

**Synthese von nanostrukturiertem Zinkoxid mittels der
elektrischen Feld-aktivierten Sinter-technologie:
Effekt von adsorbiertem Wasser auf Defektstöchiometrie
und Verdichtungsmechanismus**

**Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades**

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

**vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena**

**von Dipl.-Ing. Benjamin Dargatz
geboren am 11.11.1986 in Halle (Saale)**

Gutachter:

1) Prof. Dr.-Ing. habil. Olivier Guillon

Instituts für Energie- und Klimaforschung (IEK-1) am Forschungszentrum
Jülich GmbH

2) Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans-Joachim Kleebe (Korreferent)

Institut für Angewandte Geowissenschaften an der Technische Universität
Darmstadt

3) Prof. Dr. rer. nat. Thomas Graule

Laboratory for High Performance Ceramics an der Eidgenössischen
Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA Schweiz)

Tag der Einreichung: 30. April 2015

Tag der Disputation: 18. September 2015

Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Herr Prof. Dr. Olivier Guillon, der mir stets mit seiner Fachkenntnis zur Seite stand und die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat. Ebenso möchte ich mich bei Dr. Jesus Gonzalez-Julian für die fruchtbare und hilfreiche Unterstützung während der letzten Jahre bedanken.

Außerdem danke ich meinen Kollegen am IEK-1 für die freundliche Aufnahme im Forschungszentrum Jülich und die herzliche Unterstützung, welche mir bei meinem Forschungsvorhaben zuteilwurde. Insbesondere danke ich Dr. Tsai Chih-Long und Dr. Mariya Ivanova für die Möglichkeit zur Durchführung der Impedanzmessung, Dr. Yoo Jung Sohn für die Rietveld-Verfeinerung und Dr. Peter Jakes bei der Unterstützung der ESR Messungen.

Darüber hinaus fühle ich mich meinen Kollegen am Otto-Schott-Institut für Materialforschung in Jena verbunden, welche mich die letzten Jahre begleitet und motiviert haben. Ich bin stets auf offene Ohren und eine diskussionsfreudige Atmosphäre getroffen. Mein Dank gilt insbesondere Prof. Dr. Markus Rettenmayr für die organisatorische Unterstützung der Arbeit, sowie seiner Arbeitsgruppe, welcher ich mich seit dem Studium verbunden fühle.

Außerdem dank ich Susanne Sandkuhl für die Unterstützung bei der Gefügepräparation, Dr. Andreas Undisz und Timo Könen für die Bereitstellung der Glimmentladungsspektroskopie und Robert Röder für die Ermöglichung der Photolumineszenzmessungen.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die mich auf meinem Weg immer unterstützt und bestärkt haben.

Für C. und M.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Literaturüberblick.....	3
2.1	Sintern von Keramiken.....	3
2.1.1	Energetische Betrachtung des Sinterns.....	3
2.1.2	Sintermechanismen beim Festphasensintern.....	4
2.1.3	Sintern unter mechanischem Druck	6
2.1.4	Sinteranalyse	7
2.1.5	Kornwachstum während des Sinterns.....	8
2.1.6	Synthese von Nanokeramiken.....	11
2.1.7	Feld-aktivierte Sinter Technologie (FAST)	15
2.2	Physikalische Eigenschaften von idealