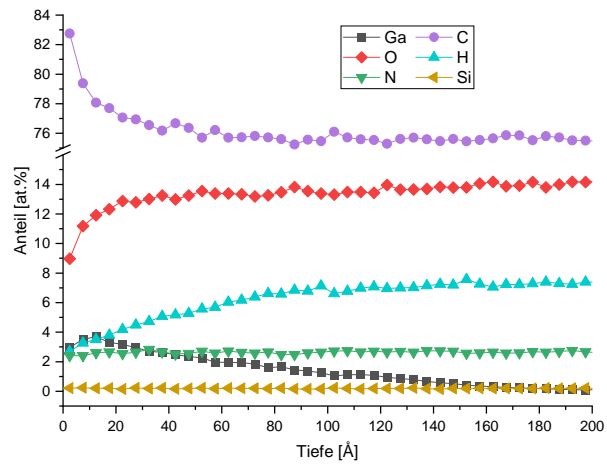
Die folgenden Simulationen wurden mit IMINTDYN [271] durchgeführt, einem „binary collision approximation“ Monte-Carlo-Programm für dynamische Ionenimplantation, welches auf dem Programm SDTRIMSP [272] basiert. Der Unterschied zu den statischen Simulationen liegt darin, dass in diesem Fall die Zusammensetzung des Targets, also entweder das ZnO oder der Photoresist, nach acht Schritten neu berechnet wird. Es wird daher beachtet, wie viel Material abgesputtert wird und zu welchem Anteil sich Ga angelagert. Die Simulationen wurden für 200000 Projektile durchgeführt und bis zu einer Gesamtfluenz von  $10^{17}$  Atome/cm<sup>2</sup> berechnet. Der Auftreffwinkel der Ionen liegt erneut bei  $1.5^\circ$  zur Oberfläche. Für eine Beschleunigungsspannung von 30 kV stellt sich im ZnO eine retinierte Ga-Fluenz bei einem Wert von  $(0.045 \pm 0.002) \cdot 10^{16}$  Atome/cm<sup>2</sup> ein (Abbildung A.7 (a)). Im Photoresist stellt sich ein konstanter Wert bei  $(0.102 \pm 0.002) \cdot 10^{16}$  Atome/cm<sup>2</sup> ein (Abbildung A.7 (b)). Die Fehler ergeben sich aus den Mittelwerten der Streuungen. Die Werte für 5 kV liegen für ZnO bei  $(0.008 \pm 0.001) \cdot 10^{16}$  Atome/cm<sup>2</sup> (Abbildung A.8 (a)) und für den Photoresist bei  $(0.046 \pm 0.002) \cdot 10^{16}$  Atome/cm<sup>2</sup> (Abbildung A.8 (b)). In Abbildung 5.16 und Abbildung 5.17 sind die orts aufgelösten Elementzusammensetzungen für ZnO und den Photoresist nach dem Ga-Beschuss bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV, bzw. 5 kV aufgetragen. Für 30 kV ist zu erkennen, dass für den Fall von ZnO (Abbildung 5.16 (a)) der Ga-Anteil direkt an der Oberfläche bei 2 at.% liegt, bei einer Tiefe von 20 Å allerdings bereits um die Hälfte abgefallen ist. Ab einer Tiefe von ca. 70 Å ist nahezu kein Ga mehr detektierbar. Für den Photoresist liegen diese Werte deutlich höher (Abbildung 5.16 (b) und (c)). Hier starten wir oberflächennah mit einem Anteil von 3 at.% an Ga. Bei einer Tiefe von 20 Å ist dieser Wert auf 4 at.% angewachsen. Zwar fällt der Ga-Anteil nachfolgend wieder, allerdings ist er erst ab einer Tiefe von ca. 200 Å nicht mehr zu messen. Auch die anderen Elemente sind von dem Ga-Beschuss betroffen. Bei ZnO ist oberflächennah deutlich weniger Zn zu detektieren (eine Differenz von bis zu 3 at.% Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis), wohingegen der Anteil an Sauerstoff dazu entsprechend zunimmt. Im Photoresist ist der Anteil vom Sauerstoff an der Oberfläche um ebenfalls bis zu 3 at.% geringer als zu den Werten innerhalb der Probe. Der Wert an Kohlenstoff fällt hingegen oberflächennah um bis 7 at.% höher aus.

Für den Fall von 5 kV fällt der Anteil an Ga in den Schichten und somit natürlich auch die Beschädigung am Material deutlich geringer aus. So ist im ZnO (Abbildung 5.17 (a)) direkt an der Oberfläche lediglich ein Ga-Anteil von 0.05 at.% zu messen. Ab einer Tiefe von 20 Å

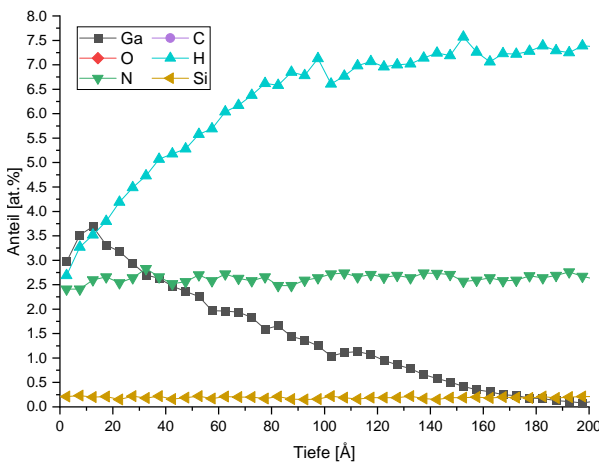
<sup>5.12</sup>II. Physikalisches Institut, Arbeitsgruppe Dr. Hans-Christian HOFSSÄSS, Georg-August-Universität Göttingen, 37077 Göttingen, Germany.



(a)



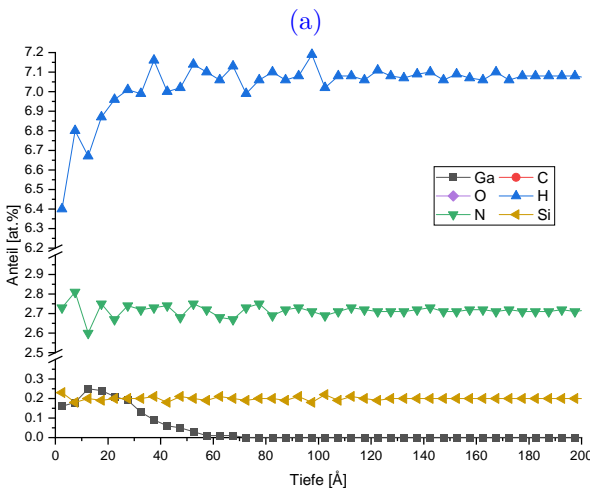
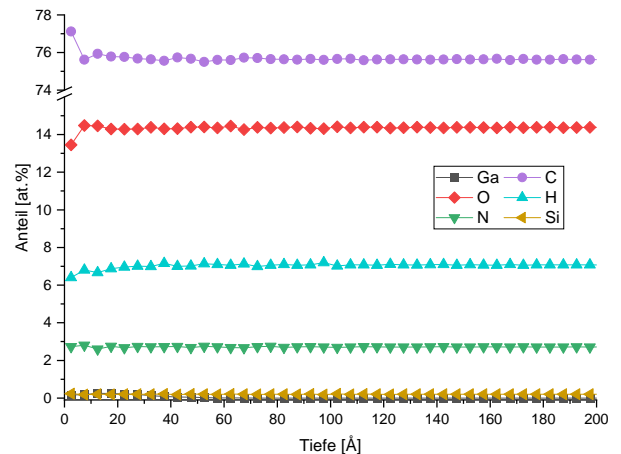
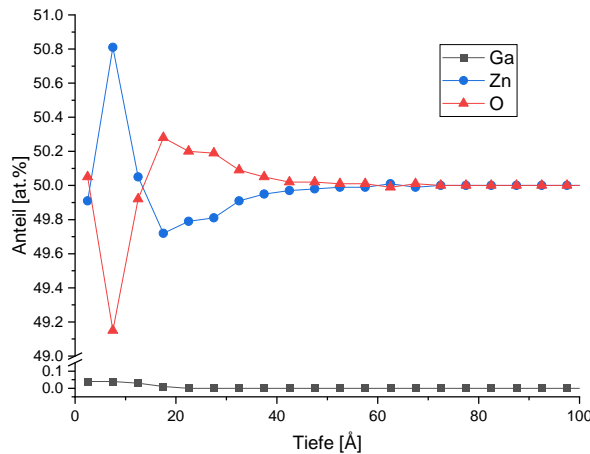
(b)



(c)

**Abbildung 5.16.** – Ergebnisse der Simulationen zur Ga-Ionenimplantation im dynamischen Fall für eine Beschleunigungsspannung von 30 kV für ZnO (a) und den Photoresist (b). Um den oberflächennahen Anteil an Ga besser darzustellen, findet sich in (c) eine näher aufgelöste Abbildung von (b). Es sind die orts aufgelöste Zusammensetzung nach dem Ga-Beschuss aufgetragen. Die Simulationen wurden mit freundlicher Erlaubnis von Felix Junge zur Verfügung gestellt<sup>5,12</sup>.

lässt sich überhaupt kein Ga mehr detektieren. Der Anteil an Zn ist oberflächennah um lediglich 0.8 at.% geringer und ab einer Tiefe von 45 Å komplett relaxiert. Im Photoresist (Abbildung 5.17 (b) und (c)) ist der Ga-Anteil an der Oberfläche bei 0.15 at.%, steigt dann bis zu einer Tiefe von 12.5 Å auf einen Wert von 0.25 at.% an und ist ab einer Tiefe von 57.7 Å nicht mehr detektierbar. Auch verhalten sich die Sauerstoff- und Kohlenstoffwerte wie bei ZnO, nur dass die Differenzen etwas höher ausfallen (C: +1.5 at.%; O: -0.9 at.%). Diese Werte sind ab einer Tiefe von ca. 12.5 Å relaxiert. Am längsten benötigt der Wasserstoff zur Relaxation. Obwohl die Differenz nur bei 0.66 at.% liegt, ist der stöchiometrische Wert erst wieder aber einer Tiefe von 62.5 Å erreicht.

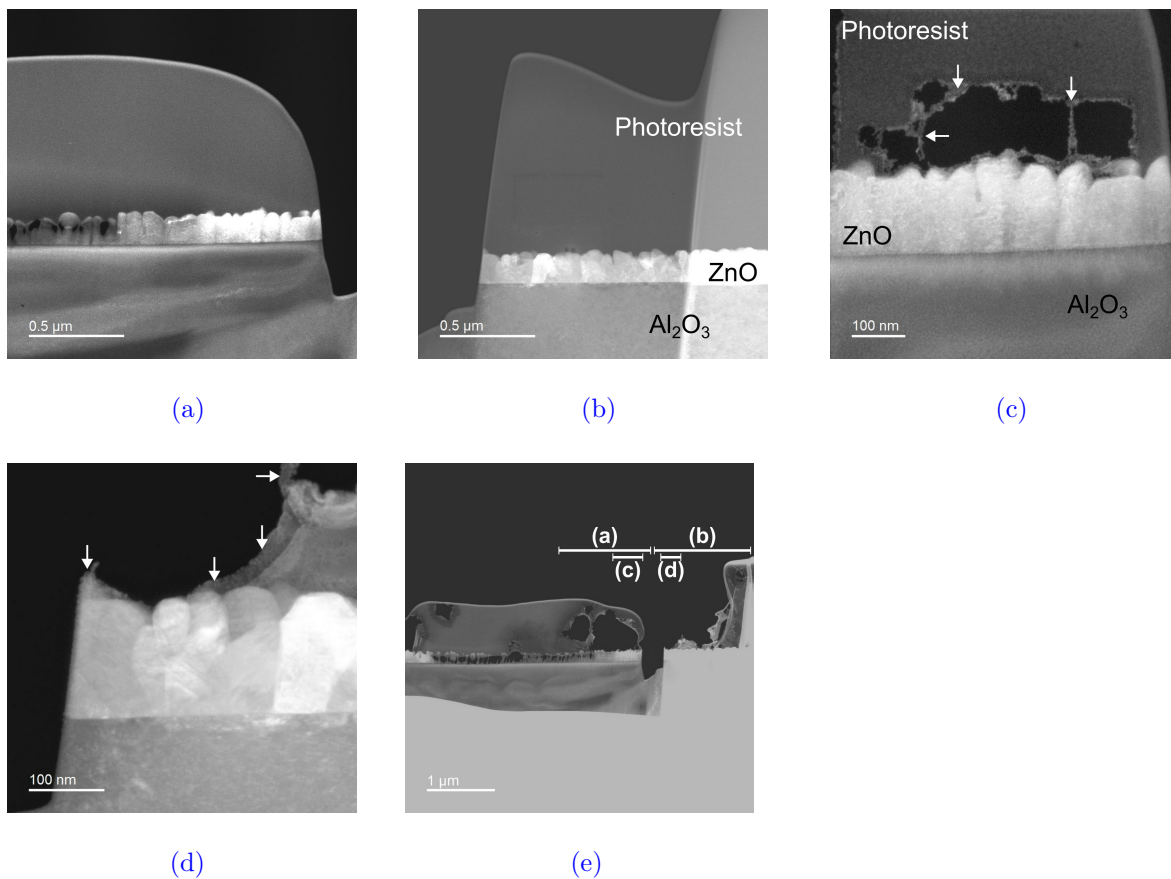


**Abbildung 5.17.** – Ergebnisse der Simulationen zur Ga-Ionenimplantation im dynamischen Fall für eine Beschleunigungsspannung von 5 kV für ZnO (a) und den Photoresist (b). Um den oberflächennahen Anteil an Ga besser darzustellen, findet sich in (c) eine näher aufgelöste Abbildung von (b). Es sind die orts aufgelöste Zusammensetzung nach dem Ga-Beschuss aufgetragen. Die Simulationen wurden mit freundlicher Erlaubnis von Felix Junge zur Verfügung gestellt<sup>5,12</sup>.

Aus diesem Kapitel wird ersichtlich, dass die Implantation von Ga während der FIB-Präparation, vor allem im Fall von einer Beschleunigungsspannung von 30 kV, nicht vernachlässigt werden darf. Es wurde gezeigt, dass Ga insbesondere in den Photoresist, aber auch in die Oberfläche der ZnO-Lamelle implantiert werden kann. Wo das ZnO nur leichte Beschädigungen aufweist, führt der Beschuss im Photoresist zu erheblichen Störungen der Stöchiometrie des Materials und zu einem hohen Anteil an Ga, der in der Nähe der Oberfläche am höchsten ist.

### 5.5.4. Zersetzung durch Oxidation im TEM

Versuche, den verwendeten Photoresist durch Verwendung des Elektronenstrahls unter einem erhöhten Sauerstoffpartialdruck von 1 mbar zu entfernen, haben zu ähnlichen Ergebnissen geführt, wie sie bei den Flash Annealing Experimenten aufgetreten sind. Um dies Durchzuführen wurde das TEM im STEM-Modus benutzt. Die Parameter dafür lagen bei 300 kV,  $1 \text{ eV/channel}$ , einem Konvergenzwinkel von 9.5 mrad und einem Aufnahmewinkel von 29.76 mrad. In [Abbildung 5.18](#), [Abbildung 5.19](#) und [Abbildung 5.20](#) sind dazugehörige TEM-Aufnahmen und EELS-Analysen aufgetragen. Die Auswertung der chemischen Zusammensetzung aus den EELS-Daten erfolgt, wie in [Kapitel 3.5.2](#) beschrieben. [Abbildung 5.18](#) zeigt die Ausgangssituation ((a) und (b)). Die Photoresistschicht hat eine Dicke



**Abbildung 5.18.** – STEM-Aufnahmen vor und nach den Oxidationsexperimenten im TEM. (a) und (b) zeigen Teile der Lamelle vor der Oxidation. In (c) ist ein reduzierter Bereich von (a) abgebildet, nachdem in mehreren Bereichen versucht wurde, den Photoresist wegzubrennen. Bild (d) zeigt die linke Kante aus (b) nach ebendiesen Versuchen. In (e) ist eine Übersicht der Lamelle nach Beendigung des Experiments gezeigt. Es wurden teils weitere Versuche des Wegbrennens unternommen, sodass der ehemalige Bereich aus (c) nun weiter oxidiert ist. Zur Übersicht wurden hier die Aufnahmebereiche für (a) - (d) markiert.

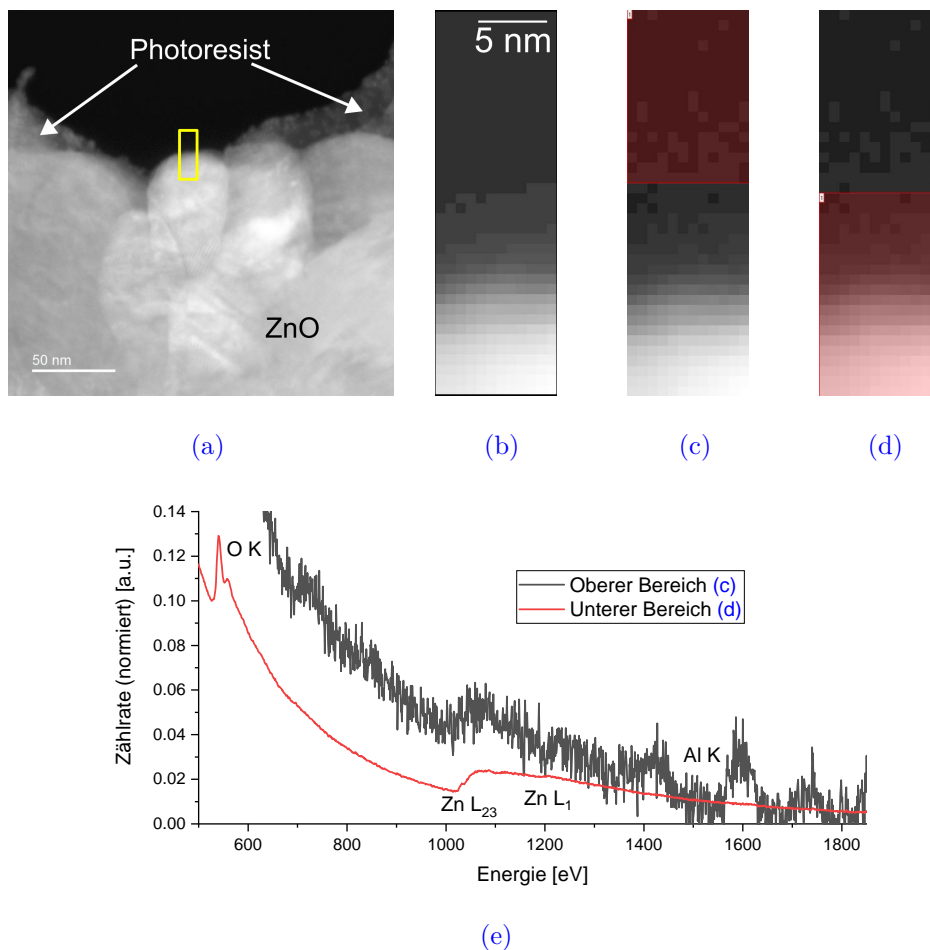


zwischen 650 und 850 nm. In [Abbildung 5.18 \(a\)](#) sieht man den mittleren Teil der Lamelle, welche alle Dünnschritte durchlaufen hat. [Abbildung 5.18 \(b\)](#) stellt den Bereich rechts neben [\(a\)](#) dar. Da diese direkt am Rand des zuletzt gewählten Dünnschichtfensters liegt, ist sie um einige Nanometer dicker als die übrigen Bereiche. In [Abbildung 5.18 \(c\)](#) sind erste Versuche mit dem Elektronenstrahl und der Sauerstoffatmosphäre zu sehen. Es wurden mehrere rechteckige Fokusbereiche im STEM-Mode definiert und über die Photoresistschicht, nahe der ZnO-Oberfläche gelegt. Es ist zu erkennen, dass sich an den Rändern der Fokusbereiche fadenähnliche, ausgefranste Strukturen gebildet haben (mit weißen Pfeilen markiert). Diese Strukturen sind auf die Randbereiche der Fenster beschränkt. Vereinzelt Versuchen diese mit direkter Bestrahlung wegzubrennen waren nicht erfolgreich. Solche Resultate sind im rechten Teil von [Abbildung 5.18 \(e\)](#) zu sehen. [Abbildung 5.18 \(d\)](#) zeigt die linke, untere Kante aus [\(b\)](#) nach den Oxidationsversuchen. Auch hier sind die amorphen Strukturen zu erkennen (weiße Pfeile). Da wir Bereiche vorfinden, in denen laut der STEM-Bildgebung der Photoresist von der ZnO-Oberfläche entfernt wurde, werden an dieser Stelle chemische Analysen mittels EELS vorgenommen. Diese werden in [Abbildung 5.19](#) (von Photoresist befreiter Bereich) und [Abbildung 5.20](#) (mit amorphen Rückständen) gezeigt.

In [Abbildung 5.19 \(a\)](#) ist im unteren Bereich die ZnO-Dünnschicht zu sehen. Darüber gibt es im rechten und linken Areal Bereiche, in denen der Photoresist an der Grenzfläche zu sehen ist. Im Mittleren Bereich scheint eine Stelle frei von diesem zu sein. Dieser Ort wurde für die nachfolgende EELS-Analyse genutzt (gelbe Markierung). [Abbildung 5.19 \(b\)](#) zeigt den mittels EELS analysierten Bereich in größerer Auflösung. Durch Anpassung der Kontrast- und Helligkeitswerte ist die Grenzfläche deutlich zu erkennen. Zur Elementuntersuchung wurde über zwei große Bereiche ([Abbildung 5.19 \(c\)](#) und [\(d\)](#)) gemittelt. Es wurde auf den Abzug des Hintergrundes verzichtet, da dieser, vorrangig bei hohen Energien, zu fehlerhaften Analysen geführt hat (auftretendes Si-Signal über 70 at.%). Die Spektren der oberen und unteren Hälfte des Untersuchungsfensters in einem Energiebereich von 550 bis 1850 eV sind in [Abbildung 5.19 \(e\)](#) aufgetragen. Um beide effektiv vergleichen zu können, wurden sie auf den Maximalwert normiert. Die unbehandelten Rohdaten finden sich im Anhang in [Abbildung A.9 \(a\)](#). Eine Darstellung des gesamten Bereichs mit C *K*-Kante ist in [Abbildung 5.21 \(a\)](#) zu sehen. Man erkennt deutlich die in der Schicht vorherrschenden Zn  $L_3$  (1020 eV) und  $L_2$  (1043 eV) -Majoritätskanten und die Zn  $L_3$  (1194 eV) -Minoritätskante. Die O *K* (532 eV) -Kante wird auch im oberen Bereich, außerhalb der Schicht angezeigt. Dies ist allerdings auf Rückstreuereignisse zurück zu führen.

Für die EELS-Analyse in [Abbildung 5.20](#) wurde dieses Mal der Bereich rechts neben der vorher gezeigten Stelle, in einem Bereich, in dem Photoresist auf der ZnO-Oberfläche

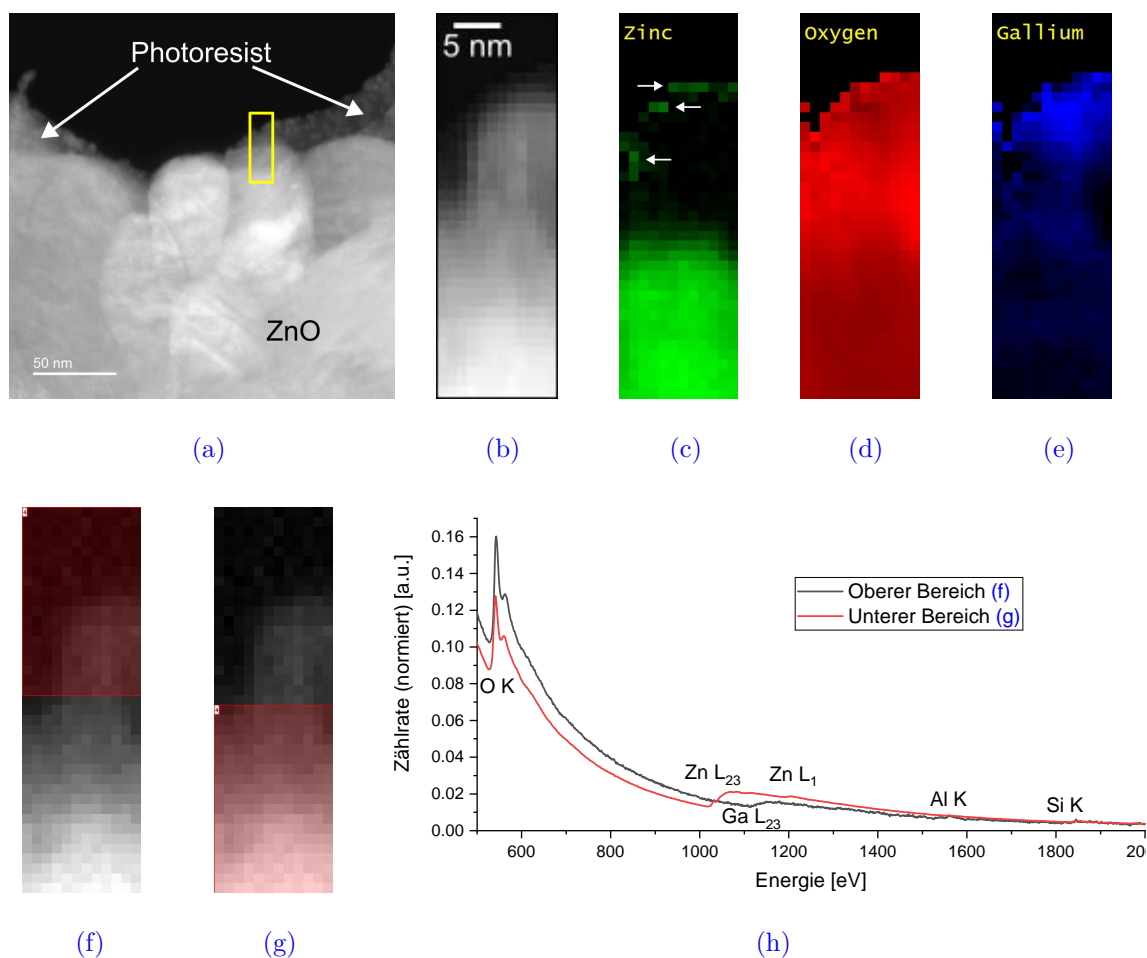
zurückgeblieben ist, genutzt (Abbildung 5.20 (a), gelbe Markierung). Abbildung 5.20 (b) zeigt wieder den besser aufgelösten Untersuchungsbereich aus (a). Abbildung 5.20 (c), (d) und (e) zeigen die Ergebnisse eines EELS-Mappings auf. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich Sauerstoff über die gesamte Probe erstreckt (d), in der Dünnschicht, sowie im Photoresist. Das Zn verharret in der Schichtoberfläche (c). Die mit weißen Pfeilen markierten Zn-Signale an der Grenzfläche zwischen Photoresist und Vakuum sind auf ein Überschießen des Systems zurückzuführen. Auffällig ist, dass vor allem im Photoresist (e) Ga anlagert. In Abbildung 5.20 (f) und (g) sind die gemittelten Bereiche (rot) dargestellt, die für die EELS-Spektren (Abbildung 5.20 (h), mit einem Energiebereich von 550 bis 2000 eV)



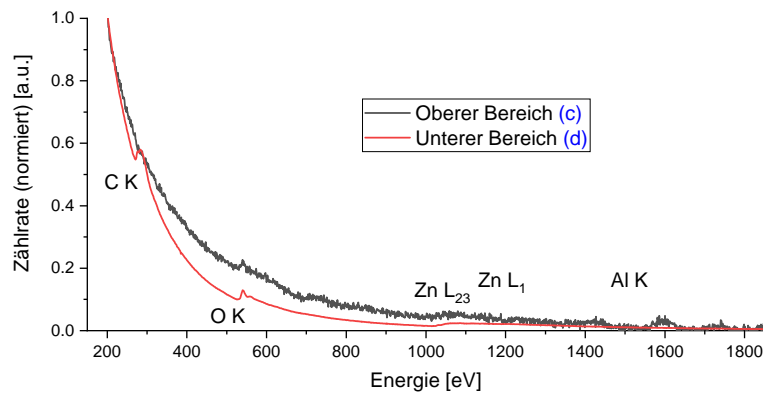
**Abbildung 5.19.** – Quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung anhand von EELS-Spektren über zwei große Bereiche an der Grenzfläche zwischen ZnO und der über Sauerstoffeinlass weggebrannten Photoresist-Schicht im markierten Bereich in (a). In (b) ist der untersuchte Bereich größer dargestellt. Durch Anpassung der Kontrast- und Helligkeitswerte konnte die Grenzfläche zwischen Schicht und Vakuum besser dargestellt werden. Die roten Bereiche in (c) und (d) zeigen, über was für eine Fläche die in (e) aufgetragenen Spektren gemittelt worden.



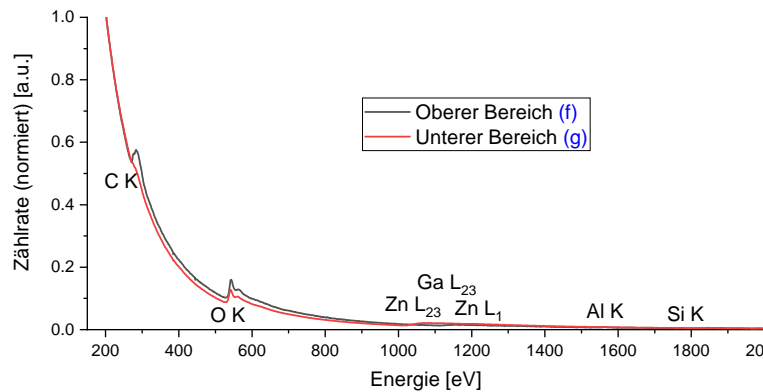
genutzt wurden. Die gesamte Darstellung mit C *K*-Kante findet sich in [Abbildung 5.21 \(b\)](#), die unbehandelten Spektren sind im Anhang in [Abbildung A.9 \(b\)](#). Wie auch schon in den weiter oben dargestellten EELS-Spektren, ist für den Bereich in der Dünnschicht die C *K*-, O *K*-, Zn *L*<sub>3</sub>-, *L*<sub>2</sub>- und *L*<sub>1</sub>-Kante deutlich erkennbar. Interessant ist nun der Bereich im Photoresist (oberes Spektrum). Hier haben wir durch das Polymer eine starke O *K*-Kante. Zudem findet sich auch das im Mapping in (e) gesehen Ga. Die Ga *L*<sub>3</sub> (1115 eV) und *L*<sub>2</sub> (1142 eV) -Kanten sind allerdings trotz starker Mittelung nicht separat detektierbar und werden als eine Ga *L*<sub>23</sub> -Kante wahrgenommen. Auch finden sich eine sehr schwache Al *K*



**Abbildung 5.20.** – Bestimmung der chemischen Zusammensetzung über die EELS-Analyse an der Grenzfläche zwischen ZnO und der über Sauerstoffeinlass weggebrannten Photoresist-Schicht im markierten Bereich in (a), sowie quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung anhand von EELS-Spektren über zwei große Bereiche. In (b) ist der untersuchte Bereich größer dargestellt und durch Helligkeits- und Kontrastanpassung optimiert. In (c), (d) und (e) werden Elementzusammensetzungskarten in at.% gezeigt. An der Grenzfläche sollte der Photoresist laut STEM-Aufnahme noch vorhanden sein. Die roten Bereiche in (f) und (g) zeigen, über was für eine Fläche die in (h) aufgetragenen Spektren gemittelt worden.



(a)



(b)

**Abbildung 5.21.** – Gesamte EELS-Spektren zu den in [Abbildung 5.19](#) und [Abbildung 5.20](#) gezeigten Spektren. In (a) sind die Spektren für die Messung in dem Bereich ohne amorphe Oberflächenschicht zu sehen, wo hingegen in (b) der Bereich mit der amorphen Schicht zu sehen ist.

(1560 eV) und die Si K (1839 eV) -Kante. Da der Bereich, der mittels EELS untersucht wurde, nicht im finalen Dünnsfenster war, besteht die Möglichkeit, dass das vorhandene Al- und Si-Signal auf Redeposition (Al aus dem Substrat und Si von dem MEMS-Chip) zurückzuführen ist. Das hohe Ga-Signal kann allerdings nur durch die FIB-Präparation entstanden sein.

Die Versuch den Photoresist im ETEM mittels Oxidation zu entfernen waren teilweise erfolgreich, wie EELS-Karten an freien Bereichen zwischen Partikel und Vakuum zeigen konnten. Allerdings wurden amorphe Bereiche an den Rändern der Fokusfenster (Bereich der Oxidation) gefunden, die mit EELS als Ga-reich analysiert werden konnten. Bei erneuter Elektronenstrahlbelichtung stellten sich diese amorphen Strukturen als stabil gegenüber der Oxidation heraus und konnten nicht entfernt werden.

# Elektrische Felder und TiO<sub>2</sub>

---

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen an bereits, durch elektrische Felder und erhöhten Temperaturen behandeltem TiO<sub>2</sub> in der rutilen Phase untersucht. Diese Ergebnisse wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Gruppe Michael HOFFMANN des „IAM - Keramische Werkstoffe und Technologien“ des KARLSRUHER INSTITUTS FÜR TECHNOLOGIE (KIT) und Wolfgang RHEINHEIMER des FORSCHUNGSZENTRUMS JÜLICH GMBH generiert.

Unsere Aufgabe bestand darin, bereits mit einem DC-Feld aktivierte Proben im Elektronenmikroskop auf Unterschiede am Plus- und Minuspol in ihrer mikroskopischen und elektronischen Struktur hin zu untersuchen.

Das entsprechende Paper *Preusker, Schwarzbach et al. - Electric field activated grain growth in titania* befindet sich momentan im Review-Prozess.

---

## 6.1. Motivation

Zu den relevanten Effekten beim Flash-Sintern gehören thermische Durchbrüche durch Joulesche Erwärmung [99, 273–276] bis zu lokalem Aufschmelzen, extrem hohen Heizraten [99, 277, 278], Diffusion und Verdichtung [29, 70, 279], Kornwachstum [280], Defektbildung [7, 114], Entmischung [52], Plastizität und Versetzungsbildung [281, 282], elektrochemische Effekte [283, 284], Elektromigration [285, 286], die Bildung von Nanostrukturen [287] und das Auftreten von Nichtgleichgewichtsphasen [288, 289]. Die Trennung dieser Mechanismen und die Bewertung ihrer einzelnen Beiträge ist eine große Herausforderung. Wie bereits in den vorangegangenen Experimenten gezeigt, beeinflusst die Joulesche Erwärmung das Verhalten bei Flash Sinter-/ Flash Annealing-Experimenten maßgeblich. Die folgenden Untersuchungen beschäftigen sich deshalb mit Flash Sinter Experimenten im stromlosen Fall. Dabei wird eine Probe einem elektrischen Feld ausgesetzt, der Stromfluss durch diese aber durch Isolationsplättchen unterbunden. Es wird das Kornwachstumsverhalten und die elektronische und chemische Struktur an ausgewählten Korngrenzen in polykristallinem TiO<sub>2</sub> im elektrischen Feld ohne fließenden Strom untersucht. Auf diese Weise wird zusätzliche, strombedingte Wärmeentwicklung vermieden und es können Rückschlüsse zur Wirkung des elektrischen Feldes auf die Probe bei erhöhter Temperatur gezogen werden.

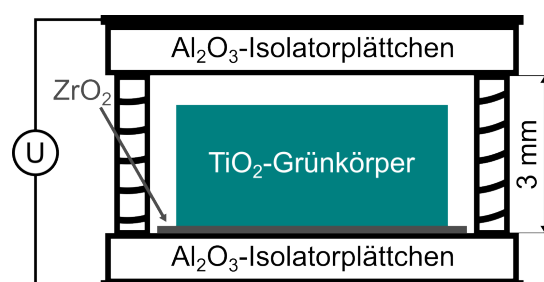
## 6.2. Probenherstellung und Versuchsdurchführung mit elektrischen Feldern

Während die Probenherstellung und Experimente mit elektrischen Feldern im Detail in der Dissertationsschrift von Jan PREUSKER der HOFFMANN-Arbeitsgruppe des KARLSRUHER INSTITUTS FÜR TECHNOLOGIE nachzulesen sind [290], soll hier lediglich eine kurze Zusammenfassung der genutzten Materialien, Herstellungsverfahren und vorangegangenen Experimenten gegeben werden.

Als Ausgangsmaterial wurde kommerziell gekauftes TiO<sub>2</sub>-Pulver (> 99.9%, Partikelgröße < 5 µm, PubChem Substanz-ID: 24853422) der Firma SIGMA-ALDRICH verwendet. Das Pulver wurde für 24 Stunden in einem Vakuumtrockenschrank gelagert und im Anschluss in zwei Vorgängen (Vorpressung in einer hydraulischen Presse, einer PW 40 der Firma PAUL-OTTO WEBER GMBH bei 12 bis 25 MPa; Nachverdichtung in einer kaltisostatischen Presse, einer KIP 100 E der Firma PAUL-OTTO WEBER GMBH isostatisch in Glykol bei 400 MPa) zu Grünkörpern gepresst. Die so erreichten Dichten lagen zwischen 55 und 62%.

Um Informationen über das Ausgangsmaterial in gesintertem Zustand zu erhalten, wurde ein konventioneller Sinterprozess durchgeführt. Dazu wurde der  $\text{TiO}_2$ -Grünkörper für zwei Stunden bei Luftatmosphäre und  $1250^\circ$  in einem Kammerofen der Firma GERO GMBH gesintert. Im Anschluss wurde mit dem Archimedischen Prinzip und den nötigen Materialparametern ([Kapitel 2.6.2](#)) die Probendichte bestimmt, welche bei  $> 99\%$  lag. Aus Querschnittscheiben, erstellt mit einer Präzisionssäge, einer ACCUTOM 5 der Firma STRUERS GMBH, wurde eine mittlere Korngröße von  $(4.16 \pm 0.44) \mu\text{m}$  gemessen.

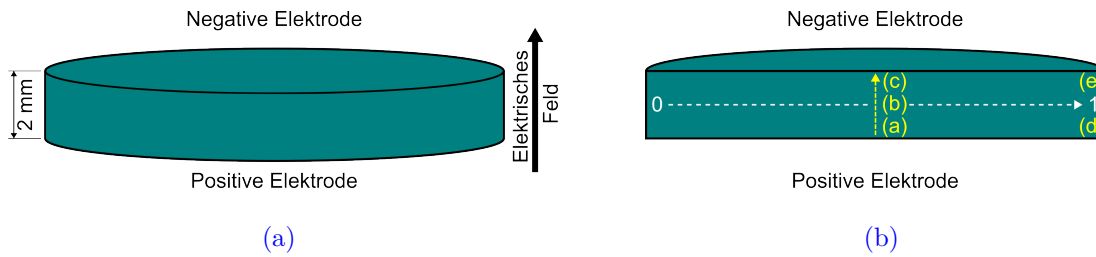
Für die feldunterstützten, stromlosen Sinterexperimente musste gewährleistet werden, dass lediglich das elektrische Feld mit der Probe agiert und kein Strom durch das Material fließt. Dazu wurden  $0.6 \text{ mm}$  dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen als Isolatoren zwischen Probe und Elektroden eingebracht. Der verwendete Distanzring mit einer Höhe von  $3 \text{ mm}$ , der sich um die  $\text{TiO}_2$ -Probe und zwischen den Elektroden befindet, besteht ebenfalls aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Durch eine seitliche Öffnung in diesem ist der Gasaustausch mit der Umgebungsatmosphäre gewährleistet. Zusätzliche Wärmeentwicklung, wie sie bei fließendem Strom und resultierender Joulescher Erwärmung auftreten, werden dadurch effektiv vermieden. Da die Feldmessungen bei hohen Temperaturen stattfinden, wurde der Grünkörper auf  $\text{ZrO}_2$ -Pulver gebettet. Dies ist thermisch stabil und verhindert Reaktionen zwischen der Probe und dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Isolatorplättchen. Andernfalls würden sich in einem Temperaturbereich von  $1264$  bis  $1283^\circ\text{C}$  Mischphasen zwischen  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bilden [291, 292]. Ein Querschnitt des Versuchsaufbaus ist in [Abbildung 6.1](#) zu sehen. Die Messungen fanden bei Gleichstrom statt, unter der Verwendung einer XG 600-2.8 Spannungsquelle der Firma AMETEK.



**Abbildung 6.1.** – Schematische Skizze des Versuchsaufbaus in der Seitenansicht. Die Spannung wird über-, bzw. unterhalb der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Isolationsplättchen angelegt, sodass lediglich ein elektrisches Feld, aber kein fließender Strom auf die Probe wirkt. Um einer Reaktion des Probenmaterials mit dem Isolationsplättchen entgegenzuwirken, wurde unterhalb der Probe  $\text{ZrO}_2$ -Pulver aufgebracht. Der Abstand zwischen dem oberen und unteren Isolationsplättchen beträgt  $3 \text{ mm}$ . Der schraffierte Bereich stellt den nach vorn geöffneten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Distanzring dar.

Die Messungen bei hohen Temperaturen stattfinden, wurde der Grünkörper auf  $\text{ZrO}_2$ -Pulver gebettet. Dies ist thermisch stabil und verhindert Reaktionen zwischen der Probe und dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Isolatorplättchen. Andernfalls würden sich in einem Temperaturbereich von  $1264$  bis  $1283^\circ\text{C}$  Mischphasen zwischen  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bilden [291, 292]. Ein Querschnitt des Versuchsaufbaus ist in [Abbildung 6.1](#) zu sehen. Die Messungen fanden bei Gleichstrom statt, unter der Verwendung einer XG 600-2.8 Spannungsquelle der Firma AMETEK.

Im Anschluss an die Behandlung im elektrischen Feld und erhöhter Temperatur wurde die Probe gereinigt und mit der ACCUTOM 5 mittig, entlang der Wirkungsrichtung des elektrischen Feldes, halbiert. Die Probe wurde in EPOTHIN2, einem Epoxidharz



**Abbildung 6.2.** – Präparation der polykristallinen  $\text{TiO}_2$ -Proben. In (a) ist die Probe in „Tablettenform“ mit einer Höhe von 2 mm zu sehen. In (b) erkennt man die mit der ACCUTOM 5 aufgeschnittene Querschnittsfläche mit zusätzlichen Markierungen zur späteren Orientierung.

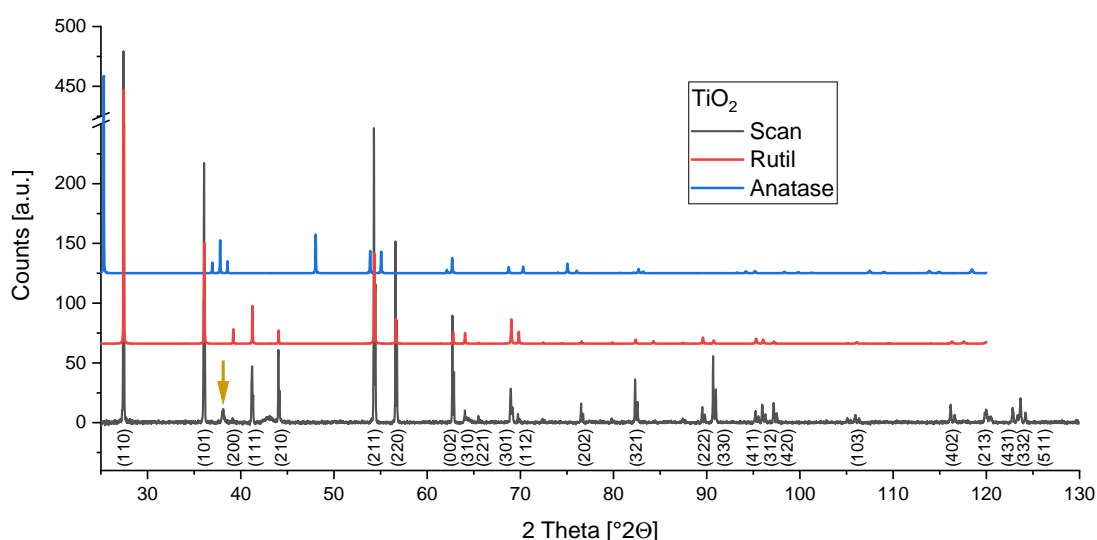
der Firma BUEHLER eingebettet, sodass die aufgeschnittene Querschnittsfläche an der Oberfläche liegt. Diese Oberfläche wurde in einer MINITECH 233, einer Poliermaschine der Firma PRESI, optimiert, sodass nach den Polierschritten – die letzten beiden Schritte des Feinschleifens geschahen mit Poliertüchern und Diamantsuspensionen mit Körnungen von 3 und  $0.04 \mu\text{m}$  – eine spiegelnde Oberfläche erreicht wird.

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden von dem konventionell gesinterten Zustand bei  $1250^\circ$  mit einer Dichte von  $> 99\%$  ausgehend auf eine Temperatur von  $1350^\circ\text{C}$  erhitzt und bei einem elektrischen Feld von  $96 \text{ V/mm}$  zehn Stunden lang bei diesen Bedingungen gehalten. Das elektrische Feld war während der gesamten Wärmebehandlung (Aufwärmphase, Temperaturhaltung, Abkühlprozesses) aktiv. In [Abbildung 6.2 \(a\)](#) ist die geschliffene Probe in „Tablettenform“ mit eingezeichneten Polen und dem Verlauf des elektrischen Feldes dargestellt. In [Abbildung 6.2 \(b\)](#) ist der Querschnitt der Tablette eingezeichnet. Zudem sind Positionen auf der Oberfläche markiert, um in der späteren Analyse die Beschreibung zu vereinfachen.

### 6.3. Charakterisierung

Die in Epoxidharz eingelassenen Proben wurden in der XRD auf ihre Phasenreinheit untersucht. Da es Hinweise aus vorherigen Messungen aus der Arbeitsgruppe HOFFMANN gab, dass TiO<sub>2</sub> in Rutil-, als auch in Anatase-Form vorliegen kann, wurde darauf ein besonderes Augenmerk gesetzt. In [Abbildung 6.3](#) ist solch ein Diffraktogramm abgebildet. Der blaue Plot stellt die Pulverdiffraktogrammsimulation für Anatase mit dem Programm VESTA dar. Der rote Plot zeigt die Simulation für die Rutilphase. Es ist zu erkennen, dass die simulierten Peakpositionen von Rutil mit den Messdaten übereinstimmen. Die simulierten Peaks von Anatase finden sich nicht in den Messdaten wieder. Falls die Anatasestruktur vorhanden ist, fällt diese unter das Rauschniveau der Messung. Die Miller-Indizes sind entsprechend dieser polykristallinen Phase eingezeichnet. Einzig ein Peak bei 38.12° (mit goldenem Pfeil markiert) ist weder in der Anatase-, noch Rutilphase vertreten, konnte aber dem Au(111)-Peak zugeordnet werden. Dies ist damit zu begründen, dass am KIT eine 100 nm-dicke Goldschicht auf die Probe aufgesputtert wurde, um für SEM-Untersuchungen eine leitfähige Oberfläche zu schaffen. Im Nachhinein wurde das Edelmetall abgeschliffen, allerdings sind Rückstände weiterhin detektierbar. Die nachfolgenden Experimente werden davon nicht beeinflusst.

Zur Bestimmung der durchschnittlichen Kohärenzlänge wurde für den Winkelbereich von 52 bis 98° eine Feinmessung mit geringer Schrittweite wiederholt ([Abbildung A.11](#)). Diese beträgt  $(169.7 \pm 1.1)$  nm und ergibt sich aus den Messwerten aus [Tabelle 6.1](#). Für die Berechnung wurde ein Formfaktor von  $K = 0.95$  angenommen und die Cu-Wellenlänge



**Abbildung 6.3.** – TiO<sub>2</sub> -XRD-Scan. Der goldene Pfeil markiert den Au(111)-Peak.

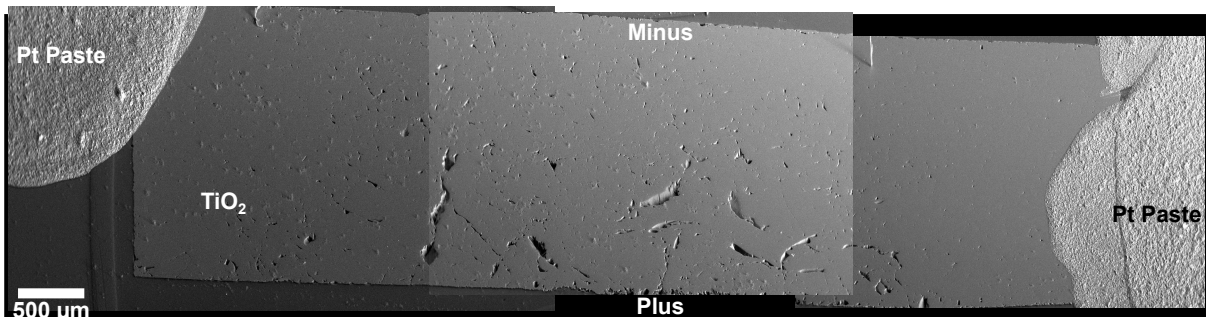
**Tabelle 6.1.** – Bestimmung der Kohärenzlängen  $D$  aus den Peaks der XRD-Messung. Als Fehler wurde für  $\sigma_{2\theta} = 0.005^\circ$  aus der halben Schrittweite der Messung gewählt.

$(hkl)$	Peakposition $2\theta$ [°]	FWHM $\beta$ [°]	$D$ [nm]
(211)	54.307	0.044	$214.19 \pm 2.1$
(220)	56.625	0.043	$221.51 \pm 2.1$
(301)	68.917	0.082	$124.03 \pm 0.9$
(112)	69.779	0.071	$143.99 \pm 1.0$
(321)	82.33	0.075	$148.52 \pm 0.8$
(330)	90.701	0.072	$165.73 \pm 0.8$
(411)	95.255	0.098	$126.96 \pm 0.6$
(312)	95.995	0.1	$125.32 \pm 0.6$

von  $\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$  genutzt. Der Fehler errechnet sich durch Fehlerfortpflanzung mit dem halben Wert der Schrittweite der XRD-Messung  $\sigma_{2\theta} = 0.005^\circ$ . Der über die BRAGG-Gleichung errechnete, durchschnittliche Netzebenenabstand ergibt sich aus den Peakpositionen (auch in [Tabelle 6.1](#) zu finden) zu  $d = (1.294 \pm 0.005) \text{ \AA}$ . Zur Fehlerberechnung über Fehlerfortpflanzung wurde erneut die Hälfte der Schrittweite der Röntgenmessung ( $\sigma_{2\theta} = 0.005^\circ$ ) genutzt. Der für diesen Bereich theoretisch errechnete Wert liegt bei  $d_{hkl} = 1.293 \text{ \AA}$ , womit sich eine Abweichung von 0.06 % ergibt. Es ist daher davon auszugehen, dass das System keine nennenswerten Verspannungen aufweist.

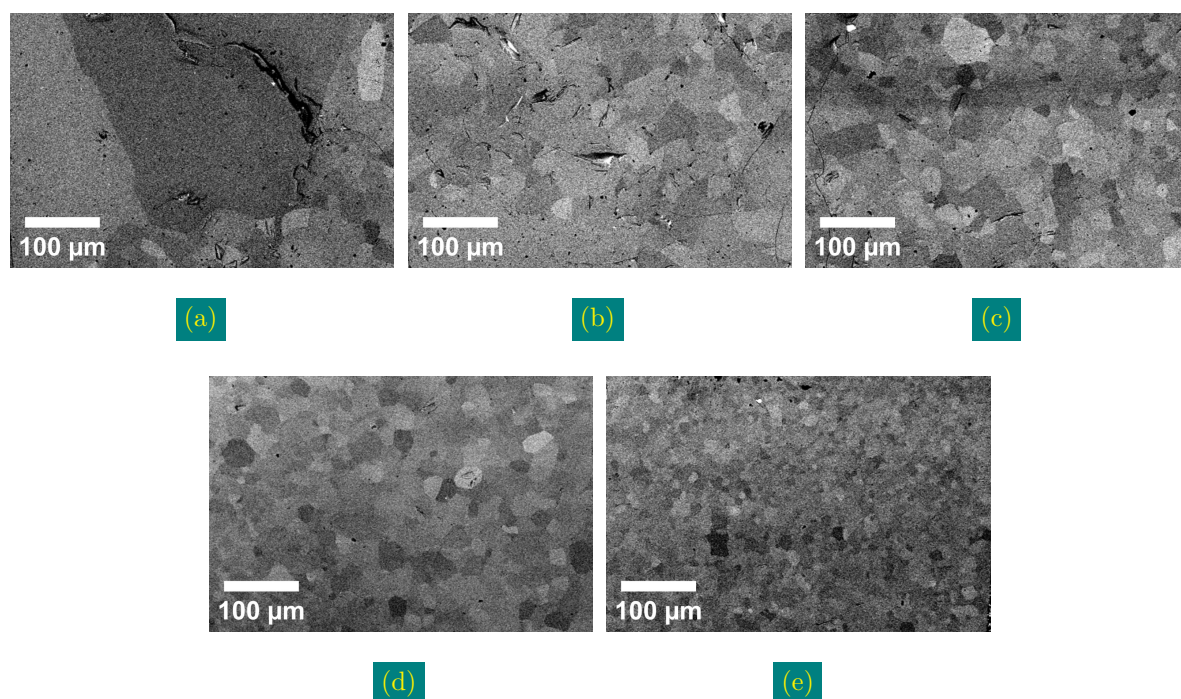
[Abbildung 6.4](#)<sup>6.1</sup> zeigt eine SEM-Übersichtsaufnahme, wie sie bereits schematisch in [Abbildung 6.2 \(b\)](#) zu sehen ist. Entsprechend der dortigen Markierungen sind in [Abbildung 6.5](#) die zugehörigen Aufnahmen abgebildet.

<sup>6.1</sup>Dieses Bild setzt sich aus drei separaten SEM-Aufnahmen zusammen. Damit sind auch die Kontrastunterschiede zu erklären.



**Abbildung 6.4.** – Übersichtsaufnahmen der TiO<sub>2</sub>-Querschnittsfläche im SEM. Es ist darauf zu achten, dass, entgegen der Beschriftung in [Abbildung 6.2 \(b\)](#) die Positionen von Plus- und Minuspol umgekehrt sind.



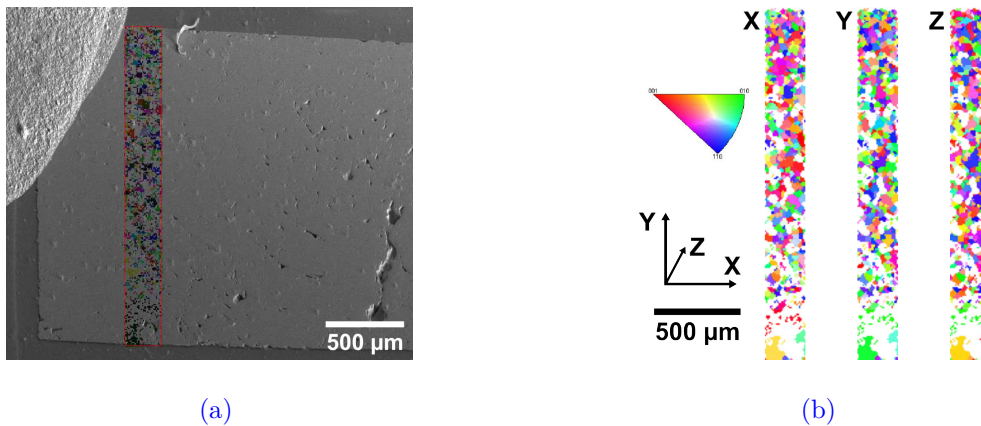


**Abbildung 6.5.** – SEM-Bilder entlang des Querschnittes der TiO<sub>2</sub>-Probe. (a) wurde nahe der Oberfläche zur positiven Elektrode, (b) aus der Mitte und (c) nahe der negativen Elektrode entnommen. Die Randbereiche zum äußeren Radius der Tablette sind ebenfalls in (d) (Pluspol, rechter Rand im Querschnitt) und (e) (Minuspol, rechter Rand im Querschnitt) abgebildet. Es sind deutliche Unterschiede in der Mikrostruktur zu erkennen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Korngrößen in der Nähe der positiven Elektrode größer ausfallen, als im mittleren, oder im Bereich nahe der negativen Elektrode. Aus den Bildern wurde eine, über das Linienschnittverfahren<sup>6.2</sup> bestimmte, mittlere Korngröße für den positiven Elektrodenbereich von  $(123 \pm 12) \mu\text{m}$  und für den mittleren Bereich von  $(45 \pm 8) \mu\text{m}$  bestimmt, sowie nahe der negativen Elektrode eine Korngröße von  $(36 \pm 7) \mu\text{m}$  gemessen. Die Fehler ergeben sich aus der Mittelwertbestimmung und einer Ableseungenauigkeit von zwei Pixeln ( $\approx 3 \text{ nm}$ ). Aufnahmen über die gesamte Querschnittsfläche aus [Abbildung 6.4 \(b\)](#) sind in [Abbildung A.10](#) gezeigt. Zudem fallen an den Korngrenzen vereinzelt Poren im Material auf. An einigen Stellen, vor allem nahe der großen Körner am Pluspol, sind Rissbildungen zu erkennen.

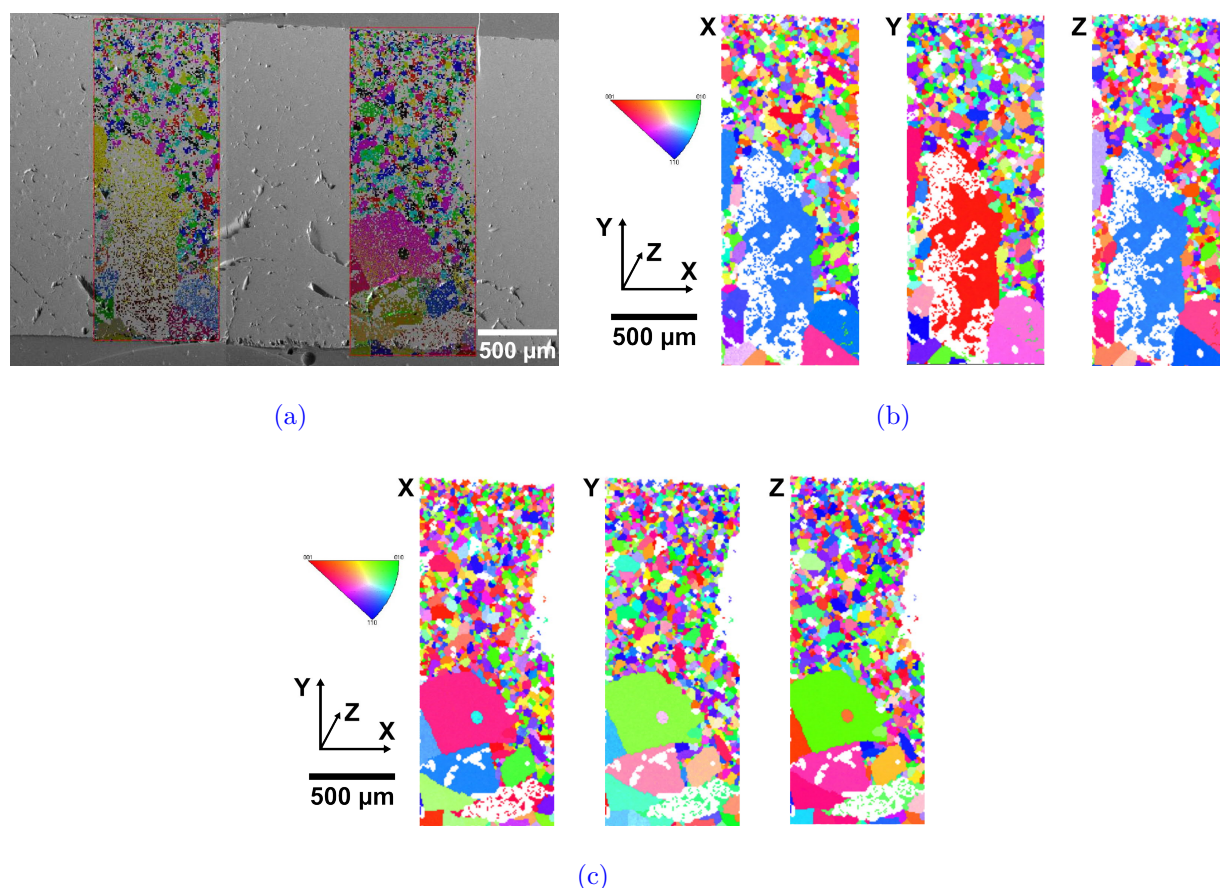
Mittels EBSD wird die Kristallorientierung der Querschnittsfläche untersucht. Dazu wurde eine Messung am Randbereich nahe des Leitsilbers (vergleiche [Abbildung 6.2](#)

<sup>6.2</sup>Für das Linienschnittverfahren wurde zehn horizontale Linien in regelmäßigem Abstand über das SEM-Bild verteilt, genutzt.



**Abbildung 6.6.** – EBSD-Messungen über einen definierten Bereich von positiver zu negativer Elektrode nahe dem Rand (vergleiche Position von (e) in [Abbildung 6.2 \(b\)](#)). In (a) ist als Übersicht die EBSD-Messung über ein Elektronenmikroskopiebild gelegt. In (b) sind die EBSD-Messungen in  $x$ ,  $y$  und  $z$ -Richtung aufgetragen. Für diese Messung wurde die unverzerrte Rutil-Struktur des  $\text{TiO}_2$  freigegeben. Bei den weißen Bereichen handelt es sich um nicht indizierbare Gebiete. (b) konnte zu 64.3% indiziert werden.

(d) und drei im Zentrumsbereich ([Abbildung 6.2 \(a\)](#)) herangezogen. Die so entstandenen EBSD-Polfigur-Messungen sind in [Abbildung 6.6](#), [Abbildung 6.7](#) und [Abbildung 6.8](#) zu sehen. Die Berechnungen zu den normalen und inversen Polfiguren sind für den Randbereich in [Abbildung 6.9](#) dargestellt und für die Zentrumsbereiche der Querschnittsfläche im Anhang in [Abbildung A.12](#), [Abbildung A.13](#) und [Abbildung A.14](#) aufgetragen. Für die Berechnungen wurden Ausschnitte aus den EBSD-Messungen verwendet, welche der Vollständigkeit halber in [Abbildung A.15](#) gezeigt sind. Dies war nötig, da andernfalls die wenigen, sehr großen Körner in der Nähe des Plus-Pols die Berechnung überstrahlen und nur deren Orientierung zutage tritt. Das Resultat wäre ein verfälschtes Bild der Messung, da eine Vorzugsorientierung suggeriert würde, die so über die gesamte Probe nicht vorhanden ist. Für die kleinen Körner geht aus den Berechnungen keine Vorzugsorientierung hervor, weder am Rand noch im Zentrumsbereich. Die normalen und inversen Polfigurberechnungen über die gesamte Fläche sind im Anhang in [Abbildung A.16](#), [Abbildung A.17](#), [Abbildung A.18](#) und [Abbildung A.19](#) zu finden. Die EBSD-Messungen liefern Daten über die Korngrößen, Orientierung und deren Verteilung in der  $x$ - $y$ -Ebene. Mit dem EBSD-Programm werden die Körner als Ellipsen angenähert und deren Orientierung und Position ausgegeben. In [Abbildung 6.10](#) sind die errechneten, mittleren Korngrößen für den Randbereich, sowie den linken, rechten und mittleren Zentralbereich aufgetragen. Die erwähnte Intervallbreite für die Mittelung lag

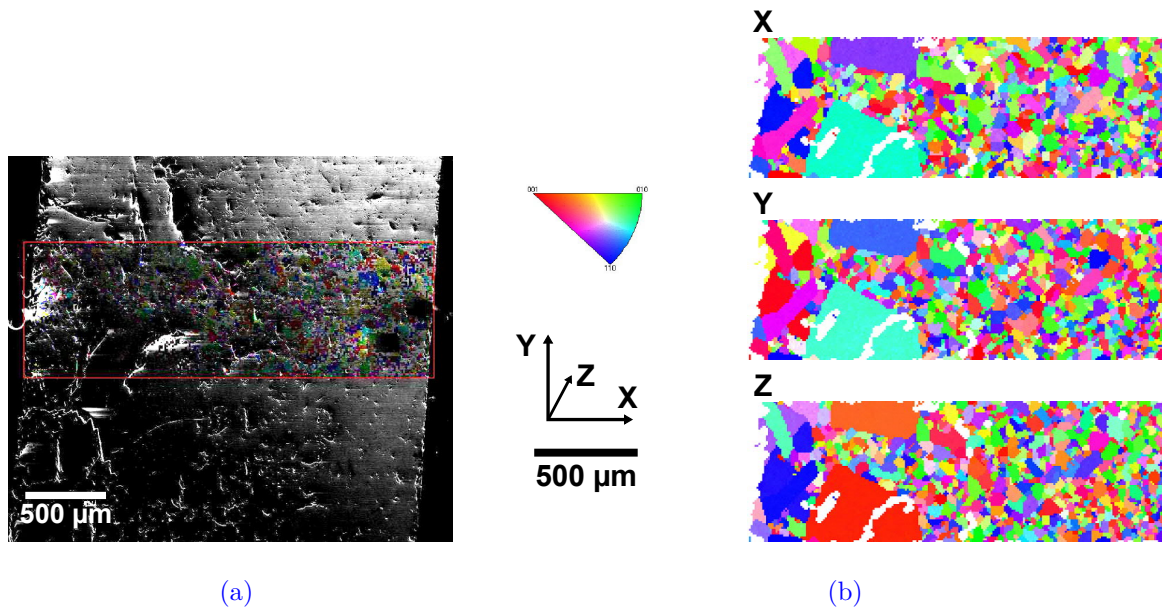


**Abbildung 6.7.** – Zwei EBSD-Messungen über einen definierten Bereich von positiver zu negativer Elektrode im Zentrumsbereich. (vergleiche Position von (a) in Abbildung 6.2 (b)). In (a) sind als Übersicht die beiden EBSD-Messungen über ein Elektronenmikroskopiebild gelegt. In (b) und (c) sind die EBSD-Messungen in  $x$ ,  $y$  und  $z$ -Richtung für den linken, bzw. rechten Messlauf aufgetragen. Für diese Messungen wurde die unverzerrte Rutil-Struktur des  $\text{TiO}_2$  freigegeben. Bei den weißen Bereichen handelt es sich um nicht indizierbare Gebiete. (b) konnte zu 79.2% und (c) zu 84.2% indiziert werden.

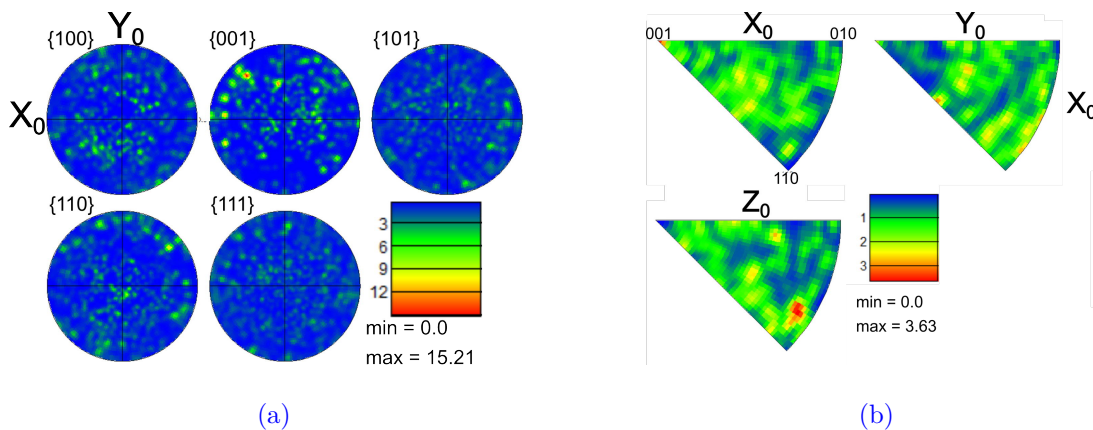
für die ersten drei EBSD-Messungen bei  $(72.24 \pm 9.03) \mu\text{m}^{6.3}$ . Für die vierte Messung in der Mitte des Zentrumsbereichs wurde aufgrund eines Wertes der Vergrößerung im SEM während der Akquise eine Intervallbreite von  $(91.44 \pm 10.16) \mu\text{m}$  mit einer Pixelgröße und angenommen Fehler von  $10.16 \mu\text{m}$  gewählt. Es ist zu erkennen, dass nahe dem Minus-Pol, in dem Bereich von 2.00 bis 1.86 mm ein leichtes Kornwachstum für alle drei Bereiche stattfindet. Die Korngröße ändert sich im Schnitt von  $20 \mu\text{m}$  auf  $25 \mu\text{m}$ . Im Anschluss bleibt diese Größe wieder für alle drei Bereiche im angegebenen Fehlerbereich konstant. Ab dem Positionswert 0.5 mm wird im Zentrumsbereich wieder auftretendes Kornwachstum beobachtet bis zu Korngrößen von  $86 \mu\text{m}$ . Für den Randbereich ist erst sehr nah am Plus-

<sup>6.3</sup>Ein Pixel hat bei diesen Messungen die Länge  $9.03 \mu\text{m}$  und wird daher als Fehler angenommen.





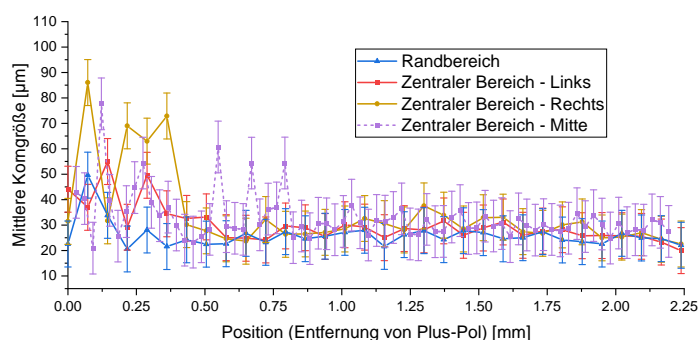
**Abbildung 6.8.** – EBSD-Messungen über einen definierten Bereich von positiver zu negativer Elektrode im Zentrumsbereich. (vergleiche Position von **(a)** in **Abbildung 6.2 (b)**). In **(a)** ist das Übersichtsbild der EBSD-Messung über ein Elektronenmikroskopiebild gelegt. Im Gegensatz zu **Abbildung 6.6** und **Abbildung 6.7** ist die Probe um  $90^\circ$  gedreht eingebaut und gemessen wurden. Aus diesem Grund sind die Körner der EBSD-Messungen in **(b)** in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung, obwohl gleich orientiert, durch andere Farben gekennzeichnet. Für diese Messungen wurde die unverzerrte Rutil-Struktur des  $\text{TiO}_2$  freigegeben. Bei den weißen Bereichen handelt es sich um nicht indizierbare Gebiete. Der Bereich konnte zu 92.4% indiziert werden.



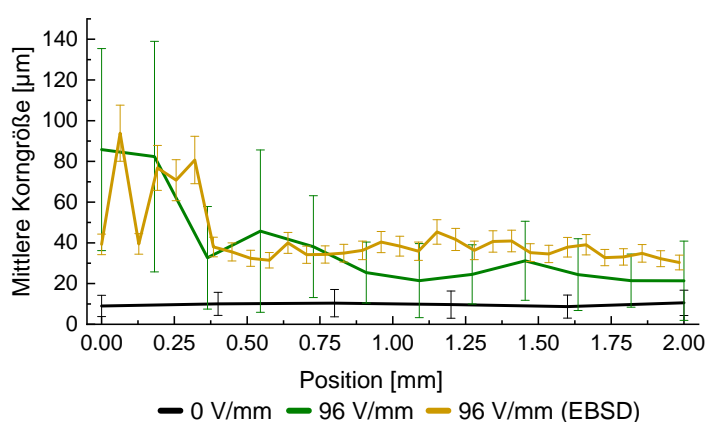
**Abbildung 6.9.** – Polfiguren **(a)** und inverse Polfiguren **(b)** berechnet aus dem oberen Bereich der EBSD-Messung nahe des Randes (**Abbildung 6.6 (b)**).

Pol Kornwachstum zu beobachten, ab dem Positionswert 0.128 mm in **Abbildung 6.10**. Diese Werte wurden mit denen von Jan PREUSKER, welche über das Linienschnittverfahren ermittelt wurden, verglichen und in **Abbildung 6.11** aufgetragen. Für den Vergleich wurde der linke Datensatz des Zentrumsbereichs verwendet. Dabei liegen die, in dieser Arbeit

**Abbildung 6.10.** – Mittlere Korngrößen von  $\text{TiO}_2$  nach zehnstündiger Temperaturbehandlung bei  $1350^\circ\text{C}$  in einem elektrischen Feld von  $96 \text{ V/cm}$ , gemessen mit EBSD. Der **blaue Graph** ist aus der EBSD-Messung nahe dem Rand entstanden. Der **rote** und **orange Graph** kommen aus dem Zentralbereich des Querschnitts. Die Daten des gestrichelten, **violettfarbigen Graphs** sind aus der um  $90^\circ$  gedrehten Messung bei leicht geringerer Vergrößerung entnommen.



**Abbildung 6.11.** – Mittlere Korngrößen von  $\text{TiO}_2$  nach zehnstündiger Temperaturbehandlung bei  $1350^\circ\text{C}$  in elektrischen Feldern. Bei Position 0 mm befindet sich der positive Pol. Die Werte für  $0 \text{ V/cm}$  (**schwarzer Graph**) und  $96 \text{ V/cm}$  (**dunkelgrüner Graph**) stammen aus der Dissertation von Jan PREUSKER. Die Korngrößenverteilung für  $96 \text{ V/mm}$  im **orangefarbenen Plot** wurde im Rahmen dieser Arbeit über direkte Auswertung der EBSD-Ergebnisse erstellt.



ermittelten Werte im Fehlerbereich derer von PREUSKER. Zum quantitativen Vergleich wurde der von PREUSKER aufgenommene Datensatz bei  $0 \text{ V/cm}$  in dem Plot belassen<sup>6.4</sup>. Daraus ist ersichtlich, dass die Korngröße bei zehnstündiger Temperaturbehandlung von  $1250^\circ$  ohne Feld homogen über die Probe bei einem Wert von  $(9.72 \pm 6.03) \mu\text{m}$  verteilt ist.

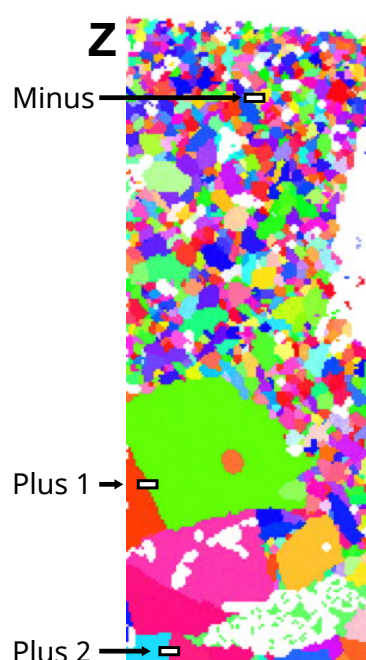
<sup>6.4</sup>Diese Werte können im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgemessen werden, da lediglich bereits mit Feldern behandelte Proben zur Verfügung standen.

Aus den XRD-Messungen konnte die Probe als rutilen  $\text{TiO}_2$  identifiziert werden. Abweichungen zwischen gemessenen und theoretischen Kohärenzlänge 0.06 % belegen, dass keine Verspannungen im dem System vorherrschen. Durch SEM-Untersuchungen konnten Unterschiede an verschiedenen Positionen im Querschnitt der Probe ausgemacht werden. So sind in der Nähe des Plus-Pols die Körner deutlich größer als am Minus-Pol. Durch die Methode des Linienschnittverfahrens und verifiziert durch direkte Messung mit der EBSD-Methode, wurden mittlere Korngrößen von  $(123 \pm 12) \mu\text{m}$  am Plus-Pol und  $(36 \pm 7) \mu\text{m}$  am Minus-Pol beschrieben. In den Randbereichen der Querschnittsprobe (links / rechts in [Abbildung 6.4](#)) tritt die Ausbildung der großen Körner später auf, bzw. konnte nicht in diesem Maße festgestellt werden. Mit EBSD-Polfigur-Messungen und den Polfiguren und inversen Polfiguren konnte keine Vorzugsorientierung über die Probe ausgemacht werden.

## 6.4. TEM-Proben und Zwillingskorngrenzuntersuchung

Für die nachfolgenden TEM-Untersuchungen sollen verschiedene Bereiche der Probe analysiert werden, um durch EELS ein möglichst umfassendes Verständnis der elektronischen Struktur und Elementzusammensetzung zu erhalten. Aus den EBSD-Messungen fallen bestimmte Bereiche ins Auge. So sind viele Korngrenzen zwischen den großen Körnern in der Nähe des Plus-Pols gerade gewachsen, was als Indiz für eine Verzwilligung der angrenzenden Körner gewertet werden kann [293]. Aus diesem Grund wurden zwei dieser Bereiche ausgemacht und TEM-Lamellen mit der FIB präpariert. Im Bereich des Minus-Pols wurde eine TEM-Lamelle aus dem Korngrenzbereich zweier repräsentativer Körner ausgeschnitten.

In [Abbildung 6.12](#) sind die Orte der entnommenen Lamellen markiert. Im Folgenden werden diese mit den angegebenen Namen „Plus 1“, „Plus 2“ und „Minus“ betitelt. In [Abbildung 6.13 \(a\)](#) und [Abbildung 6.14 \(a\)](#) sind BF-Bilder für „Plus 1“ und „Plus 2“ abgebildet. Die Bereiche, an denen im Folgenden mit SAED<sup>6.5</sup> Beugungsbilder aufgenommen werden, sind dort markiert. Die Indizierung der Beugungsbilder des rechten und linken Korns<sup>6.6</sup> von der Korngrenze sind in [Abbildung 6.13 \(b\)](#) und (c) und in [Abbildung 6.14 \(b\)](#) und (c) zu sehen. Es konnten für Plus 1 entlang der  $[0\bar{1}0]$  die Spiegelebene  $(\bar{3}01)$  und für Plus 2 entlang der  $[\bar{1}\bar{1}1]$  die Spiegelebene  $(101)$  ausgemacht werden. Der Winkel zwischen den beiden Körnern für „Plus 1“ beträgt  $(54.6 \pm 1.2)^\circ$  und für „Plus 2“  $(137.4 \pm 1.2)^\circ$  ([Abbildung 6.13 \(d\)](#),

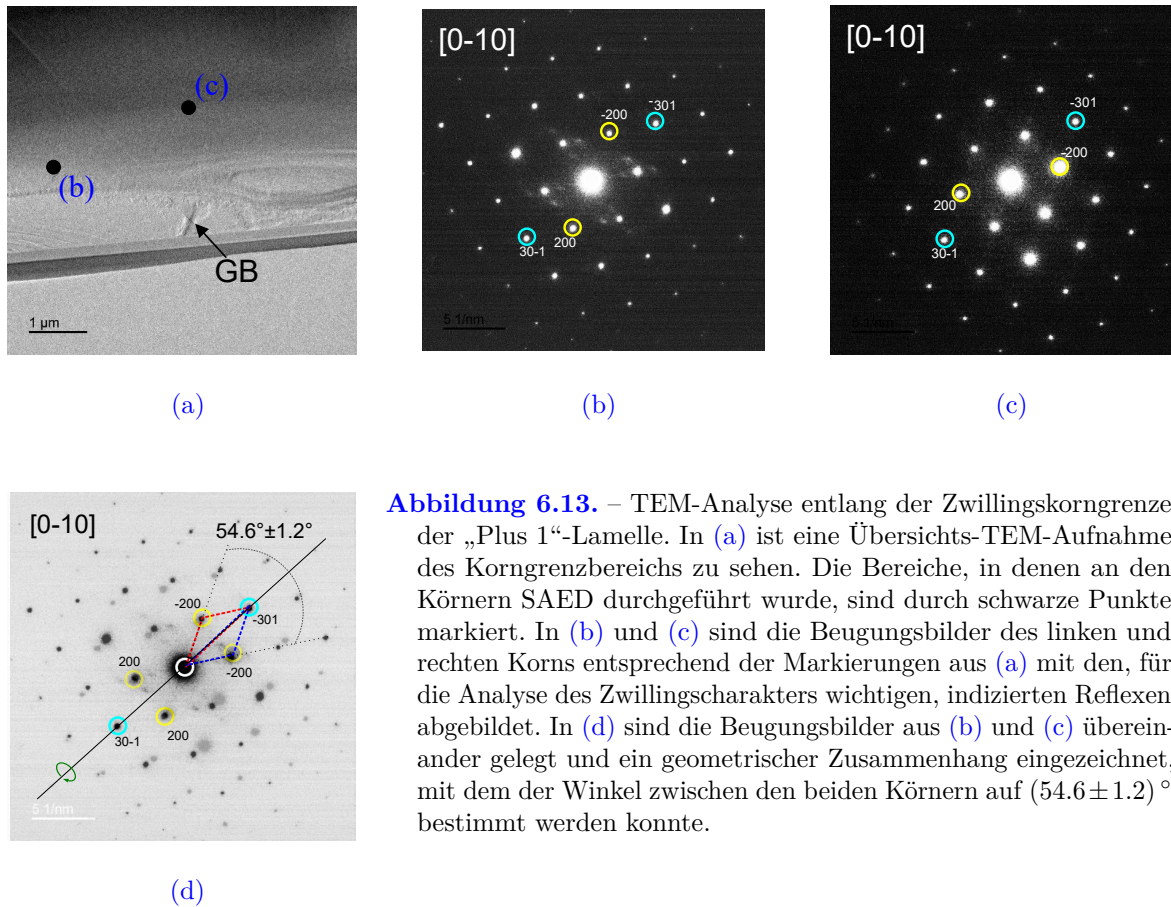


**Abbildung 6.12.** – In EBSD-Messung eingezeichnete Positionen, aus denen die drei TEM-Lamellen „Minus“, „Plus 1“ und „Plus 2“ entnommen wurden.

[Abbildung 6.14 \(d\)](#)). Diese Winkel können den beiden bekannten Zwillingskorngrenzen in der Rutilphase des TiO<sub>2</sub> zugeordnet werden [294, 295]. Die vollständig indizierten Beugungsbilder mit eingezeichneten Winkeln von [Abbildung 6.13 \(b\)](#) und (c) findet sich im Anhang in [Abbildung A.20 \(a\)](#) und (b) und die für [Abbildung 6.14 \(b\)](#) und (c) in

<sup>6.5</sup>selected area electron diffraction

<sup>6.6</sup>Rechts und links ist natürlich abhängig von der Blickrichtung

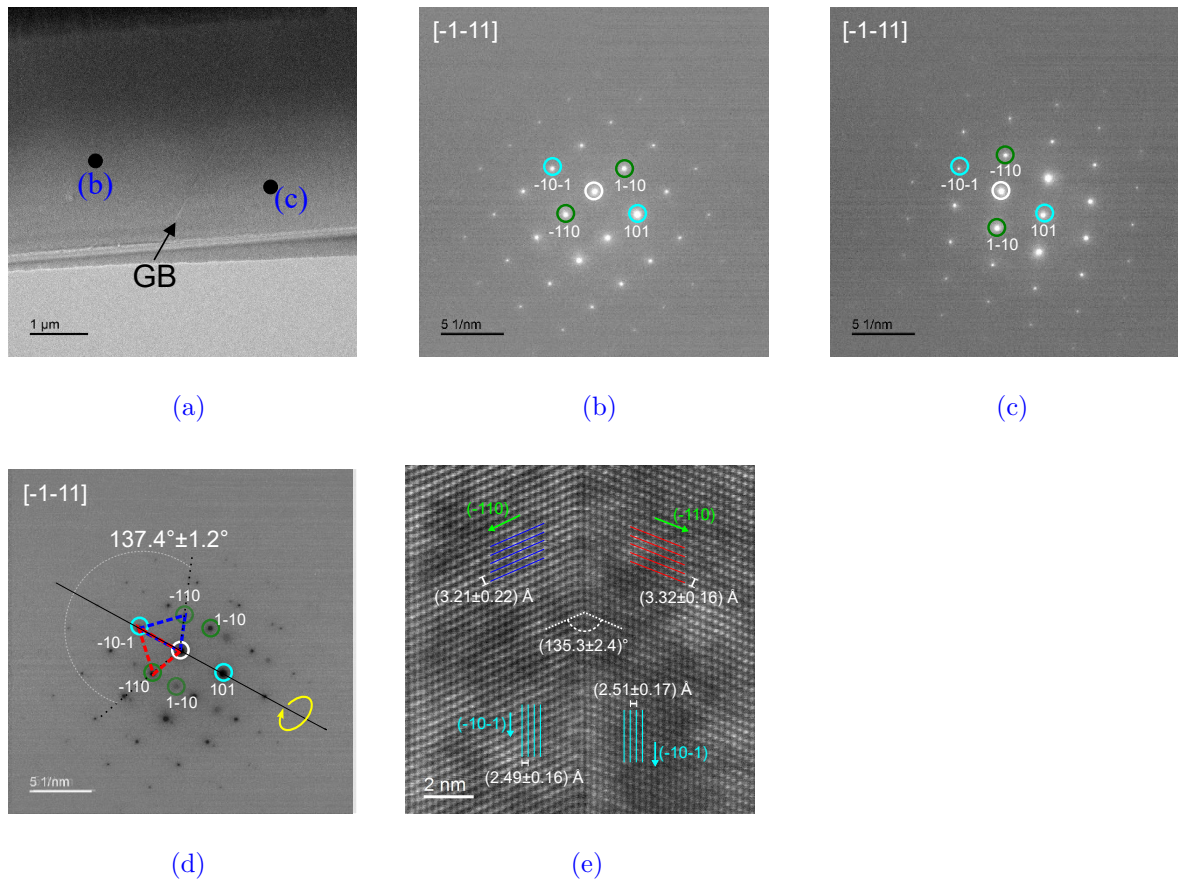


**Abbildung 6.13.** – TEM-Analyse entlang der Zwillingskorngrenze der „Plus 1“-Lamelle. In (a) ist eine Übersichtsaufnahme des Korngrenzbereichs zu sehen. Die Bereiche, in denen an den Körnern SAED durchgeführt wurde, sind durch schwarze Punkte markiert. In (b) und (c) sind die Beugungsbilder des linken und rechten Kornes entsprechend der Markierungen aus (a) mit den, für die Analyse des Zwillingscharakters wichtigen, indizierten Reflexen abgebildet. In (d) sind die Beugungsbilder aus (b) und (c) übereinander gelegt und ein geometrischer Zusammenhang eingezeichnet, mit dem der Winkel zwischen den beiden Körnern auf  $(54.6 \pm 1.2)^\circ$  bestimmt werden konnte.

Abbildung A.21 (a) und (b). Für Plus 2 wurde des Weiteren eine STEM-Aufnahme analysiert, welche in Abbildung 6.14 (e) gezeigt ist. Der hier gemessene Winkel zwischen den beiden Körnern liegt bei  $135.3 \pm 2.4^\circ$ . Dieser befindet sich im Fehlerbereich des, durch die Beugungsbilder bestimmten Wertes von  $137.4 \pm 1.2^\circ$  und wiederum nahe des doppelten Wertes für den theoretisch bestimmten Winkel zwischen  $(\bar{1}10)$  und  $(\bar{1}01)$ , welcher bei  $134.98^\circ$  liegt. Der Gitterebenenabstand für das rechte Korn liegt für  $(\bar{1}10)$  bei  $d_{(\bar{1}10)r} = (3.32 \pm 0.16) \text{ \AA}$  und für  $(\bar{1}01)$  bei  $d_{(\bar{1}01)r} = (2.51 \pm 0.17) \text{ \AA}$ . Für das linke Korn liegen diese Werte bei  $d_{(\bar{1}10)l} = (3.31 \pm 0.22) \text{ \AA}$  und  $d_{(\bar{1}01)l} = (2.49 \pm 0.16) \text{ \AA}$ . Diese liegen mit ihren Fehlerbereichen in den theoretisch errechneten Werten von  $d_{(\bar{1}10)theo} = 2.49 \text{ \AA}$  und  $d_{(\bar{1}01)theo} = 3.25 \text{ \AA}$ .

In Abbildung 6.15 ist eine BF-Übersichtsaufnahme des Korngrenzbereichs für „Minus“ abgebildet (a), sowie ein indiziertes Beugungsbild, des rechten Kornes (b) in der  $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Zonenachse gezeigt. Es befindet sich in derselben Zonenachse, wie die beiden Zwillingskörner von „Plus 2“. Für das linke Korn konnte unter denselben Winkeleinstellungen im TEM keine Zonenachse gefunden werden, weswegen es nicht indiziert wurde.

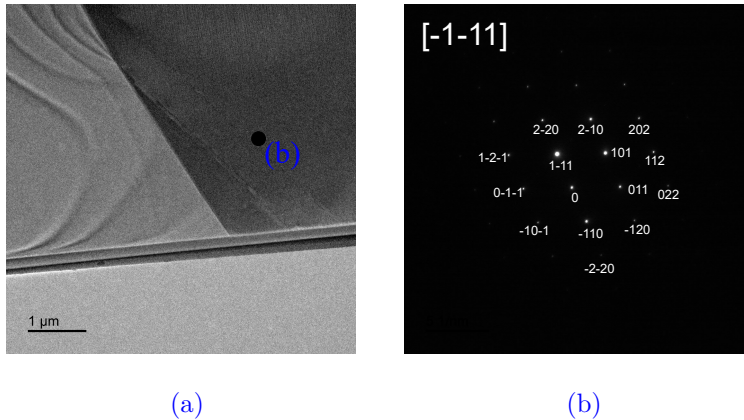




**Abbildung 6.14.** – TEM-Analyse entlang der Zwillingskorngrenze der „Plus 2“-Lamelle. In (a) ist eine Übersichts-TEM-Aufnahme des Korngrenzbereichs zu sehen. Die Bereiche, in denen an den Körnern SAED durchgeführt wurde, sind durch schwarze Punkte markiert. In (b) und (c) sind die Beugungsbilder des linken und rechten Kornes entsprechend der Markierungen aus (a) mit den, für die Analyse des Zwillingscharakters wichtigen, indizierten Reflexen abgebildet. In (d) sind die Beugungsbilder aus (b) und (c) übereinander gelegt und ein geometrischer Zusammenhang eingezeichnet, mit dem der Winkel zwischen den beiden Körnern auf  $(137.4 \pm 1.2)^\circ$  bestimmt werden konnte. In (e) ist eine indizierte STEM-Aufnahme der Korngrenze mit entsprechenden Winkeln, wie auch in den Beugungsbildern bestimmt, zu sehen.

In [Abbildung 6.16](#) sind in den EBSD-Messungen weitere Korngrenzen mit den Beziehungen, wie sie aus [Abbildung 6.13](#) und [Abbildung 6.14](#) berechnet wurden, dargestellt. Zur Vergleichbarkeit ist neben den entsprechenden Messbereichen die zugehörigen EBSD-Messung in  $z$ -Richtung abgebildet. Die Zwischenkornwinkel, die mit denen für die Zwillingskorngrenzen entlang der entsprechenden Richtungen übereinstimmen, sind schwarz und rot markiert. Alle weiteren Korngrenzen sind mit dünneren, grauen Strichen angedeutet. So bestehen die detektierbaren Korngrenzen für (a) zu 0.643 % aus  $[0\ 1\ 0]$   $(65.6 \pm 1)^\circ$ <sup>6.7</sup> und zu 0.179 % aus  $[0\ 1\ 0]$   $(54.7 \pm 1)^\circ$  orientierten Zwillingen. Für die weiteren, untersuchten

<sup>6.7</sup>Äquivalent  $[0\ 1\ 0]$   $(114.4 \pm 1)^\circ$  im tetragonalen System

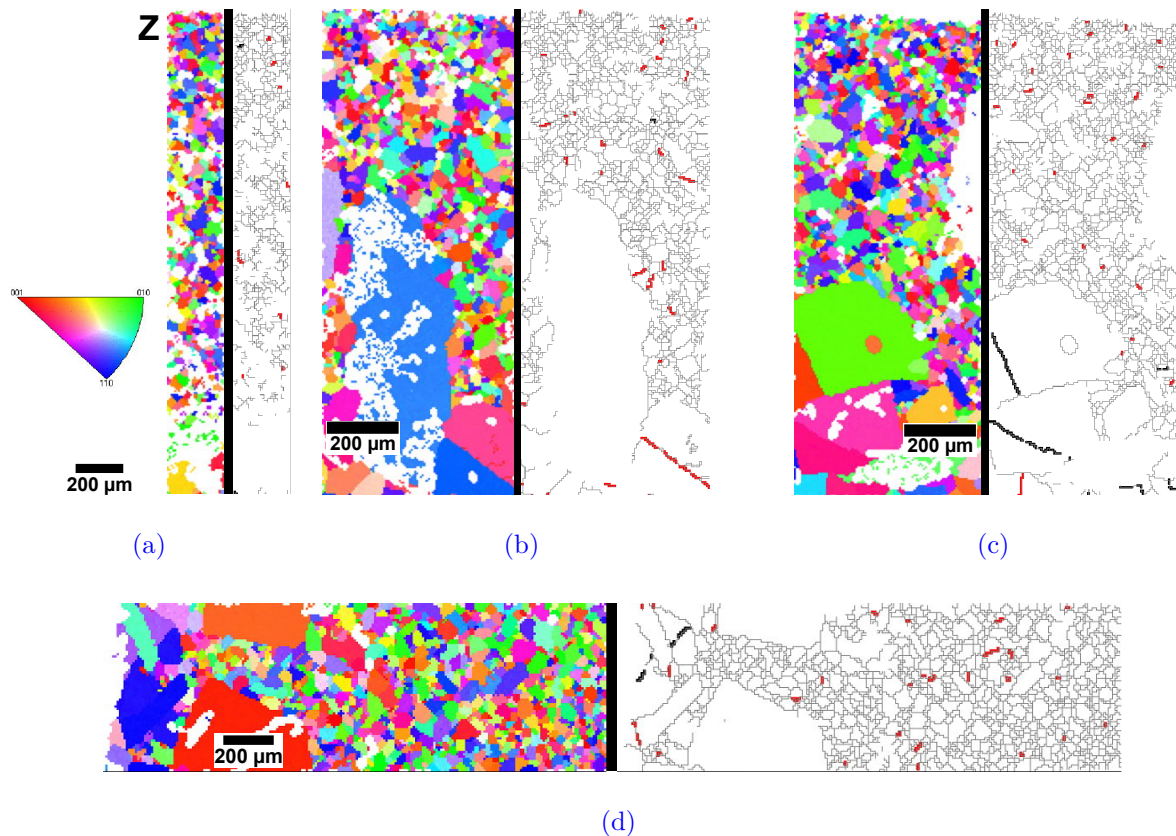


**Abbildung 6.15.** – TEM-Analyse für das rechte Korn der „Minus“-Lamelle. In (a) ist eine Übersichts-TEM-Aufnahme des Korngrenzbereich zu sehen. Der Bereich, an dem SAED durchgeführt wurde, ist durch schwarze Punkte markiert. In (b) ist das indizierte Beugungsbild in der  $[-1\bar{1}1]$ -Ebene abgebildet.

Bereiche liegt der Anteil an  $[010]$  ( $65.6 \pm 1$ )° bei 1.45 % ((b)), 0.717 % ((c)), 0.812 % ((d)) und für  $[0\bar{1}0]$  ( $54.7 \pm 1$ )° bei 0.034 % ((b)), 1.06 % ((c)), 0.215 % ((d)).

Eine Ausbildung von diesen Korngrenzen zwischen einem großen und einem kleinen Korn konnte nicht erbracht werden. Zwischen den kleinen Körnern nahe dem Minus-Pol treten ebenfalls Verzwilligungen mit den entsprechenden Richtungen und Winkeln auf, allerdings sind diese statistisch über den gesamten Bereich verteilt.

Anhand der EBSD-Polfigur-Messungen konnten nahe dem Plus-Pol zwei interessante Bereiche für TEM-Proben ausgemacht werden, welche sich beide als Zwillingskörner herausstellten. Eine genaue Analyse hat hervor gebracht, dass es sich bei den Orientierungen, um zwei verschiedene Zwillingskornausprägungen handelt. Durch Vergleiche mit den EBSD-Messungen und den Winkelbeziehungen zwischen angrenzenden Körnern, konnte gezeigt werden, dass solche Zwillingsbeziehungen zwar statistisch verteilt zwischen kleinen Körnern vorliegen, allerdings gehäuft bei Korngrenzen von großen Körnern auftreten. Die TEM-Lamelle in der Nähe des Minus-Pols wurde zwischen zwei repräsentativen Körnern entnommen. Sie weist keine Zwillingsbeziehung auf.



**Abbildung 6.16.** – Markierung der für Zwillingsbeziehungen im rutilen  $\text{TiO}_2$  gängigen Winkel zwischen zwei Körnern entlang bestimmter Richtungen in EBSD-Messungen. Es sind jeweils die entsprechenden EBSD-Messungen in  $z$ -Richtung und Karten mit hervorgehobenen Korngrenzen (grau) gezeigt. In letzteren wurden die Winkel zwischen zwei Körnern, die einen Wert von  $54.7^\circ$  bei einer Blickrichtung von (301) aufweisen, **schwarz** markiert und die Winkel von  $65.6^\circ$  mit einer Blickrichtung von (101) **rot** untermalt. (a) zeigt die Messung nahe dem Randbereich in der Nähe des Leitsilbers. Die anderen drei Bilder zeigen den linken (b), rechten (c) und mittleren (d) den mittleren Bereich der Zentrumsregion.

## 6.5. Elektrodenabhängige elektronische Struktur

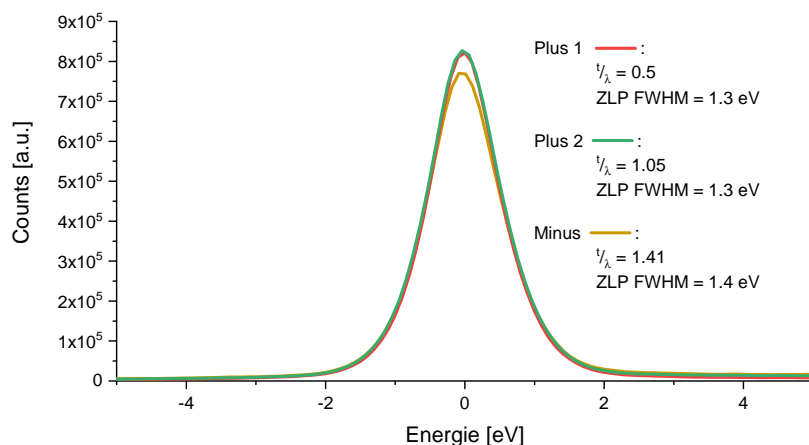
Im Folgenden wird die Analyse der, an den drei Lamellen durchgeführten, EELS-Messungen präsentiert. Die Core-Loss-Bereiche von O *K* und Ti *L*<sub>2,3</sub> liefern lokale Informationen über die chemischen Bindungen in den untersuchten Bereichen. So sind Änderungen in der Feinstruktur oder eine Energieverschiebung ein Hinweis auf unterschiedliche chemische Zusammensetzungen und/oder Änderungen der Koordination. Aus diesem Grund wird gesondert auf die auftretenden, elektronischen Kompositionen und die Elementzusammensetzungen eingegangen.

Im ersten Unterkapitel wird auf das Vorgehen während der Analyse eingegangen. So soll eine Vergleichbarkeit zwischen den drei untersuchten Bereichen geschaffen werden. Im Anschluss wird die elektronische Struktur an den Ti *L*- und den O *K*-Kanten analysiert und Referenzwerten aus der Literatur gegenübergestellt. Im dritten Teil wird dargestellt, wie sich die Elementzusammensetzung an allen drei Probenstellen gegenüber dem erwarteten, stöchiometrischen Ti/O-Verhältnis von 1/2 verhält.

### 6.5.1. Energieauflösung der EELS-Messungen

Die SI-Bereiche für die EELS-Messungen der drei Lamellen sind in [Abbildung A.22](#) im Anhang abgebildet. Die EELS-Auswertung für die Spektren einer jeden Probe wird wie in [Kapitel 3.5.2.3](#) beschrieben durchgeführt. Um die Intensitäten der drei Proben vergleichen zu können, werden die Offset-korrigierten ZLPs und die daraus berechneten  $t/\lambda$ -Werte gegenübergestellt. Letztere betragen für  $t/\lambda_{\text{Plus 1}} = 0.5$ , für  $t/\lambda_{\text{Plus 2}} = 1.05$  und für  $t/\lambda_{\text{Minus}} = 1.41$ . Mit dem errechneten Wert für die mittlere, freie Weglänge von TiO<sub>2</sub> von  $\lambda_{\text{TiO}_2} = 156.4 \text{ nm}$ , wie sie in [Kapitel 3.5.2.1](#) beschrieben ist, errechnen sich Lamellendicken von  $t_{\text{Plus 1}} = 78.2 \text{ nm}$ ,  $t_{\text{Plus 2}} = 164.22 \text{ nm}$  und  $t_{\text{Minus}} = 220.524 \text{ nm}$ . Die unterschiedliche Dicke erschwert die Vergleiche der Lamellen [208]. Aus der Auftragung der ZLPs in [Abbildung 6.17](#) geht allerdings hervor, dass die FWHM für alle drei Messungen nahezu identisch sind. Ihre Werte liegen bei  $\text{FWHM}_{\text{Plus 1}} = (1.3 \pm 0.1) \text{ eV}$ ,  $\text{FWHM}_{\text{Plus 2}} = (1.3 \pm 0.1) \text{ eV}$  und  $\text{FWHM}_{\text{Minus}} = (1.4 \pm 0.1) \text{ eV}$ . Somit ist die Energieauflösung während der EELS-Akquisen vergleichbar.

**Abbildung 6.17.** – ZLP der drei Lamellen. Die FWHM ist für alle drei Lamellen nahezu identisch, die Energieauflösung also vergleichbar gut.



### 6.5.2. Statistischer und systematischer Fehler in EELS-Messungen und Überarbeitung der Ergebnisse

Der statistische Fehler (Präzision der Messung) ist die Standardabweichung in einer Reihe von wiederholten Messungen und wird oft mit der Genauigkeit verwechselt, die die Abweichung des Mittelwerts eines Parameters in einer Reihe von wiederholten Versuchen vom wahren Wert ist. Dabei wird in Bezug auf die Genauigkeit von dem systematische Fehler gesprochen. Dieser kann die der Parameterschätzungen beeinflussen, wenn sie im Modell nicht angemessen berücksichtigt werden. Für EELS-Messungen sind solche Fehler gegeben durch [296]:

- Instrumentell (Artefakte, Hintergrund im Spektrum)
- Änderung der Dispersionsrelation zu höheren Energien
- Breite des Konvergenzwinkel  $\alpha$
- Verschiebung der Sammelblende  $d$
- Näherungen im Modell für die Querschnitte der Ionisationskanten (Hartree-Slater)
- Orientierung der Probe durch Kippwinkel  $\tau$
- Probendicke  $t$

Statistische Fehler in den Messungen werden beeinflusst durch:

- Instrumentelles Rauschen
- Schwankung des Spektrums über dem Detektor (Qualität der Kalibrierung bei 0 eV)



### 6.5.2.1. Nähere Beschreibung der Fehlerquellen und Einordnung der Titandioxid-Ergebnisse

Bei instrumentellen Artefakten oder der instrumentellen Verbreiterung bezieht man sich oft auf zwei Effekte: Korreliertes Rauschen durch den CCD-Detektor und unerwünschte Energieverluste im Spektrometersystem. In den, in dieser Arbeit präsentierten Messungen zum TiO<sub>2</sub> sind diese Fehler identisch, da die Ergebnisse in einem Messlauf produziert wurden. Von diesem Standpunkt aus können die Ergebnisse untereinander verglichen werden. Zudem sind bestimmte, errechnete Differenzunterschiede in einer Messung, wie die Kristallfeldaufspaltung, mit den, in der Literatur gefundenen, Werten vergleichbar.

Der Konvergenzwinkel  $\alpha$  und ebenso die Position der Sammelblende  $d$  sind für die drei Messläufe bei denselben Werten belassen worden. Eine Vergleichbarkeit der bestimmten Werte untereinander ist damit gegeben.

Die Auswertung über die Ionisationskanten mit dem Hartree-Slater-Modell wurde bereits in [Kapitel 3.5.2.3](#) beschrieben. Diese wurden auf identische Weise für alle Messungen durchgeführt. Entstandene Fehler sind daher als systematisch und für alle Messungen identisch anzunehmen.

Die Orientierungen der einzelnen Lamellen fallen unterschiedlich aus. Für „Plus 1“ und „Plus 2“ wurde in den Zonenachsen gemessen, wie sie in [Abbildung 6.13](#) ( $[0\bar{1}0]$ ) und [Abbildung 6.14](#) ( $[\bar{1}\bar{1}1]$ ) anhand der Beugungsbilder ermittelt wurden. Da in diesen Fällen eine Zwillingbeziehung zwischen den angrenzenden Körnern vorliegt, sind die erbrachten Ergebnisse vom linken zum rechten Korn vergleichbar. Allerdings zeigen VERBEECK et al. am System STO auf, dass für solch einen Fall, das erwartete Verhältnis von  $Ti/O < 0.33$  unterschätzt wird [296]. Erst nachdem um einen Neigungswinkel von  $\tau \geq 2^\circ$  gekippt wurde, liegen die gemessenen Werte für das Titan-Sauerstoff-Verhältnis mit den Fehlerbereichen wieder um den erwarteten Wert  $Ti/O = 0.33$ .

Da zwischen den Körnern der Messung „Minus“ keine Zwillingkornbeziehung bestand und vor der eigentlichen EELS-Messung lediglich das rechte Korn unter der Zonenachsenbedingung von  $[\bar{1}\bar{1}1]$  betrachtet wurde, wurde zur Vergleichbarkeit der elektronischen Struktur des linken und rechten Korns um den Winkel  $\tau = 3^\circ$  aus der Zonenachse gekippt. Dieser Wert liegt in dem, von VERBEECK et al. ermittelten Bereich, für gute Übereinstimmung mit dem optimalen, stöchiometrischen Verhältnis.

Von dem Gesichtspunkt der Probenorientierung im TEM kann das stöchiometrische Verhältnis von Ti/O in den Proben „Plus 1“ und „Plus 2“ leicht unter- bzw. überschätzt worden sein. Der Fehler liegt im Bereich von 10%. Mit dem gewählten Winkel  $\tau$  bei „Minus“ fällt dieser Effekt mit einem Fehler von 1.4% kaum ins Gewicht [296].

Die Probendicke kann ebenfalls einen erheblichen Faktor auf die stöchiometrischen Verhältnisse der, zu analysierenden Elemente haben. Allerdings treten die größten Unterschiede dabei zwischen Probendicken von  $t < 50$  nm auf, sofern man in einer Zonenachse misst. VERBEECK et al. zeigten, dass für diese Fälle, das stöchiometrische Verhältnis unterschätzt wird, dieser Wert der Abweichung aber ab einer Schichtdicke von  $t > 50$  nm nahezu konstant bleibt [296]. Ein weiteres Ergebnis ist, dass das stöchiometrische Verhältnis ab einem Kippwinkel  $\tau \geq 2^\circ$  nah am idealen Verhältnis liegt, unabhängig von der Schichtdicke  $t$ . Für die, in dieser Arbeit vermessenen Proben ( $t_{\text{Plus 1}} = 78.2$  nm,  $t_{\text{Plus 2}} = 164.22$  nm und  $t_{\text{Minus}} = 220.524$  nm;  $\tau_{\text{Plus 1}} = \tau_{\text{Plus 2}} = 0^\circ$ ,  $\tau_{\text{Minus}} = 3^\circ$ ) kann daher davon ausgegangen werden, dass die ermittelten Werte der „Minus“-Probe nahe am idealen Verhältnis liegen, wohingegen die anderen beiden Proben in ihrem stöchiometrischen Verhältnis unter-, bzw. überschätzt werden. So wird für die „Minus“-Probenergebnisse ein schichtdickenspezifischer Fehler von 1.43% und für die beiden Messungen am Pluspol Fehlerbereiche von 15% angenommen.

Über die Fehlerfortpflanzung ergeben sich mit einzubeziehenden Fehlerbereichen aus der Ableseungenauigkeit für „Minus“ von  $\sigma_{\text{Minus,EELS}} = 2.01\%$  und für „Plus 1“, sowie „Plus 2“  $\sigma_{\text{Plus,EELS}} = 18.03\%$ .

Die Güte der Skalierung der Energieskala des verwendeten Spektrometers ist direkt an die gewählte Dispersion der Messung gekoppelt. Da diese durch die Normierung über den ZLP geschieht (dieser wird auf den Energiewert 0 verschoben) sind vor allem die Energiekante im Low-Loss-Bereich akkurat bestimmt. Um eine vergleichbar gute Energieauflösung bei höheren Energien zu gewährleisten, wäre es nötig, Kontrollmessungen mit Proben mit bekannten Energiekanten für höhere Werte durchzuführen und dieses so zu kalibrieren. Dies hat nicht stattgefunden. Betrachtet man die  $K_{2,3}$ -Kante von Na (31 eV [297]) unter dieser Annahme, dass der Fehler über die ausgebliebene Kalibrierung bei 1% liegt, errechnet sich ein Energiefehler von  $\sigma_{\text{Na,K}} = 0.31$  eV. Möchte man allerdings die  $L$ -Kante analysieren (1053 eV [297]), liegt der Fehler bei  $\sigma_{\text{Na,L}} = 10.53$  eV, was eine Vergleichbarkeit mit Literaturergebnissen unmöglich macht.

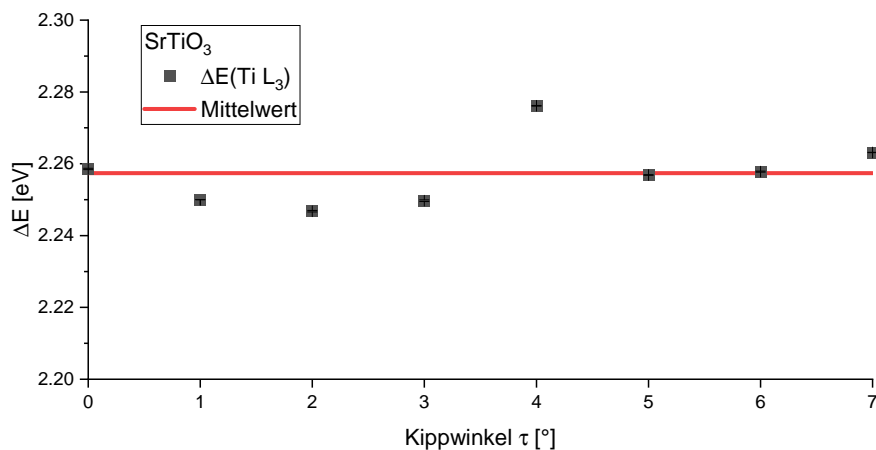
Für den Fall der Ti  $L_{2,3}$ -Kanten ergeben sich mit dieser Überlegung Fehlerbereiche von  $\sigma_{\text{Ti},L3} = 4.56 \text{ eV}$  und  $\sigma_{\text{Ti},L2} = 4.62 \text{ eV}$ . Ein direkter Vergleich dieser Kanten ist daher mit den Literaturergebnissen nicht möglich. Allerdings führt diese Überlegung für die Kristallfeldaufspaltung zwischen den einzelnen  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Niveaus, die Werte zwischen  $2.0 \text{ eV}$  und  $2.7 \text{ eV}$  haben zu sehr geringen Fehlerbereichen von  $\sigma_{\Delta E, \text{EELS}} = 0.02 - 0.027 \text{ eV}$ . Eine Vergleichbarkeit der lokalen Differenzmessung mit den entsprechenden Literaturwerten ist damit gegeben und kann im Folgenden verglichen werden.

### 6.5.2.2. Abhängigkeit der Energiekantenpositionen vom Kippwinkel

Um die Abhängigkeit der Energiekantenpositionen von dem Kippwinkel  $\tau$  zu bestimmen, wurden mehrere Messreihen an einem STO-Einkristall im ETEM durchgeführt. Die gewählten Konvergenz- und Sammelwinkel lagen bei  $10 \text{ mrad}$  und  $23 \text{ mrad}$ . Die Werte für  $t/\lambda$  lagen im Bereich von  $0.5$  bis  $0.9$  und für die FWHM des ZLPs ergaben sich Werte von  $(1.3 \pm 0.1) \text{ eV}$ .

Da die Ti  $L_3$ -Kante das stärkste Signal für die  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Niveaus aufweist (aus oben genannten Gründen), wurde die Auswertung und der Vergleich der Kristallfeldaufspaltung in diesem Bereich durchgeführt. In [Abbildung 6.18](#) sind die Ergebnisse der Kristallfeldaufspaltung für verschiedene Kippwinkel  $\tau$  in Bezug zur  $[100]$ -Zonenachse entlang einer kombinierten Richtung aus  $[010]$  und  $[001]$  aufgetragen. Die rote Gerade stellt den Mittelwert aus den acht Messungen dar ( $\overline{\Delta E_{L3}} = (2.257 \pm 0.008) \text{ eV}^{6.8}$ ).

<sup>6.8</sup>Für den Fehlerwert wurde nicht der errechnete Fehler aus der Fehlerfortpflanzung der Einzelwerte genommen, sondern Wert der maximalen Schwankung genutzt.



**Abbildung 6.18.** – Auftragung der Kristallfeldaufspaltung an der Ti  $L_3$ -Kante für STO in Abhängigkeit des Kippwinkels  $\tau$ , welcher in Bezug zur  $[100]$ -Zonenachse geändert wurde.



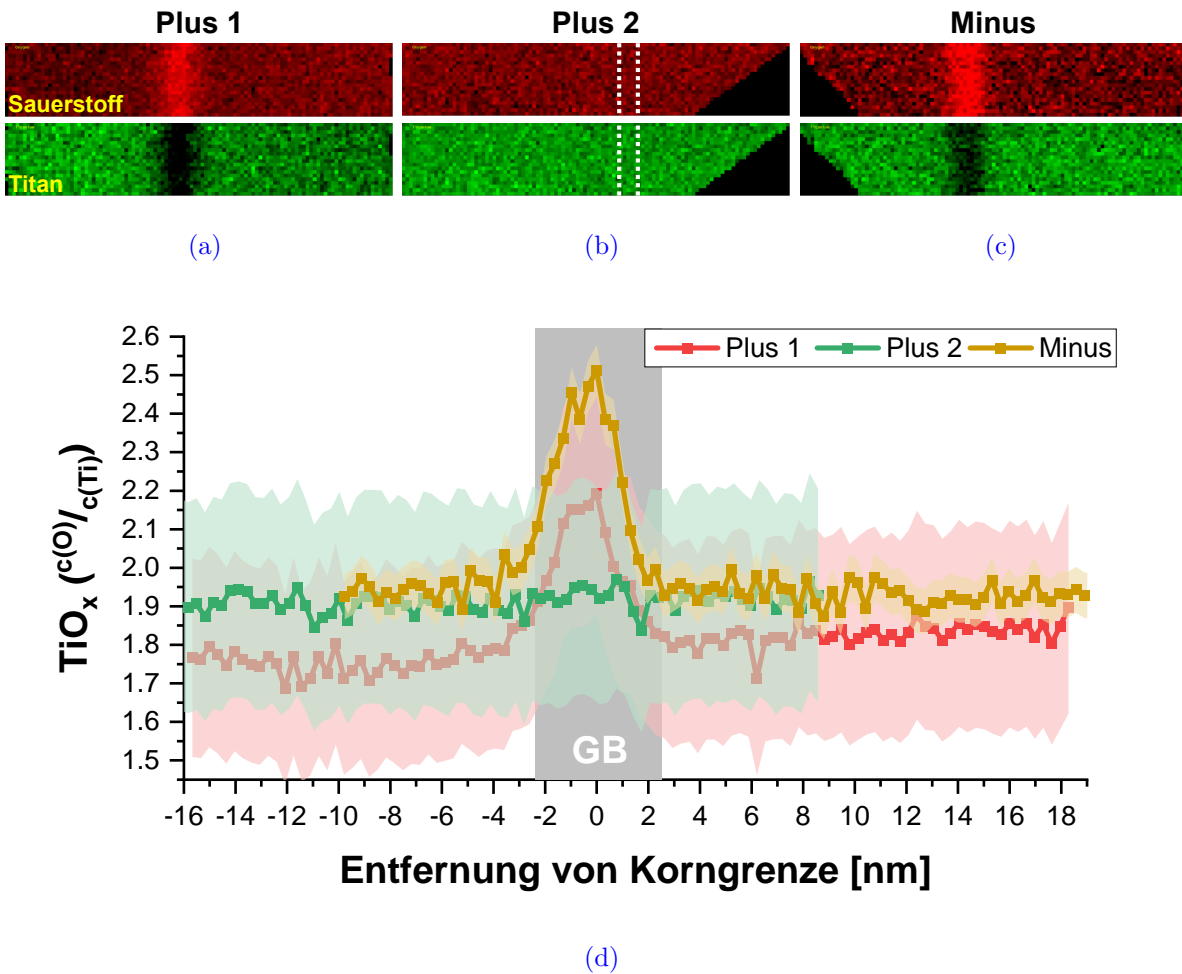
Die Ergebnisse zeigen, dass die gemessene Kristallfeldaufspaltung, im Gegensatz zur scheinbaren chemischen Zusammensetzung, kaum von Beugungseffekten durch Zonenachsenorientierung beeinflusst wird. Somit ist die Kristallfeldaufspaltung eine deutlich robustere Messgröße, die geringeren systematischen Fehlern unterliegt. Da es sich dabei um eine Probeneigenschaft handelt, welche nicht abhängig vom Kippwinkel und unterschiedlichen Intensitäten während der Messung ist, war dieses Ergebnis zu erwarten.

### 6.5.3. Elementzusammensetzung

Die Analyse der Elementzusammensetzung über die drei SIs wird mit der modellbasierten Elementquantifikation von DIGITALMICROGRAPH<sup>®</sup> realisiert, wie es in dem entsprechenden Kapitel in „Experimentelle Methoden“ beschrieben ist. Die berechneten Maps zu den Volumenverteilungen der quantifizierten EEL-Spektren sind in [Abbildung 6.19](#) dargestellt. Die Korngrenzen in den SIs wurden im STEM so orientiert, dass sie senkrecht zwischen den Körnern liegen. „Plus 1“ und „Plus 2“ sind dabei entlang der in [Kapitel 6.4](#) ermittelten Zonenachse gemessen. Entsprechend der Definition aus [Kapitel 6.5.2](#) liegt der Kippwinkel bei  $\tau = 0^\circ$ . Um eine qualitativ gleichwertige Signalausbeute für das rechte und linke Korn zu erhalten wurde bei „Minus“ um  $\tau = 3^\circ$  aus der Zonenachse des rechten Kornes gekippt (siehe [Kapitel 6.4](#)). In [Abbildung 6.19 \(a\)](#), [\(b\)](#) und [\(c\)](#) sind die Volumendichten der O *K*-Kanten in Rot und die der Ti *L*-Kanten in Grün dargestellt.

In [Abbildung 6.19 \(d\)](#) ist die Zusammensetzung  $x$  für TiO <sub>$x$</sub>  dargestellt. Dazu wurden die Werte der Maps aus [\(a\)](#), [\(b\)](#) und [\(c\)](#) entlang der  $y$ -Achse gemittelt (Binning über die gesamte Höhe von 20 Pixeln) und ein Profile entlang der  $x$ -Achse (Abstand zur Korngrenze) erstellt. Aus diesen so ermittelten Konzentrationen wurde das Verhältnis von O zu Ti ( $c_{\text{O}}/c_{\text{Ti}}$ ) bestimmt. Dies entspricht dem  $x$ -Wert in TiO <sub>$x$</sub>  für die entsprechenden Positionen entlang der gesamten, vermessenen Länge der SIs. Eine andere Darstellung ist die Präsentation in Ti <sub>$y$</sub> O <sub>$z$</sub> , wie in [Abbildung A.24](#) gezeigt ist. Die Zusammensetzungen sind dort auf der linken Achse in at.% angegeben. Die rechte Achse zeigt die Elementverhältnisse. Ausgewählte Positionen von der Korngrenze für diese Präsentation sind in [Tabelle A.5](#) gezeigt.

Die Elementzusammensetzung in den Korngrenzen der Proben am Pluspol zeigt keinen einheitlichen Trend. An der Korngrenze von „Plus 1“ ist der Mittelwert des O/Ti-Verhältnisses deutlich verringert, wohingegen keine Veränderung der Stöchiometrie bei „Plus 2“ festgestellt werden konnte. Aus diesem Grund wurde der Bereich der Korngrenze in [Abbildung 6.19 \(b\)](#), so wie er in den STEM-Aufnahmen auszumachen ist, mit weißen Strichen



**Abbildung 6.19.** – Elementzusammensetzung und resultierende, stöchiometrische Zusammensetzung von Ti und O nach Elementquantifizierung der EEL-SIs der drei  $\text{TiO}_2$ -Proben. In (a), (b) und (c) sind die Volumendichten der O *K*- und die der Ti *L*-Kanten dargestellt. In (d) ist das ortsabhängige, nicht stöchiometrische Verhältnis zwischen O und Ti mit Fehlerbereich aufgetragen.

kenntlich gemacht. Die Elementzusammensetzung im Bereich der Korngrenze bei „Minus“ zeigt denselben Trend im  $\text{O}/\text{Ti}$ -Verhältnis wie „Plus 1“. Allerdings ist  $x$  für  $\text{TiO}_x$  für den Mittelwert deutlich größer als bei „Plus 1“. Für „Plus 2“ entspricht der O- und Ti-Anteil über die gesamte Probe den Werten, die bei „Minus“ im Mittel in den Bereichen der Körnern auftreten. Ausgenommen in den Korngrenzen ist das Verhältnis von  $\text{O}/\text{Ti}$  durchweg unterhalb des erwarteten, stöchiometrischen für  $\text{TiO}_2$  von  $2/1$ .

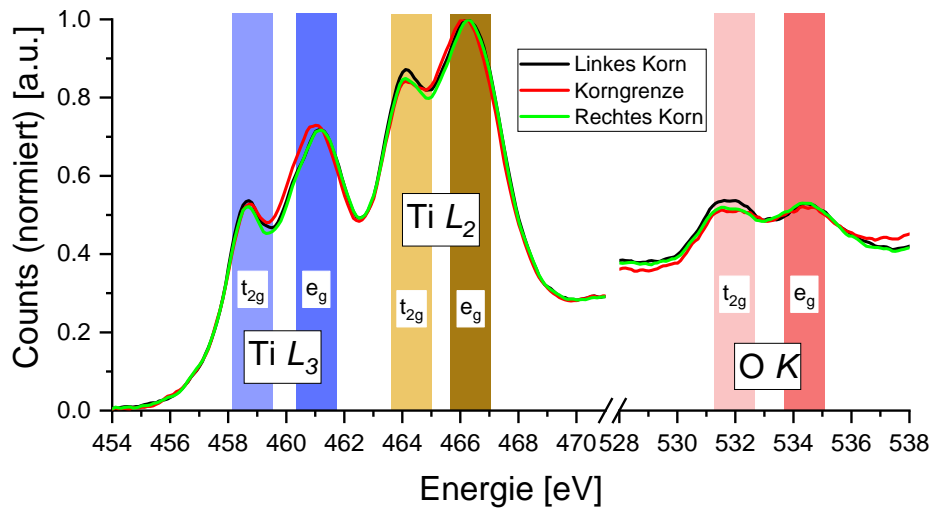
Allerdings kann aufgrund der hohen Fehlerbereiche, die für „Plus 1“ und „Plus 2“ aufgrund der Messrichtung entlang der Zonenachse entstehen, kein eindeutiger Trend für Proben am Minus- oder Pluspol ausgemacht werden. Zudem kann durch den Channeling-Effekt eine Anreicherung bestimmter Elemente vorgetäuscht werden [296].

Es konnte aufgezeigt werden, dass das O/Ti-Verhältnis, ausgenommen an den Korngrenzen, für die Mittelwerte alle drei Proben unter dem erwartete, stöchiometrischen Wert von 2/1 liegt. Zwei der drei Proben weisen Unterschiede in der Elementzusammensetzung von O und Ti zwischen Korn und Korngrenze auf. „Plus 1“ und „Minus“ folgen dabei demselben Trend, so dass der O-Anteil an der Korngrenze höher ausfällt als in den Körnern. Dies hat einen Anstieg der Zusammensetzung  $x$  für TiO <sub>$x$</sub>  über den stöchiometrischen Wert von 2 hinaus zur Folge. Allerdings ist  $x$  für „Minus“ über den gesamten Korn/Korngrenze/Korn-Bereich größer als in „Plus 1“. Für „Plus 2“ ist keine Änderung in der Elementzusammensetzung zwischen Korn und Korngrenze auszumachen. Die Zusammensetzung  $x$  entspricht den Werten in den Körnern für „Minus.“ Aufgrund der hohen Fehlerbalken kann kein eindeutiger Trend erkannt werden.

#### 6.5.4. Kristallfeldaufspaltung

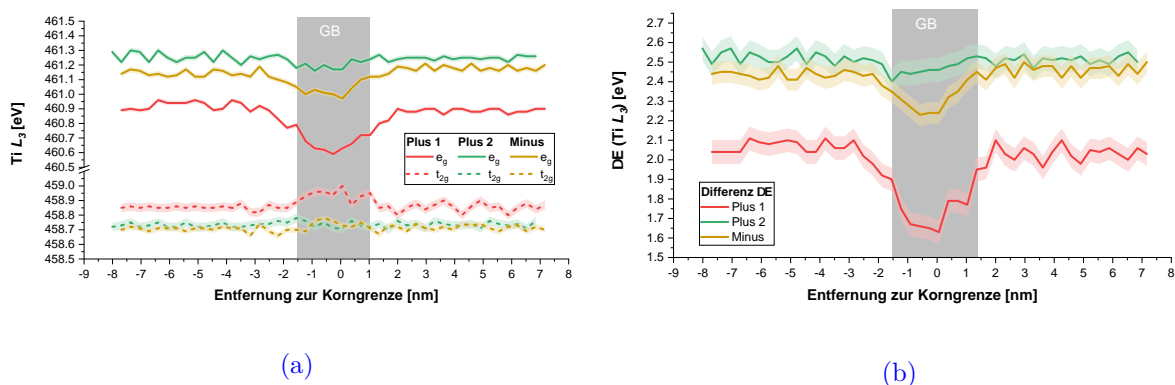
Um eine Aussage über die Aufhebung der Entartung der  $d$ -Orbitale treffen zu können, werden die Ti  $L$ - und O  $K$ -Kanten der einzelnen Proben im Detail betrachtet. Die Kristallfeldaufspaltung in oktaedrischen Komplexen führt zu einer Aufspaltung der  $3d$ -Orbitale in die zwei Teilniveaus  $t_{2g}$  und  $e_g$ , die von den  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitalen bzw. die  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen ausgehen. Diese Aufspaltung erfolgt aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung und der Kristallfeldwechselwirkungen [298, 299]. Die Merkmale der  $L_3$ -Kante entstehen durch den Übergang von Ti  $2p$  Elektronen in unbesetzte  $3d$ -Elektronenzustände im Leitungsband ( $2P_{3/2}$ - bis  $3d_{5/2}$ -Zustände), während die Merkmale der  $L_2$ -Kante durch den Übergang von  $2p_{1/2}$ - zu  $3d_{3/2}$ -Zuständen entstehen [300, 301].

In [Abbildung 6.20](#) sind drei repräsentative, untergrundkorrigierte EEL-Spektren für die Energiebereiche 453 bis 471 eV (deckt Ti  $L_3$ - und Ti  $L_2$ -Kante ab) und 528 bis 538 eV (deckt O  $K$ -Kante ab) abgebildet. Die gezeigten Spektren wurden bei der Probe „Plus 1“ im linken Korn, direkt an der Korngrenze und im rechten Korn aufgenommen. Die Positionen der  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Niveaus sind eingezeichnet. In [Abbildung A.23](#) im Anhang sind die Spektren detaillierter dargestellt. Aus dieser Auftragung sind bereits Unterschiede in den Positionen der Energiekanten der drei Untersuchungsbereiche erkennbar. So liegt das Maximum des  $e_g$ -Niveaus der Ti  $L_3$ -Kante im Bereich der Korngrenze bei niedrigeren Energien, als die Werte, die in den Körnern gemessen wurden. Solche Verschiebungen der Orbitale zu niedrigeren oder höheren Energien in Abhängigkeit ihres Ortes werden im Folgenden

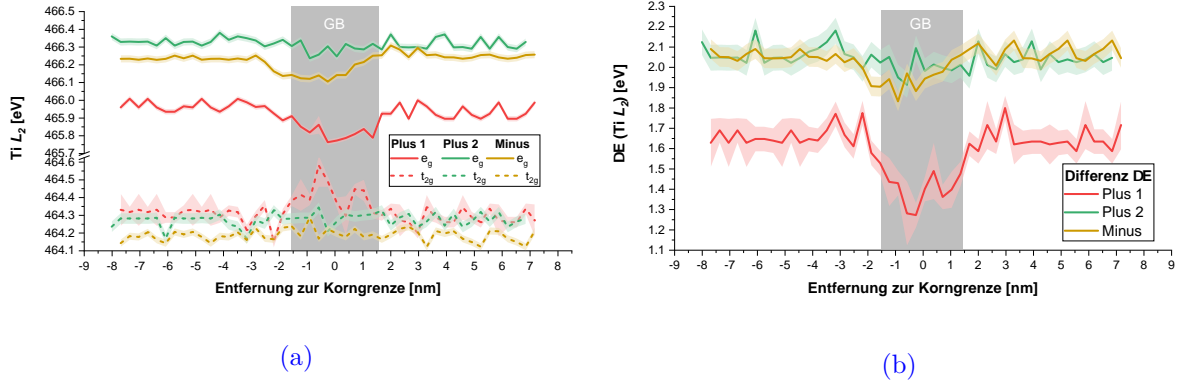


**Abbildung 6.20.** – EEL-Spektren nach Abzug des Untergrundes am Beispiel der Lamelle „Plus 1“. Es sind die Ti  $L$ - und O  $K$ -Kanten für einen Bereich im linken, im rechten und auf der Korngrenze aufgetragen.

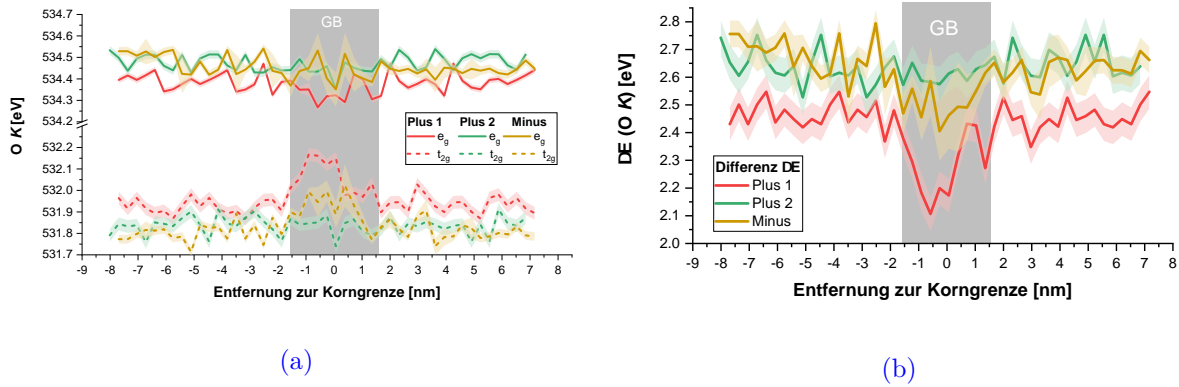
analysiert. Die Werte für die Orbitale werden in den entsprechenden Energiebereichen durch die Maximabestimmung mittels angefitzter GAUSS-Kurven berechnet. Die so ermittelten Werte für die  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Niveaus der Ti  $L_3$ -Kanten der drei Proben sind in [Abbildung 6.21 \(a\)](#) aufgetragen. Die Fehler ergeben sich aufgrund der Unterschiede bei der Wahl des Energiebereichs, über den der GAUSS-Fit angelegt wurden und aus den Überlegungen aus [Kapitel 6.5.2.1](#). Der daraus resultierende Wert der Kristallfeldaufspaltung  $\Delta E$  – die Differenz zwischen  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Niveau – wird in [Abbildung 6.21 \(b\)](#) gezeigt. Für die Ti  $L_2$ - und O  $K$ -Kanten sind die Ergebnisse in [Abbildung 6.22](#) und [Abbildung 6.23](#) dargestellt.



**Abbildung 6.21.** – Energieniveaus der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale (a) und Energie der Kristallfeldaufspaltung  $\Delta E$  (b) für die Ti  $L_3$ -Kante des TiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Entfernung zur Korngrenze für die Proben „Plus 1“, „Plus 2“ und „Minus“.



**Abbildung 6.22.** – Energieniveaus der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale (a) und Energie der Kristallfeldaufspaltung  $\Delta E$  (b) für die **Ti  $L_2$ -Kante** des TiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Entfernung zur Korngrenze für die Proben „Plus 1“, „Plus 2“ und „Minus“.



**Abbildung 6.23.** – Energieniveaus der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale (a) und Energie der Kristallfeldaufspaltung  $\Delta E$  (b) für die **O  $K$ -Kante** des TiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Entfernung zur Korngrenze für die Proben „Plus 1“, „Plus 2“ und „Minus“.

Bei der O  $K$ -Kante stammen diese beiden Peaks von den Übergängen der Sauerstoff 1 und  $2\sigma^*$ -Zuständen, die mit leeren  $3d$ -Orbitalen von Ti hybridisiert sind [302]. Die Aufspaltung des O  $K$ -Kanten-Spektrums in zwei Peaks ist hauptsächlich auf die Kristallfeldaufspaltung der  $3d$ -Niveaus in  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitale zurückzuführen. Der erste Peak entsteht durch den Übergang von O  $1s \rightarrow$  Ti  $3d$  ( $t_{2g}$ ) und der zweite Peak durch O  $1s \rightarrow$  Ti  $3d$  ( $e_g$ ). Aus den, in der Literatur gefundenen EEL-Spektren für Bulk-Rutil können Werte für die Ti  $L_3$ -Kante von  $e_{g,TiL3} = (461.98 \pm 0.02)$  eV und  $t_{2g,TiL3} = (459.62 \pm 0.02)$  eV ausgelesen werden [303, 304]<sup>6,9</sup>. Für die Ti  $L_2$ -Kante sind in den Literaturmessungen die Werte bei  $e_{g,TiL2} = (466.96 \pm 0.02)$  eV und  $t_{2g,TiL2} = (465.05 \pm 0.02)$  eV und für die O  $K$ -Kante bei  $e_{g,OK} = (534.65 \pm 0.02)$  eV und  $t_{2g,OK} = (532.21 \pm 0.02)$  eV bestimmt wurden. Die

<sup>6,9</sup>In der Literatur wurde keine Messung dieser Art von Korn zu Korngrenze gefunden. Daher können an dieser Stelle nur Werte für Bulk-Proben herangezogen und als Vergleich genutzt werden.

Literaturwerte liegen in allen Fällen bei höheren Energien. Die berechneten Werte für die Kristallfeldaufspaltung aus den Literaturdaten ergeben sich zu  $\Delta E_{\text{TiL3}} = (2.36 \pm 0.03) \text{ eV}$ ,  $\Delta E_{\text{TiL2}} = (1.91 \pm 0.03) \text{ eV}$  und  $\Delta E_{\text{OK}} = (2.44 \pm 0.04) \text{ eV}$  [303]. Sie liegen damit zwischen den Werten, die für „Plus 1“ und die für die Kornbereiche von „Plus 2“ und „Minus“ berechnet wurden. In [Tabelle A.4](#) sind diese übersichtlich aufgetragen.

Es konnten Unterschiede der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Niveaus für zwei der drei Proben an der Korngrenze zu den Körnern aufgezeigt werden („Plus 1“ und „Minus“). Im Vergleich zu den Werten in den Körnern, sind die Werte im Bereich der Korngrenzen zu geringeren Energien im  $e_g$ -Niveau und höheren im  $t_{2g}$ -Niveau verschoben. Als Resultat hat die Kristallfeldaufspaltung  $\Delta E$  im Vergleich zu den Körnern, in den Korngrenzbereichen geringere Werte ( $\Delta e_g > \Delta t_{2g}$ ).

Unterschiede treten zwischen den beiden Plus-Pol-Proben auf. So weist „Plus 1“ einen deutlich reduzierteren Charakter als „Plus 2“ auf. „Plus 2“ ist von den Energiewerten eher mit der Probe „Minus“ vergleichbar. Anhand der Daten zu den Energieverschiebungen von „Plus 2“ ist nicht ersichtlich, wo das linke Korn aufhört und das rechte beginnt. Die Korngrenze konnte nicht ausgemacht werden.

In allen Fällen liegen die ermittelten Werten bei geringeren Energien, als in Bulk-TiO<sub>2</sub>-Daten gesehen. Die untersuchten Proben nahe dem Minus- und Plus-Pol sind demnach reduzierter, als aus der Literatur bekannt [303].

# Diskussion

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Arbeit weiter analysiert und mit Literaturstudien verglichen.

Die ersten beiden Unterkapitel beschäftigen sich mit den Ergebnissen der Messungen am ZnO. In diesem Zusammenhang wird die Frage diskutiert, ob das Material in dem vorliegenden Zustand für Messungen bei Flash Sinter-Parametern geeignet ist, die im Vakuum und unter dem Einfluss eines Elektronenstrahls stattfinden.

Im Folgenden wird das Augenmerk auf die Ergebnisse der ZnO-Dünnschichtfilmmessungen gelegt. Es wird die Realisierbarkeit der Flash-Sinter-Methode in diesem Material diskutiert und Vorteile gegenüber den konventionell verwendeten Grünkörpern erläutert.

Zudem wird eine Brücke zu dem bekannten Mechanismus des resistiven Schaltens (RS) geschlagen, die als Erklärung für Flash-Sinter-Phänomene dienen könnte.

Das Unterkapitel schließt mit der Analyse und Diskussion von präparationsbedingten Verunreinigungen im Material ab, welche einen großen Einfluss auf in-situ Messungen bei reduzierender Atmosphäre und fließenden Strömen haben.

Der zweite Teil der Diskussion geht auf die Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Messungen ein. Es wird diskutiert, welche Mechanismen dem Kornwachstum im elektrischen Feld ohne fließenden Strom zugrunde liegen. Im Anschluss wird auf die elektrodenabhängige Entwicklung der Mikrostruktur der gewachsenen Körnern eingegangen.

Das nächste Unterkapitel beschäftigt sich mit der elektronischen Struktur der, am Plus- und am Minuspol entnommenen TEM-Proben und wie diese zu interpretieren sind. Anhand von Literaturdaten und vorgenommenen Vergleichsmessungen wird aufgezeigt, wie verlässlich die EELS-Ergebnisse bei den gewählten Messparametern sind. Es wird eine Verbindung zwischen Kristallfeldaufspaltung und Stöchiometrie anhand von Literaturvergleichen erbracht. Dieser Teil der Diskussion schließt mit der Zusammenführung der Ergebnisse aus mikrostrukturelle und elektronenspezifische Analyse ab.

## 7.1. Ex und in-situ ZnO-Grünkörperuntersuchungen

In diesem Diskussionskapitel wird auf die Ergebnisse eingegangen, die in [Kapitel 4](#) zu den Untersuchungen an ZnO-Grünkörpern gemacht wurden.

### 7.1.1. Qualitätsunterschiede in den Grünkörpern

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit der kritischen Betrachtung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen an den Grünkörpern.

Wie in [Kapitel 4.3](#) aufgezeigt, gibt es deutliche Unterschiede im Verhalten und in der Kontamination von Grünkörpern mit und ohne Bindemittel unter dem Elektronenstrahl.

#### 7.1.1.1. Kontaminationsschicht durch Bindemittel

Die Grünkörper, die im Vorfeld mit einem Bindemittel hergestellt wurden, bilden bei erhöhten Temperaturen im TEM eine Kontaminationsschicht aus. Diese Schicht wies bei einer angelegten Temperatur von 417°C eine Dicke bis zu  $(35 \pm 0.3)$  nm auf. Weitere hochauflösende TEM-Untersuchungen konnten zeigen, dass das Wachstum einer Kombination aus Temperatur und Elektronenstrahl geschuldet ist. Zudem wurde das Auftreten nur an den Grenzflächen der Probe zum Vakuum beobachtet. Eine genaue Untersuchung der Zusammensetzung der Kontaminationsschicht wurde nicht durchgeführt. Da die verwendeten Bindemitteln Fremphasenelemente, wie Si oder Stickstoff im Bereich weniger at.% aufweisen, wird davon ausgegangen, dass es sich um Kohlenwasserstoffe handelt.

Im SEM konnten starke Aufladungseffekte beobachtet und bei längerer Bestrahlung die Ausbildung von Beschädigungen nachgewiesen werden. So wiesen Bereiche, in denen zur chemischen Analyse EDX Spektren aufgenommen wurden, starke Veränderungen der Probenoberfläche auf. Entsprechende Untersuchungen bei geringeren Beschleunigungsspannungen und Strahlströmen konnten keine Unterschiede im C-Anteil zwischen beschädigten und heilen Bereichen erbringen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Veränderung des Materials nur oberflächennah und keine Veränderung der lokalen, chemischen Zusammensetzung in dem darunterliegenden Bereich stattgefunden hat. Vergleichbare Beobachtungen sind bei Polymeren und organischen Proben unter einem Elektronenstrahl in der Literatur bekannt [305–309] und werden, wie hier, teilweise auf Kohlenwasserstoffverunreinigungen zurückgeführt.

Im Bereich des Flash Sinterns wurden in der bisherigen Literatur ausschließlich Studien



durchgeführt, die mithilfe des Elektronenmikroskops geflashte und konventionell gesinterte Proben verglichen haben [243, 310–312]. Es gibt zum Stand dieser Arbeit bisher keine elektronenmikroskopische Daten zum chemischen Zustand der Grünkörper vor dem eigentlichen Flash-Ereignis. Die oft herangezogenen XRD-Diffraktogramme können zwar den kristallographischen Charakter der Grünkörper und der geflashten Proben belegen, sowie Fremdphasen ausmachen [313], allerdings sind sie für die Detektion von organischen Verunreinigungen nicht ausreichend.

Bei den Untersuchungen der Grünkörper ohne zugesetzten Bindemittel, konnten weder Veränderungen der Probenoberfläche nach Elektronenstrahlbelichtung, noch das Auftreten einer Kontaminationsschicht um die einzelnen Partikel beobachtet werden.

#### **7.1.1.2. Einfluss der Kontaminationsschicht auf die elektrische Leitfähigkeit**

Aufgrund der geplanten Experimente mit angelegtem, elektrischen Feld und fließendem Strom müssen die Unterschiede in den Leitfähigkeiten zwischen den Grünkörpern aus ZnO und der auftretenden Kohlenstoffverunreinigung diskutiert werden.

ZnO weist bei Raumtemperatur eine elektrische Leitfähigkeit von  $7.261 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$  und in einem Temperaturbereich von  $450^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  Werte zwischen  $2 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  und  $2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  auf [261, 314, 315]. Die Leitfähigkeit für amorphen Kohlenstoff liegt bei Raumtemperatur zwischen  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$  und  $4.6 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$  [316] und bei einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  bei  $10^{-2} \text{ S/cm}$  [317]. Der Unterschied zwischen der Leitfähigkeit von C und ZnO liegt demnach bei Raumtemperatur bei vier Größenordnungen. Bei erhöhten Temperaturen im Bereich von  $450^\circ\text{C}$  steigt zwar die Leitfähigkeit des ZnO im Vergleich zum C stärker an, allerdings ist der Wert für C immer noch um 2 Größenordnungen höher. Die Ausbildung der Kohlenstoffverunreinigungen um die gesamte Probe kann demnach beim Anlegen eines elektrischen Stroms einen Kurzschlusspfad ausbilden.

Da die angestrebten Experimente in-situ – also mit aktiviertem Elektronenstrahl im TEM und SEM – mit dem Grünkörper als Ausgangsmaterial durchgeführt werden sollten, sind die Ausbildung von Kontaminationsschichten und die Beschädigung unter dem Elektronenstrahl nicht tragbar. Es ist nötig, entweder eine effektive Variante zur Reinigung der verwendeten Grünkörper zu finden, oder auf das Bindemittel bei der Herstellung zu verzichten.

Untersuchungen an Grünkörpern ohne Bindemittel haben sich hingegen als vielversprechend herausgestellt. Es konnte bei gleichen Vakuum-, Spannungs- und Strombedingungen im SEM bei längeren Belichtungszeiten der Probe keine Beschädigungen festgestellt werden.

### 7.1.2. Untersuchung der Grünkörper bei Flash-Sinter-Parametern

Eine deutliche Schrumpfung der ZnO-Grüнкörperproben, die ohne Bindemittel hergestellt wurden, wurde sowohl während der Heizexperimente, als auch während der Heiz-/Strom-Experimente im TEM und SEM beobachtet, obwohl eine Veränderung der Kornstruktur nicht festgestellt wurde ([Abbildung 4.6](#)). Die relative Probendichte konnte nicht eindeutig bestimmt werden, sodass nicht klar ist, ob die Schrumpfung vorwiegend auf Materialverlust zurückzuführen ist oder auch den Verlust von Porosität einschließt, wie es für Sinterverfahren in Literaturstudien diskutiert wird [82, 318–320].

#### 7.1.2.1. Flash Sintern an Grüнкörpern im TEM

Es ist nicht gelungen, ein Flash Sinter-Ereignis an den Grüнкörpern unter dem Elektronenmikroskop auszulösen, da keine Kompaktierung und Verdichtung des Materials zu sehen war, sondern lediglich Schrumpfprozesse.

Es wurde kein eindeutiger Unterschied zwischen den Experimenten bei sehr hohen Temperaturen ( $T = 960^\circ$ ) und bei moderaten Temperaturen mit angelegtem Feld ( $T = 400^\circ$ ,  $E = 1428 \text{ V/cm}$ ) festgestellt. In beiden Fällen wurde in der Mikrostruktur die Ausbildung von Agglomerationen an den Partikel/Vakuum-Grenzen beobachtet, welche augenscheinlich dieselbe Verteilung aufwiesen. Dies deutet darauf hin, dass die Hauptrolle des Stroms in der Jouleschen Erwärmung liegt.

#### 7.1.2.2. Fremdphasen und Elementzusammensetzungen

Die Untersuchungen im SEM haben gezeigt, dass sich auf den ZnO-Grüнкörperproben Ausscheidungen auf Pt-Basis bilden ([Abbildung 4.7](#)). Dies ist auf eine Schmelzreaktion der Pt-Leiterbahnen und einer dünnen Pt-Kontaminationsschicht zurückzuführen [34, 321, 322]. Letztere kann sich während der Pt-Abscheidung in der FIB auf der Probenoberfläche gebildet haben. So haben LEE et al. gezeigt [322], dass sich bei FIB-Behandlungen von nanoelektronischen Chips die Pt-Kontamination über einen Bereich von etwa  $2 \mu\text{m}$  ab dem Punkt der FIB-Pt-Abscheidung erstreckt.

Die EDX-Ergebnisse ([Abbildung 4.8](#)), in Verbindung mit den Beobachtungen des Massenverlustes, deuten darauf hin, dass sowohl Zn als auch O durch Sublimation und Desorption aus der Probe verloren gehen. Eine Umverteilung von Sauerstoff kann ebenfalls auftreten [323] und die EDX-Ergebnisse beeinflussen. Für die Pt-Kontaminationsschicht wird bei diesen Temperaturen dasselbe Verhalten erwartet. Die Reaktion des ZnO mit dem, in der FIB abgeschiedenen, Pt-basierten Material erschwert die Prüfung der Zusammensetzung

der montierten Proben. Zudem sind ab Temperaturen nahe des Pt-Schmelzpunktes Reaktion zwischen den Pt-Komponenten und dem Si aus den SiN-Membranen des MEMS-Chips nicht auszuschließen [324, 325].

### 7.1.2.3. Schmelzprozesse und Hot Spot-Bildung

Um die Pt-Leiterbahnen aufzuschmelzen, wie in [Abbildung 4.7 \(d\)](#) an der Leiterbahn am Plus-Pol im Kontaktbereich mit der ZnO-Grünschichtprobe zu erkennen ist, muss während des Versuchs die Schmelztemperatur von Pt ( $\Theta_{\text{Pt,Schmelz}} = 1768.85\text{ °C}$ ), bzw. die einer Mischphase überschritten werden [326]. Aus dem Pt-Zn-Phasendiagramm [327] geht hervor, dass die niedrigste Übergangstemperatur von fest zu flüssig bei  $\Theta_{\text{Pt-Zn,Schmelz}} = (1625 \pm 20)\text{ °C}$  (ca. 12 at.% Zn) liegt [328]. Bei einer angelegten Temperatur von  $T_{\text{Heizer}} = 400\text{ °C}$  muss durch den fließenden Strom und die Joulesche Erwärmung demnach mindestens eine Temperatur-Offset von  $1225\text{ °C}$  erzeugt worden sein. Für solche Temperaturbereiche konnten MILLER et al. [315] in ihren Forschungen zur Leitfähigkeiten des ZnO bei erhöhten Temperaturen aufzeigen, dass ab einem Temperaturbereich von  $1200$  bis  $1400\text{ °C}$  ein Materialverlust auftritt. Der Verlust sei auf das Verdampfen von Sauerstoffatomen zurückzuführen. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen dieser Arbeit und stellen eine Erklärung für den Schrumpfprozess dar.

Die hohen Temperaturen können durch die Bildung von Hot Spots an den Partikelgrenzen im Material und der damit verbundenen Entstehung von Perkulationspfaden zusammenhängen. Bei hohen Spannungen ist solch ein Verhalten auch in Literaturstudien beobachtet worden [329]. Sollte das elektrische System nicht schnell genug reagieren können und die angelegte Spannung durch ein Stromlimit begrenzen, kommt es zu dem, in [Kapitel 2.4.5](#) beschriebenen, thermischen Runaway-Prozess. Dieser schädigt das System nachhaltig. Da zum Vakuum hin per se keine Wärmeleitung geschieht, der Wärmetransport also nur durch Wärmestrahlung stattfinden kann, wird der Großteil der Temperatur über den Kontaktwiderstand zum Pt abgeführt [330–334]. Das hatte experimentell zur Folge, dass die Pt-Leiterbahnen am Pluspol an der Kontaktfläche der Probe zusammengeschmolzen sind.

Aus der Literatur ist bekannt, dass durch das Anlegen eines elektrischen Gleichstromfeldes bei erhöhter Temperatur ein Mikrostrukturgradient auftritt, der im Fall von ZnO zu größeren Körnern am Plus-Pol führt [275, 276, 335]. Eine mögliche Ursache dafür liegt in einem auftretenden Temperaturgradienten vom Plus- zum Minus-Pol, da verstärktes Kornwachstum mit höheren Temperaturen einhergeht [336]. Die Beobachtungen dieser

Arbeit zeigen, dass dieser Temperatur-Peak für das System zu gewaltig ist, als dass es ihm widerstehen kann. Das Aufschmelzen und der zeitgleiche Verlust der Leitfähigkeit ist die Folge.

### 7.1.3. Fazit

Es wurde die Elektronenstrahlstabilität und elektronenstrahlinduzierte Wachstumsprozesse von Kontaminationsschichten für Grünkörper mit und ohne Bindemittel diskutiert. Die in der Literatur oft verwendeten Grünkörper mit Bindemittel erwiesen sich für elektronenmikroskopische Untersuchungen als unzureichend, da die Ausbildung einer Kontaminationsschicht nicht verhindert werden konnte. Grünkörper ohne zugesetzte Bindemittel [236] konnten im TEM bei Flash Sinter-Parametern untersucht werden. Allerdings war die Kontrolle der Jouleschen Erwärmung und die daraus resultierende Bildung von Hot Spots in den Proben nicht möglich. Als Resultat ist der Grünkörper unkontrolliert geschrumpft, bzw. hat zum Aufschmelzen der Pt-Leiterbahnen geführt.

Die hier diskutierten, experimentellen Schwierigkeiten könnten in Folgestudien umgangen werden, indem von porösen Grünkörpern zu dicht-gewachsenen Dünnschichten gewechselt wird. Durch die Wahl von Substraten mit hohen Werten für die thermische Leitfähigkeit kann die Ableitung der Wärme deutlich erhöht und das eigentliche Probenmaterial auch bei hohen Temperaturen untersucht werden.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Nutzung von Serienwiderständen, die zu einer Limitierung des Stroms führen können. Hierdurch wäre das Experiment nicht länger von der Schaltgeschwindigkeit der Elektronik abhängig. Ein Nachteil bei dieser Methode wäre, dass der ideale Widerstand für jede Probe neu gefunden werden muss, da sich diese präparationsbedingt leicht voneinander unterscheiden (Lamellendicke  $t$  durch FIB- oder PIPS-Präparation) und sich somit das Stromlimit für das Erreichen (Stage II) und Halten (Stage III) des hohen, leitfähigen Zustands ändert.

## 7.2. In-situ ZnO-Dünnschichtuntersuchungen

Die in [Kapitel 5](#) untersuchten ZnO-Dünnschichten wurden verwendet, da die Temperaturentwicklung der ZnO-Grünkörper während der Messungen unter Flash-Parametern nicht kontrolliert werden konnten. Als Substrat wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ausgewählt, da es die beiden Eigenschaften, die für Flash Sinter-Untersuchungen im TEM wichtig sind, vereint:

- 1.) Es hat eine hohe, thermische Leitfähigkeit von  $\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 32.5 \text{ W/mK}$  [337]
- 2.) Der Wert der elektrische Leitfähigkeit ist gering und in einem Bereich von  $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10^{-10} \text{ S/cm}$  [337]

Daher kann gewährleistet werden, dass der angelegte Strom nicht durch das Substrat, sondern durch die ZnO-Schicht ( $\sigma_{\text{ZnO}} = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  [338]) fließt. Durch Joulesche Erwärmung generierte Temperaturanstiege können dabei effektiv von der Dünnschicht abgeleitet werden.

### 7.2.1. Flash-Annealing-Experimente

Das aufgenommene, elektrische Signal während der in-situ Messung des ZnOs bei Verwendung einer Spannungsrampe legt den Schluss nahe, dass es sich um ein Flash Sinter-ähnliches Experiment handelt. Im Spannungs- und Stromsignal und den daraus berechneten Werten für die Leistung und die elektrische Leitfähigkeit ([Abbildung 5.4](#)) finden sich die typischen drei Phasen des Flash Sinterns (Stage I, II und III; [Kapitel 2.4](#)) [70–72, 74]. Allerdings fallen die erhaltenen Werte deutlich stärker aus, als in der Theorie für Flash Sinter-Experimente an ZnO-Grünkörpern zu finden [229]. So ist in dem hier betrachteten Fall das elektrische Feld um den Faktor 45 größer, die Stromstärke erreicht Werte von  $3.65 \cdot 10^7 \text{ mA/mm}^2$  gegenüber  $150 \text{ mA/mm}^2$ , was in einer elektrischen Leitfähigkeit von  $1.58 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$  gegenüber  $7.5 \text{ S/cm}$  resultiert [229]. Es ist zu berücksichtigen, dass dem System keine zusätzliche Temperatur zugeführt wurde. In der Literatur liegen die Flash Onset-Temperaturen für ZnO, abhängig von der Feldstärke, bei  $550 - 800 \text{ °C}$  [28, 89, 229, 339].

#### 7.2.1.1. Vergleich der Dünnschichtexperimente mit der Literatur

Der beobachtete Flash-Prozess bei Raumtemperatur kann durch das Auftreten der Jouleschen Erwärmung erklärt werden. Der Temperaturanstieg im ZnO-Film aufgrund dieser Erwärmung wurde anhand der Leistungsdichte ([Abbildung 5.4](#)) und der Probengeometrie mithilfe von FEA-Simulationen abgeschätzt (siehe [Kapitel 5.4](#)). Für diese

Simulationen wurde die Unterseite der TEM-Lamellen auf Raumtemperatur fixiert und die Oberfläche als diffus strahlende Fläche angenommen. Durch letzteres konnte der Wärmeverlust aufgrund von Strahlung berücksichtigt werden. Die Maximaltemperaturen in der ZnO-Schicht lässt sich so auf Werte zwischen 400 °C und 450 °C bestimmen ([Abbildung 5.8](#)). Diese Werte sind abhängig von der Dicke  $t$  der TEM-Lamelle, welche zwischen 50 nm und 100 nm angenommen wurde. Die auftretenden Temperaturen in der Schicht liegen deutlich oberhalb der DEBYE-Temperatur für ZnO von  $T_D = 142.85$  °C [265]. Dies ist in Übereinstimmung mit einer Studie von MISHRA et al. [340], in der gezeigt wird, dass die DEBYE-Temperatur die minimal mögliche Onset-Temperatur für den Flash-Sinter-Effekt, unabhängig von den verwendeten Materialien, darstellt. Das Argument beruht auf der Annahme, dass der Flash Effekt durch nichtlineare Gitterschwingungen ausgelöst wird. Diese treten nur auf, wenn die Wellenlängen der Phononen kürzer sind als der Gitterebenenabstand des Materials [341]. Die Bedingung ist erst erfüllt, wenn die Temperatur des Materials gleich der DEBYE-Temperatur ist oder diese übersteigt [341]. Ein thermisch induzierter Diffusionsprozess im ZnO kann somit ausgeschlossen werden, da die Depositionstemperatur in der MAD bei  $T_{\text{Dep.}} = 680$  °C liegt und damit deutlich oberhalb des aus Joulescher Erwärmung vorhergesagten Temperaturbereichs. Auf die nötige Prozesstemperatur beim Sinterprozess wird in [Kapitel 7.2.2](#) detaillierter eingegangen und Vergleiche zu den, in der Literatur gefundenen Onset-Temperaturen und deren Beschreibung durch die Schwarzkörperstrahlung gezogen. Somit liegt es nahe, dass die Temperatur nicht allein für die mikrostrukturellen Veränderungen in der Schicht verantwortlich sein kann. Eine Kombination aus Temperatur, Strom und Feld scheint als Ursache wahrscheinlich.

Studien an ZnO bei reduzierender Atmosphäre zeigen, dass die Leitfähigkeit um 4 bis 5 Größenordnungen höher ausfällt, als unter normaler Atmosphäre [338]. Im TEM kann es bei Heizexperimenten unter Vakuumbedingungen ebenfalls zu reduzierenden Effekten an Keramiken kommen [342]. Allerdings kann dies den enormen Unterschied in der gemessenen Leitfähigkeit von  $1.58 \cdot 10^3$  S/cm gegenüber  $7.5$  S/cm bei vergleichbaren Flash Sinter-Experimenten an ZnO bei konventionellen Bedingungen (ein Faktor von 211) [229], nicht erklären.

#### **7.2.1.2. Mögliche, zugrundeliegende Prozesse**

Aufgrund der Beobachtung, dass nach Abschalten des elektrischen Feldes eine weiterhin erhöhte Leitfähigkeit des Systems gemessen wurde, scheint es wahrscheinlich, dass der hohe

Leitfähigkeitszustand eine gewisse Ähnlichkeit mit dem memristiven Zustand von ZnO hat. Dieses Phänomen wird üblicherweise auf elektrochemisch induzierte Sauerstoffleerstellenmigration zurückgeführt [139, 323, 343]. Der Zusammenhang wird in [Kapitel 7.2.3](#) näher betrachtet.

Eine weitere Möglichkeit, stellt die Bearbeitung der Proben mit der FIB dar. Diese kann zu einer Vielzahl von Veränderungen in der Probe führen, wie treibende Kräfte für Korngrenzbewegungen durch die Schaffung freier Oberflächen [205], Defektbildung [344, 345] und lokale Stöchiometrieänderungen [344]. Der Einfluss der FIB auf die präparierten Oberflächen und Grenzflächen der ZnO-Dünnschicht wird in [Kapitel 7.2.4](#) näher diskutiert.

### 7.2.1.3. Vergleiche mit in der Literatur beschriebenen Effekten

Wie in [Kapitel 2.4](#) bereits beschrieben, wird der Effekt des Flash Sinterns auf verschiedene Ursachen zurückgeführt. So ist die Entstehung großer Populationen von Frenkel-Defekten häufig als Erklärung für das Flash-Sintern von Bulk-Proben genannt [114]. Da ihre Existenz in Flash Sinter-Prozesses mittlerweile stark diskutiert ist, wird solch ein Auftreten vernachlässigt [73, 115, 116].

Ein weiterer Mechanismus, der zur Erklärung des unterschiedlich starken Kornwachstums und folglich Massentransports an Anode, bzw. Kathode<sup>7.1</sup> beim Flash Sintern herangezogen wird, geht davon aus, dass die Korngrenzen wesentlich heißer werden als die umgebenden Körner [73, 346]. Dies stellt eine zusätzliche Triebkraft für die atomare Diffusion dar [73, 346]. Es wird argumentiert, dass diese mikroskopischen Wärmegradienten aufgrund des Raumladungswiderstands und folglich der erhöhten Stromdichte an den Kontakten zwischen einzelner Partikeln entstehen [73, 346]. Solche Veränderungen an den Korngrenzen scheinen in dem hier gezeigten Fall eine unwahrscheinliche Ursache für die erhöhte Leitfähigkeit zu sein. Für den Effekt wäre ein Netzwerk aus Korngrenzen nötig, welche die Anode und Kathode miteinander verbinden. An einigen Stellen in der Lamelle existieren Einzelkörner (siehe [Abbildung 5.3 \(b\)](#)), die einen solchen Perkolationsstrompfad unterbinden<sup>7.2</sup>.

Eine weitere, diskutierte Ursache für den Flash-Effekt ist die Ausbildung von Flüssigphasen (liquid-phase transformation) an den Grenzflächen zwischen den Partikeln aufgrund lokalen

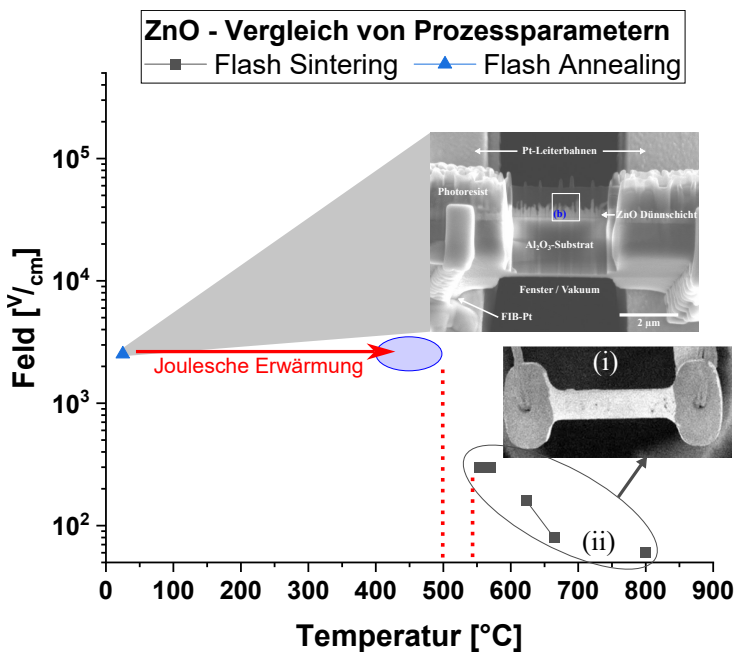
<sup>7.1</sup>Der Ort des Kornwachstums ist im DC-Feld materialabhängig, wie später diskutiert wird.

<sup>7.2</sup>In dem hier diskutierten Fall wird die TEM-Lamelle als 2D-Struktur angenommen. In 3D-Systemen, also mit einer Lamellenbreite, die über die gemittelte Partikelgröße des ZnO hinausgeht ist diese Argumentation nicht haltbar.

Aufschmelzens, die solch eine Perkulationsstrompfad schaffen [17, 274, 347, 348]. Ein Aufschmelzen konnte im TEM an den Grenzflächen vom Substrat zur Dünnschicht und von der Dünnschicht zum Photoresist jedoch nicht beobachtet werden.

### 7.2.2. Gegenüberstellung der Prozessparameter von Flash Annealing und Flash Sintering und Beschreibung der Temperaturentwicklung

Um das Phänomen des Flash Annealings an ZnO-Dünnschichten mit, in der Literatur gezeigten, Flash Sinter-Experimenten an ZnO-Grünkörpern [28, 89, 229, 339] zu vergleichen, wurden die Experimente in ein Feld-Temperatur-Diagramm in [Abbildung 7.1](#) eingezeichnet. Die blaue Ellipse zeigt den Temperatur-Bereich an, der durch die Joulesche Erwärmung erreicht wird, wie in FEA-Simulationen ermittelt. Die so erreichte Spitzentemperatur kommt nahe an den Temperaturbereich heran, der für Flash Sinter-Experimente an ZnO in der Literatur angegeben wird [28, 89, 229, 339]. Allerdings ist anzumerken, dass die Joulesche Erwärmung für die Flash Sinter-Experimente nur unzureichend in der Literatur diskutiert werden.



**Abbildung 7.1.** – Vergleich der Prozessparameter Feld und Temperatur für Flash Sintern und Flash Annealing an ZnO-Proben. Der blaue Bereich schließt den, aus den FEA-Simulationen, gewonnen Temperaturbereich mit ein, der durch die Joulesche Erwärmung entsteht. Das Bild der „Hundeknochen“-Probe (i) ist aus [349] entnommen. Die Daten zu den verschiedenen Flash Sinter-Untersuchungen an ZnO (ii) finden sich in [28, 89, 229, 339].



### 7.2.2.1. Modelle für die Temperaturentwicklung

RAJ et al. [71] haben für die Bestimmung der Temperatur-Entwicklung von Flash Sinter-Experimenten das Modell der Schwarzkörperstrahlung vorgeschlagen. Mit diesem Modell haben ZHANG et al. an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dotiertem ZnO einen Onset-Temperaturergebnisse von  $564^\circ\text{C}$  bis  $628^\circ\text{C}$  bei einer Feldstärke von  $300\text{ V/cm}$  ermittelt [350]. In weiteren Studien von ZHANG et al. [89] und PHUA et al. [318] wurde mit dem Schwarzkörperstrahlungsmodell Onset- und Stage III-Temperaturen von undotiertem ZnO an normaler Atmosphäre in einem Bereich von  $1050$  bis  $1845^\circ\text{C}$  errechnet. Diese Berechnungen unterscheiden sich jedoch stark, abhängig von den gewählten Stromstärken und Emissivitäten  $\epsilon$  des Materials. In diese Experimente spiegelt sich auch die Problematik bei der Wahl des Schwarzkörperstrahlungsmodells für Flash Sinter-Experimente wider. Der Emissionsgrad der Materialien sollte im Idealfall  $\epsilon = 1$  sein [275]. Dies gilt allerdings nur für Schwarzkörper. Für Keramiken ist der Wert immer  $\epsilon < 1$ , in Abhängigkeit von der Temperatur und der Wellenlänge des Lichts. Des Weiteren wird die aus der STEFAN BOLTZMANN Gleichung [351] resultierende Forderung, dass der Quotient aus Temperaturänderung und Umgebungstemperatur deutlich kleiner als 1 ist ( $\Delta T/T_0 \ll 1$ ) für den Fall von Stage II vernachlässigt [351]. Zudem wird die Spannung durch die Probe verwendet, um die Leistung zu berechnen. Eine 4-Punkt-Messung des Spannungsabfalls an 8 Mol-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$ , der aufgrund der Kontaktwiderstände beim Erreichen von Stage II auftritt, zeigt, dass dieser zu signifikant ausfällt, als dass er als vernachlässigbar angenommen werden kann [352]. Zudem wird die lineare Schrumpfung des Materials durch die Verdichtung nicht beachtet. So überschätzt die Nichtbeachtung der Kontaktwiderstände die Temperatur, wohingegen das außer Acht lassen der Schrumpfungprozesse sie unterschätzt. Aus diesen Gründen sind quantitative Vergleiche mit dem Schwarzkörperstrahlungsmodell schwierig und nur als Schätzwert zu nutzen.

STORION et al. [353] haben für undotiertes ZnO mit einem anderen Ansatz eine Onset-Temperatur im Bereich von  $600$  bis  $675^\circ\text{C}$  bestimmt. Da bei diesen Experimenten eine thermische Isolierschicht ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver) um das Material verwendet wurde, um Wärmeverluste durch Strahlung zu vermeiden, konnte die geschätzte Proben temperatur nicht mit dem Modell der Schwarzkörperstrahlung berechnet werden. Stattdessen wurde ein Modell zur Abschätzung der Proben temperatur in Stage III vorgeschlagen, welches Wärmeverluste durch Leitungskontakte und Konvektion berücksichtigt [353].

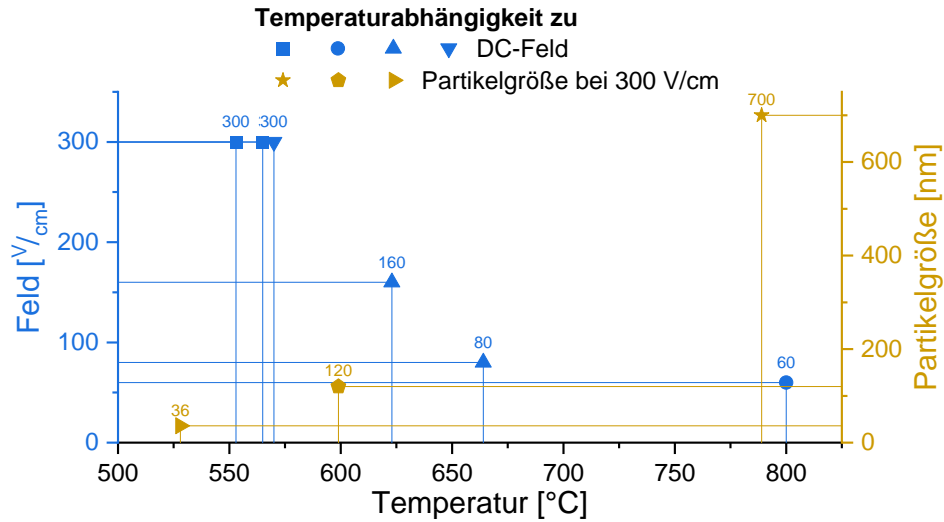
Die in der vorliegenden Arbeit aufgezeigten Ergebnisse im TEM berücksichtigen neben der Wärmestrahlung die Wärmeleitung über Kontaktwiderstände. Der Faktor der Konvektion kann im Vakuum vernachlässigt werden. Um eine gute Vergleichbarkeit mit Literaturdaten zu erhalten, sollte daher ein Modell genutzt werden, welches alle nötigen Komponenten, abhängig von der Atmosphäre, in der der Flash Sinter-Versuch stattfindet, betrachtet. Das Modell von STORION et al. [353] erfüllt diese Bedingungen. Unter Beachtung der durch das angelegte Feld induzierten Jouleschen Erwärmung, sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in Übereinstimmung mit den Trends, die aus den Ergebnissen von STORION et al. [353] gewonnen werden konnten.

### 7.2.3. Resistives Schalten als mögliche Erklärung

In diesem Kapitel soll die Hypothese diskutiert werden, dass dem Flash-Sinter-Prozess das Phänomen des RS zugrunde liegen könnte. Dieser Prozess, der für Speicheranwendungen genutzt wird und weiterhin Gegenstand umfangreicher Untersuchungen ist [138–140], scheint überraschend analog zu dem, des Flash Sinterns abzulaufen. Wie bei einem Flash-Ereignis ist RS durch einen abrupten und nicht linearen Anstieg der Leitfähigkeit infolge des Anlegens eines elektrischen Feldes gekennzeichnet, welches in der Regel durch ein Stromlimit begrenzt wird, um einen dielektrischen Zusammenbruch des Materials zu vermeiden. Wie auch der Flash Sinter-Effekt wird RS in einer Vielzahl von elektrischen und ionischen Materialien beobachtet, darunter Oxide, Telluride, Selenide und Polymere [138–140]. Schätzungen der für RS erforderlichen Leistungsdichten liegen in demselben Bereich, wie sie für Flash Sintern erforderlich sind.

#### 7.2.3.1. Resistives Schalten vs. Flash Sintern

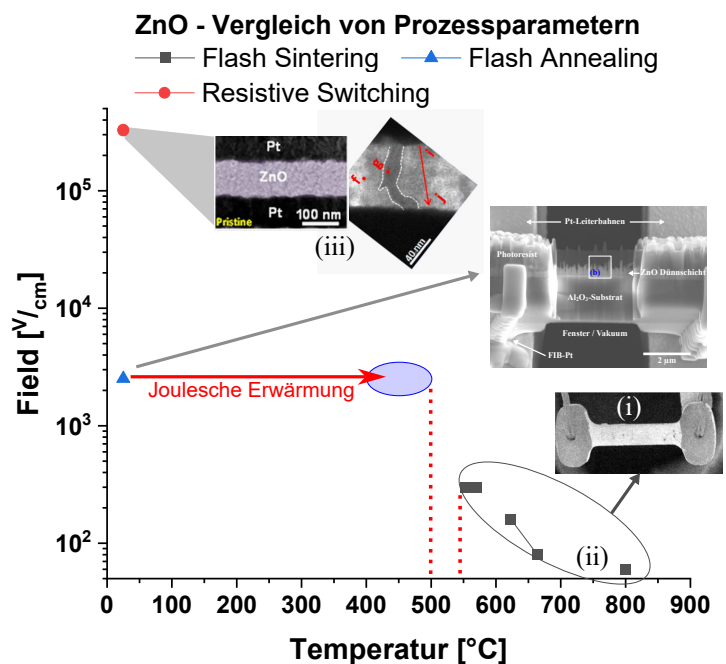
Trotz der scheinbaren Ähnlichkeit zwischen Flash Sintern und resistivem Schalten unterscheiden sich die beiden Mechanismen deutlich: RS wird typischerweise bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein Temperaturanstieg durch Joulesche Erwärmung ist dabei nicht berücksichtigt. Außerdem fallen die Materialdimensionen deutlich kleiner aus als beim Flash Sintern und der Prozess erfordert größere Felder. Diese Unterschiede sind jedoch erklärbar. So lässt sich der Bedarf von höheren Feldern bei RS durch die niedrigere Temperatur rechtfertigen (vergleichbar mit [Abbildung 5.4](#)). Dies stimmt mit Beobachtungen überein, bei denen die Onset-Temperatur beim Flash Sintern geringer ausfällt, je höher das angelegte Feld ist [116]. Ein Vergleich dieser Parameter aus verschiedenen Studien findet sich in [Abbildung 7.2](#) (linke Achse) [28, 89, 229, 339]. Vergleiche der Ergebnisse aus



**Abbildung 7.2.** – Vergleich von Feld und Temperatur sowie Partikelgröße und Temperatur bei konstantem Feld für Flash Sintern-Untersuchungen an ZnO. Die Datenpunkte für die feldabhängigen Messungen stammen aus [28, 89, 229, 339] und für die unterschiedlichen Partikelgrößen aus [275].

anderen Studien zeigen, dass die Onset-Temperatur bei einem konstanten elektrischen Feld geringer ausfällt, je geringer die Partikelgröße in den Grünkörpern ist [275]. Dies ist in **Abbildung 7.2** (rechte Achse) grafisch dargestellt. In **Abbildung 7.3** ist die Onset-Temperatur und das benötigte, elektrische Feld für die verschiedenen Mechanismen gegenübergestellt. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Bedingungen für Flash und RS findet sich in

**Abbildung 7.3.** – Vergleich der Prozessparameter Feld und Temperatur für Flash Sintern, Flash Annealing und resistives Schalten an ZnO-Proben. Der blaue Bereich schließt den, aus den FEA-Simulationen, gewonnen Temperaturbereich mit ein, der durch die Joulesche Erwärmung entsteht. Das Bild der „Hundeknochen“-Probe (i) ist aus [349] entnommen. Die Daten zu den verschiedenen Flash Sinter-Untersuchungen an ZnO (ii) finden sich in [28, 89, 229, 339]. Das Bild (iii) zum resistiven Schalten und die entsprechenden Daten sind aus [145] entnommen.



**Tabelle 7.1.** – Vergleich typischer Prozessparameter für Flash Sinter- und resistive Schaltprozesse. Aufgeführt sind charakteristische Längen entlang der Feldrichtung und Breiten senkrecht zum Feld. Der Temperaturbereich gibt die Ofentemperatur an und berücksichtigt nicht die Joulesche Erwärmung. Die Daten sind verschiedenen Quellen aus der Literatur entnommen [17, 138–140, 229, 234, 250, 273, 346, 354–358]

	<b>Flash Sintern</b>	<b>Resistives Schalten</b>
<b>Probenlänge</b>	3 – 25 mm	10 nm – 2.5 $\mu\text{m}$
<b>Probenbreite</b>	0.5 – 5 mm	10 nm – 1 mm
<b>Felder</b>	10 – 1500 V/cm	$10^4$ – $10^6$ V/cm
<b>Temperaturbereich</b>	30 – 1500 °C	25 – 30 °C
<b>Leistungsdichte</b>	10 – 50 mW/mm <sup>3</sup>	10 – 100 mW/mm <sup>3</sup>

**Tabelle 7.1.** Die physikalischen Ursachen von RS sind komplex und hängen von den zu schaltenden Materialien, der Geometrie der Probe und den Elektrodenmaterialien ab. Dennoch haben sich mehrere eindeutige Mechanismen herauskristallisiert, die sowohl in der Wissenschaft als auch in der Speicherindustrie Konsens gefunden haben. Bei Metalloxiden, die die Grundlage für ReRAM-Speicher bilden [141], ist der sogenannte Valenzänderungsmechanismus für RS verantwortlich [133, 138–140]. Er beruht auf der elektrochemischen Erzeugung mobiler Ionen (im Regelfall Sauerstoffleerstellen) an Oberflächen, Korngrenzen und Grenzflächen, die als Reaktion auf das Feld wandern, unterstützt durch den Temperaturanstieg aufgrund der Jouleschen Erwärmung. In den meisten Fällen wandern die Leerstellen entlang leitender Bahnen, wie in [Abbildung 2.12 \(c\)](#) schematisch dargestellt. Nachdem die leitenden Filamente zunächst durch einen als Galvanoformung bekannten Prozess gebildet wurden, kommt es zu einer reversiblen Widerstandsschaltung, indem die leitenden Filamente teilweise neu gebildet werden und reißen. Direkte Beweise für das Vorhandensein der leitenden Filamente finden sich in AFM<sup>7.3</sup>- und TEM-Studien [138, 145, 323].

Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung von RS in Speichersystemen ist das reversible Hin- und Herschalten des Materials zwischen hohem und niedrigem, leitfähigen Zustand nach dem ersten Galvanisierungsschritt [145]. Grundsätzlich können sich die metastabilen, leitfähigen Filamente mit hoher Leitfähigkeit auflösen oder in sich zusammenbrechen, wenn die Ionenabwanderung zu schnell oder das Filament nur geringe Dimension hat. Dies wurde durch verschiedene Studien zur Auswirkung von Temperatur und Strombegrenzungen (diese steuert den Durchmesser der Filamente) auf die Stabilität der Filamente bestätigt [139, 359]. Die Geometrie und die thermischen Eigenschaften

---

<sup>7.3</sup>Rasterkraftmikroskop

der umgebenden Materialien wirken sich ebenfalls auf die Stabilität der Filamente aus und können zu einer Umwandlung zwischen flüchtigen und nicht flüchtigen Schaltmodi führen [139]. Dies deutet darauf hin, dass das Schalten stark von den Heiz- und Kühlraten beeinflusst wird.

Im Gegensatz dazu haben nur sehr wenige Flash-Studien das „Umschalten“ des Flash-Zustands mit hoher Leitfähigkeit untersucht, da der Flash-Prozess in der Regel mit dem Sintern und damit mit der Verdichtung des Materials einhergeht. Dies erschwert die Bestimmung intrinsischer Leitfähigkeit. In den Studien, die an vollständig dichtem Materialien durchgeführt wurden, konnte jedoch festgestellt werden, dass der Flash-Zustand mit hoher Leitfähigkeit nach Entfernen des Feldes zumindest teilweise erhalten bleibt [312, 339]. Überdies gibt es Berichte, dass geflashte Materialien erneut geflasht werden können [360, 361], was eine Parallele zum sogenannten „Schwellenwertschalten“ darstellt, wie er bei flüchtigen Speichermedien (Volatile Memory) verwendet wird. Bei diesem Effekt kehrt der Zustand hoher Leitfähigkeit nach Abschalten des Feldes in einen Zustand niedriger Leitfähigkeit zurück.

#### **7.2.4. Ga-Verunreinigung durch den Einsatz der FIB**

In [Kapitel 7.1.2.2](#) wurde bereits die Verunreinigung der Probenoberflächen von Grünkörpern im FIB durch die Nutzung von Prozessgasen diskutiert. Ein weiterer Faktor ist die ungewollte Implantation von Ga-Atomen durch den Einsatz von Ionen. Dieses Thema ist in der Literatur bekannt und weitgehend diskutiert [205, 344, 362, 363]. Hierbei werden im FIB durch die Nutzung der Ga-Quelle zum „Schneiden“ der TEM-Lamellen ungewollt Ga-Ionen in die Oberfläche des Probenmaterials eingebracht. Unter ungünstigen Bedingungen kann die Ga-Konzentration auf FIB-präparierten Oberflächen bis zu 30 at.% betragen, bei einer maximalen Tiefe von 35 nm. ISHITANI et al. [364] haben die Ga-Konzentrationen an einer Si/W-Probe unter verschiedenen Streuwinkeln untersucht. Erhebliche Mengen an Ga (bis zu  $\approx 30$  at.%) sammelten sich dabei in der redeponierten Schicht nach dem Freischneiden an, während der Ga-Gehalt im amorphisierten Bereich am Rand in vielen Fällen weniger als 30 at.% betrug. Bei metallischen Proben ist dieser kontaminierte Bereich einige Nanometer dick und kann durch spezielle „Abduschprozeduren“ bei geringer Beschleunigungsspannung und niedrigen Winkel zur Probensenkrechten verringert werden [364].

#### 7.2.4.1. Photoresist als Ga-Reservoir

Im Regelfall wird bei der FIB-Prozedur im Vorfeld eine Schutzschicht aus W oder Pt auf die Probe aufgebracht, um solche Ga-Verunreinigungen an der Oberfläche und auch an den Schnittkanten der Lamellen zu verringern [365–367]. In den, in dieser Arbeit gezeigten Messungen an ZnO-Dünnschichten ist die Wahl dieses Schutzmaterials allerdings hinderlich. Es musste gewährleistet sein, dass bei den Flash Sinter-Experimenten auf den MEMS-Chips der angelegte Strom über die Dünnschicht und nicht über die Schutzschicht der FIB-Präparation abfließt. So wurde für die FIB-Präparation ein organisches Schutzmaterial, ein im Vorfeld über die gesamte Dünnschicht aufgebracht Photoresist, genutzt (zu sehen in [Abbildung 5.3](#)). ZHANG et al. [368] haben in ihrer Studie den spezifischen, elektrischen Widerstand eines Polymers aus Polymethylmethacrylat (PMMA) auf einem Si-Substrat untersucht und auf  $\rho_{\text{PMMA}} > 2 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  gemessen. In einer weiteren Studie [369] wurde der elektrische Widerstand für PVA zu  $\rho_{\text{PVA}} > 6.13 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  bestimmt. Da sich die Zusammensetzungen der beiden Polymere nicht stark voneinander unterscheiden, wird angenommen, dass der elektrische Widerstand des Photoresists in derselben Größenordnung wie der, des PMMAs, bzw. PVAs liegt. Dieser Photoresist hat bereits für katalytische Untersuchungen an  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  und  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  von RODDATIS et al. am Institut für Materialphysik, Göttingen, die Probenoberfläche effektiv vor Ionenschäden schützen können [370].

STEM-Messungen konnten zeigen, dass an der Grenzfläche zwischen ZnO und dem Photoresist nach Erreichen des hohen, leitfähigen Zustandes (Stage III) Kontrastunterschiede aufgetreten sind ([Abbildung 5.13 \(b\)](#)). Mittels EELS-Analyse wurde dieser Bereich als Ga-angereichert ermittelt ([Abbildung 5.13 \(d\)](#)). Die Auswertung der atomaren Zusammensetzung der Bereiche ergab, dass sich eine Gallium-Oxid-Schicht über die gesamte Grenzfläche ausgebildet hat. Die genaue Zusammensetzung ist dabei unklar. Möglich wären, dass es sich um eine Ga-dotierte ZnO-Schicht [371–375], eine Mischphase zwischen ZnO und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [376], oder um die Ausbildung einer unstöchiometrische  $\text{Ga}_2\text{O}_x$ -Schicht handelt. Für letztere kann anhand der EELS-Messungen ([Kapitel 5.5.2](#)) die Zusammensetzung als Mischungen von  $\text{Ga}_2\text{O}_x$  mit  $2.45 < x < 3.2$  angenommen werden. Ähnliche Ergebnisse konnten TAO et al. [377] bei Untersuchungen zur Auswirkungen von Ga-Implantation im FIB auf Goldschichtsubstrate feststellen. Anhand von XPS<sup>7.4</sup>-Messungen wurde beobachtet, dass, nach einer Wärmebehandlung von 350 °C, die Ga-Ausscheidungen aus einer Mischung von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_x$  bestehen. Hierbei war die unstöchiometrische  $\text{Ga}_2\text{O}_x$ -

---

<sup>7.4</sup>Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Zusammensetzung dominant, da sich  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  im Vakuum oder in einer sauerstoffarmen Umgebung nicht leicht bildet [378].

#### 7.2.4.2. Monte-Carlo-Simulationen zur Ionenimplantation

Monte-Carlo-Simulationen der Ga-Implantation für den statischen ([Abbildung 5.15](#)) und dynamischen Fall ([Abbildung 5.16](#) und [Abbildung 5.17](#)) konnten bestätigen, dass der Ga-Anteil im Photoresist im Vergleich zum Beschuss von ZnO doppelt so hoch ausfällt. Zudem werden die Ionen deutlich tiefer ins Material eingebracht. Es ist daher davon auszugehen, dass der Photoresist mit Ga angereichert ist und während der TEM-Untersuchungen als ein Ga-Reservoir fungiert. Bei erhöhten Temperaturen, wie es durch die Joulesche Erwärmung bei fließendem Strom der Fall ist, werden diese Atome mobil und bilden an der Grenzfläche zum ZnO eine  $\text{Ga}_2\text{O}_x$ -Kontaminationsschicht, bzw. eine ZnO:Ga-Schicht. Sobald die Schicht geschlossen ist, führt diese den elektrischen Strom ab. Ihre Leitfähigkeit liegt, je nach Zusammensetzung, Druck und Temperatur, zwischen 100 [379] und  $3000 \text{ S/cm}$  (ZnO mit 4 at.% Ga bei  $T = 250 \text{ °C}$  and  $p_{\text{O}_2} = 10^{-8} \text{ atm}$ ) [380]. Dass es sich um reines  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  handelt, ist unwahrscheinlich. Die Leitfähigkeit dieses Materials würde mit steigender Temperatur abnehmen. Im Vergleich zu der temperaturabhängigen, elektrischen Leitfähigkeit von ZnO, welche zwischen  $\sigma_{\text{ZnO}}(25 \text{ °C}) = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  und  $\sigma_{\text{ZnO}}(420 \text{ °C}) = 1 \text{ S/cm}$  liegt und einen exponentiellen Verlauf hat [338], fallen die Leitfähigkeiten von Ga-dotiertem ZnO, bzw. einer separat gebildeten, unstöchiometrischen  $\text{Ga}_2\text{O}_x$ -Schicht um Faktoren zwischen 10 und 20 höher aus [371–375, 381].

#### 7.2.4.3. Retardierende Leitfähigkeit als Folge von Ga/ZnO-Mischphase

Die weiterhin hohe Leitfähigkeit zu verschiedenen Zeitpunkten nach Abschalten des Flash-Experiments – nach 7 Tagen lag diese noch bei  $T(168 \text{ h}) = 276.48 \text{ S/cm}$  – ist ebenfalls auf die Bildung einer GaO-/ZnO-Mischphase zurückzuführen ([Abbildung 5.10](#)). In einer Sinter-Studie an  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - und ZnO-Pulver, welches im Verhältnis  $1/9$  gemischt wurde, konnten Änderungen in der Leitfähigkeit nach dem Sinterprozess beobachtet werden [376]. So wies die  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO}_9)$ -Mischphase nach der Sinterbehandlung bei  $1723 \text{ °C}$  eine deutlich höhere Leitfähigkeit bei Raumtemperatur auf als reines ZnO oder  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [376]. Die Werte lagen in einem Leitfähigkeitsbereich von  $13 \text{ S/cm}$  bis  $37 \text{ S/cm}$ , welcher in der Literatur für reines ZnO nur bei Temperaturen oberhalb von  $600 \text{ °C}$  gemessen wurden [338].

Da nach Abschalten des Experiments die Temperaturerhöhung durch die Joulesche Erwärmung wegfällt und das System auf nahezu Raumtemperatur herunterkühlt, ist ein Abfall



der Leitfähigkeit auf einen Wert von  $515.79 \text{ S/cm}$  nachzuvollziehen [382]. Die beiden letzten, deutlich geringeren Werte in der Leitfähigkeit wurden außerhalb des TEM-Vakuums durchgeführt. Daher sind Oxidationsprozesse wahrscheinlich, die unter anderem schlecht leitfähiges  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  gebildet haben können und damit den Anteil einer hoch leitfähigen Kontaminationsschicht schmälern.

#### 7.2.4.4. Minimierung der Ga-Konzentration

Versuche, die Ga-Kontamination zu minimieren, bzw. zu entfernen, wurden bereits bei der FIB-Präparation der Proben durchgeführt. So wurde bei der oben erwähnten „Abduschprozedur“ mit einem niederenergetischen Ionenstrahl (geringer als 3 keV) gearbeitet. Die Entfernung der  $\text{Ga}^+$ -Ionen außerhalb des FIBs wurde mit einem Plasmareiniger durchgeführt. Andere Methoden sind unter anderem die Reinigung mit einer NanoMill [383] und PicoMill [384]. Es ist jedoch experimentell schwierig, solche ex-situ Methoden effektiv auf TEM-Lamellen anzuwenden, die bereits auf einen MEMS-Chip montiert sind. Die gleichzeitige Reinigung beider Seiten der Lamelle ist aufgrund der SiN-Membran des MEMS-Chips und dem geringen Winkel zwischen Probe und Chip nicht möglich.

Aus diesem Grund wurde in [Kapitel 5.5.4](#) ein in-situ TEM-Reinigungsversuch vorgestellt, um nicht nur die Ga-Ionen zu entfernen, sondern die gesamte Photoresist-Schicht. Dazu wurde in das ETEM Sauerstoffgas bei einem Partialdruck von 1 mbar eingelassen. Unter Verwendung des Elektronenstrahls wird ein reaktives Sauerstoffplasma gezündet, welches Kohlenstoffkontaminationen, oder in dem hier gezeigten Fall, den Photoresist (75.77 Gew. – % C, 14.40 Gew. – % O) oxidieren kann. LINDNER et al. [385] konnten in ihren in-situ Experimenten mit Langmuir-Sonden-Messungen im ETEM zeigen, dass durch das Einlassen von Edelgasen in das ETEM-Oktagon unter der Verwendung des Elektronenstrahls ein Plasma gebildet wird. Auf diese Weise war es möglich, den Photoresist in ausgewählten Bereichen zu oxidieren. STEM und STEM-EELS- Aufnahmen dieser Arbeit zeigen allerdings, dass sich an den Rändern des elektronenbelichteten Bereichs amorphe Strukturen ausgebildet haben. Diese konnten als Ga-reich analysiert werden ([Abbildung 5.20](#)) und erwiesen sich bei erneuter Belichtung als plasmaresistent. Parallelen finden sich in der Literatur bei den Aufwuchsprozessen zu  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . So verwenden JAMWAL et al. [386] ein Sauerstoffplasma, um stabiles  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  zu generieren.

Aus diesem Ergebnis lässt sich schlussfolgern, dass die Nutzung eines reaktiven Sauerstoffplasmas im TEM die Kohlenstoffverbindungen des Photoresist oxidieren und somit die Probenoberfläche reinigen können, sich allerdings durch die vorherige Anreicherung mit FIB-Ga elektronen- und plasmastabile Galliumoxide ausbilden.



Eine weitere, vielversprechende Methode zur Reinigung von, auf MEMS-Chips aufgebrachtten Proben, zeigen KWNO et al. [387]. Das Anbringen der TEM-Lamellen auf den MEMS-Chip erfolgte erst nach der Reinigung der Probenoberfläche mit FIB-Ar-Ionen. EDX-Untersuchungen bestätigten, dass die Ga-Anteile entfernt wurden. Auch wurde eine FIB-C-Schutzschicht verwendet, welche unter Verwendung des Plasma-Cleaners vor dem Einbau in das TEM abgetragen werden kann [388]. Weiterhin finden sich in der Literatur [388] Ansätze, Kohlenstoff-Schutzschichten zu entfernen, indem die Probe für eine sehr geringe Zeit einer Butan-Flamme (2600 °C) ausgesetzt wird. Eine Verbesserung der Kristallinität der deponierten FIB-Pt-Kontakte konnte in diesem Fall beobachtet werden.

#### 7.2.4.5. Unterschiede zwischen der Flash-annealten und Ga-kontaminierten Probe

Die in Kapitel 5.3 und Kapitel 5.5 betrachteten Proben zum Flash-Annealing und der Ga-Verunreinigung unterscheiden sich in ihren Anfangswiderständen. So weist die in Kapitel 5.3 diskutierte Probe eine Leitfähigkeit von  $\sigma_{\text{ZnO}} = (41.49 \pm 0.08) \text{ S/cm}$  und einen spezifischen Widerstand von  $\rho_{\text{ZnO}} = (0.024 \pm 0.005) \Omega \text{ cm}$ . Die Werte der Probe, bei der die Ga-Kontaminationen (Kapitel 5.5) festgestellt wurden, lagen bei  $\sigma_{\text{ZnO,Ga}} = (0.35 \pm 0.07) \text{ S/cm}$  und  $\rho_{\text{ZnO,Ga}} = (2.52 \pm 0.03) \Omega \text{ cm}$ . Sie unterscheiden sich um den Faktor 100. Eine mögliche Erklärung liegt in der verstrichenen Zeit zwischen FIB-Behandlung und TEM-Untersuchung. So wurde die erste Probe direkt nach Aufbringen der Lamelle auf den MEMS-Chip im TEM untersucht. Die Untersuchung der zweiten Probe fand über eine Woche nach ihrer Fertigstellung statt. Daher ist es möglich, dass metallisches Ga, welches sich durch die FIB-Präparation an der Oberfläche angelagert haben könnte, zur Leitfähigkeit und damit zum früheren Auftreten des Flash-artigen Effekts beigetragen hat. Durch die lange Zeit der zweiten Probe an normaler Atmosphäre könnten vorhandene Ga-Verunreinigungen oxidiert sein, was augenscheinlich eine geringere Leitfähigkeit zu Beginn der TEM-Untersuchung zur Folge gehabt hat.

#### 7.2.4.6. Neu-Interpretation der Phasen des Flash Sinterns

Durch das Einbringen der Ga-Fremdatome in das Probenmaterial aufgrund der Behandlung mit der FIB müssen die drei Bereiche des Flash-Sinterns neu interpretiert werden:

In Stage I, der Inkubationsphase, werden durch die steigende Temperatur der Jouleschen Erwärmung, die Ga-Atome mobil und reagieren mit dem Sauerstoff in dem Photoresist, sowie des ZnO und lagern sich an der besagten Grenzfläche an.

Sobald diese Schicht von Elektrode zu Elektrode geschlossen ist, kommt es zu dem, für Stage II erwarteten, starken Anstieg in der elektrischen Leitfähigkeit.

Da dem System eine Strombegrenzung vorgegeben ist, springt dieses in den stromkontrollierenden Modus, reduziert die angelegte Spannung und hält das System in einem Zustand hoher, elektrischer Leitfähigkeit (Stage III). Es wurde allerdings kein Flash-Ereignis – Verdichtung des Materials, Kornwachstum – ausgelöst, sondern nur die thermische Formation einer leitfähigeren Ga/ZnO-Schicht begünstigt.

Da dieser Prozess im elektrischen Signal identisch mit dem des Flash-Sinterns ist, kann dieser fehlinterpretiert werden. Die chemische Analyse belegt allerdings eindeutig, dass **kein** Flash-Sinter-Phänomen beobachtet werden konnte, sondern der Effekt auf die Verunreinigung des Probenmaterials mit Ga zurückzuführen ist.

### 7.2.5. Fazit

Nach dem Umstieg auf das ZnO-Dünnschichtprobensystem konnte im TEM ein Ereignis festgestellt werden, welches im elektronischen Signal dieselben Merkmale wie ein Flash Sinter-Effekt aufweist. Aufgrund dieser Ergebnisse konnte die Hypothese aufgestellt werden, dass das zugrundeliegende Phänomen, dem des RS ähnelt. Zusammenhänge und Unterschiede zwischen diesen beiden Effekten wurden daraufhin diskutiert. Die Unterscheidung zwischen Flash Sintern und RS scheint eher ein Unterschied in der Längenskala und der Temperatur, bei der der Prozess stattfindet, zu sein, als ein grundlegender Unterschied in der Phänomenologie.

Im Folgenden wurde auf die, durch die FIB-Präparation auftretende, Ga-Verunreinigung des Probenmaterials näher eingegangen. Es konnte gezeigt und diskutiert werden, dass die daraus resultierenden Mischphasen zwischen ZnO und Ga zu der Bildung einer leitfähigen Schicht führt. Dieser Formierungsprozess weist starke Ähnlichkeiten zu den drei Phasen des Flash Sinter-Prozesses auf und kann als ein solcher fehlinterpretiert werden. Somit kann geschlossen werden, dass es sich bei den Flash-ähnlichen Ereignissen im TEM größtenteils um Effekte handelt, die auf die Bildung einer Ga-ZnO-Schicht zurückzuführen sind.

## 7.3. Post-mortem DC Rutil-Untersuchungen

Im Folgenden wird ein Diskussionsansatz geliefert, der lediglich den Einfluss des elektrischen Feldes auf einen bereits verdichteten Körper bei hohen Temperaturen betrachtet. Die entsprechenden Ergebnisse wurden in [Kapitel 6](#) vorgestellt.

Der erste Abschnitt geht auf das Kornwachstum unter thermischer Aktivierung im statischen Feld ein. Im Anschluss werden auftretende Anomalien in der Mikrostruktur näher diskutiert. Zum Schluss wird auf die elektronische Struktur des gesamten Systems näher eingegangen und Verbindungen zu anderen Oxid-Materialien unter Einfluss von elektrischen Feldern und erhöhter Temperatur gezogen.

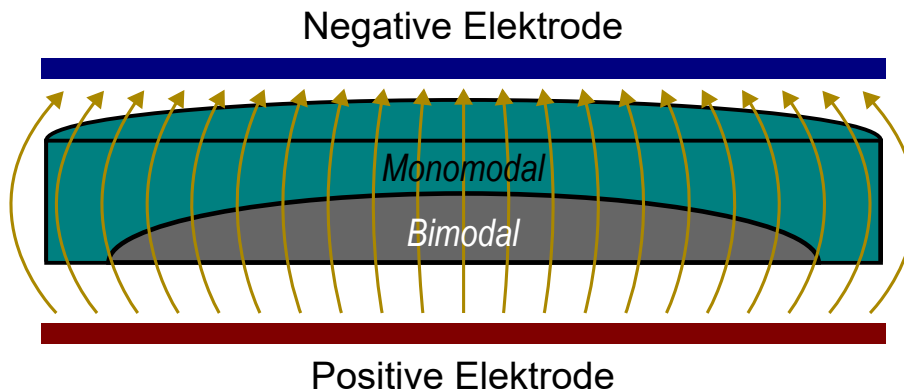
### 7.3.1. Mikrostrukturelle Entwicklung

Im Folgenden wird auf das elektrodenabhängige Kornwachstum während der vorangegangenen Temperatur/Feld-Experimente eingegangen. Es werden verschiedene Aspekte, wie Poren- und Rissbildung, beleuchtet und mittels EBSD und HRTEM Spezialfälle von Korngrenzen diskutiert.

#### 7.3.1.1. Kornwachstum unter thermischer Aktivierung mit statischem Feld

Anhand der Messungen in [Kapitel 6.3](#) konnte das  $\text{TiO}_2$ , welches für 10 h bei einer Temperatur von  $1350^\circ\text{C}$  einem elektrischen Feld von  $94\text{ V/mm}$  ausgesetzt wurde, der Rutil-Phase zugeordnet werden. Vorherige Vermutungen, dass ebenfalls die Anatase-Phase vertreten sei, konnte durch XRD-Diffraktogramme nicht bestätigt werden.

Anhand von SEM- und EBSD-Untersuchungen wurde festgestellt, dass Unterschiede in der Korngröße vom Minus- zum Pluspol existieren ([Abbildung 6.5](#) bis [Abbildung 6.9](#), sowie [Abbildung 6.10](#)). Ausgehend vom Minus-Pol, bis zur Hälfte der Probe, kommt es zu einem monomodalen Kornwachstum mit einer Durchschnittskorngröße von  $(29 \pm 6)\ \mu\text{m}$ . Im restlichen Teil sind neben kleinen, auch deutlich größere Körner auszumachen. Es liegt ein bimodales Kornwachstum vor. Dies ist im Zentrumsbereich der Querschnittsfläche der Tablettenprobe am stärksten ausgeprägt. Die durchschnittliche Korngröße der zweiten Phase beträgt  $(76 \pm 7)\ \mu\text{m}$ . Die abnormal gewachsenen Körner sind ab der halben Distanz von Kathode zu Anode auszumachen. Je größer die Entfernung vom Zentrumsbereich zum Rand wird, desto später (auf der Achse Kathode-Anode) setzt das abnormale Wachstum ein. An den Randbereichen konnten EBSD-Untersuchungen zeigen, dass das bimodale Kornwachstum nahe des Pluspols komplett ausbleibt. In [Abbildung 7.4](#) ist schematisch



**Abbildung 7.4.** – Schematische Darstellung des unterschiedlichen Kornwachstums über die Probe. Die elektrischen Feldlinien sind in Gelb eingezeichnet.

aufgezeichnet, wie sich das Kornwachstum über die Probe zu verhalten scheint. Eine mögliche Erklärung, weshalb das Wachstum abnormaler Körner in den Randbereichen auf Seiten des Pluspols ausbleibt, wäre eine inhomogenes, elektrische Feld über die gesamte Probe. In [Abbildung 7.4](#) wurde dies bereits angedeutet.

Des Weiteren sind in den SEM-Übersichtsaufnahmen ([Abbildung 6.4](#)) und den größer dargestellten Bereichen ([Abbildung 6.5](#)) Riss- und Porenbildung über die Probe auszumachen. Die Rissbildung setzt sich vermehrt in großen Körnern nahe des Pluspols durch. Eine mögliche Erklärung dafür liegt in der Anisotropie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. So kühlt das System nach Abschalten der Temperaturkontrolle unterschiedlich schnell ab und es kommt zu thermisch-spannungsinduzierter Rissbildung [389, 390]. Ein vermehrtes Auftreten von Poren ist an den Korngrenztrippelpunkten auszumachen. Dies ist durch den Pore-Drag-Effekt zu erklären, sodass durch das Kornwachstum getrieben, kleine Poren an diesen Stellen „gefangen“ werden [38, 64, 391].

Die Texturanalyse mittels EBSD zeigt auf, dass über die Probe keine Vorzugstextur vorliegt. Weder im Bereich des monomodalen Kornwachstums, noch im Bereich der großen Körner. Daraus kann geschlossen werden, dass das elektrische Feld kein beschleunigtes Wachstum entlang einer definierten Richtung forciert.

In Referenzmessungen des Ausgangsmaterials – bei 1250 °C und ohne angelegtes Feld gesintertes TiO<sub>2</sub>, welches nach dem Abkühlen erneut bei 1350 °C für 10 h gehalten wurde – konnten PREUSKER et al. monomodales Kornwachstum mit einer durchschnittlichen Korngröße von  $(9.72 \pm 6.03) \mu\text{m}$  über die gesamte Probe bestimmen [290, 392]. Ein Ausbleiben des starken Kornwachstums, bzw. die Stagnation dessen kann durch mehrere Punkte erklärt werden. So ist in vergleichbaren Messungen von RHEINHEIMER et al. an

STO ebenfalls eine Stagnation des Kornwachstums aufgetreten [393]. Die Argumente dafür liegen bei diesem Fall in dem Konzept der kritischen Triebkraft [393–395], dem Zener pinning [64, 73, 274, 395, 396], dem Pore Drag-[54, 397–399] oder dem Solute Drag-Modell [47, 49, 50, 398, 400].

Für die Messungen am  $\text{TiO}_2$  könnte neben dem Konzept der kritischen Triebkraft ebenfalls das Pore Drag-Modell [38, 401] als Ursache für die Stagnation des Kornwachstums stehen. Eine erhöhte Anzahl von Poren an den Korngrenztrippelpunkten deuten darauf hin [290].

### 7.3.1.2. Zwillingskornausbildung

Um Zwillingsbildung kristallographisch zu bestätigen, müssen die Kristalle in eine Zonenachse ausgerichtet werden, in der die Zwillingsene von der Kante aus betrachtet werden kann. Um den (101)-Zwilling in Rutil zu betrachten, sind daher die  $[010]$ ,  $[101]$ ,  $[111]$  Projektionen sinnvoll [294]. Anhand von HR-STEM-Aufnahmen wurden drei Korngrenzbereiche analysiert. Zwei in der Nähe der positiven Elektrode und eine weitere im Bereich des Minuspols. Die Ergebnisse an der positiven Elektrode zeigen, dass es sich in beiden Fällen um Zwillingskorngrenzen handelt.

An „Plus 1“ [Abbildung 6.13 \(d\)](#) konnte festgestellt werden, dass die Zonenachse in der  $[0\bar{1}0]$ -Projektion orientiert ist. Aus Beugungsbildern im rechten und linken Korn konnte der Winkel zwischen  $(\bar{2}00)_L \bowtie (\bar{2}00)_R \equiv (54.63 \pm 1.2)^\circ$  bestimmt werden. Dieser ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten für die  $(\bar{3}01)$ -Zwillingskorngrenze [295]. Der erwartete Winkel liegt bei  $54.7^\circ$  [61].

Die Zonenachse an „Plus 2“ in [Abbildung 6.14](#) ist in der  $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Projektion orientiert. Der auf dem STEM-Bild in [Abbildung 6.14 \(e\)](#) gemessene Winkel liegt zwischen  $(\bar{1}10)_L \bowtie (\bar{1}10)_R \equiv (135.3 \pm 2.4)^\circ$ . Aus den Beugungsbildern in [Abbildung 6.14 \(d\)](#) ergeben sich ein Winkel zwischen  $(\bar{1}10)_L \bowtie (\bar{1}10)_R \equiv (137.4 \pm 1.2)^\circ$ . Beide liegen in den Fehlerbereichen des jeweils anderen. Diese Operation erzeugt (101)-Zwillinge mit einem charakteristischen Winkel zwischen der c-Achse von  $114.4^\circ$  und komplementär bei  $65.6^\circ$  (durch eine Drehung um  $180^\circ$  um die Normale der (101)-Ebene) [294, 402–405].

Anhand der Analyse über EBSD konnten alle Korngrenzen, die entlang der entsprechenden, für „Plus 1“ und „Plus 2“ gefunden Ebenen, die zu den Zwillingsbeziehungen passenden Winkel aufweisen, wurden in [Abbildung 6.16](#) aufgetragen. Abhängig von der Qualität der Indizierung ist in den Daten zu sehen, dass in allen Fällen zwischen zwei großen

Körnern eine Zwillingsbeziehung besteht. Eine Vergleichsmessungen mit einer Probe ohne Behandlung im elektrischen Feld kann an dieser Stelle nicht erbracht werden, da solche Proben nicht vorlagen. Es ist allerdings anzunehmen, dass die Zwillingskornbeziehungen vereinzelt auftreten, wie auch in den Bereichen nahe des negativen Pols in den untersuchten Proben zu sehen ist.

### 7.3.1.3. Mögliche Mechanismen für die Zwillingskornausbildung

Die Tatsache, dass sich Zwillingskorn Grenzen leichter im  $\text{TiO}_2$  bilden als andere Korngrenzen, liegt daran, dass diese eine geringere Grenzflächenenergie aufweisen. So haben LEE et al. die Korngrenzenergie relativ zu einer Bulk-Probe für den (101) Pseudozwilling auf  $124 \text{ mJ/m}^2$  und den (301) Reflexionszwilling auf  $420 \text{ mJ/m}^2$  bestimmt [61]. Im Gegensatz zu der ermittelten freien Oberflächenenergie von  $1333 \text{ mJ/m}^2$  (entlang (101)) und  $1588 \text{ mJ/m}^2$  (entlang (301)) ist die Bildung einer symmetrischen Zwillingskorn Grenze somit energetisch günstiger [61, 406]. Dies erklärt, warum sich ein Zwilling unter Kornwachstum eher formiert als eine ungeordnete Korngrenze. Allerdings wird durch die Energiebilanz nicht geklärt, warum diese Symmetriebeziehung gehäuft an der positiven Elektrode auftritt.

YANG et al. konnten in einer Studie zeigte, dass für Flash gesintertes  $\text{TiO}_2$  unter Gleichstrombedingungen das Vorhandensein von Zwillingskorn Grenzen in der Nähe der positiven Elektrode zunimmt [27]. Diese Beobachtung steht in Zusammenhang mit einer höheren Sauerstoffleerdichte [407–410]. Andere Studien konnten zeigen, dass sich planare Defekte, wie Stapelfehler und Zwillingsgrenzen, in der Regel durch lokales Zusammenwachsen von Sauerstoffleerstellen bilden [408]. Dieser Punkt soll in den nachfolgenden Abschnitten zur elektronischen Struktur in verschiedenen Bereichen der Probe analysiert werden.

Eine weitere Möglichkeit, die zur Bildung von Zwillingskorn Grenzen führt, ist der Abbau von Verspannungen im Material. Dazu untersuchten LI et al. die plastische Verformung von Flash gesintertem  $\text{TiO}_2$  [407]. Es konnte aufgezeigt werden, dass die Bildung von Nanotwins und Stapelfehler im Nanometerbereich zur Reduktion von Verspannungen geführt und das Material auf diesem Wege duktiler gemacht hat gegenüber vergleichbaren Materialien, die keinen Flash Sinter-Prozess durchlaufen sind.

Durch XRD-Messungen (Kapitel 6.3) konnten bestätigt werden, dass die vorliegenden Probe keine nennenswerten Verspannungen aufweist.

### 7.3.2. Stöchiometrische Änderungen aufgrund der Elementzusammensetzung

Die zu diskutierenden Ergebnisse zur stöchiometrischen Verteilung über die Proben finden sich in [Kapitel 6.5](#), [Abbildung 6.19](#). Durch die hohen Fehlerbereiche, die aufgrund der starken systematischen und statistischen Fehler der EELS-Messungen von „Plus 1“ und „Plus 2“ entstehen, kann nicht davon ausgegangen werden, dass „Plus 1“ einen geringeren Sauerstoffanteil aufweist als die anderen Proben.

Dennoch sind deutliche Unterschiede zwischen den Korngrenzen am Pluspol auszumachen. Während für „Plus 2“ kein Unterschied zwischen Körnern und Korngrenze in der Stöchiometrie gefunden wurde, ist davon auszugehen, dass für „Plus 1“ ein Unterschied besteht. Ein Indiz dafür liefern die Ergebnisse am Minuspol, welche eine ähnliche Tendenz wie die Mittelwert von „Plus 1“ aufweisen. Bei der „Minus“-Messung fällt der systematische Fehler aufgrund der in [Kapitel 6.5.2](#) beschriebenen Punkte deutlich kleiner aus, was das Ergebnis zuverlässiger macht. Der Bereich der Korngrenze ist gegenüber den Körnern mit Sauerstoff angereichert.

Aus den Stöchiometrieuntersuchungen kann daher lediglich geschlossen werden, dass die Korngrenzen und Körner über die Probe kein systematisches Verhalten aufweisen. Die Abweichungen an der Anode fallen im Besonderen ins Gewicht, da eine der Korngrenzen, entgegen aller Erwartungen aus der Literatur, gar keine Änderung in der Stöchiometrie aufweist.

Somit kann nicht gesagt werden, dass das elektrische Feld einen systematischen Einfluss auf die Ausbildung einer bestimmten, polarisationsbedingten Stöchiometrie hatte.

### 7.3.3. Tendenzen aus der Kristallfeldaufspaltung

Wie bereits in [Kapitel 6.5.2.1](#) kurz beschrieben, werden im Folgenden lediglich die Werte der Kristallfeldaufspaltung  $\Delta E$  für die Diskussion verwendet und nur in einem geringen Maß auf Tendenzen, die sich aus den  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Niveaus ergeben, eingegangen.

Die prägnantesten Änderungen in den Energien finden sich in der Kristallfeldaufspaltung der Ti  $L_3$ -Kante. Dies liegt einerseits an den Verhältnissen der Intensitäten der beiden Peak-Bereiche [411]. Theoretisch ist ein Verhältnis von  $L_3$ - zu  $L_2$ -Kante von  $2/1$  erwartet, praktisch kann dieses Verhältnis von  $1/1$  bis etwa  $4/1$  variiert [411]. Zudem fällt aufgrund der Verbreiterung der Dispersionsrelation die Separation der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Niveaus an der  $L_2$ -Kante nicht so stark aus, wie an der  $L_3$ -Kante [412].

Wie schon aus den stöchiometrischen Verhältnissen ersichtlich, unterscheiden sich die beiden Proben am Pluspol stark. „Plus 1“ weist einen hohen Energieunterschied zwischen den Kornbereichen und der Korngrenze auf. Auch ist die durchschnittliche Kristallfeldenergie im Mittel um 0.34 eV geringer als für „Plus 2“.

Bei „Plus 2“ ist erneut keine Änderung von Korngrenze zu Körnern erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass nur eine geringe Störung der Koordination über den Korngrenzbereich vorliegen, da nur in solch einem Fall die Kristallfeldaufspaltung maximal ist, bzw. bei einem konstanten Wert bleibt<sup>7.5</sup>. Somit scheinen keine mikrostrukturellen Änderungen zwischen Sauerstoff- und Titanatomen im Bereich der Korngrenze bei „Plus 2“ vorzuliegen. In der Literatur wurde keine Korngrenze gefunden, die in der Stöchiometrie und im elektrischen Signal den umliegenden Körnern gleicht. Eine mögliche Erklärung wäre, dass es sich um eine hochsymmetrische, kohärente Korngrenze handelt, deren Versetzung in den Atomen so minimal ausfällt, dass dies nicht detektierbar ist.

„Minus“ zeigt dieselbe Tendenz zwischen Kristallfeldenergie in den Körnern und der Korngrenze, wie sie in „Plus 1“ auszumachen ist. Der Energieunterschied fällt allerdings etwas geringer aus (0.19 eV). Dennoch liegt die durchschnittliche Kristallfeldaufspaltungsenergie in den Körnern deutlich oberhalb der für „Plus 1“ gemessenen. Sie deckt sich mit dem Energielevel von „Plus 2“.

Aus diesen Messungen geht hervor, dass eine starke Variation in der Mikrostruktur vorliegt, aus welcher allerdings nicht auf einen Feldeffekt geschlossen werden kann.

### **7.3.3.1. Zusammenhang zwischen Elementzusammensetzung und Kristallfeldaufspaltung**

Wie in [Kapitel 6.5.2.1](#) beschrieben, sind Vergleiche mit Literaturwerten zu den konkreten Positionen der Energiekanten aufgrund der Fehlerbehaftung zwar schwierig, allerdings können die Werte der Kristallfeldaufspaltung miteinander verglichen werden. MOBALLEGH et al. haben in ihrer Studie an TiO<sub>2</sub> EEL-Spektren für verschiedene stöchiometrische Verhältnisse von TiO<sub>x</sub> mit  $1.677 < x < 1.992$  aufgenommen [285]. Der verwendete Sammelwinkel des von MOBALLEGH et al. verwendeten Elektronenmikroskops betrug 37.6 mrad und ist damit mit den in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen vergleichbar. Aus den aufgenommenen Spektren kann ein Zusammenhang zwischen Stöchiometrie und den Energiekanten von Ti *L*<sub>2,3</sub> und O *K* erkannt werden. Dabei wurde eine Verschiebung der Ti *L*<sub>2,3</sub>-Kanten zu geringeren Energien mit stärker werdender Reduktion festgestellt.

---

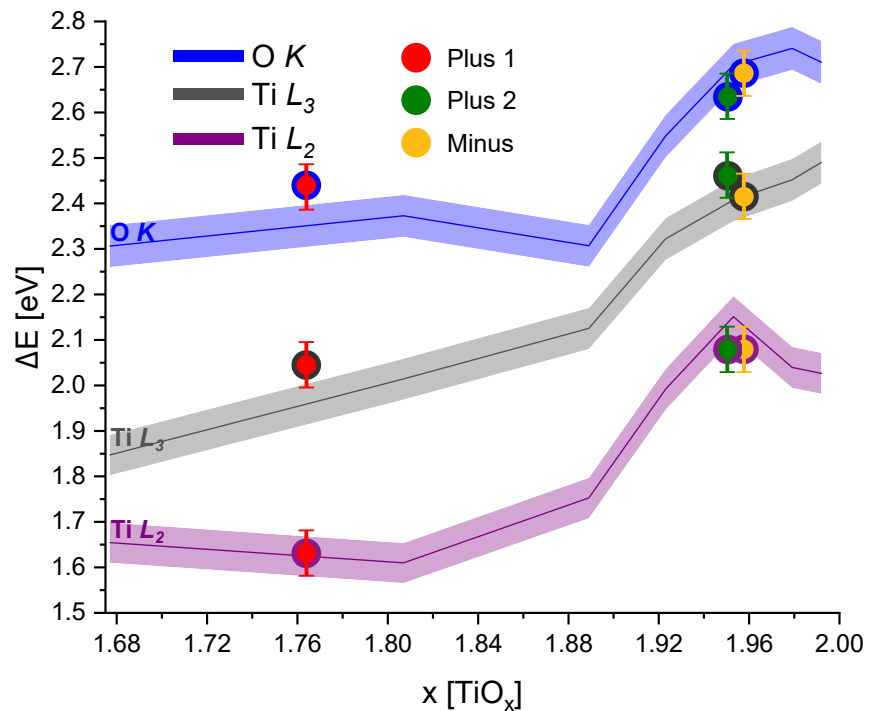
<sup>7.5</sup>An dieser Stelle wird angenommen, dass die Kristallfeldaufspaltung im Bereich der Körner dem ungestörten Wert für TiO<sub>2</sub> entspricht.



Die einzelnen Spektren der Studie von MOBALLEGH et al. wurden auf die, in [Kapitel 6.5.4](#) präsentierte Weise ausgewertet, sodass die Daten zur Kristallfeldaufspaltung mit denen aus dieser Arbeit, verglichen werden können. Die so ermittelten Kurven zur Stöchiometrie in Abhängigkeit der Kristallfeldaufspaltung sind in [Abbildung A.25](#) zu finden. In diesem Graph stellt die Zusammensetzung  $\text{TiO}_{1.667}$  die Phase dar, die am weitesten von der stabilen Rutil-Modifikation entfernt ist. Laut Literatur entspricht diese der Magnéli-Phase mit der Zusammensetzung  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  [413, 414]. In [Abbildung 7.5](#) finden sich diese Kurven mit den  $\text{TiO}_2$  Daten aus der vorliegenden Arbeit. Es wurden die Mittelwerte für die Kristallfeldaufspaltung aus den Kornbereichen von „Plus 1“, „Plus 2“ und „Minus“ mit den entsprechenden Fehlern eingetragen ( $y$ -Achse). Für die Positionen auf der  $x$ -Achse wurden die Mittelwerte aus den Ergebnissen zur Elementzusammensetzung gewählt. Die entsprechenden Fehlerbalken wurde aus Gründen der Übersicht nicht mit in den Plot aufgenommen. Trotz der enormen Fehlerbereiche bei der Elementzusammensetzung sind mit den genutzten Werten qualitativ ähnliche Verläufe zu erkennen.

Ein Vergleich mit den Kristallfeldaufspaltungswerten von den Korngrenzbereichen ist an dieser Stelle nicht sinnvoll. In der Vergleichsstudie wurden keine Korngrenzen untersucht. Aufgrund des starken Bruchs in der Symmetrie an solchen Grenzen sind deutlich unterschiedliche Ausprägungen der Kristallfeldaufspaltung zu erwarten.

**Abbildung 7.5.** – Berechnung der Kristallfeldaufspaltung anhand von Literaturdaten aus der ein direkter Zusammenhang zwischen Stöchiometrie  $\text{TiO}_x$  und  $\Delta E$  ablesbar ist [285]. Die Durchschnittswerte für die  $\text{Ti } L_{2,3}$ - und  $\text{O } K$ -Kanten für die Kornbereiche der drei Proben „Plus 1“, „Plus 2“ und „Minus“ sind eingezeichnet.



### 7.3.3.2. Abhängigkeit der Energiekantenpositionen der EELS-Messungen vom Kippwinkel

Aus Literaturdaten ist die Änderung des stöchiometrischen Verhältnisses der Probe in Abhängigkeit des Kippwinkels bekannt [296]. Allerdings konnte keine Studie gefunden werden, die sich mit den Auswirkungen auf die Energiekantenpositionen während der EELS-Messungen beschäftigt. Aus diesem Grund wurde eine Vergleichsuntersuchungen an einem STO-Einkristall durchgeführt, die sich mit der den Energiekantenpositionen für Ti  $L_{2,3}$  und O  $K$  in Abhängigkeit des Kippwinkels  $\tau$  beschäftigt. Der Sammelwinkel wurde bei diesen Messungen größer gewählt und damit vergleichbar zu dem, für die  $\text{TiO}_2$ -Untersuchen.

Anhand der durchgeführten Vergleichsmessung kann gezeigt werden ([Abbildung 6.18](#)), dass die Kristallfeldaufspaltung der Ti  $L_3$ -Kante bei Änderung des Kippwinkels  $\tau = 0^\circ$  auf  $7^\circ$  eine maximale Streuung von 0.008 eV um den Mittelwert  $\Delta E_{L_3} = 2.257$  eV aufweist. Die Energiekantenpositionen der in dieser Arbeit untersuchten Elemente und damit die Kristallfeldaufspaltung ist somit nur in einem sehr geringen Maß vom Kippwinkel der Probe beeinflusst.

Der oben gezeigte Vergleich zur Studie von MOBALLEGH et al. kann damit herangezogen werden. Anhand dieser Daten kann eine deutlich konkretere Aussage zu den stöchiometrischen Verhältnissen der verschiedenen Lamellen getroffen werden. So passen die stöchiometrischen Ergebnisse von „Minus“, aufgrund der methodenbedingten, geringeren Fehler bereits sehr gut in das aufgezeigte Bild. Auch scheinen die ermittelten Mittelwerte für das stöchiometrische Verhältnis von  $\text{TiO}_x$  als deutlich konkreter angenommen werden zu können, als dass dies aus den hohen Fehlerbalken ersichtlich war.

So kann geschlussfolgert werden, dass der Sauerstoffanteil in den Körnern der „Plus 1“-Lamelle geringer ist, als in den Körnern von „Plus 2“ und „Minus“.

### 7.3.3.3. Vergleichbarkeit der Kristallfeldaufspaltungen mit verschiedenen Literaturdaten

Es konnten aus weiteren STEM-EELS-Untersuchungen Werte ermittelt werden, die sich im Groben mit den, in dieser Arbeit ermittelten Daten decken ([Tabelle A.4](#)) [303, 304]. Da solche Studien in der Regel an Bulk-Material durchgeführt und Korngrenzen nicht betrachtet werden, sind im Folgenden die Kristallfeldenergien der Kornbereiche heranzuziehen.

Für das konkrete Beispiel mit der Vergleichsstudie von PANEPINTO et al. ergeben sich Übereinstimmungen für „Plus 2“ und „Minus“ bei Ti  $L_3$ , aber nicht bei den anderen Kanten [304]. Hingegen deckt sich „Plus 1“ mit den Literaturdaten zu O  $K$ . Allerdings ist bei der Aufnahme dieser Daten ein kleiner Sammelwinkel von 14.1 mrad gewählt wurde (im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit verwendeten Sammelwinkel von 46.9 mrad). In solch einem Fall nährt man sich der Dipol-Auswahlregel immer stärker an, je kleiner der Sammelwinkel gewählt wird [209]. Dies wäre eine Erklärung für die Unterschiede in den Energiekanten.

Andere, mit XANES<sup>7.6</sup> ermittelte, Kristallfeldaufspaltungsenergien spiegeln die Energiewerte, wie sie in „Plus 2“ und „Minus“ für Ti  $L_2$  und O  $K$  gefunden wurden, wider [415]. Dennoch weist „Plus 1“ Ähnlichkeiten mit Ti  $L_3$ , aber nicht mit den anderen Kanten auf. Da bei XANES-Messungen die Dipol-Auswahlregeln gelten, was wiederum einem sehr kleinen Sammelwinkel entspricht, ist es ratsam, die Messungen mit EELS-Messungen unter der Verwendung von großen Sammelwinkeln zu vergleichen.

Anders verhält es sich mit Tendenzen, die auch in Literaturdaten gesehen werden. Betrachtet man die oben gezeigten Literaturwerte der TEM- und XANES-Messungen, kann bei einer Verringerung der Kristallfeldaufspaltung die stärkere Änderung im  $e_g$ -Niveau (im Vergleich zum  $t_{2g}$ -Niveau) ausgemacht werden. So sind auch die größeren Unterschiede zwischen Literaturwerten von  $e_g$ -Niveaus zu denen in „Plus 1“ und „Minus“ (wieder im Vergleich zu den  $t_{2g}$ -Niveaus) zu finden. Solch eine Verschiebung des  $e_g$ -Peak zu niedrigeren Energiebereichen weist auf die Bildung von Sauerstoffleerstellen und eine Änderung der Valenz des Ti-Atoms hin. Dies konnten LIAO et al. an Untersuchungen von  $\Sigma 5$ -Korngrenzen in  $\text{TiO}_2$  nachweisen [416]. Auch wird solch ein Verhalten oft auf die Bildung von Magnéli-Phasen im  $\text{TiO}_2$  zurückgeführt, bei der ebenfalls das  $e_g$ -Niveau zu geringeren Energien hin verschoben wird [417]. Magnéli-Phasen sind als reduzierte Rutilphasen mit der Zusammensetzung  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  definiert, deren Mikrostruktur sich durch periodisch induzierte planare Defekte, sogenannten Scherebenen, in der Rutilmatrix auszeichnet [418]. Die Konfiguration der O-Atome um ein Ti-Atom in einer Scherebene unterscheidet sich von der in der Rutilmatrix, ähnelt dabei aber der in  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

SUN et al. untersuchten für Rutil drei Korngrenzen, die in unterschiedlichen Atmosphärenbedingungen hergestellt wurden [408]. Die mittels TEM in reduzierter Atmosphäre untersuchte Probe zeigt eine Verschmierung der Ti  $L_{2,3}$ -Peaks an der Korngrenze. Dabei scheinen die  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Niveaus sich anzunähern, was auf einen gemischten Valenzzustand

<sup>7.6</sup>Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

des Ti von +3 und +4 hindeutet<sup>7.7</sup>. In dem Korngrenzbereich des Zwillingskorn unter Vakuum-Bedingung sind diese beiden Peaks diskret ausgebildet. Ti hat eine Valenz von +4. Es ist demnach davon auszugehen, dass sich Korngrenzen, bzw. Körner mit Magnéli-Phasen am ehesten in einer reduzierenden Atmosphäre, bzw. Umgebung bilden.

Wenn demnach die Kristallfeldaufspaltung in den unterschiedlichen Kornbereichen auf unterschiedlich starke, lokale Reduktionen des Systems hindeuten, so fällt diese am Minuspol geringer aus, als am Pluspol. Dennoch kann hier nicht von einem systematischen Verhalten gesprochen werden, da dieser Effekt in der weiteren Pluspolprobe nicht erbracht werden konnte.

### 7.3.4. Reduktion oder Oxidation

Betrachtet man die stöchiometrischen Untersuchungen und die Ergebnisse der Kristallfeldaufspaltungsenergien separat, kann nur ein einseitiger Eindruck über die Probe gewonnen werden. In [Abbildung 7.6](#) ist noch einmal ein Überblick über die Situation gegeben.

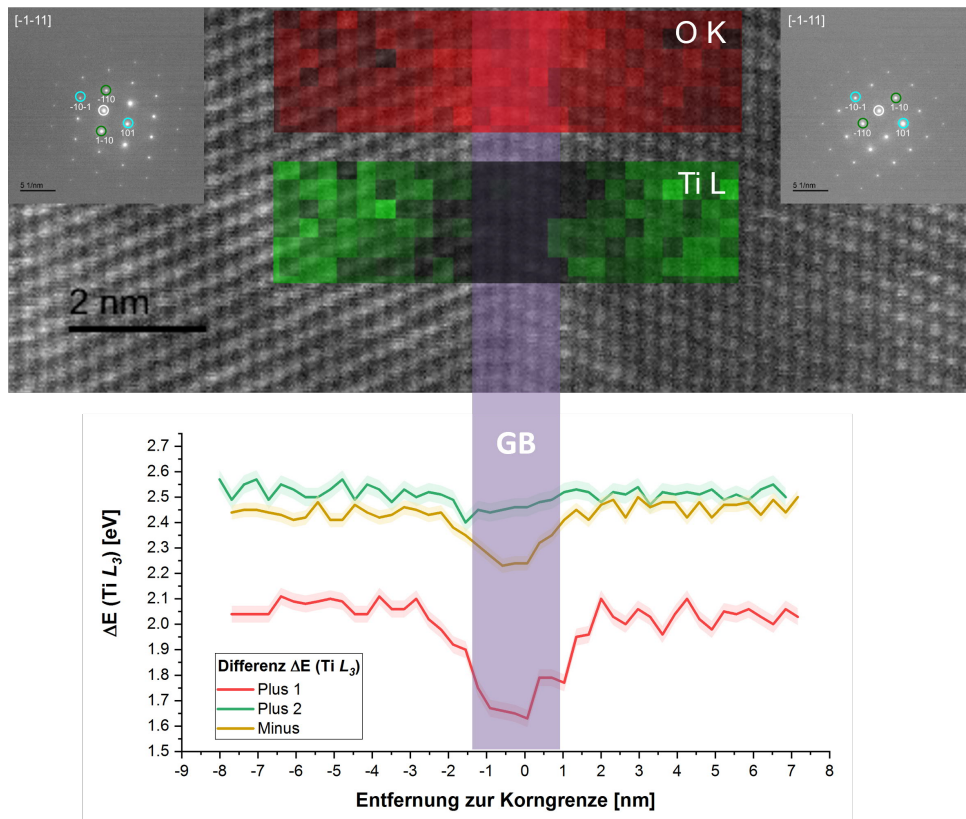
Die stöchiometrischen Untersuchungen sind stark von einzelnen Messparametern (Schichtdicke, Kippwinkel) anhängig, was zu einem hohen Fehlerwert führen kann ([Kapitel 6.5.2.1](#)). Betrachtet man nur diese, kann lediglich die Aussage getroffen werden, dass eine Probe („Plus 1“) etwas reduzierter erscheint, als die anderen beiden und es möglich sein könnte, dass es Unterschiede an den Korngrenzen gibt. Vielleicht sind diese oxidiert. Aufgrund des hohen Fehlerbereichs ist dies mindestens diskutabel.

Bei isolierter Betrachtung der Energiekanten und den damit verbundenen Werten für die Kristallfeldaufspaltung – es konnte gezeigt werden, dass der Fehlerbereich nur in einem sehr geringen Maß vom Kippwinkel abhängt ([Kapitel 6.5.2.2](#)) –, kann eine Änderung in der lokalen Stöchiometrie mit einer Änderung in den Energieniveaus ausgemacht werden [300, 411]. So geht in dieser Arbeit eine Verringerung der Kristallfeldaufspaltung mit der Sauerstoffreduktion des untersuchten Bereichs einher [300, 413, 414].

Vergleicht man den starken Energieabfall an der Korngrenze mit Literaturwerten, kann interpretiert werden, dass dies ebenfalls als stärkere Reduktion zu werten ist [408]. Allerdings ist die Kristallfeldaufspaltung am höchsten, wenn die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder ungestört vorliegen. Bei einer Abweichung von dieser Struktur – diese kann durch den starken Symmetriebruch an einer Korngrenze der Fall sein – ist ein Abfall der Energie die Folge.

---

<sup>7.7</sup>Es liegt demnach  $\text{TiO}_2$  mit einer Ti-Valenz von +3 sowie  $\text{TiO}_3$  mit einer Ti-Valenz von +4 vor.



**Abbildung 7.6.** – Darstellung der Kristallfeldaufspaltung  $\Delta E$  für die Ti  $L_3$ -Kante und Korngrenzbereich an HR-STEM-Aufnahme der  $\text{TiO}_2$ -Korngrenze.

Es kann demnach nicht per se davon ausgegangen werden, dass ein Absenken in der Energie eine Reduktion des Systems bedeutet.

Allerdings eröffnet der Vergleich mit der Studie von MOBALLEGH et al. die Möglichkeit, diese beiden Komponenten effektiv zusammenzubringen. Wie bereits in [Abbildung 7.5](#) zu sehen, sind die gewählten Positionen der Messdaten in guter Übereinstimmung mit den, in der Studie aufgezeigten Werten. Dies bestätigt, dass eine geringere Kristallfeldaufspaltung mit einer reduzierten Stöchiometrie einhergeht. Zudem kann aufgezeigt werden, dass die Mittelwerte der Elementzusammensetzung der drei Proben mit lediglich geringen Abweichungen (deutlich geringer, als durch die Fehlerbereiche zu vermuten sei) mit den Stöchiometriewerten aus der Studie übereinstimmen. „Plus 1“ ist daher deutlich reduzierter in den umgebenden Körnern, als „Plus 2“ und „Minus“.

Zudem kann auch eine Aussage über die Korngrenzen getroffen werden, die allein durch die Energieaufspaltung und der stark gestörten Symmetrie in dem Korngrenzbereich nicht

möglich wäre. So sind die Korngrenzen an „Plus 1“ und „Minus“ deutlich oxidiert als ihre umgebenden Körner.

Des Weiteren verstärkt das Zusammenbringen dieser beiden Komponenten die Aussage, dass die an „Plus 2“ auftretende Korngrenze keine Änderungen in ihrer Stöchiometrie und Kristallfeldaufspaltung zu den umgebenden Körnern aufweist und es sich demnach um eine hochsymmetrische Korngrenze handeln könnte.

### 7.3.5. Ursprung der beobachteten Effekte

Anhand der vorliegenden Mikrostruktur, den Ergebnissen zur Stöchiometrie und der elektronischen Zuständen der verschiedenen Proben, kann kein eindeutiger Trend über die Probe erkannt werden. Ein eindeutiger Mechanismus, der durch das elektrische Feld ausgelöst wurde, ist daher nicht ersichtlich.

Bei Betrachtung der Mikrostruktur kann eine Änderung im Kornwachstum erkannt werden, der feldabhängig zu sein scheint. Das Kornwachstum im Bereich des Pluspols fällt deutlich stärker aus als am Minuspol. Dies wurde in [Kapitel 7.3.1.1](#) diskutiert. BÄUER [419] bringt ein stärkeres, abnormales Wachstum von Körnern in STO-Proben, welche bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurden, mit Unterschieden im  $\text{Sr}/\text{Ti}$ -Verhältnis zusammen. Für Werte von  $\text{Sr}/\text{Ti} < 1$ , also bei einem höheren Ti-Anteil, überwiegt das abnormale Kornwachstum. Diese Beobachtung würde mit der Annahme, dass das System nahe des Pluspols reduzierter ausfällt, übereinstimmen.

Die am Pluspol erkennbare Ausbildungen von Zwillingskorngrenzen zwischen den abnormal gewachsenen Körnern wurde in [Kapitel 7.3.1.3](#) diskutiert und eine erhöhte Sauerstoffleerstellenkonzentration als mögliche Ursache angegeben [407–410]. Dieses Auftreten von vermehrten Sauerstoffleerstellen in der Nähe des Pols, bei dem erhöhtes Kornwachstum zu sehen ist, konnte auch an STO gezeigt werden [420]. Bei Vergleichen der Probe am Minuspol und einer der Proben am Pluspol, kann in den Kornbereichen ebenfalls eine stärkere Ausbildung der Reduktion zum Pluspol festgestellt werden. Daher scheint ein polarisationsabhängiger Unterschied an Sauerstoffleerstellen möglich. Allerdings wird in der Literatur darauf eingegangen, dass die Raumladungszone deutlich reduzierter ausfällt, als die umgebende Kornmatrix [420], was in den hier vorgestellten Messungen nicht gesehen werden konnte.

Weiterhin haben Dotierungen einen starken Einfluss auf das Korngrenzpotehtial. Eine höhere Reduktion des Materials könnte mit einer stärkeren Donatordotierung des

Materials verglichen werden. IKEDA et al. [393, 421] haben Studien zur Dotier- und Temperaturabhängigkeit des Korngrenzpotentials durchgeführt. Sie konnten aufzeigen, dass eine Akzeptordotierung zu einem negativen und eine Donatordotierung zu einem positiven Korngrenzpotential führt [393, 421]. Dies kann allerdings von keiner der durchgeführten Messungen dieser Arbeit bestätigt werden. So fallen die Korngrenzen im  $\text{TiO}_2$  entweder stark oxidiert, oder neutral gegenüber den Kornbereichen aus.

Eine weitere Änderung könnte an den Korngrenzen direkt gefunden werden. So weist kupferdotiertes  $\text{TiO}_2$  unter Einfluss eines elektrischen Feldes die Ausbildung einer flüssigen Phase an der Korngrenze auf [398]. Solch eine Phase führt, wie in [Kapitel 2.4](#) aufgezeigt, zu einer schnelleren Verdichtung und somit zu einem stärkeren Kornwachstum. Hochaufgelöste TEM- Untersuchungen der in dieser Arbeit analysierten Bereichen konnten das Auftreten einer flüssigen Phase an den Grenzflächen nicht bestätigen.

Als letzter Punkt soll die Möglichkeit erörtert werden, dass die erwarteten Phänomene aus der Literatur [393, 421] in den elektronenmikroskopischen Untersuchungen an post-mortem Proben nicht gesehen werden können. Die entsprechenden Messungen und Simulationen [393, 421, 422] sind alle für aktive Zustände durchgeführt worden. Daher ist es möglich, dass das System nach dem Abkühlen und dem Abschalten des elektrischen Feldes in einen Gleichgewichtszustand übergegangen ist, der nicht dem Zustand entspricht, der bei aktiven Bedingungen eingenommen wurde. Studien von DIEBOLD et al. [423] konnten dies allerdings widerlegen. So wurden an  $\text{TiO}_2$  die Beweglichkeit von Bulk-Defekten (Sauerstoffleerstellen und Titanzwischengitteratome) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass diese Defekte erst bei Temperaturen über  $700^\circ\text{C}$  mobil werden [423]. In einer Studie von LEE et al. [424] wird wiederum dargelegt, dass die Defekte in einem Temperaturbereich von  $1500^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  drei Größenordnungen in der Mobilität einbüßen. So ist anzunehmen, dass die untersuchten Zustände der  $\text{TiO}_2$ -Probe den Zuständen bei erhöhten Temperaturen und angelegtem Feld entsprechen.

### 7.3.6. Fazit

Die Mikrostruktur weist große Unterschiede von Pol zu Pol auf. So ist anzunehmen, dass ab der Hälfte des Probenquerschnitts eine Triebkraft dazu geführt hat, dass Körner abnormal wachsen und sich das Kornwachstum von monomodal zu bimodal geändert hat. Diese Triebkraft muss zwangsläufig durch das angelegte, elektrische Feld zustande gekommen sein. So wurde auch in der Literatur ein stärkeres Kornwachstum für  $\text{TiO}_2$  am positiven Pol beobachtet [30, 285, 425, 426].

Des Weiteren konnte in der Nähe des Pluspols zwischen großen Körnern immer eine Zwillingbeziehung ausgemacht werden, die allerdings keine Vorzugsorientierung der beteiligten Körner aufwies. Die Ausbildung dieser Art der Korngrenzen kann auf eine geringere Korngrenzenergie zurückgeführt werden und wurde bereits in [Kapitel 7.3.1.3](#) diskutiert. Das gehäufte Auftreten dieser an der positiven Elektrode wird auf einen Zusammenhang mit einer höheren Sauerstoffleerstellenkonzentration in Verbindung gebracht [407–410].

Aus den Ergebnissen zur Stöchiometrie und der Kristallfeldaufspaltung kann kein klarer Trend, ausgelöst durch das elektrische Feld, über die Probe erkannt werden. Einerseits konnte eine stärker werdende Reduktion des  $\text{TiO}_x$  vom Minus- zum Pluspol ausgemacht werden („Minus“  $\rightarrow$  „Plus 1“). Andererseits gibt es starke Unterschiede in verschiedenen Bereichen am Pluspol („Plus 1“, „Plus 2“). So ist an letzterem eine Zwillingkorngrenze beobachtet worden, die keinerlei Änderungen in Stöchiometrie und Kristallfeldaufspaltung über die Korngrenze hinweg aufweist. In [Abbildung 7.6](#) ist dies zusammenfassend aufgetragen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass am Pluspol verschiedene Bereiche vermessen wurden, die starke Unterschiede aufweisen. Dieser gilt es weiter zu untersuchen, um auf einen Mechanismus – möglicherweise ausgelöst durch das elektrische Feld – schließen zu können, der das „Warum“ erklärt.



# Zusammenfassung und Ausblick

Zum Abschluss der Arbeit werden an dieser Stelle alle Ergebnisse resümiert sowie ein Ausblick auf weiterführende Experimente gegeben. Hierbei wird insbesondere Bezug auf die in der Einleitung gestellten Forschungsfragen genommen.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der Realisierung des Sinterprozesses im Elektronenmikroskop auf der Nanometer-Skala. Dazu wurden zuerst konventionelle Grünkörperproben untersucht. Die dazu aufgestellten Forschungsfragen werden im folgenden kurz rekapituliert und beantwortet.

- Wie verhalten sich konventionelle Grünkörper – das Ausgangsmaterial für die Flash Sinter-Untersuchungen – unter dem Elektronenstrahl und was für Effekte sind zu beachten?
- Können Effekte unter Flash Sinter-Parametern an den Korngrenzen und auf der Nanometerskala beobachtet werden?

Die in der Literatur [75, 228, 236, 242–245] verwendeten Grünkörper haben sich für in-situ elektronenmikroskopische Untersuchungen als unzureichend herausgestellt. Auch wenn durch den Wechsel von mit Bindemittel präparierten zu gepressten Grünkörpern die Elektronenstrahlstabilität deutlich erhöht wurde, konnte kein erfolgreiches Elektronenmikroskopie-Experiment unter Flash Sinter-Bedingungen durchgeführt werden. Die Joulesche Erwärmung während der Temperatur- und Strombehandlung kann nicht gesteuert werden, sodass es zu unkontrollierten Schrumpfungs- (ZnO-Grünkörper) und Schmelzprozessen (Pt-Leiterbahnen) gekommen ist. Beobachtungen, die hochaufgelöst bei erhöhten Temperaturen und mit angelegtem, elektrischen Feld an der Grenzfläche zwischen Partikel und Vakuum gemacht wurden, konnten der Jouleschen Erwärmung zugeschrieben werden. Vergleichbare Untersuchungen bei deutlich höheren Temperaturen ohne das elektrische Feld zeigten ähnliche Ergebnisse.

Um den Effekt dennoch unter dem Elektronenmikroskop auf der entsprechenden Größenskala zu untersuchen, wurde vom Grünkörper- zu einem ZnO-Dünnschicht-Probensystem gewechselt. Durch die Wahl von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Substrat, welches eine hohe thermische, aber geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist [337], konnten Hot Spot-Bildungen durch Joulesche Erwärmung im Material unterbunden werden. Für diese neuen Probensysteme ergaben sich weitere Forschungsfragen, die im Folgenden erläutert werden.

- Können Vergleiche zu anderen Mechanismen gezogen werden, um den Flash Sinter-Effekt zu beschreiben?
- Ist die erarbeitete in-situ Untersuchungsmethode ausreichend, um einen verlässlichen Flash-Effekt zu erzielen?

Bei der in-situ elektronenmikroskopischen Untersuchung der ZnO-Dünnschicht wurde ein Ereignis festgestellt, welches im elektronischen Signal starke Parallelen zum Flash Sinter-Phänomen aufweist. Hierbei wurde ein abrupter Anstieg der Leitfähigkeit, sowie die Bewegung von Korngrenzen in diesem Zustand hoher Leitfähigkeit beobachtet [227, 229, 236]. Die mikroskopische Ursachen für diesen Zustand konnten zu diesem Zeitpunkt nicht festgestellt werden. Eine retardierende Leitfähigkeit nach Abschalten der Messung ergab Hinweise auf starke Parallelen zwischen dem Prozess des Flash Sinterns und dem sogenannten resistiven Schalten [138–140]. Ein eindeutiger Nachweis, dass es sich bei beiden Prozessen um den gleichen Effekt handelt, kann an dieser Stelle nicht erbracht werden. Allerdings gibt es Hinweise, dass beide Phänomene keinen grundlegenden Unterschied in der Phänomenologie aufweisen, sondern sich lediglich auf der Längenskala und der Temperatur, bei der der Prozess stattfindet, unterscheiden [28, 89, 229, 339].

Folgeuntersuchungen ergaben, dass es sich bei dem an ZnO-Dünnschichten beobachteten Phänomen weder um Flash Sintern, noch um resistives Schalten gehandelt hat. Es konnte gezeigt werden, dass sich bei hohen Spannungen und Strömen Ga-ZnO-Mischphasen [371–375] an der Grenzfläche zwischen dem ZnO und dem Photoresist bilden, welche auf die FIB-Präparation zurückzuführen sind. FEA-Simulationen ergaben, dass diese Schutzschicht durch die Bestrahlung im FIB als Ga-Reservoir dient. Der durch die Bildung der Mischphase resultierende, starke Anstieg in der elektrischen Leitfähigkeit der Probe, kann als Flash-Effekt fehlinterpretiert werden. Der weiterhin hohe Wert der Leitfähigkeit nach Abschalten des Experiments, wurde ebenfalls auf die Mischphase zwischen ZnO und Ga-Photoresist zurückgeführt [376, 376]. Das Entfernen des Photoresist im TEM mittels Oxidation war nicht erfolgreich, da sich plasmaresistente Galliumoxid-Phasen

gebildet haben [386]. Zusammenfassend, konnte durch die erarbeitete Präparations- und Untersuchungsmethode kein verlässlicher Flash Sinter-Effekt im Elektronenmikroskop erzielt werden.

Aus den, in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen ergibt sich folgender Ausblick auf die erfolgreiche Durchführung eines Flash Sinter-Experiments im TEM: Die ZnO-Dünnschichten erwiesen sich, im Vergleich zu den Grünkörpern, als bestmögliches System für die Realisierung eines Flash-Phänomens. Probleme mit der Ga-Mischphase könnten durch das Aufbringen einer Kohlenstoffschicht, anstelle des Photoresists umgangen werden. Eine Entfernung einer solchen Kohlenstoffschicht im Plasma-Cleaner konnte in [427] gezeigt werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit dem Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Mikrostrukturentwicklung von  $\text{TiO}_2$ . Hierbei wurde insbesondere auf stöchiometrische und elektronische Verhältnisse eingegangen. Dazu wurde eine bereits gesinterte Probe bei erhöhter Temperatur in einem elektrischen Feld, aber ohne Stromfluss untersucht. Die für dieses neue System erarbeiteten Forschungsfragen werden nachfolgend mit den Ergebnissen diskutiert.

- Wie wird die elektronische Struktur durch das Anlegen eines elektrischen Feldes bei erhöhten Temperaturen und der Abwesenheit eines Stromflusses beeinflusst?
- Können polaritätsbedingte Effekte in elektrischen Gleichfeldern beobachtet werden?

Für das Kornwachstum konnte ein Einfluss des elektrischen Feldes beobachtet werden. So wurde im Vergleich zu, bei gleichen Temperaturen ausgelagerten Proben, ein erhöhtes Kornwachstum festgestellt. Dieses fiel deutlich stärker an der Anode aus und führte dort zu einem bimodalen Wachstumsprozess, im Vergleich zum monomodalen Wachstum an der Kathode [30, 285, 425, 426]. EBSD-Untersuchungen konnten weder in den normal, noch in den abnormal gewachsenen Körnern eine Vorzugstextur ausmachen. Allerdings wurde zwischen allen großen Körnern eine Zwillingskornbeziehung bestimmt. Die Triebkraft, die zu diesem Wachstum geführt hat, konnte nicht direkt bestimmt werden. Da allerdings ein Zusammenhang zwischen Zwillingskorn Grenzen und abnormal gewachsenen Körnern gezeigt werden konnte, wird die Ursache im elektrischen Feld vermutet. In der Literatur wird dieses Verhalten mit einer erhöhten Sauerstoffleerstellenkonzentration in Verbindung gebracht [407–410]. Eine weitere Ursache könnte in den geringen Korngrenzenergien

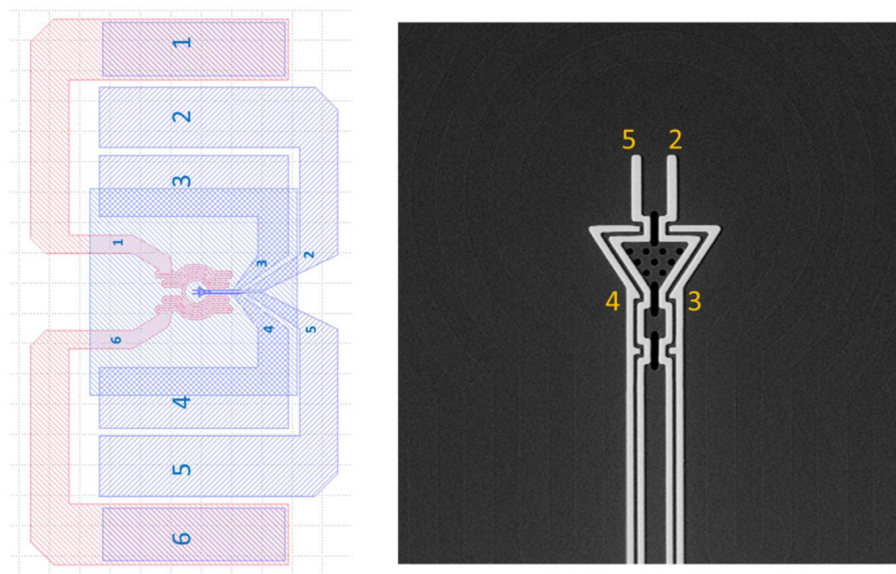
liegen, welche die Ausbildung symmetrischer Zwillingskorngrenzen energetisch begünstigen [61, 406].

Aus den Ergebnissen zur Stöchiometrie und Kristallfeldaufspaltung geht kein klarer Trend in Bezug auf die Richtung des elektrischen Feldes hervor. Durch Vergleiche mit aktuellen Studien und zusätzlichen Messungen der Abhängigkeit der Ti  $L_{2,3}$ -Kantenpositionen vom Kippwinkel  $\tau$  an STO, konnte der Zusammenhang zwischen Kristallfeldaufspaltung und den stöchiometrischen Werten von  $\text{TiO}_x$  aus der Elementzusammensetzung erarbeitet werden. Es konnte an zwei untersuchten Bereichen eine stärker werdende Reduktion der Probe vom Minus- zum Pluspol ausgemacht werden. Allerdings zeigen weitere Untersuchungen am Pluspol starke Unterschiede in den verglichenen Parametern. Es wurden zwei Zwillingskorngrenzen am Pluspol untersucht. Für die erste ergab sich eine starke Änderung der Kristallfeldaufspaltung und der Stöchiometrie von Kornbereich zu Korngrenze. Bei dieser Probe wurde in der Korngrenze ein höherer Sauerstoffanteil und ein geringeres Kristallfeld festgestellt. Die zweite Zwillingskorngrenze hingegen weist keine Änderungen dieser Werte zwischen Korngrenzbereich und den Körnern auf. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich um eine hochsymmetrische Korngrenze handelt, bei der keine Veränderung im Kristallfeld und der Stöchiometrie auftritt. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen aus der TEM-Messung der kohärenten Korngrenze.

Eine Erklärung für einen polarisationsbedingten Effekt steht an dieser Stelle noch aus. Aus der Literatur [393, 420, 422] sind elektrische Feldeffekte auf Keramiken bei hohen Temperaturen bekannt, zeigen allerdings ein entgegengesetztes Bild – der Sauerstoffanteil im Korngrenzbereich sollte reduziert sein. Die starken Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Proben am Pluspol deuten darauf hin, dass es sich um keinen polarisationsbedingten Effekt handelt. Die letztendliche Klärung dieser Frage, könnte durch zukünftige, weitere Untersuchungen von Korngrenzen und Körnern geklärt werden.

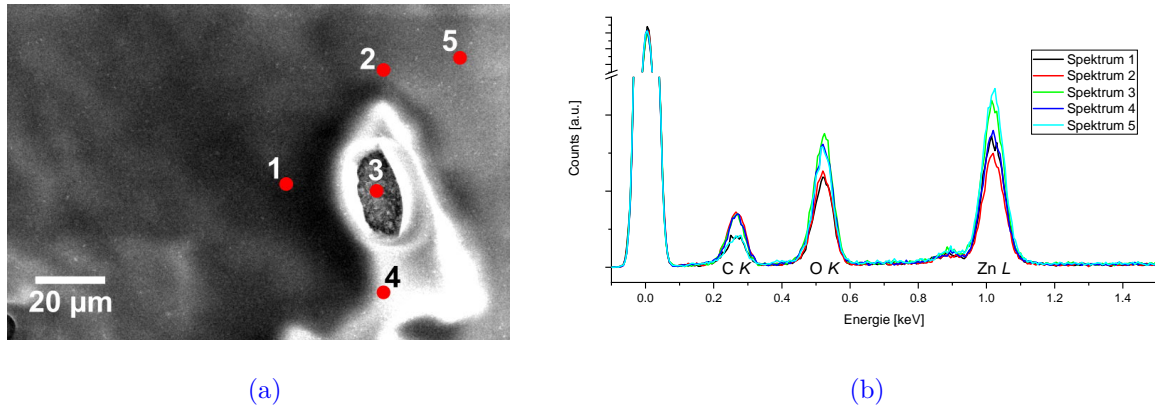
# Zusätzliche Abbildungen und Tabellen

## A.1. Aus Theorie und Methoden

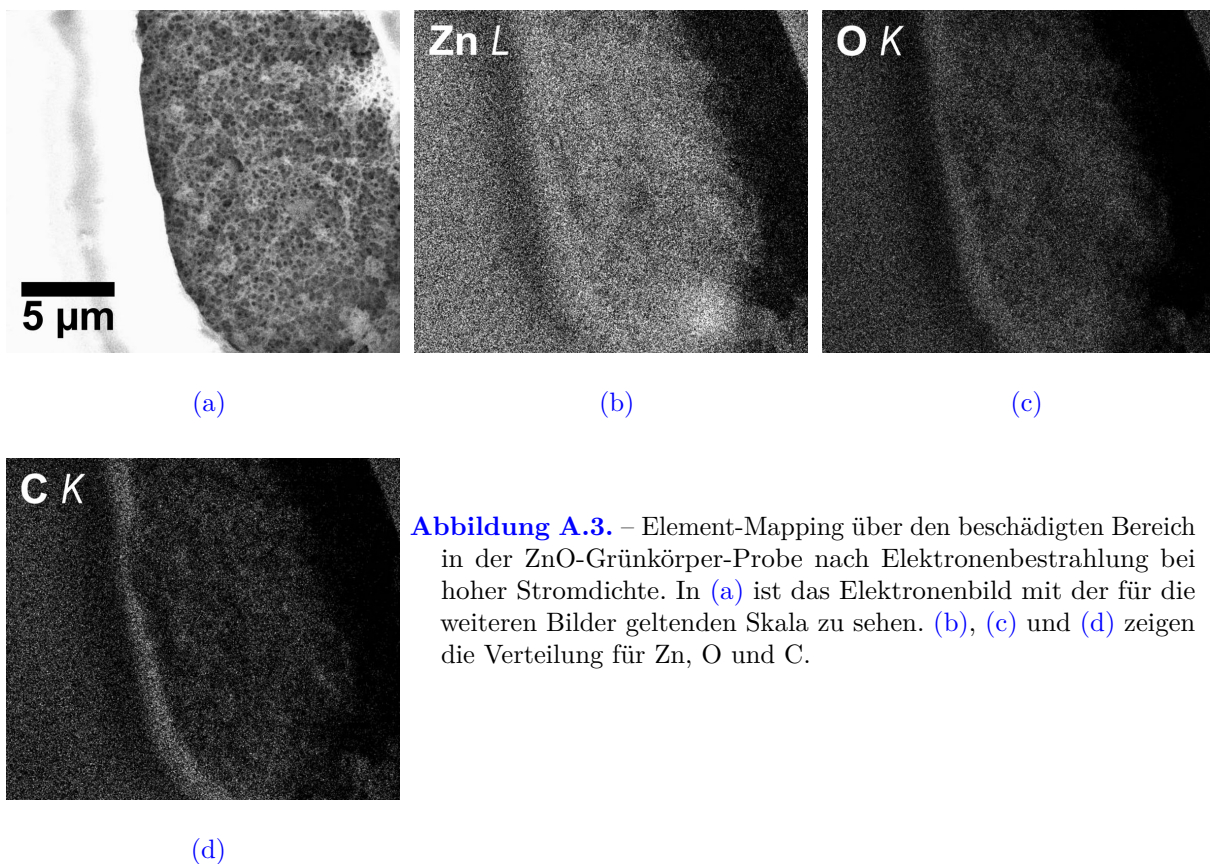


**Abbildung A.1.** – DENSOLUTIONS MEMS-Chip. (a) Überblick über die zwei Heiz- (1,6) und vier Spannungselektroden (2,3,4,5). (b) Vergrößerter Ausschnitt des zentralen Bereichs der SiN-Membran mit den vier Spannungselektroden. Zwischen Elektrode 2 und 5 sind die Fenster (Punkt- und Liniengeometrie) sichtbar, über denen die TEM-Lamellen positioniert werden. Veröffentlicht mit Genehmigung der Autoren [428].

## A.2. ZnO-Grünkörpern und Bindemittel



**Abbildung A.2.** – Aufnahme einzelner EDX-Spektren über den beschädigten Bereich in der ZnO-Grünkörper-Probe nach Elektronenbestrahlung bei hoher Stromdichte. In (a) ist die Übersichtsaufnahme mit den Orten der verschiedenen Spektren aus (b) gezeigt.



**Abbildung A.3.** – Element-Mapping über den beschädigten Bereich in der ZnO-Grünkörper-Probe nach Elektronenbestrahlung bei hoher Stromdichte. In (a) ist das Elektronenbild mit der für die weiteren Bilder geltenden Skala zu sehen. (b), (c) und (d) zeigen die Verteilung für Zn, O und C.

**Tabelle A.1.** – Theoretische Zusammensetzung des alkalistabilen Positivresists *SX AR-P 5900/4*.

Element	Anteil [%]
C	75,77
H	7,09
N	2,72
O	14,40
Si	0,02

### A.3. ZnO-Dünnschichten

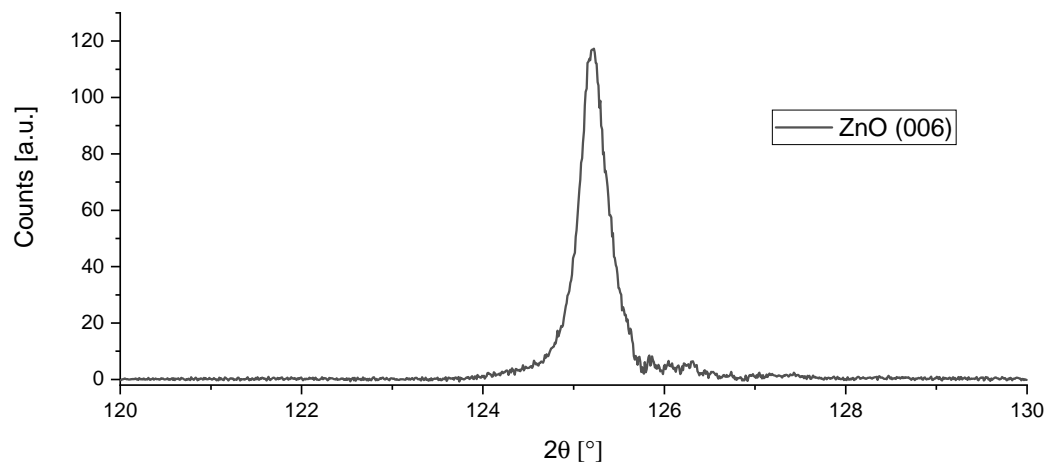


Abbildung A.4. – 2 $\theta$ -Scan des (006)-Peaks von ZnO.



**Tabelle A.2.** – Wertekombinationen für die in [Abbildung 5.8](#) aufgetragenen Simulationen zur Temperaturentwicklung durch Joulesche Erwärmung. Es wurden Simulationen für Schichtdicken  $k$  von 20, 50, 70, 85 und 100 nm durchgeführt. Die aus der Messung entsprechenden Werte für Leitfähigkeit und Spannung sind angegeben.

Wertekombination	Temperatur [°C]					Leitfähigkeit [S/m]	Spannung [V]
	20 nm	50 nm	70 nm	85 nm	100 nm		
1	99.8264	95.46201	92.94857	91.2745	89.59843	104.24189	3.49103
2	106.04179	101.36644	98.65616	96.85098	95.04366	111.82359	3.5
3	112.60702	107.57465	104.65737	102.71431	100.76895	120.28344	3.50106
4	127.30011	121.46878	118.08821	115.83657	113.58229	135.47781	3.55098
5	172.04963	163.78462	158.9921	155.79998	152.60427	186.68555	3.60102
6	433.40531	410.59737	397.43768	388.66955	379.90041	1434.93762	2.14047
7	429.17909	406.60163	393.57492	384.89536	376.21489	1449.75992	2.11859
8	426.39243	403.96695	391.02792	382.40675	373.78476	1459.70621	2.10416
9	421.97633	399.79168	386.99161	378.46299	369.93366	1475.72011	2.08132
10	418.86912	396.85393	384.15162	375.68812	367.22399	1487.21535	2.06524
11	416.62266	394.72998	382.09836	373.68194	365.26495	1495.64707	2.0536
12	414.9294	393.12906	380.55072	372.16979	363.78833	1502.04915	2.04484
13	413.45091	391.73121	379.19939	370.84944	362.499	1507.67776	2.0372
14	412.10033	390.45428	377.96496	369.64331	361.32122	1512.88147	2.0302
15	411.45712	389.84615	377.37706	369.06889	360.76029	1515.37751	2.02687
16	412.80747	391.12286	378.61128	370.27481	361.93788	1510.17954	2.03385
17	415.11509	393.30463	380.72044	372.33561	363.95026	1501.33975	2.04581
18	416.4386	394.55595	381.93012	373.51756	365.10444	1496.32921	2.05266
19	418.46411	396.471	383.78144	375.32643	366.8708	1488.73604	2.06313
20	422.73215	400.50628	387.68242	379.13796	370.59278	1472.96484	2.08522
21	432.18072	409.43956	396.31841	387.57594	378.83249	1439.19129	2.13414
22	432.37494	409.62319	396.49592	387.74939	379.00186	1438.53745	2.13513
23	459.19866	434.98408	421.0128	411.70413	402.39375	1350.73791	2.27393
24	459.04226	434.83621	420.86985	411.56446	402.25736	1351.19816	2.27314
25	456.23361	432.18073	418.30275	409.05621	399.80805	1359.89938	2.2586
26	453.42753	429.52768	415.73799	406.55026	397.36098	1368.68292	2.24409
27	451.21235	427.4333	413.71331	404.572	395.4292	1375.73928	2.2326
28	449.75531	426.05572	412.38158	403.27081	394.15859	1380.37306	2.22508
29	452.08814	428.26133	414.51379	405.35413	396.19295	1372.93536	2.23715
30	450.72013	426.96793	413.26343	404.13244	394.99997	1377.28389	2.23008
31	447.86186	424.26552	410.65096	401.57986	392.50737	1386.50565	2.21526
32	447.14623	423.58893	409.99688	400.94078	391.8833	1388.82863	2.21156
33	446.84565	423.30473	409.72215	400.67235	391.62118	1389.79111	2.21002
34	445.9631	422.47046	408.91572	399.88447	390.85187	1391.92085	2.20604
35	195.39853	185.79037	180.2181	176.50563	172.7919	1153.76729	1.55601
36	35.48003	34.6456	34.15414	33.82671	33.49913	969.88564	0.506
37	32.48193	31.78682	31.39131	31.12782	30.86421	961.11876	0.456
38	20.00023	20.00022	20.00021	20.00021	20.0002	946.71285	0.00201
39	20.00049	20.00046	20.00045	20.00044	20.00043	931.42401	-0.00296

## A.4. Ga-Implantation an ZnO-Dünnschichten

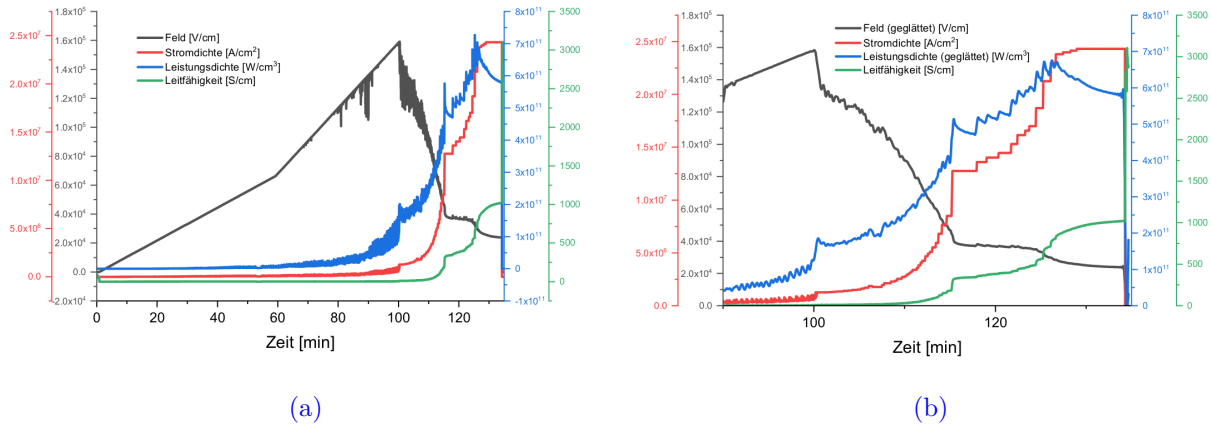


Abbildung A.5. – Flash-Annealing-Übersicht (a) und geglättete Kurve (b) der Messdaten aus Abbildung 5.9 bei angelegtem Feld.

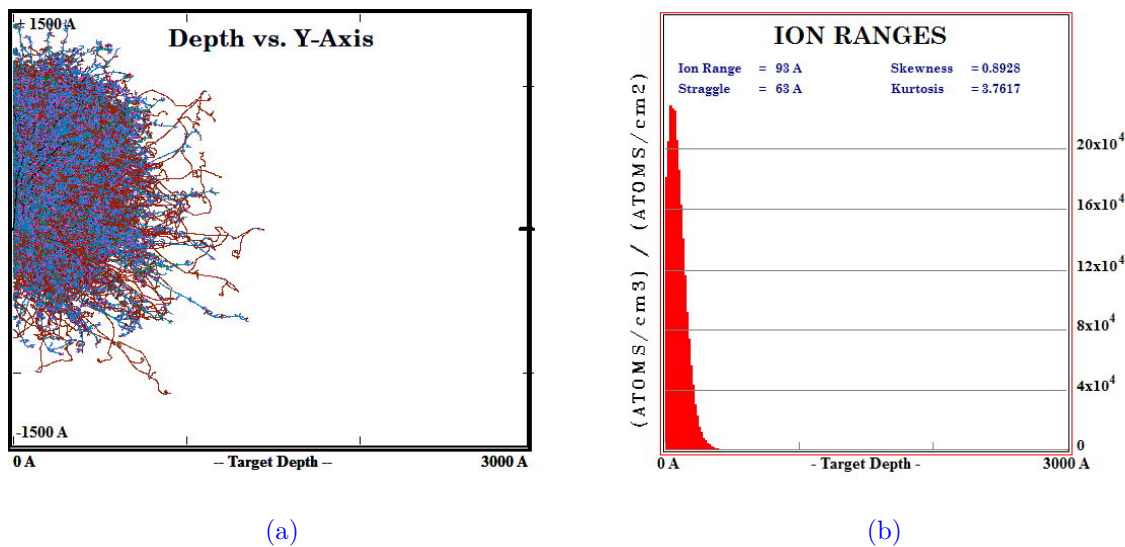
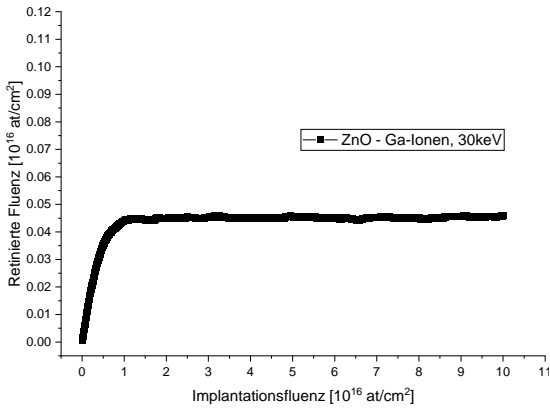


Abbildung A.6. – Konzentrationstiefenprofile in (a) Photoresist und dazugehöriger Ionenflugbahn in (b) für Ga-Ionen bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV.

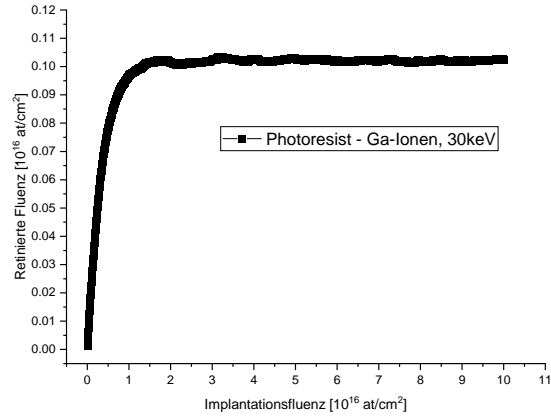
<sup>A.1</sup>II. Physikalisches Institut, Arbeitsgruppe Dr. Hans-Christian HOFSSÄSS, Georg-August-Universität Göttingen, 37077 Göttingen, Germany.

**Tabelle A.3.** – Ga-Ionenreichweite für unterschiedliche Beschleunigungsspannungen, berechnet mit SRIM [270] bei 1.5°-Einfall. Die für die Dünnpzedur und den späteren Abduschvorgang benötigte Beschleunigungsspannungen im FIB (30 kV und 5 kV) wurden markiert. Anstelle eines Fehlerwertes wird jeweils die longitudinale und laterale Streuung angegeben.

Ionen- energie [keV]	Photoresist			ZnO		
	Ionen- reichweite [Å]	Longitudinale Streuung[Å]	Laterale Streuung [Å]	Ionen- reichweite [Å]	Longitudinale Streuung[Å]	Laterale Streuung [Å]
<b>5</b>	<b>28.6</b>	<b>7.8</b>	<b>6.0</b>	<b>16.4</b>	<b>9.0</b>	<b>6.6</b>
5.5	30.4	8.2	6.4	17.2	9.4	6.6
6	31.9	8.4	6.6	18.3	9.8	7.0
6.5	33.5	8.8	7.0	19.1	10.1	7.4
7	35.2	9.3	7.2	20.3	10.5	7.8
8	38.3	9.9	7.8	21.8	11.3	8.2
9	41.1	10.5	8.4	23.4	12.1	9.0
10	44.0	11.1	8.8	25.4	12.9	9.4
11	46.9	11.7	9.5	26.9	13.7	10.1
12	49.6	12.3	9.9	28.5	14.4	10.5
13	52.4	12.8	10.3	30.0	15.2	10.9
14	55.1	13.4	10.9	31.6	16.0	11.7
15	57.8	14.0	11.3	33.2	16.4	12.1
16	60.5	14.4	11.7	34.7	17.2	12.5
17	62.9	15.0	12.1	36.3	17.9	12.9
18	65.6	15.4	12.5	37.8	18.3	13.7
20	70.5	16.5	13.6	40.6	19.5	14.4
22.5	76.9	17.7	14.6	44.5	21.1	15.6
25	83.1	18.9	15.6	48.0	22.6	16.8
27.5	89.0	20.2	16.7	51.5	24.2	17.6
<b>30</b>	<b>95.0</b>	<b>21.2</b>	<b>17.7</b>	<b>55.0</b>	<b>25.7</b>	<b>18.7</b>
32.5	101.0	22.4	18.5	58.5	26.9	19.9
35	106.9	23.4	19.5	61.6	28.5	20.7

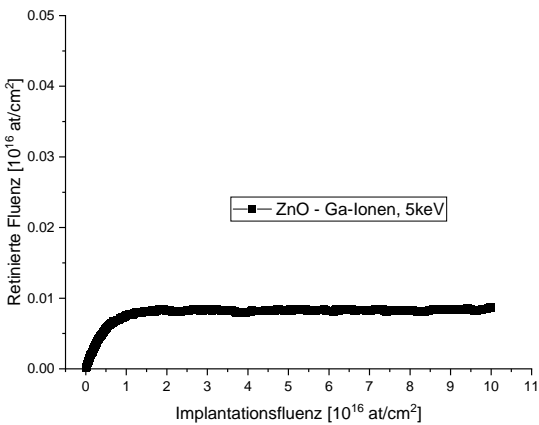


(a)

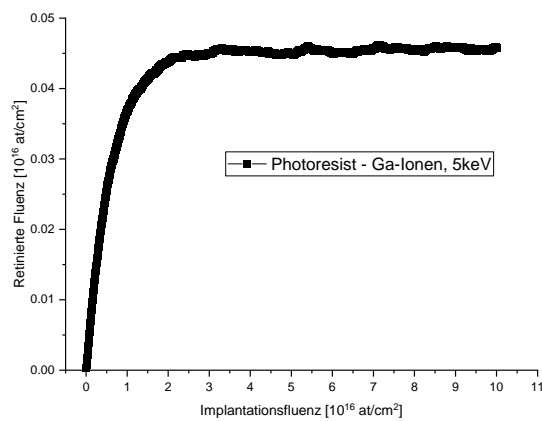


(b)

**Abbildung A.7.** – Ergebnisse der Simulationen zur Ga-Ionenimplantation im dynamischen Fall mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV für ZnO (a) und den Photoresist (b). Es sind die retinierten Ga-Fluenzen abgebildet. Die Simulationen wurden mit freundlicher Erlaubnis von Felix Junge zur Verfügung gestellt<sup>A.1</sup>.

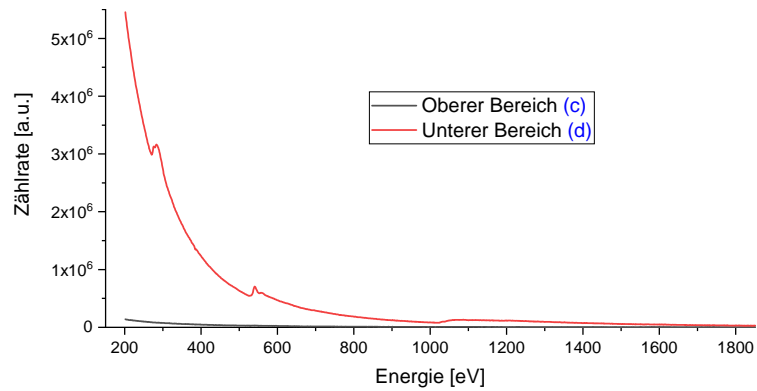


(a)

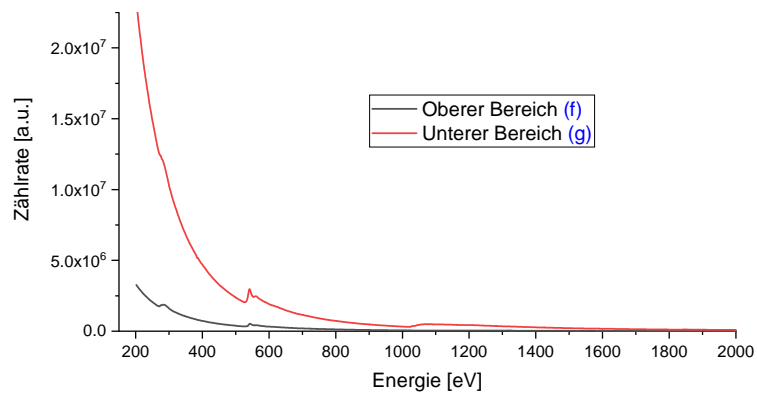


(b)

**Abbildung A.8.** – Ergebnisse der Simulationen zur Ga-Ionenimplantation im dynamischen Fall mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV für ZnO (a) und den Photoresist (b). Es sind die retinierten Ga-Fluenzen abgebildet. Die Simulationen wurden mit freundlicher Erlaubnis von Felix Junge zur Verfügung gestellt<sup>A.1</sup>.



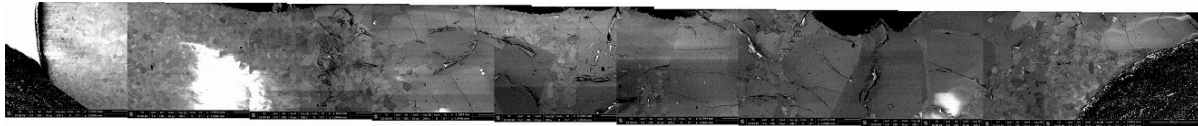
(a)



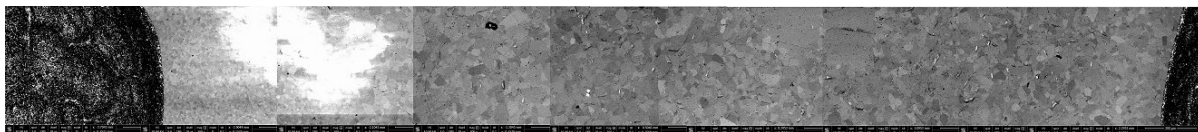
(b)

**Abbildung A.9.** – EELS-Spektren ohne die Normierung auf den Maximalwert im Vergleich zu den in [Abbildung 5.19](#) und [Abbildung 5.20](#) gezeigten Spektren. In (a) sind die Spektren für die Messung in dem Bereich ohne amorphe Oberflächenschicht zu sehen, wo hingegen in (b) der Bereich mit der amorphen Schicht gezeigt wird.

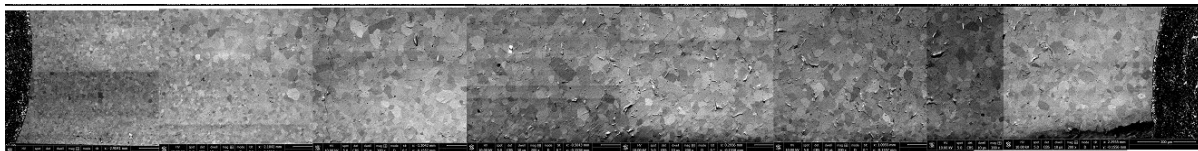
## A.5. Charakterisierungsmethoden des Titandioxid



(a)

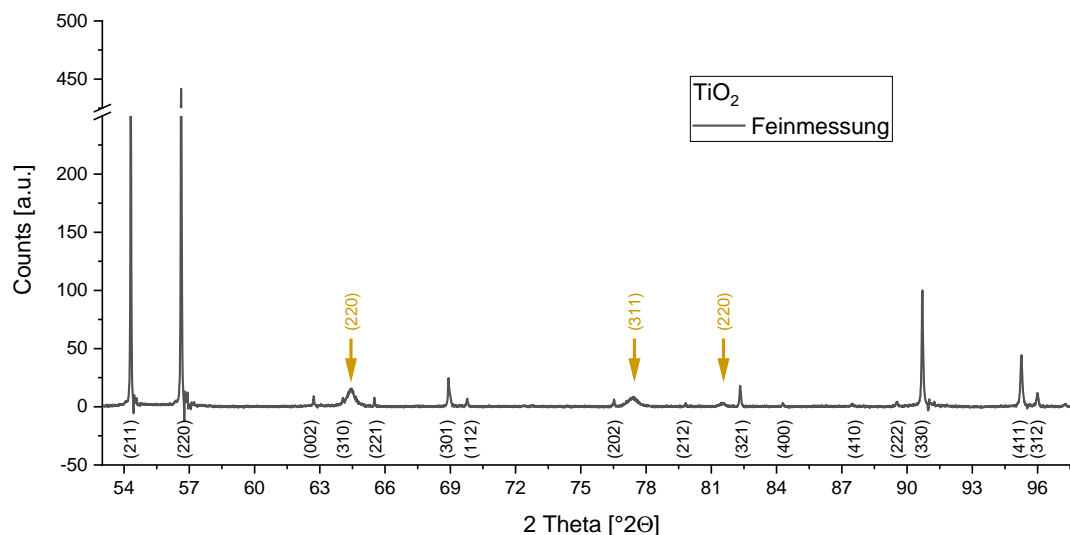


(b)



(c)

**Abbildung A.10.** – SEM-Bilder über die gesamte Querschnittsfläche der  $\text{TiO}_2$ -Probe. Es wurden entsprechend den Markierungen in **Abbildung 6.4 (b)** Aufnahmen für **(a)** nahe der Oberfläche zur positiven Elektrode, für **(b)** aus der Mitte und für **(c)** nahe der negativen Elektrode jeweils von 0 bis 1 gemacht.



**Abbildung A.11.** –  $\text{TiO}_2$ -XRD-Feinmessung des Bereichs von  $53$  bis  $98^\circ$  bei einer Schrittweite von  $0.001^\circ$ . Die goldenen Pfeile markieren verschiedene Au-Peaks.

## A.6. EBSD-Untersuchungen am Titandioxid

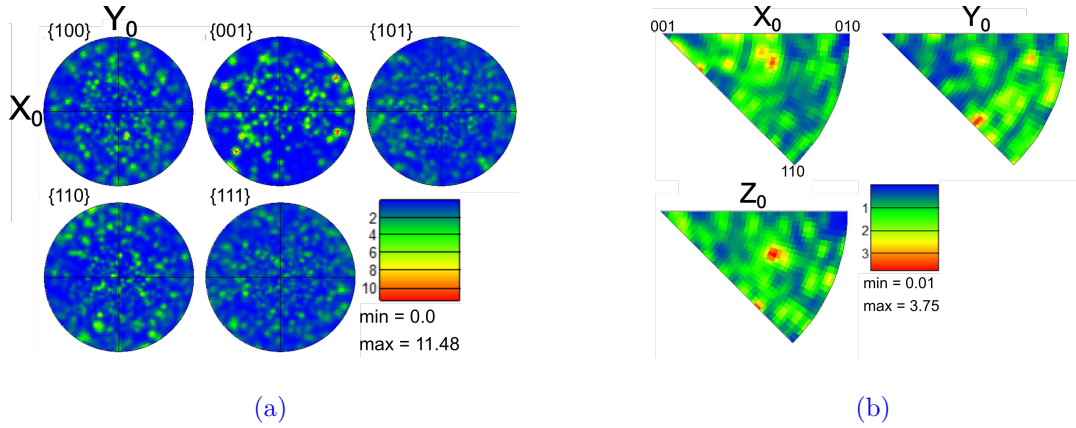


Abbildung A.12. – Polfiguren (a) und inverse Polfiguren (b) berechnet aus dem oberen Teil (bis kurz vor das erste große Korn) der linken EBSD-Messung nahe des Zentrums (Abbildung 6.7 (b)).

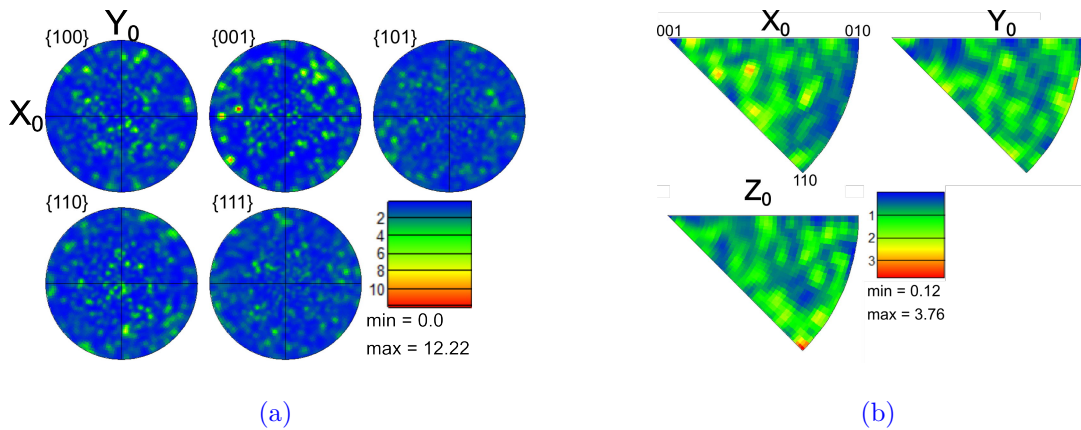
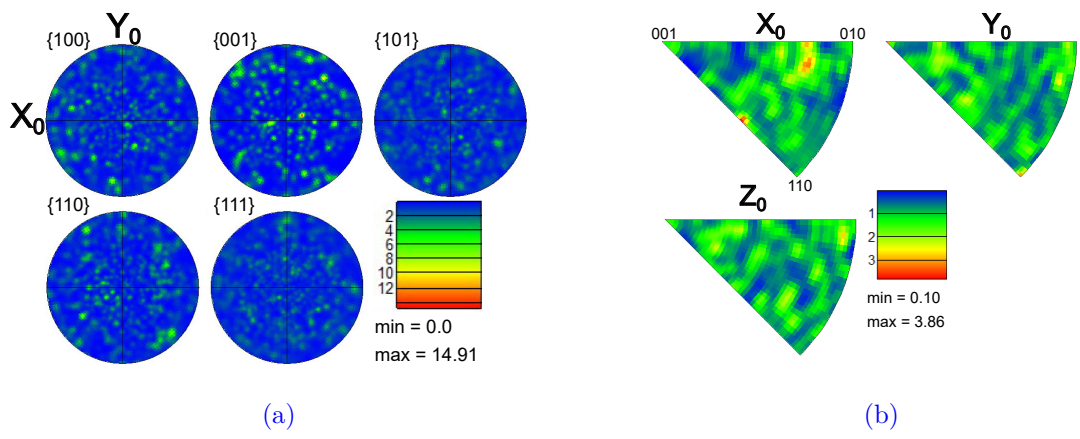
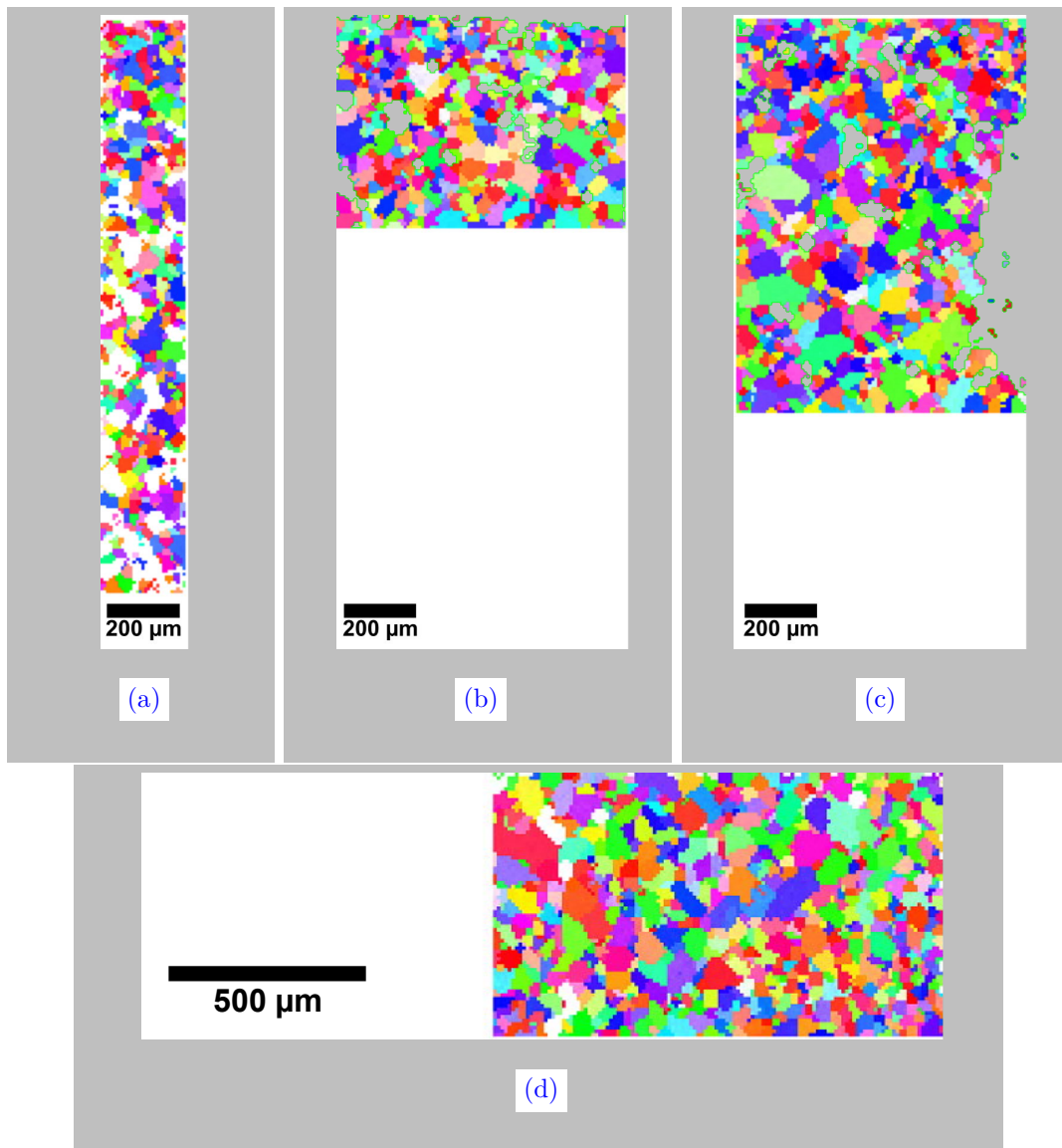


Abbildung A.13. – Polfiguren (a) und inverse Polfiguren (b) berechnet aus dem oberen Teil (bis kurz vor das erste große Korn) der rechten EBSD-Messung nahe des Zentrums (Abbildung 6.7 (c)).

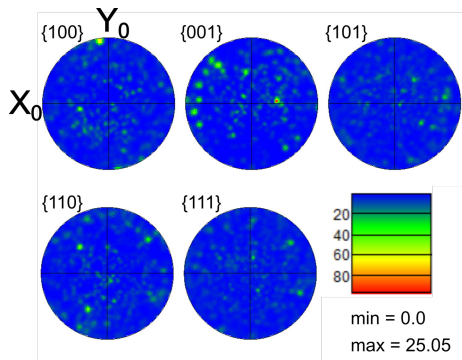


**Abbildung A.14.** – Polfiguren (a) und inverse Polfiguren (b) berechnet aus dem rechten Teil der mittleren EBSD-Messung nahe dem Zentrum (Abbildung 6.8 (b)).

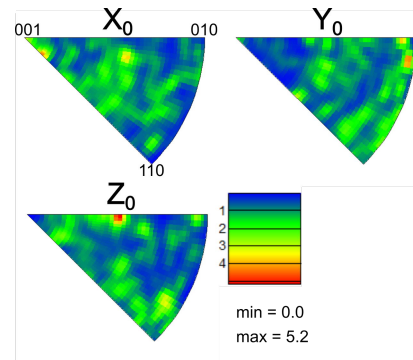




**Abbildung A.15.** – Reduzierte Bereiche der EBSD-Messungen für den Rand- und Zentrumsbereich, wie sie in [Abbildung 6.6 \(b\)](#), [Abbildung 6.7 \(b\)](#), [Abbildung 6.7 \(c\)](#) und [Abbildung 6.8 \(b\)](#) zu sehen sind. Aus diesen Messungen sind die Berechnungen für die Polfiguren und inversen Polfiguren aus dem TiO<sub>2</sub>-Kapitel hervorgegangen. Diese sind in [Abbildung 6.9](#), [Abbildung A.12](#), [Abbildung A.13](#) und [Abbildung A.14](#) gezeigt.

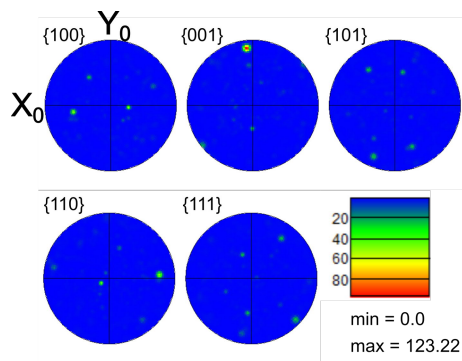


(a)

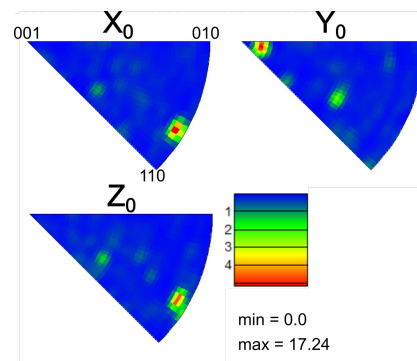


(b)

Abbildung A.16. – Polfiguren (a) und inverse Polfiguren (b) berechnet aus der EBSD-Messung nahe des Randes, zu sehen in Abbildung 6.6 (b).

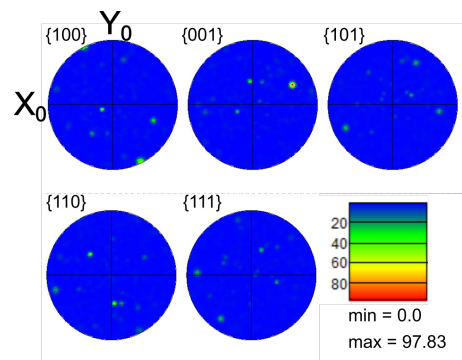


(a)

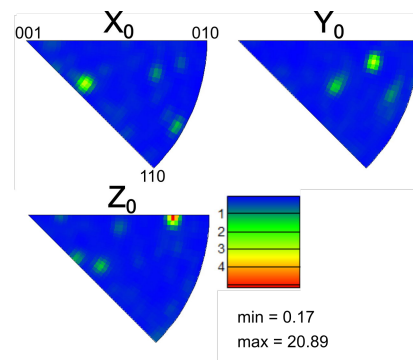


(b)

Abbildung A.17. – Polfiguren (a) und inverse Polfiguren (b) berechnet aus der linken EBSD-Messung nahe des Zentrum, zu sehen in Abbildung 6.7 (b).

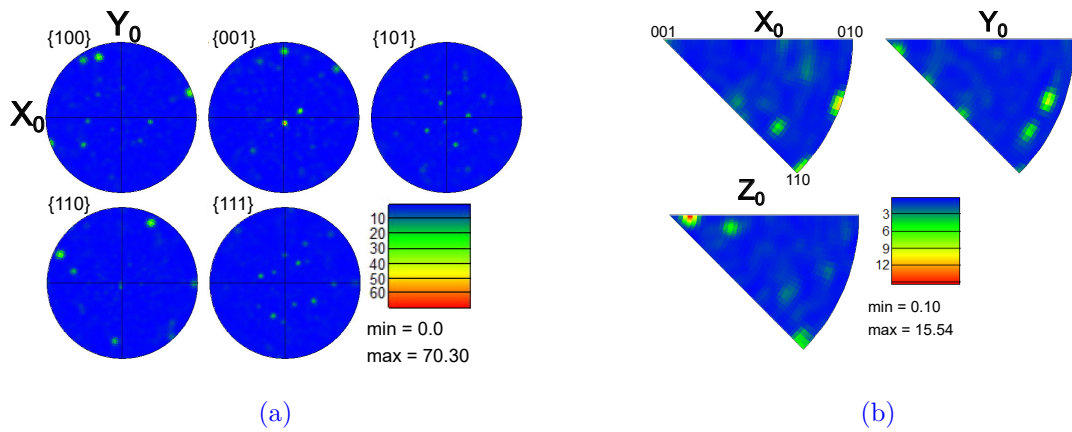


(a)



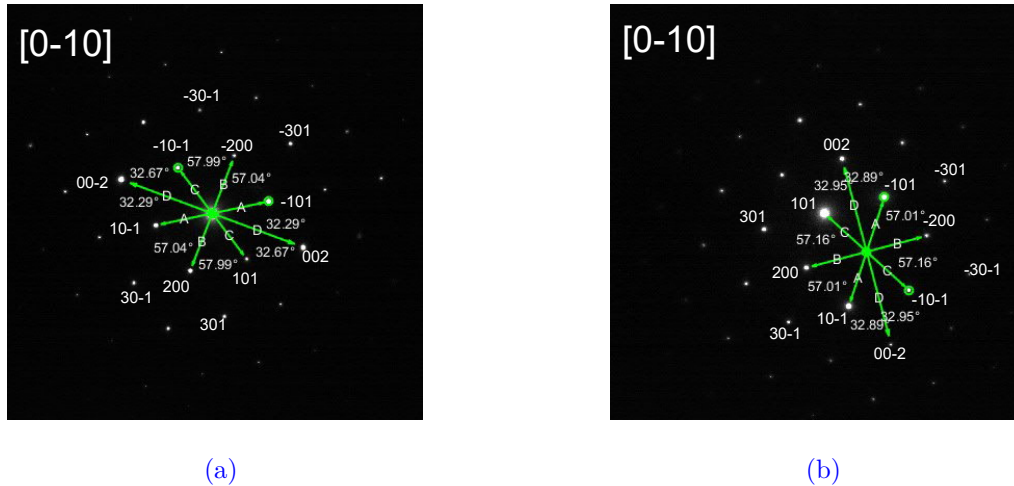
(b)

Abbildung A.18. – Polfiguren (a) und inverse Polfiguren (b) berechnet aus der rechten EBSD-Messung nahe des Zentrum, zu sehen in Abbildung 6.7 (c).

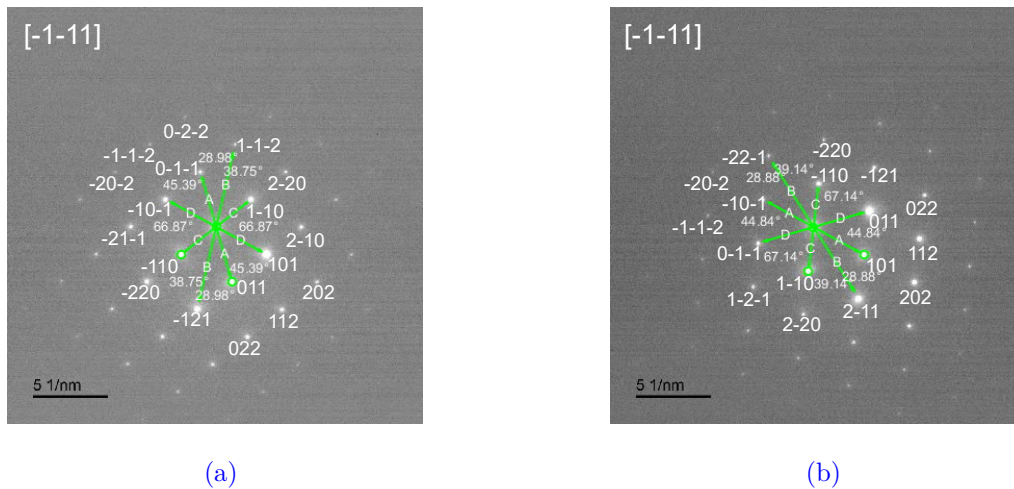


**Abbildung A.19.** – Polfiguren (a) und inverse Polfiguren (b) berechnet aus dem oberen Teil (bis kurz vor das erste große Korn) der rechten EBSD-Messung nahe des Zentrums (Abbildung 6.7 (c)).

## A.7. TEM-Charakterisierungen am Titandioxid

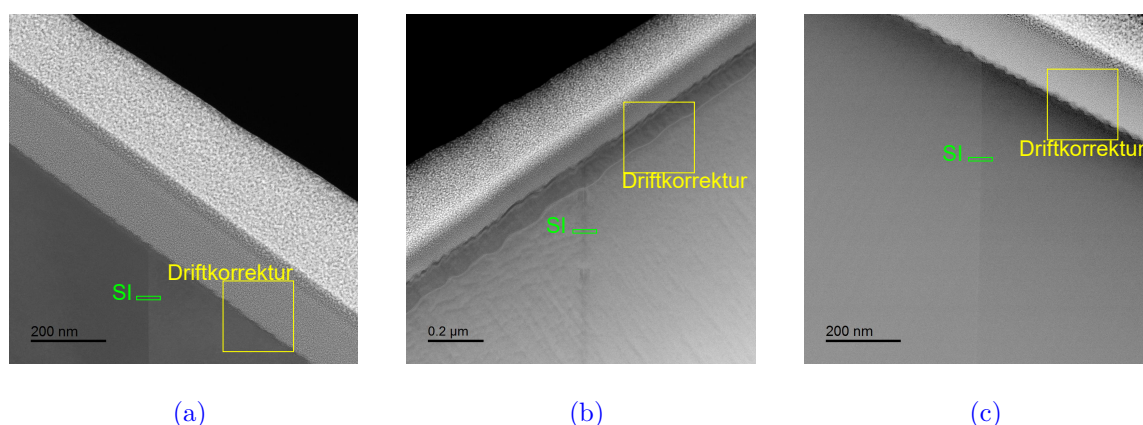


**Abbildung A.20.** – Komplette Indizierung der Beugungsbilder entlang der Zwillingskorngrenze der „Plus 1“-Lamelle mit Spiegelebene ( $\bar{3}01$ ). In (a) ist das indizierte Beugungsbild des linken Korns und in (b) das des rechten Korns, entsprechend der Markierungen aus [Abbildung 6.13 \(a\)](#), gezeigt. Es sind alle Winkel und MILLER-Indizes der gering indizierten Bereiche eingetragen.



**Abbildung A.21.** – Komplette Indizierung der Beugungsbilder entlang der Zwillingskorngrenze der „Plus 2“-Lamelle mit Spiegelebene (101). In (a) ist das indizierte Beugungsbild des linken Korns und in (b) das des rechten Korns, entsprechend der Markierungen aus [Abbildung 6.14 \(a\)](#), gezeigt. Es sind alle Winkel und MILLER-Indizes der gering indizierten Bereiche eingetragen.

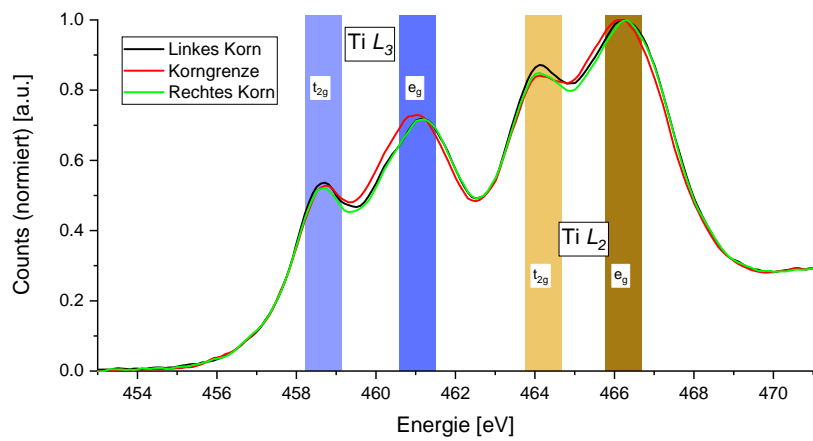
## A.8. EELS-Untersuchung am Titandioxid



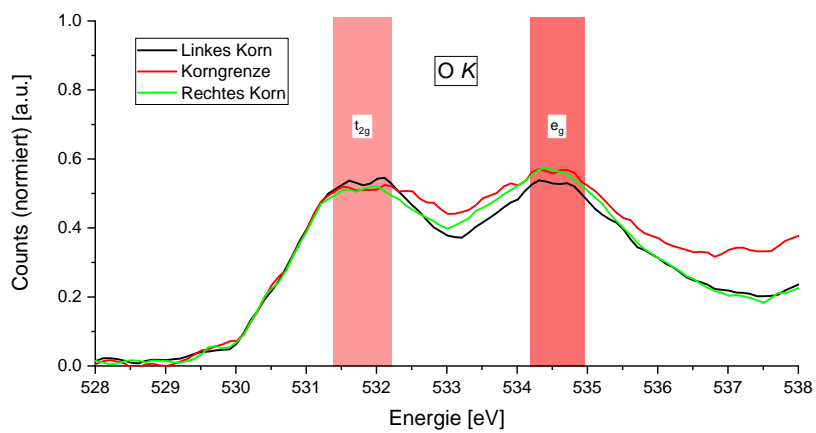
**Abbildung A.22.** – Orte der SIs der EELS-Akquisen in den Korngrenzbereichen der TiO<sub>2</sub>-TEM-Lamellen. In (a) ist der Bereich in der Plus 1- TEM-Lamelle abgebildet. (b) stellt den Bereich der Plus 2- und (c) den der Minus-Lamelle dar. Die Bereiche, die für die Drift-Korrektur genutzt wurden sind in allen drei Bildern markiert.

**Tabelle A.4.** – EELS-Referenzdaten zu den Ti  $L_{2,3}$ - und O  $K$ -Kanten [303, 304]. Des Weiteren sind die entsprechenden Kristallfeldenergien ausgerechnet.

	$t_{2g}$ [eV]	$e_g$ [eV]	$\Delta E$ [eV]
<b>Ti</b> $L_3$	459.57	461.98	2.41
<b>Ti</b> $L_2$	465.05	466.97	1.92
<b>O</b> $K$	532.21	534.68	2.47

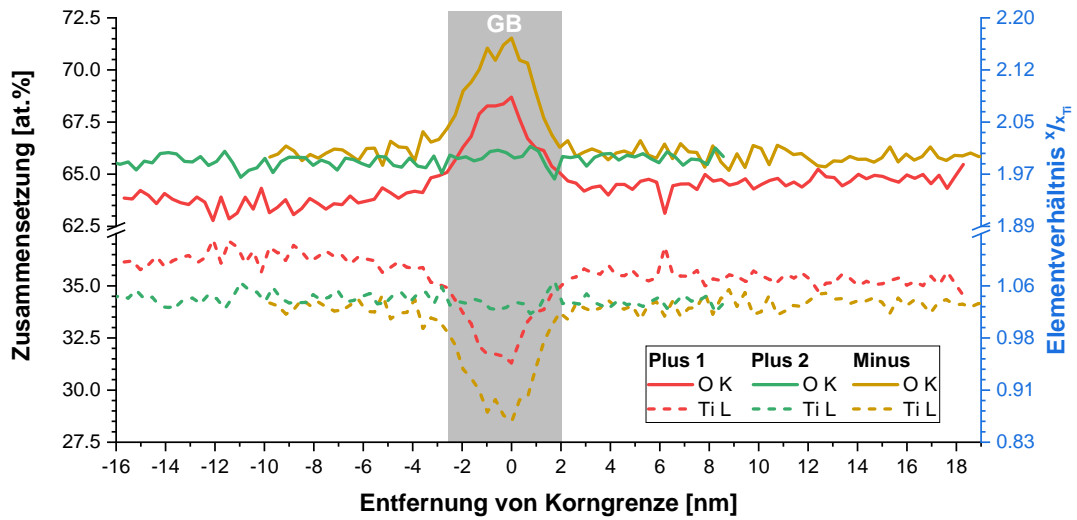


(a)



(b)

**Abbildung A.23.** – EELS-Signal nach Abzug des Untergrundes am Beispiel der Lamelle „Plus 1“. In (a) ist die Ti *L*-Kante für einen Bereich im linken, im rechten und auf der Korngrenze aufgetragen. (b) zeigt das entsprechende Pendant für die O *K*-Kante.

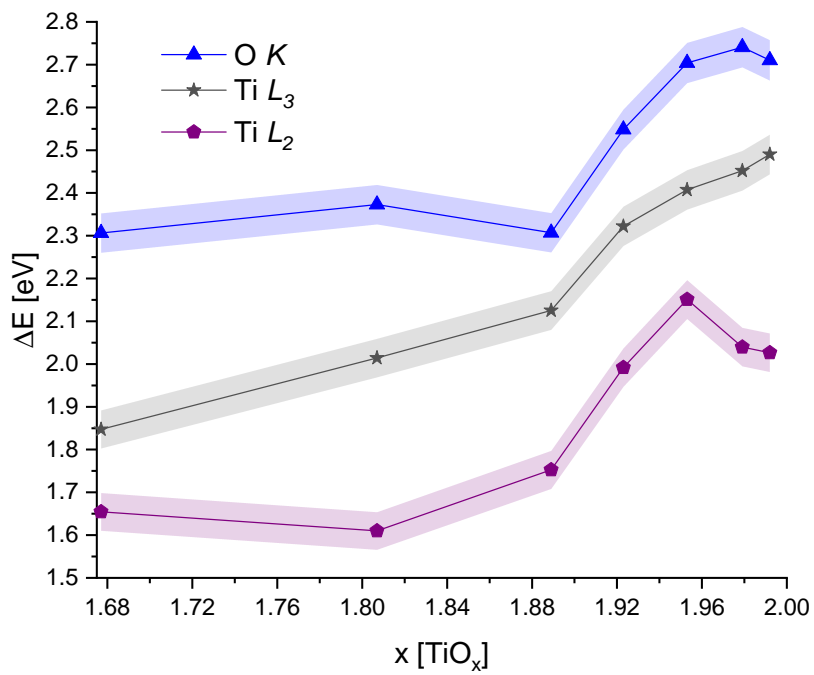


**Abbildung A.24.** – Zusammensetzung in at.% der einzelnen, quantifizierten  $\text{TiO}_2$  -Maps und Darstellung der Elementverhältnisse  $x/x_{\text{Ti}}$  für  $\text{Ti}_y\text{O}_z$ . Der größere Wert entspricht dem  $z$ -Wert für O.

**Tabelle A.5.** – Auftragung ausgewählter Werte für  $y$  und  $z$  für die Elementverhältnisdarstellung von  $\text{Ti}_y\text{O}_z$ . Der Bereich der Korngrenze ist grau hinterlegt. Das ideale Verhältnis ( $\text{TiO}_2$ ) ist in Gelb am unteren Rand angegeben.

$\text{Ti}_y\text{O}_z$ Ort [nm]	Plus 1		Plus 2		Minus	
	$y$	$z$	$y$	$z$	$y$	$z$
-8	1.10	1.93	1.05	1.98	1.03	2.00
-6	1.10	1.93	1.05	1.98	1.02	2.01
-4	1.09	1.94	1.04	1.99	1.04	1.99
-2	1.02	2.01	1.04	1.99	0.94	2.09
-1.5	0.99	2.04	1.04	1.99	0.92	2.11
-1	0.96	2.07	1.03	2.00	0.88	2.15
-0.5	0.96	2.07	1.03	2.00	0.89	2.14
0	0.96	2.07	1.04	1.99	0.87	2.16
0.5	0.99	2.04	1.03	2.00	0.90	2.13
1	1.02	2.01	1.02	2.01	0.94	2.09
1.5	1.03	2.00	1.05	1.98	0.99	2.04
2	1.06	1.97	1.05	1.98	1.02	2.01
4	1.09	1.94	1.03	2.00	1.04	1.99
6	1.12	1.91	1.03	2.00	1.02	2.01
8	1.06	1.97	1.05	1.98	1.04	1.99
<b>Ideal</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>

## A.9. Aus dem Diskussionskapitel zu Titandioxid



**Abbildung A.25.** – Berechnung der Kristallfeldaufspaltung  $\Delta E$  in Abhängigkeit der Stöchiometrie  $\text{TiO}_x$  [285].



# Probenherstellung und Probenmanipulation

## B.1. In-situ-SEM-Heiz- und Kontakthalter

Um Versuche zum Flash-Sintern im SEM in-situ durchzuführen, wurde von Tobias Schulz ein Heizhalter entworfen und konstruiert, mit dem makroskopische Proben elektronisch und thermisch manipuliert werden können. Die zugehörige Steuerelektronik wurde in Zusammenarbeit mit Thomas Brede<sup>B.1</sup>, Thomas Pingel<sup>B.1</sup> und Denny Wagner<sup>B.1</sup> entwickelt. Als Heizelement wird ein Widerstandsheizer der Firma TECTRA genutzt. Als Spannungsquelle wird eine Parallelschaltung aus zwei 12 V-Akkumulatoren verwendet, welche an die SEM-Erdung angeschlossen wird. Der Vorteil einer vom Stromnetz entkoppelten Spannungsquelle liegt darin, dass keine Störfrequenzen (Wechselspannungsfrequenz des Stromnetzes bei 50 Hz) die Bildgebung im SEM überlagern. Die Regelelektronik wird über eine EUROTHERM-Einheit realisiert. Diese greift das Signal eines Thermoelements ab, welches direkt an der Oberfläche des Heizhalters angebracht wird. Um die Gerätesicherheit zu gewährleisten, wird die Temperatur zusätzlich am und in der Nähe des Polschuhs kontrolliert. Für den Polschuh besteht eine maximale Temperaturgrenze von 50 °C. Um eine höhere Temperaturabschirmung vom Heizer zum Polschuh zu ermöglichen, können auf den Aufbau zusätzliche Molybdän-Abschirmscheiben aufgebracht werden. Dadurch erhöht sich allerdings der effektive Arbeitsabstand im SEM. Drift-Erscheinungen in der Bildgebung, welche durch das heizstrombedingte, induzierte, elektrische Feld entstehen, können durch Anpassung des Beam-Shifts im Gerät korrigiert werden. Die elektrische Kontaktierung erfolgt durch Klemmkontakte aus Kupfer. Der Halter wurde bis zu einer Temperatur von 540 °C erfolgreich getestet. Eine weitere Erhöhung der Temperatur ist mit der verwendeten Bauform nicht realisierbar, da ansonsten die Temperaturbegrenzung für den Polschuh überschritten wird. Die einzelnen Schritte in der Entwicklung des

---

<sup>B.1</sup>Institute of Materials Physics, University of Goettingen, 37077 Goettingen, Germany

Heizhalters, sowie Untersuchungen zur Temperaturentwicklung am Polschuh wurden von Max Steinbrück in seiner Masterarbeit am Institut für Materialphysik, Göttingen [429] beschrieben.

## B.2. Rezepte zur Probenherstellung

**Tabelle B.1.** – PIPS-Rezept zur Herstellung von TEM-Proben.

Beschleunigungs- spannung [kV]	Zeit [min]	Anmerkung
4.0	Bis sich ein Loch bildet	
3.0	2	Polierprozedur
2.0	3	
1.0	5	
0.5	10	

**Tabelle B.2.** – Schritt-für-Schritt-Protokoll des Transferverfahrens einer Dünnschicht-Querschnittlamelle auf einen MEMS-Chip unter Verwendung eines vorgekippten 52°-Halters.

#	Name/description	Stage position		Electron gun		Ion gun	
		R [°]	T [°]	V [kV]	I [nA]	V [kV]	I [pA]
1	Window milling	90	14	5	1.6	30	7000
2	Cleaning cross section (CSS) bottom	90	15.5	5	1.6	30	3000
3	CSS top	90	12.5	5	1.6	30	3000
4	U-Cut	270	20	5	1.6	30	3000
5	Needle (Omniprobe) drive in	90	14	5	1.6	30	10
6	Mounting on Omniprobe	90	14	5	1.6	30	10
7	Lift-out / Omniprobe retract	90	14	5	1.6	30	10
8	Transfer	90	14	10	2.1	30	10
9	Mounting on chip	90	14	10	2.1	30	10
10	Cutting from Omniprobe	90	14	10	2.1	30	300
11	Thinning, front + back (raw)	90	15.2 / 12.8	10	2.1	30	300
12	Thinning, front + back (middle)	90	15.2 / 12.8	10	2.1	30	100
13	Thinning, back + front (smooth)	90	13.3 / 14.7	10	2.1	30	30
14	Polishing, back + front	90	9 / 19	10	2.1	5	21

# Literaturverzeichnis

- [1] J. W. von Goethe. *Maximen und Reflexionen*. Jazzybee Verlag, 2012.
- [2] R. M. German. History of Sintering: Empirical Phase. *Powder Metallurgy*, 2013.
- [3] H. Salmang, H. Scholze, and R. Telle, editors. *Sintern*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [4] W. Kollenberg. *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*. Vulkan-Verlag GmbH, 2004.
- [5] S. Somiya, F. Aldinger, R. M. Spriggs, et al. *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties*. Academic Press, 2003.
- [6] J. F. Shackelford and R. H. Doremus. *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, volume 46. Springer, 2008.
- [7] R. Raj, M. Cologna, and J. S. C. Francis. Influence of Externally Imposed and Internally Generated Electrical Fields on Grain Growth, Diffusional Creep, Sintering and Related Phenomena in Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(7):1941–1965, 2011.
- [8] Z. A. Munir, D. V. Quach, and M. Ohyanagi. Electric Field and Current Effects on Sintering. In R. Castro and K. van Benthem, editors, *Sintering: Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes*, Engineering Materials, pages 137–158. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [9] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, et al. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments: FAST/SPS: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. *Advanced Engineering Materials*, 16(7):830–849, 2014.
- [10] R. Castro and K. van Benthem, editors. *Sintering*, volume 35 of *Engineering Materials*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.

- [11] E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, and R. I. Todd. Ultra-Fast and Energy-Efficient Sintering of Ceramics by Electric Current Concentration. *Scientific Reports*, 5(1), 2015.
- [12] V. K. Avila. *A Study On Flash Sintering of Films and Phase Evolution During Reactive Flash Sintering of Multicomponent Oxides*. PhD thesis, University of Colorado Boulder, Boulder, Colorado, USA, 2020.
- [13] X. L. Phuah. *Flash Sintering of Zinc Oxide and the Growth of Its Nanostructures*. Thesis, Purdue University Graduate School, 2021.
- [14] I. R. Lavagnini, J. V. Campos, J. A. Ferreira, and E. M. J. A. Pallone. Microstructural Evolution of 3YSZ Flash-Sintered with Current Ramp Control. *Journal of the American Ceramic Society*, 103(6):3493–3499, 2020.
- [15] C. Manière, G. Lee, and E. A. Olevsky. All-Materials-Inclusive Flash Spark Plasma Sintering. *Scientific Reports*, 7(1):15071, 2017.
- [16] J.-M. Lebrun, T. G. Morrissey, J. S. C. Francis, et al. Emergence and Extinction of a New Phase During On-Off Experiments Related to Flash Sintering of 3YSZ. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(5):1493–1497, 2015.
- [17] B. Yoon, V. Avila, I. R. Lavagnini, J. V. Campos, and L. M. Jesus. Reactive flash sintering of ceramics: a review. *Advanced Engineering Materials*, 25(5):2200731, 2023.
- [18] K. S. Naik, V. M. Sglavo, and R. Raj. Field Assisted Sintering of Ceramic Constituted by Alumina and Yttria Stabilized Zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(10):2435–2442, 2014.
- [19] J. Wang, J. Cao, B. Fang, et al. Synthesis and Characterization of Multipod, Flower-like, and Shuttle-like ZnO Frameworks in Ionic Liquids. *Materials Letters*, 59(11):1405–1408, 2005.
- [20] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, et al. The Effects of Zinc Nitrate, Zinc Acetate and Zinc Chloride Precursors on Investigation of Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films. *Journal of Alloys and Compounds*, 466(1-2):447–450, 2008.
- [21] S. Schwarz, A. M. Thron, J. Rufner, K. Benthem, and O. Guillon. Low Temperature Sintering of Nanocrystalline Zinc Oxide: Effect of Heating Rate Achieved by Field

- Assisted Sintering/Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(8):2451–2457, 2012.
- [22] X. Wang, Y. Zhu, R. Huang, H. Mei, and Z. Jia. Flash Sintering of ZnO Ceramics at 50 °C under an AC Field. *Ceramics International*, 45(18):24909–24913, 2019.
- [23] Y. Zhang and J. Luo. Promoting the Flash Sintering of ZnO in Reduced Atmospheres to Achieve Nearly Full Densities at Furnace Temperatures of <120 °C. *Scripta Materialia*, 106:26–29, 2015.
- [24] J. Nie, Y. Zhang, J. M. Chan, et al. Two-Step Flash Sintering of ZnO: Fast Densification with Suppressed Grain Growth. *Scripta Materialia*, 141:6–9, 2017.
- [25] J. Nie, Y. Zhang, J. M. Chan, R. Huang, and J. Luo. Water-Assisted Flash Sintering: Flashing ZnO at Room Temperature to Achieve ~ 98% Density in Seconds. *Scripta Materialia*, 142:79–82, 2018.
- [26] J. Luo. The Scientific Questions and Technological Opportunities of Flash Sintering: From a Case Study of ZnO to Other Ceramics. *Scripta Materialia*, 146:260–266, 2018.
- [27] B. Yang, X. L. Phuah, Z. Shang, et al. Effects of Incubation on Microstructure Gradient in Flash-Sintered TiO<sub>2</sub>. *Scripta Materialia*, 207:114270, 2022.
- [28] Y. Zhang. *The Mechanisms of Flash Sintering of ZnO and TiO<sub>2</sub> Based Ceramics*. PhD thesis, UC San Diego, 2016.
- [29] Y. Zhang, J. Nie, and J. Luo. Effects of Phase and Doping on Flash Sintering of TiO<sub>2</sub>. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(4):296–300, 2016.
- [30] B. Yang, Z. Shang, J. Li, et al. Effects of Electric Field on Microstructure Evolution and Defect Formation in Flash-Sintered TiO<sub>2</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, page S0955221922004459, 2022.
- [31] B. Yoon, D. Yadav, R. Raj, et al. Measurement of O and Ti Atom Displacements in TiO<sub>2</sub> during Flash Sintering Experiments. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(5):1811–1817, 2018.
- [32] S. K. Jha and R. Raj. The Effect of Electric Field on Sintering and Electrical Conductivity of Titania. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(2):527–534, 2014.

- [33] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann. *Introduction to Ceramics*. John Wiley & Sons, 1976.
- [34] J. P. Mercier, G. Zambelli, and W. Kurz. Chapter 10 - Microstructures. In J. P. Mercier, G. Zambelli, and W. Kurz, editors, *Introduction to Materials Science*, pages 239–259. Elsevier, Oxford, 2002.
- [35] C. V. Thompson. Structure Evolution during Processing of Polycrystalline Films. *Annual review of materials science*, 30(1):159–190, 2000.
- [36] J. E. Burke and D. Turnbull. Recrystallization and Grain Growth. *Progress in metal physics*, 3:220 – 244, 1952.
- [37] M. Hillert. On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth. *Acta Metallurgica*, 13(3):227–238, 1965.
- [38] L. C. De Jonghe and M. N. Rahaman. *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties*, volume 2. Elsevier Academic Press California, 2003.
- [39] G. F. Vander Voort. *Metallography and Microstructures*. ASM Handbook, 2004.
- [40] S.-J. L. Kang. *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*. Elsevier, 2004.
- [41] K.-S. Moon, Y.-M. Kang, I. Han, and S.-E. Lee. Grain Growth Behavior of  $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  Flakes in Molten Salt Synthesis and the Magnetic Properties of Flake/Polymer Composites. *Journal of Applied Physics*, 120(19):194102, 2016.
- [42] S.-J. L. Kang, S.-Y. Ko, and S.-Y. Moon. Mixed Control of Boundary Migration and the Principle of Microstructural Evolution. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(4):259–267, 2016.
- [43] S. J. L. Kang. Boundary Structure-Dependent Grain Growth Behavior in Polycrystals: Model and Principle. *Materials Science Forum*, 753:377–382, 2013.
- [44] S.-M. An and S.-J. L. Kang. Boundary Structural Transition and Grain Growth Behavior in  $\text{BaTiO}_3$  with  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  Doping and Oxygen Partial Pressure Change. *Acta Materialia*, 59(5):1964–1973, 2011.

- [45] Y.-I. Jung, S.-Y. Choi, and S.-J. L. Kang. Effect of Oxygen Partial Pressure on Grain Boundary Structure and Grain Growth Behavior in BaTiO<sub>3</sub>. *Acta Materialia*, 54(10):2849–2855, 2006.
- [46] S.-H. Jung and S.-J. L. Kang. Repetitive Grain Growth Behavior with Increasing Temperature and Grain Boundary Roughening in a Model Nickel System. *Acta Materialia*, 69:283–291, 2014.
- [47] J. W. Cahn. The Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion. *Acta Metallurgica*, 10(9):789–798, 1962.
- [48] K. Kitazawa and R. L. Coble. Electrical Conduction in Single-Crystal and Polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at High Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(6):245–250, 1974.
- [49] R. Kirchheim. Grain Coarsening Inhibited by Solute Segregation. *Acta Materialia*, 50(2):413–419, 2002.
- [50] K. Lücke and K. Detert. A Quantitative Theory of Grain-Boundary Motion and Recrystallization in Metals in the Presence of Impurities. *Acta Metallurgica*, 5(11):628–637, 1957.
- [51] K. S. N. Vikrant, W. Rheinheimer, and R. E. García. Electrochemical Drag Effect on Grain Boundary Motion in Ionic Ceramics. *npj Computational Materials*, 6(1):1–7, 2020.
- [52] W. Rheinheimer, X. L. Phuah, H. Wang, et al. The Role of Point Defects and Defect Gradients in Flash Sintering of Perovskite Oxides. *Acta Materialia*, 165:398–408, 2019.
- [53] M. P. Zahler, S. M. Kraschewski, H. Störmer, et al. Grain Growth and Segregation in Fe-doped SrTiO<sub>3</sub>: Experimental Evidence for Solute Drag. *Journal of the European Ceramic Society*, 43(4):1613–1624, 2023.
- [54] J. Rödel and A. M. Glaeser. Pore Drag and Pore-Boundary Separation in Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(11):3302–3312, 1990.
- [55] L. E. Murr. *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1975.

- [56] P. C. J. Gallagher. The Influence of Alloying, Temperature, and Related Effects on the Stacking Fault Energy. *Metallurgical Transactions*, 1(9):2429–2461, 1970.
- [57] J. P. Hirth, J. Lothe, and T. Mura. Theory of Dislocations (2nd Ed.). *Journal of Applied Mechanics*, 50:476, 1983.
- [58] J. M. Howe. 14 - Structure, Composition and Energy of Solid–Solid Interfaces. In D. E. Laughlin and K. Hono, editors, *Physical Metallurgy (Fifth Edition)*, pages 1317–1451. Elsevier, Oxford, 2014.
- [59] K. Suzuki, M. Ichihara, and S. Takeuchi. High-Resolution Electron Microscopy of Lattice Defects in TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>. *Philosophical Magazine A*, 63(4):657–665, 1991.
- [60] Y. Gao, K. L. Merkle, H. L. Chang, T. J. Zhang, and D. J. Lam. Study of Defects and Interfaces on the Atomic Scale in Epitaxial TiO<sub>2</sub> Thin Films on Sapphire. *Philosophical Magazine A*, 65(5):1103–1125, 1992.
- [61] W.-Y. Lee, P. D. Bristowe, Y. Gao, and K. L. Merkle. The Atomic Structure of Twin Boundaries in Rutile. *Philosophical Magazine Letters*, 68(5):309–314, 1993.
- [62] H. Iwanaga, M. Egashira, K. Suzuki, M. Ichihara, and S. Takeuchi. Twins and Dislocations in SnO<sub>2</sub> Whiskers. *Philosophical Magazine A*, 58(4):683–690, 1988.
- [63] J. S. Griffith and L. E. Orgel. Ligand-Field Theory. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 11(4):381–393, 1957.
- [64] R. Telle, H. Salmang, and H. Scholze, editors. *Keramik: mit 132 Tabellen*. Springer, Berlin Heidelberg, 7., vollständig neubearb. und erw. aufl edition, 2007.
- [65] R. German. *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*. Butterworth-Heinemann, 2014.
- [66] B. T. Keramik. Vom Formen zum Sintern. [http://www.keramverband.de/brevier\\_dt/4/1/4\\_1\\_4.htm](http://www.keramverband.de/brevier_dt/4/1/4_1_4.htm). Accessed: 2022-11-17.
- [67] A. Iyasara, T. Azubuike, F. Oduagwu, T. T, and I. Odewale. The Role of Sintering in the Production of Ceramic Materials. *1st National Conference/Exhibition SIT 2015*, 2015.
- [68] M. N. Rahaman. *Sintering of Ceramics*. CRC Press, 2007.



- [69] Y.-M. Chiang, D. P. Birnie, and W. D. Kingery. *Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering*, volume 409. Wiley New York, 1997.
- [70] M. Cologna, B. Rashkova, and R. Raj. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(11):3556–3559, 2010.
- [71] R. Raj. Joule Heating during Flash-Sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(10):2293–2301, 2012.
- [72] R. Todd. Flash Sintering of Ceramics: A Short Review. In *Proceedings of the IV Advanced Ceramics and Applications Conference*, pages 1–12. Springer, 2017.
- [73] M. Biesuz and V. M. Sglavo. Flash Sintering of Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(2-3):115–143, 2019.
- [74] K. Naik, S. Jha, and R. Raj. Correlations between Conductivity, Electroluminescence and Flash Sintering. *Scripta Materialia*, 118:1–4, 2016.
- [75] J. S. C. Francis and R. Raj. Influence of the Field and the Current Limit on Flash Sintering at Isothermal Furnace Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(9):2754–2758, 2013.
- [76] J. S. Francis, M. Cologna, and R. Raj. Particle Size Effects in Flash Sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(12):3129–3136, 2012.
- [77] D. Liu, Y. Cao, J. Liu, Y. Gao, and Y. Wang. Effect of Oxygen Partial Pressure on Temperature for Onset of Flash Sintering 3YSZ. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(2):817–820, 2018.
- [78] H. Wang, X. L. Phuah, J. Li, et al. Key Microstructural Characteristics in Flash Sintered 3YSZ Critical for Enhanced Sintering Process. *Ceramics International*, 45(1):1251–1257, 2019.
- [79] S. K. Jha, H. Charalambous, H. Wang, et al. In-Situ Observation of Oxygen Mobility and Abnormal Lattice Expansion in Ceria during Flash Sintering. *Ceramics International*, 44(13):15362–15369, 2018.
- [80] H. Charalambous, S. K. Jha, X. L. Phuah, et al. In Situ Measurement of Temperature and Reduction of Rutile Titania Using Energy Dispersive X-Ray Diffraction. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(16):5503–5511, 2018.

- [81] D. Kok, D. Yadav, E. Sortino, et al.  $\alpha$ -Alumina and Spinel React into Single-Phase High-Alumina Spinel in <3 Seconds during Flash Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(2):644–653, 2019.
- [82] H. Charalambous, S. K. Jha, K. H. Christian, R. T. Lay, and T. Tsakalacos. Flash Sintering Using Controlled Current Ramp. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(10):3689–3693, 2018.
- [83] P. Kumar M K, D. Yadav, J.-M. Lebrun, and R. Raj. Flash Sintering with Current Rate: A Different Approach. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018.
- [84] J. V. Campos, I. R. Lavagnini, R. V. de Sousa, J. A. Ferreira, and E. M. d. J. A. Pallone. Development of an Instrumented and Automated Flash Sintering Setup for Enhanced Process Monitoring and Parameter Control. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(2):531–538, 2019.
- [85] K. H. Christian, H. Charalambous, S. K. Jha, and T. Tsakalacos. Current-Ramp Assisted Sintering of 3YSZ: Electrochemical and Microstructural Comparison to Flash and Thermal Sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(2):436–443, 2020.
- [86] M. Biesuz, R. Sedlák, T. Saunders, et al. Flash Spark Plasma Sintering of 3YSZ. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(5):1932–1937, 2019.
- [87] H. Yoshida, Y. Sakka, T. Yamamoto, J.-M. Lebrun, and R. Raj. Densification Behaviour and Microstructural Development in Undoped Yttria Prepared by Flash-Sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(4):991–1000, 2014.
- [88] X. Wang, Y. Zhu, R. Huang, H. Mei, and Z. Jia. Flash Sintering of ZnO Ceramics at 50 °C under an AC Field. *Ceramics International*, 45(18):24909–24913, 2019.
- [89] Y. Zhang, J. Nie, J. M. Chan, and J. Luo. Probing the Densification Mechanisms during Flash Sintering of ZnO. *Acta Materialia*, 125:465–475, 2017.
- [90] M. Biesuz, L. Spiridigliozzi, M. Frasnelli, G. Dell’Agli, and V. M. Sglavo. Rapid Densification of Samarium-doped Ceria Ceramic with Nanometric Grain Size at 900 – 1100 °C. *Materials Letters*, 190:17–19, 2017.

- 
- [91] S. Ghosh, A. H. Chokshi, P. Lee, and R. Raj. A Huge Effect of Weak Dc Electrical Fields on Grain Growth in Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(8):1856–1859, 2009.
- [92] R. Chaim. Liquid Film Capillary Mechanism for Densification of Ceramic Powders during Flash Sintering. *Materials*, 9(4):280, 2016.
- [93] S. Diouf, A. Fedrizzi, and A. Molinari. A Fractographic and Microstructural Analysis of the Neck Regions of Coarse Copper Particles Consolidated by Spark Plasma Sintering. *Materials Letters*, 111:17–19, 2013.
- [94] S. K. Jha and R. Raj. Electric Fields Obviate Constrained Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(10):3103–3109, 2014.
- [95] M. Biesuz, L. Pinter, T. Saunders, et al. Investigation of Electrochemical, Optical and Thermal Effects during Flash Sintering of 8YSZ. *Materials*, 11(7):1214, 2018.
- [96] W. Qin, H. Majidi, J. Yun, and K. van Benthem. Electrode Effects on Microstructure Formation during Flash Sintering of Yttrium-Stabilized Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(7):2253–2259, 2016.
- [97] J. A. Downs. *Mechanisms of Flash Sintering in Cubic Zirconia*. PhD thesis, University of Trento, 2013.
- [98] R. M. Young and R. McPherson. Temperature-Gradient-Driven Diffusion in Rapid-Rate Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(6):1080–1081, 1989.
- [99] R. I. Todd. Electrical Characteristics of Flash Sintering: Thermal Runaway of Joule Heating. *Journal of the European Ceramic Society*, page 13, 2015.
- [100] F. Iguchi, C.-T. Chen, H. Yugami, and S. Kim. Direct Evidence of Potential Barriers at Grain Boundaries in Y-doped BaZrO<sub>3</sub> from Dc-Bias Dependence Measurements. *Journal of Materials Chemistry*, 21(41):16517–16523, 2011.
- [101] S. K. Kim, S. Khodorov, C.-T. Chen, S. Kim, and I. Lubomirsky. How to Interpret Current–Voltage Relationships of Blocking Grain Boundaries in Oxygen Ionic Conductors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(22):8716–8721, 2013.
- [102] R. A. D. Souza. The Formation of Equilibrium Space-Charge Zones at Grain Boundaries in the Perovskite Oxide SrTiO<sub>3</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(43):9939–9969, 2009.

- [103] Y.-M. Chiang and T. Takagi. Grain-Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: I, High-Temperature Equilibrium Space Charge. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(11):3278–3285, 1990.
- [104] Y.-M. Chiang and T. Takagi. Grain-boundary chemistry of barium titanate and strontium titanate: II, origin of electrical barriers in positive-temperature-coefficient thermistors. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(11):3286–3291, 1990.
- [105] J. Maier. Ionic Conduction in Space Charge Regions. *Progress in Solid State Chemistry*, 23(3):171–263, 1995.
- [106] M. N. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering*. CRC Press, 2017.
- [107] X. Guo, W. Sigle, and J. Maier. Blocking Grain Boundaries in Yttria-Doped and Undoped Ceria Ceramics of High Purity. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(1):77–87, 2003.
- [108] H. Yoshida, A. Uehashi, T. Tokunaga, K. Sasaki, and T. Yamamoto. Formation of Grain Boundary Second Phase in BaTiO<sub>3</sub> Polycrystal under a High DC Electric Field at Elevated Temperatures. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(4):388–392, 2016.
- [109] A. Uehashi, K. Sasaki, T. Tokunaga, H. Yoshida, and T. Yamamoto. Formation of Secondary Phase at Grain Boundary of Flash-Sintered BaTiO<sub>3</sub>. *Microscopy*, 63(suppl\_1):i19–i20, 2014.
- [110] D. Schwesig, G. Schierning, R. Theissmann, et al. From Nanoparticles to Nanocrystalline Bulk: Percolation Effects in Field Assisted Sintering of Silicon Nanoparticles. *Nanotechnology*, 22(13):135601, 2011.
- [111] T. B. Holland, U. Anselmi-Tamburini, D. V. Quach, T. B. Tran, and A. K. Mukherjee. Local Field Strengths during Early Stage Field Assisted Sintering (FAST) of Dielectric Materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(14):3659–3666, 2012.
- [112] P. L. Kapitza. Dynamical stability of a pendulum when its point of suspension vibrates, and pendulum with a vibrating suspension. *Collected papers of PL Kapitza*, 2:714–737, 1965.

- [113] D. Liu, J. Liu, Y. Gao, et al. Effect of the Applied Electric Field on the Microstructure and Electrical Properties of Flash-Sintered 3YSZ Ceramics. *Ceramics International*, 42(16):19066–19070, 2016.
- [114] M. Jongmanns, R. Raj, and D. E. Wolf. Generation of Frenkel Defects above the Debye Temperature by Proliferation of Phonons near the Brillouin Zone Edge. *New Journal of Physics*, 20(9):093013, 2018.
- [115] J. V. Campos, I. R. Lavagnini, V. Avila, et al. On the Arrhenius-like Behavior of Conductivity during Flash Sintering of 3 Mol% Yttria Stabilized Zirconia Ceramics. *Scripta Materialia*, 203:114093, 2021.
- [116] M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon, T. Saunders, and M. J. Reece. Review of Flash Sintering: Materials, Mechanisms and Modelling. *Advances in Applied Ceramics*, 116(1):24–60, 2017.
- [117] M. Biesuz, P. Luchi, A. Quaranta, A. Martucci, and V. M. Sglavo. Photoemission during Flash Sintering: An Interpretation Based on Thermal Radiation. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(9):3125–3130, 2017.
- [118] C. Bechteler, A. Kirkpatrick, and R. Todd. Visible Light Emissions during Flash Sintering of 3YSZ Are Thermal Radiation. *Scripta Materialia*, 219, 2022.
- [119] M. Biesuz and V. M. Sglavo. Current-Induced Abnormal and Oriented Grain Growth in Corundum upon Flash Sintering. *Scripta Materialia*, 150:82–86, 2018.
- [120] J. Janek and C. Korte. Electrochemical Blackening of Yttria-Stabilized Zirconia – Morphological Instability of the Moving Reaction Front. *Solid State Ionics*, page 15, 1999.
- [121] F. K. Moghadam, T. Yamashita, and D. A. Stevenson. Characterization of the Current-Blackening Phenomena in Scandia Stabilized Zirconia Using Transmission Electron Microscopy. *Journal of Materials Science*, 18(8):2255–2259, 1983.
- [122] M. Biesuz, P. Luchi, A. Quaranta, and V. M. Sglavo. Theoretical and Phenomenological Analogies between Flash Sintering and Dielectric Breakdown in  $\alpha$ -Alumina. *Journal of Applied Physics*, 120(14):145107, 2016.

- [123] R. Shi, Y. Pu, J. Ji, et al. Correlation between Flash Sintering and Dielectric Breakdown Behavior in Donor-Doped Barium Titanate Ceramics. *Ceramics International*, 46(8):12846–12851, 2020.
- [124] Y. Du, A. J. Stevenson, D. Vernat, M. Diaz, and D. Marinha. Estimating Joule Heating and Ionic Conductivity during Flash Sintering of 8YSZ. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(3):749–759, 2016.
- [125] M. C. Steil, D. Marinha, Y. Aman, J. R. Gomes, and M. Kleitz. From Conventional Ac Flash-Sintering of YSZ to Hyper-Flash and Double Flash. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(11):2093–2101, 2013.
- [126] J. H. Yu, B. A. McWilliams, and T. C. Parker. Densification Behavior of Flash Sintered Boron Suboxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(11):4976–4982, 2018.
- [127] Y. Dong. On the Hotspot Problem in Flash Sintering. *arXiv preprint arXiv:1702.05565*, 2017, 1702.05565.
- [128] E. Sortino, J.-M. Lebrun, A. Sansone, and R. Raj. Continuous Flash Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(4):1432–1440, 2018.
- [129] B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, et al. Resistive Switching Mechanism of TiO<sub>2</sub> Thin Films Grown by Atomic-Layer Deposition. *Journal of Applied Physics*, 98(3):033715, 2005.
- [130] S. Q. Liu, N. J. Wu, and A. Ignatiev. Electric-Pulse-Induced Reversible Resistance Change Effect in Magnetoresistive Films. *Applied Physics Letters*, 76(19):2749–2751, 2000.
- [131] Y. Watanabe, J. G. Bednorz, A. Bietsch, et al. Current-Driven Insulator–Conductor Transition and Nonvolatile Memory in Chromium-Doped SrTiO<sub>3</sub> Single Crystals. *Applied Physics Letters*, 78(23):3738–3740, 2001.
- [132] J.-J. Ke, Z.-J. Liu, C.-F. Kang, S.-J. Lin, and J.-H. He. Surface Effect on Resistive Switching Behaviors of ZnO. *Applied Physics Letters*, 99(19):192106, 2011.
- [133] F. M. Simanjuntak, D. Panda, K.-H. Wei, and T.-Y. Tseng. Status and Prospects of ZnO-Based Resistive Switching Memory Devices. *Nanoscale Research Letters*, 11(1):368, 2016.

- [134] I. Baek, M. Lee, S. Seo, et al. Highly Scalable Nonvolatile Resistive Memory Using Simple Binary Oxide Driven by Asymmetric Unipolar Voltage Pulses. In *IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting, 2004.*, pages 587–590, 2004.
- [135] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, et al. Hysteretic Current–Voltage Characteristics and Resistance Switching at an Epitaxial Oxide Schottky Junction SrRuO<sub>3</sub>/SrTi<sub>0.99</sub>Nb<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 86(1):012107, 2005.
- [136] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Colossal Electro-Resistance Memory Effect at Metal/La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> Interfaces. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(9L):L1241, 2005.
- [137] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Hysteretic current–voltage characteristics and resistance switching at a rectifying Ti/Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> interface. *Applied Physics Letters*, 85(18):4073–4075, 2004.
- [138] R. Waser and M. Aono. Nanoionics-Based Resistive Switching Memories. *NanoScience and Technology*, 6:8, 2009.
- [139] J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh. Resistive Switching Phenomena: A Review of Statistical Physics Approaches. *Applied Physics Reviews*, 2(3):031303, 2015.
- [140] D. Ielmini and R. Waser. *Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications*. John Wiley & Sons, 2015.
- [141] K. Beckmann, H. Manem, and N. C. Cady. Performance Enhancement of a Time-Delay PUF Design by Utilizing Integrated Nanoscale ReRAM Devices. *IEEE Transactions on Emerging Topics in Computing*, 5(3):304–316, 2017.
- [142] K. M. Kim, B. J. Choi, and C. S. Hwang. Localized Switching Mechanism in Resistive Switching of Atomic-Layer-Deposited TiO<sub>2</sub> Thin Films. *Applied Physics Letters*, 90(24):242906, 2007.
- [143] K. Kinoshita, T. Tamura, M. Aoki, Y. Sugiyama, and H. Tanaka. Bias Polarity Dependent Data Retention of Resistive Random Access Memory Consisting of Binary Transition Metal Oxide. *Applied Physics Letters*, 89(10):103509, 2006.

- [144] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser. Switching the Electrical Resistance of Individual Dislocations in Single-Crystalline SrTiO<sub>3</sub>. *Nature Materials*, 5(4):312–320, 2006.
- [145] J.-Y. Chen, C.-L. Hsin, C.-W. Huang, et al. Dynamic Evolution of Conducting Nanofilament in Resistive Switching Memories. *Nano Letters*, 13(8):3671–3677, 2013.
- [146] J. Wang, J. Cao, B. Fang, et al. Synthesis and Characterization of Multipod, Flower-like, and Shuttle-like ZnO Frameworks in Ionic Liquids. *Materials Letters*, 59(11):1405–1408, 2005.
- [147] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, et al. The Effects of Zinc Nitrate, Zinc Acetate and Zinc Chloride Precursors on Investigation of Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films. *Journal of Alloys and Compounds*, 466(1-2):447–450, 2008.
- [148] T. Bm. Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition. *Materials Park Ohio*, pages 2705–2708, 1990.
- [149] Y. Igasaki and H. Saito. The Effects of Deposition Rate on the Structural and Electrical Properties of ZnO: Al Films Deposited on (1120) Oriented Sapphire Substrates. *Journal of Applied Physics*, 70(7):3613–3619, 1991.
- [150] L. Lu and M. Wong. The Resistivity of Zinc Oxide under Different Annealing Configurations and Its Impact on the Leakage Characteristics of Zinc Oxide Thin-Film Transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 61(4):1077–1084, 2014.
- [151] W. Haynes. CRC Handbook of Chemistry and Physics 92nd Edition CRC Press, 2011.
- [152] M. Serdechnova, C. Blawert, S. Karpushenkov, et al. Properties of ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite PEO Coatings on Zinc Alloy Z1. *Surface and Coatings Technology*, 410:126948, 2021.
- [153] H. Morkoç and Ü. Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. John Wiley & Sons, 2008.
- [154] C. G. Van de Walle. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. *Physical Review Letters*, 85(5):1012–1015, 2000.
- [155] N. H. Nickel and K. Brendel. Hydrogen Density-of-States Distribution in Zinc Oxide. *Physical Review B*, 68(19):193303, 2003.



- 
- [156] N. H. Nickel, F. Friedrich, J. F. Rommeluère, and P. Galtier. Vibrational Spectroscopy of Undoped and Nitrogen-Doped ZnO Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Applied Physics Letters*, 87(21):211905, 2005.
- [157] M. D. McCluskey and S. J. Jokela. Defects in ZnO. *Journal of Applied Physics*, 106(7):071101, 2009.
- [158] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, et al. Bound Exciton and Donor–Acceptor Pair Recombinations in ZnO. *physica status solidi (b)*, 241(2):231–260, 2004.
- [159] S. Lautenschlaeger, S. Eisermann, G. Haas, et al. Optical Signatures of Nitrogen Acceptors in ZnO. *Physical Review B*, 85(23):235204, 2012.
- [160] P. Fons, H. Tampo, A. V. Kolobov, et al. Direct Observation of Nitrogen Location in Molecular Beam Epitaxy Grown Nitrogen-Doped ZnO. *Physical Review Letters*, 96(4):045504, 2006.
- [161] S. Limpijumnong, X. Li, S.-H. Wei, and S. B. Zhang. Probing Deactivations in Nitrogen Doped ZnO by Vibrational Signatures: A First Principles Study. *Physica B: Condensed Matter*, 376–377:686–689, 2006.
- [162] S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger. Intrinsic N-Type versus p-Type Doping Asymmetry and the Defect Physics of ZnO. *Physical Review B*, 63(7):075205, 2001.
- [163] P. Erhart, A. Klein, and K. Albe. First-Principles Study of the Structure and Stability of Oxygen Defects in Zinc Oxide. *Physical Review B*, 72(8):085213, 2005.
- [164] P. Erhart and K. Albe. Diffusion of Zinc Vacancies and Interstitials in Zinc Oxide. *Applied Physics Letters*, 88(20):201918, 2006.
- [165] P. Simons and F. Dachille. The Structure of TiO<sub>2</sub>II, a High-Pressure Phase of TiO<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica*, 23(2):334–336, 1967.
- [166] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, et al. Topotactic Oxidation of Ramsdellite-Type Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>, a New Polymorph of Titanium Dioxide: TiO<sub>2</sub> (R). *Journal of Solid State Chemistry*, 113(1):27–36, 1994.
- [167] H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, et al. Baddeleyite-Type High-Pressure Phase of TiO<sub>2</sub>. *Science (New York, N. Y.)*, 251(4995):786–788, 1991.

- [168] R. Marchand, L. Brohan, and M. Tournoux. TiO<sub>2</sub> (B) a New Form of Titanium Dioxide and the Potassium Octatitanate K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>. *Materials Research Bulletin*, 15(8):1129–1133, 1980.
- [169] L. Kavan, M. Grätzel, S. Gilbert, C. Klemenz, and H. Scheel. Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. *Journal of the American Chemical Society*, 118(28):6716–6723, 1996.
- [170] I. Exnar, L. Kavan, S. Huang, and M. Grätzel. Novel 2 V Rocking-Chair Lithium Battery Based on Nano-Crystalline Titanium Dioxide. *Journal of Power Sources*, 68(2):720–722, 1997.
- [171] S. J. Smith, R. Stevens, S. Liu, et al. Heat Capacities and Thermodynamic Functions of TiO<sub>2</sub> Anatase and Rutile: Analysis of Phase Stability. *American Mineralogist*, 94(2-3):236–243, 2009.
- [172] J. Muscat, V. Swamy, and N. M. Harrison. First-Principles Calculations of the Phase Stability of TiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 65(22):224112, 2002.
- [173] P. Balaya and J. Maier. Thermodynamics of Nano-and Macrocrystalline Anatase Using Cell Voltage Measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(1):215–219, 2010.
- [174] M. Ranade, A. Navrotsky, H. Zhang, et al. Energetics of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(suppl\_2):6476–6481, 2002.
- [175] A. S. Barnard and P. Zapol. Predicting the Energetics, Phase Stability, and Morphology Evolution of Faceted and Spherical Anatase Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(48):18435–18440, 2004.
- [176] D. T. Cromer and K. Herrington. The Structures of Anatase and Rutile. *Journal of the American Chemical Society*, 77(18):4708–4709, 1955.
- [177] A. Fujishima and K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *nature*, 238(5358):37–38, 1972.
- [178] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 32(1-2):33–177, 2004.

- [179] C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, et al. Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(12):3157–3171, 1997.
- [180] B. O’regan and M. Grätzel. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films. *nature*, 353(6346):737–740, 1991.
- [181] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, et al. Memristive Switching Mechanism for Metal/Oxide/Metal Nanodevices. *Nature Nanotechnology*, 3(7):429–433, 2008.
- [182] L. D. Birkefeld, A. M. Azad, and S. A. Akbar. Carbon Monoxide and Hydrogen Detection by Anatase Modification of Titanium Dioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(11):2964–2968, 1992.
- [183] Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, and J. Maier. High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO<sub>2</sub>. *Advanced Materials*, 18(11):1421–1426, 2006.
- [184] H. Xiong, M. D. Slater, M. Balasubramanian, C. S. Johnson, and T. Rajh. Amorphous TiO<sub>2</sub> Nanotube Anode for Rechargeable Sodium Ion Batteries. *The journal of physical chemistry letters*, 2(20):2560–2565, 2011.
- [185] H. Okamoto. O-Ti (Oxygen-Titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32(5):473–474, 2011.
- [186] W. Borchardt-Ott. *Kristallographie*, volume 5. Springer, 2002.
- [187] S. Bodavari. The Merck Index. *Merck Research Laboratories Division of MERCK & CO. Inc*, 2006.
- [188] M. K. Nowotny, T. Bak, and J. Nowotny. Electrical Properties and Defect Chemistry of TiO<sub>2</sub> Single Crystal. I. Electrical Conductivity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(33):16270–16282, 2006.
- [189] E. A. Barringer and H. K. Bowen. High-Purity, Monodisperse TiO<sub>2</sub> Powders by Hydrolysis of Titanium Tetrathoxide. 2. Aqueous Interfacial Electrochemistry and Dispersion Stability. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 1(4):420–428, 1985.
- [190] M. TB. Assalski, Binary Alloy Phase Diagrams. *ASM International*, 1990.

- [191] G. Gottstein. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*. Springer-Verlag, 2013.
- [192] K. Weissenberg. Ein Neues Röntgengoniometer. *Zeitschrift für Physik*, 23(1):229–238, 1924.
- [193] ISO 3529-1:2019(En), Vacuum Technology — Vocabulary — Part 1: General Terms. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:3529:-1:ed-2:v1:en>, 2019.
- [194] Vakuumlösungen für Ihre Elektronenmikroskopie. <https://www.pfeiffer-vacuum.com/de/maerkte/wissenschaftliche-instrumente/elektronenmikroskopie/sem/>, 2023.
- [195] H. H. Pérez Garza, K. Zuo, Y. Pivak, et al. MEMS-based System for in-Situ Biasing and Heating Solutions inside the TEM. In *European Microscopy Congress 2016: Proceedings*, pages 237–238. Wiley Online Library, 2016.
- [196] DENSSolutions Lightning-MEMS-Chips. <https://denssolutions.com/products/lightning/nano-chip/>, 2012. Accessed: 2023-03-15.
- [197] A. Zintler, U. Kunz, Y. Pivak, et al. FIB Based Fabrication of an Operative Pt/HfO<sub>2</sub>/TiN Device for Resistive Switching inside a Transmission Electron Microscope. *Ultramicroscopy*, 181:144–149, 2017.
- [198] G. Pivak. Digiheater Software 3.2. DENSSolutions, 2015.
- [199] S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. Mishra. *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, volume 1. Elsevier, 2017.
- [200] V.-D. Hodoroaba, M. Radtke, L. Vincze, V. Rackwitz, and D. Reuter. X-Ray Scattering in X-ray Fluorescence Spectra with X-ray Tube Excitation–Modelling, Experiment, and Monte-Carlo Simulation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(24):3568–3575, 2010.
- [201] P. Brunet, R. J. McGlynn, B. Alessi, et al. Surfactant-Free Synthesis of Copper Nanoparticles and Gas Phase Integration in CNT-composite Materials. *Nanoscale Advances*, 3(3):781–788, 2021.
- [202] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.

- [203] Y. Liao. Practical electron microscopy and database. *An Online Book*, 2006.
- [204] C. A. Volkert and A. M. Minor. Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining. *MRS bulletin*, 32(5):389–399, 2007.
- [205] J. R. Michael. Focused Ion Beam Induced Microstructural Alterations: Texture Development, Grain Growth, and Intermetallic Formation. *Microscopy and Microanalysis*, 17(3):386–397, 2011.
- [206] D. B. Williams and C. B. Carter. Bloch Waves. *Transmission Electron Microscopy*, pages 235–243, 2009.
- [207] L. A. Giannuzzi and F. A. Stevie. A Review of Focused Ion Beam Milling Techniques for TEM Specimen Preparation. *Micron*, 30(3):197–204, 1999.
- [208] R. F. Egerton. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the TEM. *Reports on Progress in Physics*, 72(1):016502, 2008.
- [209] R. F. Egerton. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [210] O. L. Krivanek, T. C. Lovejoy, N. Dellby, et al. Vibrational Spectroscopy in the Electron Microscope. *Nature*, 514(7521):209–212, 2014.
- [211] O. L. Krivanek, J. P. Ursin, N. J. Bacon, et al. High-Energy-Resolution Monochromator for Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy/Electron Energy-Loss Spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1903):3683–3697, 2009.
- [212] O. L. Krivanek, T. C. Lovejoy, N. Dellby, and R. Carpenter. Monochromated STEM with a 30 meV-wide, Atom-Sized Electron Probe. *Microscopy : the journal of the Quekett Microscopical Club*, 62(1):3–21, 2013.
- [213] O. L. Krivanek, T. C. Lovejoy, M. F. Murfitt, et al. Towards Sub-10 meV Energy Resolution STEM-EELS. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 522, page 012023. IOP Publishing, 2014.
- [214] C. B. Carter and D. B. Williams. *Transmission Electron Microscopy: Diffraction, Imaging, and Spectrometry*. Springer, 2016.

- [215] C. Ahn. *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS Atlas, 2nd Edition*. Wiley-VCH, 2004.
- [216] H.-R. Zhang, R. F. Egerton, and M. Malac. Local Thickness Measurement through Scattering Contrast and Electron Energy-Loss Spectroscopy. *Micron*, 43(1):8–15, 2012.
- [217] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, and K. Furuya. Thickness Measurements with Electron Energy Loss Spectroscopy. *Microscopy Research and Technique*, 71(8):626–631, 2008.
- [218] M. Cheynet, S. Pokrant, S. Irsen, and P. Krüger. New Fine Structures Resolved at the ELNES Ti  $L_{2,3}$  Edge Spectra of Anatase and Rutile: Comparison between Experiment and Calculation. *Ultramicroscopy*, 110(8):1046–1053, 2010.
- [219] J. Verbeeck and S. Van Aert. Model Based Quantification of EELS Spectra. *Ultramicroscopy*, 101(2):207–224, 2004.
- [220] V. Moshnyaga, I. Khoroshun, A. Sidorenko, et al. Preparation of Rare-Earth Manganite-Oxide Thin Films by Metalorganic Aerosol Deposition Technique. *Applied Physics Letters*, 74(19):2842–2844, 1999.
- [221] I. Khoroshun, E. Karyayev, V. Moshnyaga, et al. Characteristics of Epitaxial Y-Ba-Cu-O Thin Films Grown by Aerosol MOCVD Technique. *Superconductor Science and Technology*, 3(10):493, 1990.
- [222] K. Samwer, A. Belenchuk, O. Shapoval, and V. Moshnyaga. Patent Aerosolerzeugerdüse, 2007.
- [223] S. Hühn. *Kationen-Ordnung in Ferri/Ferromagnetischen Perowskitischen Dünnschichten*. PhD thesis, Georg-August-Universität Göttingen, 2015.
- [224] COMSOL AB. Comsol Multiphysics® v. 6.0., 2022.
- [225] H. D. Liu, Y. P. Zhao, G. Ramanath, S. P. Murarka, and G. C. Wang. Thickness Dependent Electrical Resistivity of Ultrathin (<40 Nm) Cu Films. *Thin Solid Films*, 384(1):151–156, 2001.
- [226] S. Dutta, K. Sankaran, K. Moors, et al. Thickness Dependence of the Resistivity of Platinum-Group Metal Thin Films. *Journal of Applied Physics*, 122(2):025107, 2017.

- [227] D. Schwarzbach, J. Gonzalez-Julian, O. Guillon, V. Roddatis, and C. A. Volkert. Towards In-Situ Electron Microscopy Studies of Flash Sintering. *Ceramics*, 2(3):472–487, 2019.
- [228] M. Cologna, J. S. Francis, and R. Raj. Field Assisted and Flash Sintering of Alumina and Its Relationship to Conductivity and MgO-doping. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(15):2827–2837, 2011.
- [229] C. Schmerbauch, J. Gonzalez-Julian, R. Röder, C. Ronning, and O. Guillon. Flash Sintering of Nanocrystalline Zinc Oxide and Its Influence on Microstructure and Defect Formation. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(6):1728–1735, 2014.
- [230] H. Yoshida, Y. Sakka, T. Yamamoto, J.-M. Lebrun, and R. Raj. Densification Behaviour and Microstructural Development in Undoped Yttria Prepared by Flash-Sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(4):991–1000, 2014.
- [231] N. Shomrat, S. Baltianski, C. A. Randall, and Y. Tsur. Flash Sintering of Potassium-Niobate. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(7):2209–2213, 2015.
- [232] R. Baraki, S. Schwarz, and O. Guillon. Effect of Electrical Field/Current on Sintering of Fully Stabilized Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(1):75–78, 2012.
- [233] J.-C. M’Peko, J. S. Francis, and R. Raj. Field-Assisted Sintering of Undoped BaTiO<sub>3</sub>: Microstructure Evolution and Dielectric Permittivity. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(15):3655–3660, 2014.
- [234] J.-C. M’Peko, J. S. C. Francis, and R. Raj. Impedance Spectroscopy and Dielectric Properties of Flash Versus Conventionally Sintered Yttria-Doped Zirconia Electroceramics Viewed at the Microstructural Level. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(12):3760–3767, 2013.
- [235] J. Gonzalez-Julian, K. Neuhaus, M. Bernemann, et al. Unveiling the Mechanisms of Cold Sintering of ZnO at 250 °C by Varying Applied Stress and Characterizing Grain Boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy. *Acta Materialia*, 144:116–128, 2018.
- [236] J. Gonzalez-Julian and O. Guillon. Effect of Electric Field/Current on Liquid Phase Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(7):2018–2027, 2015.

- [237] A. Berger, M. Herwegh, J.-O. Schwarz, and B. Putlitz. Quantitative Analysis of Crystal/Grain Sizes and Their Distributions in 2D and 3D. *Journal of Structural Geology*, 33(12):1751–1763, 2011.
- [238] G. Donnay and K. Kihara. Anharmonic Thermal Vibrations in ZnO. *The Canadian Mineralogist*, 23:647–654, 1985.
- [239] P. J. F. Harris, S. Chi Tsang, J. B. Claridge, and M. L. H. Green. High-Resolution Electron Microscopy Studies of a Microporous Carbon Produced by Arc-Evaporation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(18):2799–2802, 1994.
- [240] A. J. V. Griffiths and T. Walther. Quantification of Carbon Contamination under Electron Beam Irradiation in a Scanning Transmission Electron Microscope and Its Suppression by Plasma Cleaning. *Journal of Physics: Conference Series*, 241(1):012017, 2010.
- [241] S. Hettler, M. Dries, P. Hermann, et al. Carbon Contamination in Scanning Transmission Electron Microscopy and Its Impact on Phase-Plate Applications. *Micron*, 96:38–47, 2017.
- [242] M. D. Hayat. Electric Field Assisted Sintering of Metal Oxides. Diplomarbeit, Chalmers University of Technology, 2011.
- [243] A. Karakuscu, M. Cologna, D. Yarotski, et al. Defect Structure of Flash-Sintered Strontium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(8):2531–2536, 2012.
- [244] H. Conrad and D. Yang. Effect of the Strength of an AC Electric Field Compared to DC on the Sintering Rate and Related Grain Size of Zirconia (3Y-TZP). *Materials Science and Engineering: A*, 559:591–594, 2013.
- [245] J. A. Downs and V. M. Sglavo. Electric Field Assisted Sintering of Cubic Zirconia at 390°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(5):1342–1344, 2013.
- [246] S. Choopun, N. Hongstith, E. Wongrat, et al. *Metal-Oxide Nanowires by Thermal Oxidation Reaction Technique*. IntechOpen, 2010.
- [247] J. Cazaux. Recent Developments and New Strategies in Scanning Electron Microscopy. *Journal of Microscopy*, 217(1):16–35, 2005.



- [248] G. B. Haydon and R. A. Lemons. Optical Shadowing in the Electron Microscope. *Journal of Microscopy*, 95(3):483–491, 1972.
- [249] J. A. Hinks. Transmission Electron Microscopy with in Situ Ion Irradiation. *Journal of Materials Research*, 30(9):1214–1221, 2015.
- [250] J. S. Francis and R. Raj. Flash-Sinterforging of Nanograin Zirconia: Field Assisted Sintering and Superplasticity. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(1):138–146, 2012.
- [251] B. Dargatz, J. Gonzalez-Julian, M. Bram, et al. FAST/SPS Sintering of Nanocrystalline Zinc Oxide—Part I: Enhanced Densification and Formation of Hydrogen-Related Defects in Presence of Adsorbed Water. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(5):1207–1220, 2016.
- [252] M. C. Steil, D. Marinha, Y. Aman, J. R. C. Gomes, and M. Kleitz. From Conventional Ac Flash-Sintering of YSZ to Hyper-Flash and Double Flash. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(11):2093–2101, 2013.
- [253] T. P. Mishra, R. R. I. Neto, R. Raj, O. Guillon, and M. Bram. Current-Rate Flash Sintering of Gadolinium Doped Ceria: Microstructure and Defect Generation. *Acta Materialia*, 189:145–153, 2020.
- [254] S. Hettler, D. Sebastian, M. Pelaez-Fernandez, et al. In-Situ Reduction by Joule Heating and Measurement of Electrical Conductivity of Graphene Oxide in a Transmission Electron Microscope. *2D Materials*, 8(3):031001, 2021.
- [255] J. W. Tringe, H. W. Levie, B. S. El-Dasher, R. Swift, and M. A. Wall. *In Situ* Observation of the Formation of Hollow Zinc Oxide Shells. *Applied Physics Letters*, 98(24):241907, 2011.
- [256] S. Tricot, N. Semmar, L. Lebbah, and C. Boulmer-Leborgne. ZnO Sublimation Using a Polyenergetic Pulsed Electron Beam Source: Numerical Simulation and Validation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(6):065301, 2010.
- [257] H. J. Fan, R. Scholz, F. M. Kolb, M. Zacharias, and U. Gösele. Growth Mechanism and Characterization of Zinc Oxide Microcages. *Solid State Communications*, 130(8):517–521, 2004.

- [258] R. J. Matson, L. L. Kazmerski, R. Noufi, and D. Cahen. Electron Stimulated Desorption of Oxygen from, and Subsequent Type Conversion of, Thin-film  $p$  - CuInSe<sub>2</sub>. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 7(2):230–233, 1989.
- [259] A. K. Petford, L. D. Marks, and M. O’Keeffe. Atomic Imaging of Oxygen Desorption from Tungsten Trioxide. *Surface Science*, 172(2):496–508, 1986.
- [260] M. Jungbauer, S. Hühn, R. Egoavil, et al. Atomic Layer Epitaxy of Ruddlesden-Popper SrO(SrTiO<sub>3</sub>) <sub>$n$</sub>  Films by Means of Metalorganic Aerosol Deposition. *Applied Physics Letters*, 105(25):251603, 2014.
- [261] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, and F. Yakuphanoglu. Electrical Conductivity and Optical Properties of ZnO Nanostructured Thin Film. *Applied Surface Science*, 255(8):4491–4496, 2009.
- [262] X. Wu, J. Lee, V. Varshney, et al. Thermal Conductivity of Wurtzite Zinc-Oxide from First-Principles Lattice Dynamics – a Comparative Study with Gallium Nitride. *Scientific Reports*, 6(1):22504, 2016.
- [263] G. G. Gadzhiev. The Thermal and Elastic Properties of Zinc Oxide-Based Ceramics at High Temperatures. *High temperature*, 41(6):778–782, 2003.
- [264] X. W. Sun, Z. J. Liu, Q. F. Chen, et al. Heat Capacity of ZnO with Cubic Structure at High Temperatures. *Solid State Communications*, 140(5):219–224, 2006.
- [265] O. Madelung, M. Schulz, and U. Rössler. *II-VI and I-VII Compounds - Semimagnetic Compounds - Zinc Oxide (ZnO) Debye Temperature, Heat Capacity, Density, Melting Point, Vapor Pressure, Hardness*. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- [266] H. Wu, X. Cheng, C. Hu, and P. Zhou. The Structure and Thermodynamic Properties of Zinc Oxide with Wurtzite and Rocksalt Structure under High Pressures. *Physica B: Condensed Matter*, 405(2):606–612, 2010.
- [267] R. A. Robie, H. T. Haselton, and B. S. Hemingway. Heat Capacities and Entropies at 298.15 K of MgTiO<sub>3</sub> (Geikielite), ZnO (Zincite), and ZnCO<sub>3</sub> (Smithsonite). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 21(7):743–749, 1989.

- [268] D. B. Holt and D. C. Joy. *SEM microcharacterization of semiconductors*. Academic Press, 2013.
- [269] Y. Zhang, J. Sun, H. Liu, and Z. Liu. Modeling and Measurement of Thermal–Mechanical-Stress-Creep Effect for RF MEMS Switch Up to 200 °C. *Micromachines*, 13(2):166, 2022.
- [270] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack. SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11):1818–1823, 2010.
- [271] H. Hofsäss and A. Stegmaier. Binary Collision Approximation Simulations of Ion Solid Interaction without the Concept of Surface Binding Energies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 517:49–62, 2022.
- [272] A. Mutzke, R. Schneider, W. Eckstein, et al. SDTrimSP Version 6.00. Technical report, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 2019.
- [273] R. Raj. Joule Heating during Flash-Sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(10):2293–2301, 2012.
- [274] R. Chaim. Liquid Film Capillary Mechanism for Densification of Ceramic Powders during Flash Sintering. *Materials*, 9(4):280, 2016.
- [275] Y. Zhang, J.-I. Jung, and J. Luo. Thermal Runaway, Flash Sintering and Asymmetrical Microstructural Development of ZnO and ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under Direct Currents. *Acta Materialia*, 94:87–100, 2015.
- [276] X. L. Phuah, W. Rheinheimer, Akriti, L. Dou, and H. Wang. Formation of Liquid Phase and Nanostructures in Flash Sintered ZnO. *Scripta Materialia*, 195:113719, 2021.
- [277] S. Grasso, Y. Sakka, N. Rendtorff, et al. Modeling of the Temperature Distribution of Flash Sintered Zirconia. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119(1386):144–146, 2011.
- [278] W. Ji, B. Parker, S. Falco, et al. Ultra-Fast Firing: Effect of Heating Rate on Sintering of 3YSZ, with and without an Electric Field. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(6):2547–2551, 2017.

- [279] F. Lemke, W. Rheinheimer, and M. J. Hoffmann. A Comparison of Power Controlled Flash Sintering and Conventional Sintering of Strontium Titanate. *Scripta Materialia*, 130:187–190, 2017.
- [280] J. Narayan. Grain Growth Model for Electric Field-Assisted Processing and Flash Sintering of Materials. *Scripta Materialia*, 68(10):785–788, 2013.
- [281] X. L. Phuah, J. Cho, T. Tsakalakos, et al. Defects in Flash-Sintered Ceramics and Their Effects on Mechanical Properties. *MRS Bulletin*, 46(1):44–51, 2021.
- [282] W. Rheinheimer, X. L. Phuah, L. Porz, et al. The Impact of Flash Sintering on Densification and Plasticity of Strontium Titanate: High Heating Rates, Dislocation Nucleation and Plastic Flow. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023.
- [283] M. Biesuz, L. Pinter, T. Saunders, et al. Investigation of Electrochemical, Optical and Thermal Effects during Flash Sintering of 8YSZ. *Materials*, 11(7):1214, 2018.
- [284] T. P. Mishra, R. R. I. Neto, G. Speranza, et al. Electronic Conductivity in Gadolinium Doped Ceria under Direct Current as a Trigger for Flash Sintering. *Scripta Materialia*, 179:55–60, 2020.
- [285] A. Moballeggh and E. C. Dickey. Electric-Field-Induced Point Defect Redistribution in Single-Crystal  $\text{TiO}_{2-x}$  and Effects on Electrical Transport. *Acta Materialia*, 86:352–360, 2015.
- [286] D. Long, N. Creange, A. Moballeggh, and E. C. Dickey. Electromigration-Induced Leakage Current Enhancement and Its Anisotropy in Single Crystal  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Applied Physics*, 125(18):184101, 2019.
- [287] X. L. Phuah, J. Cho, Akriti, et al. Field-Assisted Growth of One-Dimensional ZnO Nanostructures with High Defect Density. *Nanotechnology*, 32(9):095603, 2020.
- [288] S. Jha, J. Lebrun, K. Seymour, W. Kriven, and R. Raj. Electric Field Induced Texture in Titania during Experiments Related to Flash Sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(1):257–261, 2016.
- [289] S. K. Jha, K. Terauds, J.-M. Lebrun, and R. Raj. Beyond Flash Sintering in 3 Mol % Yttria Stabilized Zirconia. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(4):283–288, 2016.

- 
- [290] J. Preusker. *Kornwachstum ausgewählter funktioneller Keramiken im elektrischen Feld*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, ausstehend.
- [291] I.-H. Jung, G. Eriksson, P. Wu, and A. Pelton. Thermodynamic Modeling of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Ti}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$  System and Its Applications to the Fe–Al–Ti–O Inclusion Diagram. *ISIJ International*, 49(9):1290–1297, 2009.
- [292] J. Zheng, X. Hu, Z. Ren, X. Xue, and K. Chou. Solid-State Reaction Studies in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$  System by Diffusion Couple Method. *ISIJ International*, 57(10):1762–1766, 2017.
- [293] C. A. Volkert. Private Unterredung, 2022.
- [294] N. Daneu, A. Re nık, and W. Mader. Atomic Structure and Formation Mechanism of (101) Rutile Twins from Diamantina (Brazil). *American Mineralogist*, 99(4):612–624, 2014.
- [295] N. Daneu, H. Schmid, A. Recnik, and W. Mader. Atomic Structure and Formation Mechanism of (301) Rutile Twins from Diamantina (Brazil). *American Mineralogist*, 92(11-12):1789–1799, 2007.
- [296] G. Bertoni and J. Verbeeck. Accuracy and Precision in Model Based EELS Quantification. *Ultramicroscopy*, 108(8):782–790, 2008.
- [297] GATAN. EELS.Info. <https://eels.info/>, 2023.
- [298] A. A. Mosquera, J. L. Endrino, and J. M. Albella. XANES Observations of the Inhibition and Promotion of Anatase and Rutile Phases in Silver Containing Films. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(4):736, 2014.
- [299] S. Wendt, P. T. Sprunger, E. Lira, et al. The Role of Interstitial Sites in the Ti 3d Defect State in the Band Gap of Titania. *Science*, 320(5884):1755–1759, 2008.
- [300] R. D. Leapman, L. A. Grunes, and P. L. Fejes. Study of the  $L_{2,3}$  Edges in the 3d Transition Metals and Their Oxides by Electron-Energy-Loss Spectroscopy with Comparisons to Theory. *Physical Review B*, 26(2):614–635, 1982.
- [301] G. van der Laan. Polaronic Satellites in X-Ray-Absorption Spectra. *Physical Review B*, 41(17):12366–12368, 1990.

- [302] F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, et al. Oxygen 1s X-Ray-Absorption Edges of Transition-Metal Oxides. *Physical Review B*, 40(8):5715–5723, 1989.
- [303] P. Ewels, T. Sikora, V. Serin, C. P. Ewels, and L. Lajaunie. A Complete Overhaul of the Electron Energy-Loss Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy Database: Eelsdb.Eu. *Microscopy and Microanalysis*, 22(3):717–724, 2016.
- [304] A. Panepinto, M. Michiels, M. T. Dürrschnabel, et al. Synthesis of Anatase (Core)/Rutile (Shell) Nanostructured TiO<sub>2</sub> Thin Films by Magnetron Sputtering Methods for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *ACS Applied Energy Materials*, 3(1):759–767, 2020.
- [305] Y. Talmon. Electron Beam Radiation Damage to Organic and Biological Cryospecimens. In R. A. Steinbrecht and K. Zierold, editors, *Cryotechniques in Biological Electron Microscopy*, pages 64–84. Springer, Berlin, Heidelberg, 1987.
- [306] Z. J. W. A. Leijten, A. D. A. Keizer, G. de With, and H. Friedrich. Quantitative Analysis of Electron Beam Damage in Organic Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(19):10552–10561, 2017.
- [307] N. Chaudhary, A. Singh, A. K. Debnath, S. Acharya, and D. K. Aswal. Electron Beam Modified Organic Materials and Their Applications. *Solid State Phenomena*, 239:72–97, 2015.
- [308] M. Isaacson. Electron Beam Induced Damages of Organic Solids: Implications for Analytic Electron Microscopy. *North-Holland Publishing Company*, 1979.
- [309] R. Egerton, P. Li, and M. Malac. Radiation Damage in the TEM and SEM. *Micron*, 35(6):399–409, 2004.
- [310] R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, and M. Kleitz. Densification and Enhancement of the Grain Boundary Conductivity of Gadolinium-Doped Barium Cerate by Ultra Fast Flash Grain Welding. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(10):2311–2316, 2012.
- [311] M. Biesuz. *Flash Sintering of Alumina-based Ceramics*. PhD thesis, University of Trento, 2017.

- [312] X. Vendrell, D. Yadav, R. Raj, and A. R. West. Influence of Flash Sintering on the Ionic Conductivity of 8 Mol% Yttria Stabilized Zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(4):1352–1358, 2019.
- [313] T. Li, J. Yang, C. Yu, et al. Preliminary Investigation of Preparing High Burn-Up Structure in Nuclear Fuel by Flash Sintering Using CeO<sub>2</sub> as a Surrogate. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 34(12):1758–1768, 2021.
- [314] J. Lee, J.-H. Hwang, J. J. Mashek, et al. Impedance Spectroscopy of Grain Boundaries in Nanophase ZnO. *Journal of Materials Research*, 10(9):2295–2300, 1995.
- [315] P. H. Miller. The Electrical Conductivity of Zinc Oxide. *Physical Review*, 60(12):890–895, 1941.
- [316] H. W. Beaty and D. G. Fink. Standard Handbook for Electrical Engineers, Sixteenth Edition. <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071762328>, 2013.
- [317] M. Morgan. Electrical Conduction in Amorphous Carbon Films. *Thin Solid Films*, 7(5):313–323, 1971.
- [318] X. L. Phuah, B. Yang, H. Charalambous, et al. Microstructure and Defect Gradients in DC and AC Flash Sintered ZnO. *Ceramics International*, 47(20):28596–28602, 2021.
- [319] S. Bhandari, T. P. Mishra, M. Bram, O. Guillon, and D. Yadav. Flash Sintering Behaviour of 8YSZ-NiO Composites. *Ceramics International*, 48(22):33236–33244, 2022.
- [320] L. Porz, M. Scherer, Q. K. Muhammad, et al. Microstructure and Conductivity of Blacklight-Sintered TiO<sub>2</sub>, YSZ, and Li<sub>0.33</sub>La<sub>0.57</sub>TiO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 105(12):7030–7035, 2022.
- [321] T. Tao, J. Ro, J. Melngailis, Z. Xue, and H. D. Kaesz. Focused ion beam induced deposition of platinum. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, 8(6):1826–1829, 1990.
- [322] Y.-W. Lan, W.-H. Chang, Y.-C. Chang, C.-S. Chang, and C.-D. Chen. Effect of Focused Ion Beam Deposition Induced Contamination on the Transport Properties of Nano Devices. *Nanotechnology*, 26(5):055705, 2015.

- [323] L. Zhang, L. Zhu, X. Li, et al. Resistive Switching Mechanism in the One Diode-One Resistor Memory Based on P+-Si/n-ZnO Heterostructure Revealed by in-Situ TEM. *Scientific Reports*, 7(1):45143, 2017.
- [324] M. Hansen, K. Anderko, and H. W. Salzberg. Constitution of Binary Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 105(12):260C, 1958.
- [325] L. Tanner and H. Okamoto. The Pt-Si (Platinum-Silicon) System. *Journal of Phase Equilibria*, 12(5):571–574, 1991.
- [326] B.-J. Lee, J.-H. Shim, and M. I. Baskes. Semiempirical Atomic Potentials for the Fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb Based on First and Second Nearest-Neighbor Modified Embedded Atom Method. *Physical Review B*, 68(14):144112, 2003.
- [327] H. Sasaki, T. Nagai, and M. Maeda. Synthesis of Pt–Zn and Au–Zn Compounds by Isopiestic Method. *Journal of Alloys and Compounds*, 504(2):475–478, 2010.
- [328] CRCT - ThermFact Inc. and GTT-Technologies. Collection of Phase Diagrams. [http://www.factsage.cn/fact/phase\\_diagram.php?file=Pt-Zn.jpg&dir=FSnobl](http://www.factsage.cn/fact/phase_diagram.php?file=Pt-Zn.jpg&dir=FSnobl), 2006.
- [329] Y. Cao, G.-C. Xu, F. Smeacetto, and P. Shen. On the Current Percolation-Induced Hot-Spot Issue during Flash Sintering: The Case of 8 Mol% Yttria-Stabilized Zirconia and Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Composites. *Open Ceramics*, 12:100301, 2022.
- [330] T. Olorunyolemi, A. Birnboim, Y. Carmel, et al. Thermal Conductivity of Zinc Oxide: From Green to Sintered State. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(5):1249–1253, 2002.
- [331] N. Sakatani, K. Ogawa, Y. Iijima, et al. Thermal Conductivity Model for Powdered Materials under Vacuum Based on Experimental Studies. *AIP Advances*, 7(1):015310, 2017.
- [332] Wärmeleitfähigkeit. <https://www.chemie.de/lexikon/Wärmeleitfähigkeit.html>. Accessed: 2023-04-28.
- [333] G. A. Slack. Platinum as a Thermal Conductivity Standard. *Journal of Applied Physics*, 35(2):339–344, 1964.



- 
- [334] Y. Terada, K. Ohkubo, T. Mohri, and T. Suzuki. Thermal Conductivity in Pt-based Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 285(1):233–237, 1999.
- [335] J. Nie, C. Hu, Q. Yan, and J. Luo. Discovery of Electrochemically Induced Grain Boundary Transitions. *Nature Communications*, 12(1):2374, 2021.
- [336] D. Zöllner. Impact of a Strong Temperature Gradient on Grain Growth in Films. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 30(2):025010, 2022.
- [337] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, and V. Pishchik. *Properties of Sapphire*, chapter 2, pages 55–176. Springer US, Boston, MA, 2009.
- [338] L. Lu and M. Wong. The Resistivity of Zinc Oxide Under Different Annealing Configurations and Its Impact on the Leakage Characteristics of Zinc Oxide Thin-Film Transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 61(4):1077–1084, 2014.
- [339] H. Charalambous, S. K. Jha, R. T. Lay, et al. Investigation of Temperature Approximation Methods during Flash Sintering of ZnO. *Ceramics International*, 44(6):6162–6169, 2018.
- [340] T. P. Mishra, V. Avila, R. R. I. Neto, et al. On the Role of Debye Temperature in the Onset of Flash in Three Oxides. *Scripta Materialia*, 170:81–84, 2019.
- [341] D. Yadav and R. Raj. Two Unique Measurements Related to Flash Experiments with Yttria-Stabilized Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(12):5374–5378, 2017.
- [342] X. L. Phuah, J. Jian, H. Wang, et al. Ultra-High Heating Rate Effects on the Sintering of Ceramic Nanoparticles: An in Situ TEM Study. *Materials Research Letters*, 9(9):373–381, 2021.
- [343] C. Hu, Q. Wang, S. Bai, et al. The Effect of Oxygen Vacancy on Switching Mechanism of ZnO Resistive Switching Memory. *Applied Physics Letters*, 110(7):073501, 2017.
- [344] W. Siemons, C. Beekman, J. D. Fowlkes, et al. Focused-Ion-Beam Induced Damage in Thin Films of Complex Oxide BiFeO<sub>3</sub>. *APL Materials*, 2(2):022109, 2014.
- [345] Á. Barna, L. Kotis, J. L. Lábár, et al. Ion Beam Mixing by Focused Ion Beam. *Journal of Applied Physics*, 102(5):053513, 2007.

- [346] M. Biesuz and V. M. Sglavo. Microstructural Temperature Gradient-Driven Diffusion: Possible Densification Mechanism for Flash Sintering of Zirconia? *Ceramics International*, 45(1):1227–1236, 2019.
- [347] R. Chaim and Y. Amouyal. Liquid-Film Assisted Mechanism of Reactive Flash Sintering in Oxide Systems. *Materials*, 12(9):1494, 2019.
- [348] R. Chaim. Reactive Flash Sintering (RFS) in Oxide Systems: Kinetics and Thermodynamics. *Journal of Materials Science*, 56(1):278–289, 2021.
- [349] John Francis. Small Flash Movie, 2012.
- [350] Y. Zhang, J. Nie, and J. Luo. Flash Sintering Activated by Bulk Phase and Grain Boundary Complexion Transformations. *Acta Materialia*, 181:544–554, 2019.
- [351] D. Yang, R. Raj, and H. Conrad. Enhanced Sintering Rate of Zirconia (3Y-TZP) Through the Effect of a Weak Dc Electric Field on Grain Growth. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(10):2935–2937, 2010.
- [352] J. A. Downs. *Mechanisms of Flash Sintering in Cubic Zirconia*. PhD thesis, University of Trento, 2013.
- [353] A. G. Storion, I. R. Lavagnini, J. V. Campos, et al. Effect of Thermal Insulation on Microstructural Homogeneity and Onset Temperature of Flash Sintered Materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(15):7807–7815, 2021.
- [354] S. Menzel, M. Waters, A. Marchewka, et al. Origin of the Ultra-nonlinear Switching Kinetics in Oxide-Based Resistive Switches. *Advanced Functional Materials*, 21(23):4487–4492, 2011.
- [355] S. Menzel, U. Böttger, M. Wimmer, and M. Salinga. Physics of the Switching Kinetics in Resistive Memories. *Advanced Functional Materials*, 25(40):6306–6325, 2015.
- [356] D. Conti, M. Laurenti, S. Porro, et al. Resistive Switching in Sub-Micrometric ZnO Polycrystalline Films. *Nanotechnology*, 30(6):065707, 2018.
- [357] F. V. E. Hensling, H. Du, N. Raab, et al. Engineering Antiphase Boundaries in Epitaxial SrTiO<sub>3</sub> to Achieve Forming Free Memristive Devices. *APL Materials*, 7(10):101127, 2019.

- [358] F. M. Simanjuntak, D. Panda, K.-H. Wei, and T.-Y. Tseng. Status and Prospects of ZnO-Based Resistive Switching Memory Devices. *Nanoscale Research Letters*, 11(1):368, 2016.
- [359] R. Zhang, W. Pang, Q. Zhang, et al. Enhanced Non-Volatile Resistive Switching in Suspended Single-Crystalline ZnO Nanowire with Controllable Multiple States. *Nanotechnology*, 27(31):315203, 2016.
- [360] D. Yadav, Y. Yuan, V. Gopalan, R. Raj, and S. Jo. Room Temperature Flash of Single Crystal Titania: Electronic and Optical Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 106(1):46–52, 2023.
- [361] R. Raj. Private Unterredung, 2019.
- [362] H. Gnaser, C. Kallmayer, and H. Oechsner. Focused-ion-beam Implantation of Ga in Elemental and Compound Semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 13(1):19–26, 1995.
- [363] H. Gnaser, A. Brodyanski, and B. Reuscher. Focused Ion Beam Implantation of Ga in Si and Ge: Fluence-Dependent Retention and Surface Morphology. *Surface and Interface Analysis*, 40(11):1415–1422, 2008.
- [364] T. Ishitani, H. Koike, T. Yaguchi, and T. Kamino. Implanted Gallium-Ion Concentrations of Focused-Ion-Beam Prepared Cross Sections. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 16(4):1907–1913, 1998.
- [365] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino, and J. Michael. TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage. *MRS Bulletin*, 32(5):400–407, 2007.
- [366] H. Bender, P. Van Marcke, C. Drijbooms, and P. Roussel. Focused Ion Beam Preparation for Cross-Sectional Transmission Electron Microscopy Investigation of the Top Surface of Unpassivated or Partially Processed ULSI Devices. In *The 1998 International Conference on Characterization and Metrology for ULSI Technology*, pages 863–867, Gaithersburg, Maryland (USA), 1998. ASCE.
- [367] M. Sikora, D. Wojcieszak, A. Chudzyńska, and A. Zięba. Improved Methodology of Cross-Sectional SEM Analysis of Thin-Film Multilayers Prepared by Magnetron Sputtering. *Coatings*, 13(2):316, 2023.

- [368] H. Q. Zhang, Y. Jin, and Y. Qiu. The Optical and Electrical Characteristics of PMMA Film Prepared by Spin Coating Method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 87:012032, 2015.
- [369] S. Ningaraju and H. B. Ravikumar. Studies on Electrical Conductivity of PVA/-Graphite Oxide Nanocomposites: A Free Volume Approach. *Journal of Polymer Research*, 24(1):11, 2017.
- [370] V. Roddatis, G. Lole, and C. Jooss. In Situ Preparation of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  Catalysts Surface for High-Resolution Environmental Transmission Electron Microscopy. *Catalysts*, 9(9):751, 2019.
- [371] S. Alagha, S. Heedt, D. Vakulov, et al. Electrical Properties of Lightly Ga-doped ZnO Nanowires. *Semiconductor Science and Technology*, 32(12):125010, 2017.
- [372] B. A. Cook, J. L. Haringa, and C. B. Vining. Electrical Properties of Ga and ZnS Doped ZnO Prepared by Mechanical Alloying. *Journal of Applied Physics*, 83(11):5858–5861, 1998.
- [373] H. Gómez and M. de la L. Olvera. Ga-Doped ZnO Thin Films: Effect of Deposition Temperature, Dopant Concentration, and Vacuum-Thermal Treatment on the Electrical, Optical, Structural and Morphological Properties. *Materials Science and Engineering: B*, 134(1):20–26, 2006.
- [374] H. Mahdhi, Z. Ben Ayadi, S. Alaya, J. Gauffier, and K. Djessas. The Effects of Dopant Concentration and Deposition Temperature on the Structural, Optical and Electrical Properties of Ga-doped ZnO Thin Films. *Superlattices and Microstructures*, 72:60–71, 2014.
- [375] Y. Zhu, Y. Wu, F. Cao, and X. Ji. Ga-Concentration-Dependent Optical and Electrical Properties of Ga-doped ZnO Thin Films Prepared by Low-Temperature Atomic Layer Deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(8):5696–5706, 2022.
- [376] Y. Michiue, T. Mori, A. Prytuliak, et al. Electrical, Optical, and Thermoelectric Properties of  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$ . *RSC Advances*, 1(9):1788, 2011.
- [377] Z. Tao, W. Zhao, S. Wang, et al. Annealing Treatment of Focused Gallium Ion Beam Processing of SERS Gold Substrate. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 4(4):043004, 2021.

- 
- [378] A. Petitmangin, B. Gallas, C. Hebert, et al. Characterization of Oxygen Deficient Gallium Oxide Films Grown by PLD. *Applied Surface Science*, 278:153–157, 2013.
- [379] B. H. Choi, H. B. Im, J. S. Song, and K. H. Yoon. Optical and Electrical Properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO Films Prepared by r.f. Sputtering. *Thin Solid Films*, 193–194:712–720, 1990.
- [380] A. Zakutayev, N. H. Perry, T. O. Mason, D. S. Ginley, and S. Lany. Non-Equilibrium Origin of High Electrical Conductivity in Gallium Zinc Oxide Thin Films. *Applied Physics Letters*, 103(23):232106, 2013.
- [381] X. Liang. Thermoelectric Transport Properties of Naturally Nanostructured Ga–ZnO Ceramics: Effect of Point Defect and Interfaces. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(7):1643–1650, 2016.
- [382] G. Bogner. Messungen der elektrischen leitfähigkeit und des Halleffekts an ZnO-kristallen und ihre deutung durch störbänder. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(3):235–250, 1961.
- [383] K. Unocic, M. Mills, and G. Daehn. Effect of Gallium Focused Ion Beam Milling on Preparation of Aluminium Thin Foils. *Journal of Microscopy*, 240(3):227–238, 2010.
- [384] A. S. M. International. *ISTFA 2017: Proceedings from the 43rd International Symposium for Testing and Failure Analysis*. ASM International, 2017.
- [385] J. Lindner, U. Ross, V. Roddatis, and Ch. Jooss. Langmuir Analysis of Electron Beam Induced Plasma in Environmental TEM. *Ultramicroscopy*, 243:113629, 2023.
- [386] N. S. Jamwal and A. Kiani. Gallium Oxide Nanostructures: A Review of Synthesis, Properties and Applications. *Nanomaterials*, 12(12):2061, 2022.
- [387] Y. Kwon, B.-S. An, Y.-J. Shin, and C.-W. Yang. Method of Ga Removal from a Specimen on a Microelectromechanical System-Based Chip for in-Situ Transmission Electron Microscopy. *Applied Microscopy*, 50(1):22, 2020.
- [388] Z. Huang. Combining Ar Ion Milling with FIB Lift-out Techniques to Prepare High Quality Site-Specific TEM Samples. *Journal of Microscopy*, 215(3):219–223, 2004.
- [389] K. V. K. Rao, S. V. N. Naidu, and L. Iyengar. Thermal Expansion of Rutile and Anatase. *Journal of the American Ceramic Society*, 53(3):124–126, 1970.

- [390] K. M. Merz, W. R. Brown, and H. P. Kirchner. Thermal-Expansion Anisotropy of Oxide Solid Solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(11):531–536, 1962.
- [391] S.-J. L. Kang and Y.-I. Jung. Sintering Kinetics at Final Stage Sintering: Model Calculation and Map Construction. *Acta Materialia*, 52(15):4573–4578, 2004.
- [392] S. Chao, V. Petrovsky, and F. Dogan. Effects of Sintering Temperature on the Microstructure and Dielectric Properties of Titanium Dioxide Ceramics. *Journal of Materials Science*, 45(24):6685–6693, 2010.
- [393] W. Rheinheimer, M. Bäurer, C. A. Handwerker, J. E. Blendell, and M. J. Hoffmann. Growth of Single Crystalline Seeds into Polycrystalline Strontium Titanate: Anisotropy of the Mobility, Intrinsic Drag Effects and Kinetic Shape of Grain Boundaries. *Acta Materialia*, 95:111–123, 2015.
- [394] J. G. Fisher and S. J. L. Kang. Nonlinear Migration of Faceted Boundaries and Nonstationary Grain Growth in Ceramics. *Materials Science Forum*, 715–716:719–724, 2012.
- [395] S.-M. An, B.-K. Yoon, S.-Y. Chung, and S.-J. L. Kang. Nonlinear Driving Force–Velocity Relationship for the Migration of Faceted Boundaries. *Acta Materialia*, 60(11):4531–4539, 2012.
- [396] G. M. Jones, M. Biesuz, W. Ji, et al. Promoting Microstructural Homogeneity during Flash Sintering of Ceramics through Thermal Management. *MRS Bulletin*, 46(1):59–66, 2021.
- [397] J. Rödel and A. M. Glaeser. Morphological Evolution of Pore Channels in Alumina. *International Symposium on Processing of Advanced Ceramics, Cincinnati, OH*, 1988.
- [398] J. Powers and A. Glaeser. Grain Boundary Migration in Ceramics. *Interface Science*, 6(1):23–39, 1998.
- [399] C. A. Handwerker, P. A. Morris, and R. L. Coble. Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 72(1):130–136, 1989.

- 
- [400] G. T. Higgins. Grain-Boundary Migration and Grain Growth. *Metal Science*, 8(1):143–150, 1974.
- [401] R. J. Brook. Pore-Grain Boundary Interactions and Grain Growth. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(1):56–57, 1969.
- [402] W. Lu, B. Bruner, G. Casillas, et al. Large Scale Synthesis of V-shaped Rutile Twinned Nanorods. *CrystEngComm*, 14(9):3120–3124, 2012.
- [403] Y.-S. Huang and H.-W. Liu. Growth Morphologies of Nanostructured Rutile TiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(4):1240–1246, 2014.
- [404] D. Li, F. Soberanis, J. Fu, et al. Growth Mechanism of Highly Branched Titanium Dioxide Nanowires via Oriented Attachment. *Crystal Growth & Design*, 13(2):422–428, 2013.
- [405] H. Wang, Y. Liu, Z. Liu, et al. Hierarchical Rutile TiO<sub>2</sub> Mesocrystals Assembled by Nanocrystals -Oriented Attachment Mechanism. *CrystEngComm*, 14(6):2278–2282, 2012.
- [406] P. M. Oliver, G. W. Watson, E. T. Kelsey, and S. C. Parker. Atomistic Simulation of the Surface Structure of the TiO<sub>2</sub> Polymorphs Rutile and Anatase. *Journal of Materials Chemistry*, 7(3):563–568, 1997.
- [407] J. Li, J. Cho, J. Ding, et al. Nanoscale Stacking Fault-Assisted Room Temperature Plasticity in Flash-Sintered TiO<sub>2</sub>. *Science Advances*, 5(9):eaaw5519, 2019.
- [408] R. Sun, Z. Wang, M. Saito, N. Shibata, and Y. Ikuhara. Atomistic Mechanisms of Nonstoichiometry-Induced Twin Boundary Structural Transformation in Titanium Dioxide. *Nature Communications*, 6(1):7120, 2015.
- [409] R. J. Kamaladasa, A. A. Sharma, Y.-T. Lai, et al. In Situ TEM Imaging of Defect Dynamics under Electrical Bias in Resistive Switching Rutile-TiO<sub>2</sub>. *Microscopy and Microanalysis*, 21(01):140–153, 2015.
- [410] J. Kwon, A. A. Sharma, J. A. Bain, Y. N. Picard, and M. Skowronski. Oxygen Vacancy Creation, Drift, and Aggregation in TiO<sub>2</sub>-Based Resistive Switches at Low Temperature and Voltage. *Advanced Functional Materials*, 25(19):2876–2883, 2015.
- [411] R. D. Leapman and L. A. Grunes. Anomalous  $L_3/L_2$  White-Line Ratios in the 3d Transition Metals. *Physical Review Letters*, 45(5):397–401, 1980.

- [412] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky.  $L_{2,3}$  x-Ray-Absorption Edges of  $d^0$  Compounds:  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ , and  $Ti^{4+}$  in  $O_h$  (Octahedral) Symmetry. *Physical Review B*, 41(2):928–937, 1990.
- [413] F. C. Walsh and R. G. A. Wills. The Continuing Development of Magnéli Phase Titanium Sub-Oxides and Ebonex<sup>®</sup> Electrodes. *Electrochimica Acta*, 55(22):6342–6351, 2010.
- [414] L. Bursill and B. Hyde. Crystallographic Shear in the Higher Titanium Oxides: Structure, Texture, Mechanisms and Thermodynamics. *Progress in Solid State Chemistry*, 7:177–253, 1972.
- [415] R. Singh, M. Gupta, D. M. Phase, and S. K. Mukherjee. Phase Growth Analysis of Sputtered  $TiO_2$  Thin Films at Low Oxygen Partial Pressures Using XANES and XRR. *Materials Research Express*, 6(11):116449, 2019.
- [416] K. Liao, K. Shibata, and T. Mizoguchi. Nanoscale Investigation of Local Thermal Expansion at  $SrTiO_3$  Grain Boundaries by Electron Energy Loss Spectroscopy. *Nano Letters*, 21(24):10416–10422, 2021.
- [417] Q. Zhang, W. Liu, Y. Zhou, et al. Andersson-Magnéli Phases  $Ti_nO_{2n-1}$ : Recent Progress Inspired by Swedish Scientists. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 647(2-3):126–133, 2021.
- [418] T. Teramoto, Y. Takai, H. Hashiguchi, E. Okunishi, and K. Tanaka. Distribution of Alloying Quadrivalent Zirconium in  $TiO_{2-x}$  Magnéli Phase. *Materials Transactions*, 60(10):2199–2203, 2019.
- [419] M. Bäurer. *Kornwachstum in Strontiumtitanat*. KIT Scientific Publishing, 2009.
- [420] W. Rheinheimer, J. P. Parras, J.-H. Preusker, R. A. De Souza, and M. J. Hoffmann. Grain Growth in Strontium Titanate in Electric Fields: The Impact of Space-Charge on the Grain-Boundary Mobility. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(6):3779–3790, 2019.
- [421] W. Rheinheimer. *Zur Grenzflächenanisotropie von  $SrTiO_3$* . PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2013.



- [422] R. A. De Souza, J. Fleig, J. Maier, et al. Electrical and Structural Characterization of a Low-Angle Tilt Grain Boundary in Iron-Doped Strontium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(6):922–928, 2003.
- [423] U. Diebold. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8):53–229, 2003.
- [424] D. Lee and H. Yoo. Unusual Oxygen Re-Equilibration Kinetics of  $\text{TiO}_{2-\delta}$ . *Solid State Ionics*, 177(1-2):1–9, 2006.
- [425] H. Wang, X. L. Phuah, H. Charalambous, et al. Staged Microstructural Study of Flash Sintered Titania. *Materialia*, 8:100451, 2019.
- [426] H. Charalambous, S. K. Jha, H. Wang, et al. Inhomogeneous Reduction and Its Relation to Grain Growth of Titania during Flash Sintering. *Scripta Materialia*, 155:37–40, 2018.
- [427] D.-S. Ko, Y. M. Park, S.-D. Kim, and Y.-W. Kim. Effective Removal of Ga Residue from Focused Ion Beam Using a Plasma Cleaner. *Ultramicroscopy*, 107(4-5):368–373, 2007.
- [428] G. Pivak. *Lightning System - Nano-Chip Contacts and Interconnect Unit Connectors Numbering - Manual - Version 1.2*. Delft, Netherlands, 2017.
- [429] M. Steinbrück. Konstruktion und Test eines Probenhalters für ein Rasterelektronenmikroskop zur in-situ Untersuchung der Elektromigration in Eisenlegierungen. Masterarbeit, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen, 2017.



# Abbildungsverzeichnis

1.1.	Verschiedene Sinterprozesse auf der Zeit-Temperatur-Skala. . . . .	2
1.2.	Flash-Sintern mit verschiedenen Kontrollparametern. . . . .	3
2.1.	Unterschied zwischen normalem und abnormalem Kornwachstum. . . . .	9
2.2.	Schematische Darstellung der Kornwachstumsrate als Funktion der Triebkraft. . . . .	10
2.3.	Stapelfehler und Zwillingskorngrenzen . . . . .	13
2.4.	Atommodelle der TiO <sub>2</sub> -Zwillingskorngrenzen . . . . .	14
2.5.	Schematische Darstellung des Übergangs vom High-Spin-Zustand zum Low-Spin-Zustand mit der Kristallfeldaufspaltung $\Delta E$ . . . . .	15
2.6.	Schematische Darstellung des konventionellen Sinterns am Beispiel des Dichtezugewinns und in Piktogrammen. . . . .	18
2.7.	Schematische Darstellung des Prozesses von Vergrößerung und Verdichtung. . . . .	19
2.8.	Materialtransport und Sinterhalsausbildung während des Sinterprozesses. . . . .	20
2.9.	Flash-Sintern mit verschiedenen Kontrollparametern. . . . .	23
2.10.	Flash-Sintern unter Stromrampen. . . . .	24
2.11.	Schematische Darstellung des thermischen Runaway-Prozesses. . . . .	30
2.12.	Schematische Darstellung der Prozesse beim resistiven Schalten. . . . .	32
2.13.	ZnO in Wurtzitmodifikation. . . . .	33
2.14.	Phasendiagramm von Zn und O. . . . .	34
2.15.	TiO <sub>2</sub> in Rutilmodifikation. . . . .	35
2.16.	Phasendiagramm von Ti und O. . . . .	36
3.1.	Schematische Darstellung des Röntgendiffraktometers. . . . .	37
3.2.	SEM-Lightning-Chip-Halter . . . . .	39
3.3.	Übersicht des MEMS-Chips für den DENSOLUTIONS-Lightning-Halter . . . . .	40
3.4.	Skizze einer PIPS . . . . .	44
3.5.	Schematische Darstellung des Strahlengangs im TEM für Abbildungs- und Beugungsmodus. . . . .	46

---

3.6.	Schematische Darstellung des Strahlengangs für die STEM-Anwendung. . .	47
3.7.	ZnO Grünkörperprobe im SEM . . . . .	48
3.8.	EEL-Spektren für den Low- und Core-Loss Bereich am Beispiel ZnO. . .	52
3.9.	Skizze einer SI für eine EELS-Messung . . . . .	53
3.10.	Korrektur des EEL-Spektrums. . . . .	54
3.11.	Elementmappingaufnahmen am Beispiel TiO <sub>2</sub> in EELS . . . . .	56
3.12.	TEM in-situ Halter . . . . .	56
3.13.	Zn-Präkursor . . . . .	58
3.14.	Metallorganische Aerosol Deposition-Anlage . . . . .	58
3.15.	Geometrie und FE-Gitter der Finiten-Elemente-Simulation. . . . .	60
4.1.	ZnO Grünkörperproben in SEM und XRD . . . . .	65
4.2.	ZnO-Grünkörperverunreinigungen . . . . .	67
4.3.	ZnO Grünkörper HRTEM-Aufnahmen mit Kontaminationsschicht . . . .	68
4.4.	ZnO-Grünkörper mit und ohne Bindemittel im SEM . . . . .	69
4.5.	Beschädigung während EDX-Messung an der ZnO-Grünkörperprobe mit Bindemittel . . . . .	69
4.6.	ZnO Grünkörperschmelzen . . . . .	72
4.7.	ZnO-Grünkörperschmelzen im SEM . . . . .	73
4.8.	EDX-Untersuchung an ZnO Grünkörperschmelze im SEM . . . . .	74
4.9.	EDX Karte vom ZnO Grünkörper-Verdichten . . . . .	75
5.1.	Oberfläche einer ZnO-Dünnschicht und zugehörige XRD-Messungen. . . .	79
5.2.	$\Phi$ -Scan über den (101)-Peak des ZnO und den (2 $\bar{1}$ 3)-Peak von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	79
5.3.	ZnO Grünkörperprobe im TEM . . . . .	80
5.4.	Flash-Annealing - Leitfähigkeit, elektrisches Feld, Stromdichte, Leistungs- dichte . . . . .	81
5.5.	Korngrenzbewegung in ZnO unter elektrischem Feld . . . . .	82
5.6.	Abschirmung des STEM-Elektronenstrahls bei in-situ Flash Annealing Experimenten . . . . .	84
5.7.	FEA-Simulation an ZnO-Dünnschicht. . . . .	85
5.8.	Plot für FEA-Simulation an ZnO-Dünnschicht bei unterschiedlichen Schichtdicken. . . . .	86
5.9.	Flash-Annealing mit manueller Stromrampe - Leitfähigkeit, elektrisches Feld, Stromdichte, Leistungsdichte . . . . .	88

---

5.10.	Leitfähigkeitsmessungen zu verschiedenen Zeitpunkten nach post-Charakterisierung im TEM . . . . .	88
5.11.	Flash-Annealing - Zusätzliche Schwingung auf den Messdaten . . . . .	89
5.12.	Abschirmen des Elektronenstrahls während Flash Annealing Experiments	89
5.13.	Elementanalyse mit STEM-EELS vor und nach dem Flash-ähnlichen Ereignis. . . . .	91
5.14.	Linienprofilmessung Ga-Verunreinigung im ZnO . . . . .	92
5.15.	Ga-Implantation in ZnO und Photoresist für den statischen Fall mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV. . . . .	94
5.16.	Ga-Implantation in ZnO und Photoresist im dynamischen Fall für eine Beschleunigungsspannung von 30 kV. . . . .	96
5.17.	Ga-Implantation in ZnO und Photoresist im dynamischen Fall für eine Beschleunigungsspannung von 5 kV. . . . .	97
5.18.	STEM-Aufnahmen vor und nach den Oxidationsexperimenten im TEM .	98
5.19.	EELS-Analyse und Übersichtsspektren nach Oxidation im TEM im linken Bereich der Aufnahme . . . . .	100
5.20.	Chemische Zusammensetzung, EELS-Spektren und Übersichtsspektren nach Oxidation der amorphen Rückstände. . . . .	101
5.21.	Gesamtes Energiespektrum der EELS-Messungen zu ZnO. . . . .	102
6.1.	Schematische Skizze des Versuchsaufbaus mit TiO <sub>2</sub> -Grünkörpern in der Seitenansicht. . . . .	105
6.2.	Präparation der polykristallinen TiO <sub>2</sub> -Proben . . . . .	106
6.3.	TiO <sub>2</sub> -XRD-Scan . . . . .	107
6.4.	Übersichtsaufnahmen der TiO <sub>2</sub> -Probe im SEM . . . . .	108
6.5.	SEM-Bilder entlang des Querschnittes der TiO <sub>2</sub> -Probe . . . . .	109
6.6.	EBSD-Messungen über einen definierten Bereich von positiver zu negativer Elektrode nahe dem Rand. . . . .	110
6.7.	Zwei EBSD-Messungen über einen definierten Bereich von positiver zu negativer Elektrode im Zentrumsbereich. . . . .	111
6.8.	EBSD-Messungen über einen definierten Bereich von positiver zu negativer Elektrode im Zentrumsbereich. . . . .	112
6.9.	Polfiguren und inverse Polfiguren berechnet aus der EBSD-Messung nahe des Randes . . . . .	112

6.10.	Mittlere Korngrößen von TiO <sub>2</sub> nach zehnstündiger Temperaturbehandlung bei 1350°C in elektrischen Feldern. . . . .	113
6.11.	Mittlere Korngrößen von TiO <sub>2</sub> nach zehnstündiger Temperaturbehandlung bei 1350°C in elektrischen Feldern. . . . .	113
6.12.	Positionen der entnommenen TEM-Lamellen auf der Probe. . . . .	115
6.13.	TEM-Analyse (Hochauflösung und Beugung) entlang der Zwillingskorn-grenze der „Plus 1“-Lamelle. . . . .	116
6.14.	TEM-Analyse (Hochauflösung und Beugung) entlang der Zwillingskorn-grenze der „Plus 2“-Lamelle. . . . .	117
6.15.	TEM-Analyse (Hochauflösung und Beugung) für das rechte Korn der „Minus“-Lamelle. . . . .	118
6.16.	Markierung der für Zwillingsbeziehungen im rutilen TiO <sub>2</sub> gängigen Winkel zwischen zwei Körnern entlang bestimmter Richtungen in EBSD-Messungen.	119
6.17.	Vergleich der ZLPs der EELS-Messungen der drei, im TiO <sub>2</sub> untersuchten TEM-Lamellen. . . . .	121
6.18.	Auftragung der Kristallfeldaufspaltung an der Ti L <sub>3</sub> -Kante für STO in Abhängigkeit des Kippwinkels $\tau$ . . . . .	124
6.19.	Elementzusammensetzung und resultierende, stöchiometrische Zusammen-setzung von Ti und O nach Elementquantifizierung der EEL-SIs der drei TiO <sub>2</sub> -Proben. . . . .	126
6.20.	EEL-Spektren für Plus 1 Ti L- und O K-Kante . . . . .	128
6.21.	Energieniveaus der e <sub>g</sub> - und t <sub>2g</sub> -Orbitale und Kristallfeldaufspaltung $\Delta E$ für die Ti L <sub>3</sub> -Kante des TiO <sub>2</sub> . . . . .	128
6.22.	Energieniveaus der e <sub>g</sub> - und t <sub>2g</sub> -Orbitale und Kristallfeldaufspaltung $\Delta E$ für die Ti L <sub>2</sub> -Kante des TiO <sub>2</sub> . . . . .	129
6.23.	Energieniveaus der e <sub>g</sub> - und t <sub>2g</sub> -Orbitale und Kristallfeldaufspaltung $\Delta E$ für die O K-Kante des TiO <sub>2</sub> . . . . .	129
7.1.	Vergleich der Prozessparameter Feld und Temperatur für Flash Sintern und Flash Annealing an ZnO-Proben. . . . .	140
7.2.	Vergleich von Feld und Temperatur sowie Partikelgröße und Temperatur bei konstantem Feld für Flash Sintern-Untersuchungen an ZnO. . . . .	143
7.3.	Vergleich der Prozessparameter Feld und Temperatur für Flash Sintern, Flash Annealing und resistives Schalten an ZnO-Proben. . . . .	143

---

7.4.	Schematische Darstellung des unterschiedlichen Kornwachstums über die Probe. . . . .	152
7.5.	Berechnung der Kristallfeldaufspaltung anhand von Literaturdaten. . . .	157
7.6.	Darstellung der Kristallfeldaufspaltung $\Delta E$ für die Ti $L_3$ -Kante und Korngrenzbereich an HR-STEM-Aufnahme der $\text{TiO}_2$ -Korngrenze. . . . .	161
A.1.	DENSSOLUTIONS MEMS-Chip - Überblick und vergrößerter Ausschnitt .	169
A.2.	Aufnahme einzelner EDX-Spektren über den beschädigten Bereich in der ZnO-Grünkörper-Probe nach Elektronenbestrahlung bei hoher Stromdichte.	170
A.3.	Element-Mapping über den beschädigten Bereich in der ZnO-Grünkörper-Probe nach Elektronenbestrahlung bei hoher Stromdichte. . . . .	170
A.4.	$2\theta$ -Scan des (006)-Peaks von ZnO. . . . .	172
A.5.	Flash-Annealing-Übersicht und geglättete Kurve der Messdaten. . . . .	174
A.6.	Ga-Implantation im Photoresist bei 30 kV. . . . .	174
A.7.	Ga-Implantation in ZnO und Photoresist - Retinierte Ga-Fluenz bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV. . . . .	176
A.8.	Ga-Implantation in ZnO und Photoresist - Retinierte Ga-Fluenz bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV. . . . .	176
A.9.	EELS-Spektren ohne Normierung auf den Maximalwert. . . . .	177
A.10.	SEM-Bilder über die gesamte Querschnittsfläche der $\text{TiO}_2$ -Probe . . . .	178
A.11.	$\text{TiO}_2$ -XRD-Feinmessung . . . . .	178
A.12.	Polfiguren und inverse Polfiguren, berechnet aus der linken EBSD-Messung nahe des Zentrums. . . . .	179
A.13.	Polfiguren und inverse Polfiguren, berechnet aus der rechten EBSD-Messung nahe des Zentrums. . . . .	179
A.14.	Polfiguren und inverse Polfiguren, berechnet aus der mittleren EBSD-Messung nahe dem Zentrum. . . . .	180
A.15.	Reduzierte Bereiche der EBSD-Messungen für den Rand- und Zentrumsbereich, die für die Berechnungen der Polfiguren und inversen Polfiguren im $\text{TiO}_2$ -Kapitel genutzt wurden. . . . .	181
A.16.	Normale und inverse Polfigur berechnet aus der EBSD-Messung nahe des Randes über den gesamten Bereich . . . . .	182
A.17.	Normale und inverse Polfigur berechnet aus der linken EBSD-Messung nahe des Zentrum über den gesamten Bereich . . . . .	182

A.18.	Normale und inverse Polfigur berechnet aus der rechten EBSD-Messung nahe des Zentrum über den gesamten Bereich . . . . .	182
A.19.	Normale und inverse Polfigur berechnet aus dem mittleren Bereich der EBSD-Messung nahe des Zentrums. . . . .	183
A.20.	Komplette Indizierung der Beugungsbilder entlang der Zwillingskorngrenze der „Plus 1“-Lamelle mit Spiegelebene ( $\bar{3}01$ ). . . . .	184
A.21.	Komplette Indizierung der Beugungsbilder entlang der Zwillingskorngrenze der „Plus 2“-Lamelle mit Spiegelebene ( $101$ ). . . . .	184
A.22.	Orte der EELS-Akquisen in den Korngrenzbereichen der $\text{TiO}_2$ -TEM-Lamellen. . . . .	185
A.23.	EELS-Signal für Plus 1 Ti $L$ - und O $K$ -Kante . . . . .	186
A.24.	Zusammensetzung der einzelnen, quantifizierten $\text{TiO}_2$ -Maps und Darstellung der Elementverhältnisse $x/x_{\text{Ti}}$ . . . . .	187
A.25.	Berechnung der Kristallfeldaufspaltung von $\text{TiO}_2$ anhand von Literaturdaten.	188



# Tabellenverzeichnis

2.1.	Eigenschaften von ZnO in Wurtzit-Modifikation . . . . .	34
2.2.	Eigenschaften von TiO <sub>2</sub> in der Rutil-Modifikation . . . . .	36
3.1.	Kritische Anregungsenergien $E_C$ und maximalen Emissionstiefen $z_m$ für XRD-Untersuchungen. . . . .	42
6.1.	Bestimmung der Kohärenzlängen $D$ aus den Peaks der XRD-Messung. . .	108
7.1.	Vergleich typischer Prozessparameter für Flash Sinter- und resistive Schaltprozesse. . . . .	144
A.1.	Theoretische Zusammensetzung des Photoresists. . . . .	171
A.2.	Wertekombinationen für die aufgetragenen Simulationen zur Temperaturentwicklung durch Joulesche Erwärmung. . . . .	173
A.3.	Ga-Ionenreichweite für unterschiedliche Beschleunigungsspannungen, berechnet mit SRIM. . . . .	175
A.4.	EELS-Referenzdaten zu den Titan- und Sauerstoff-Kanten mit ausgerechneten Werten für die Kristallfeldaufspaltung. . . . .	185
A.5.	Auftragung ausgewählter Werte für $y$ und $z$ für die Elementverhältnisdarstellung von Ti <sub><math>y</math></sub> O <sub><math>z</math></sub> . . . . .	187
B.1.	PIPS-Rezept zur Herstellung von TEM-Proben. . . . .	190
B.2.	Transferverfahren einer TEM-Lamelle auf einen MEMS-Chip unter Verwendung eines vorgekippten Halters. . . . .	190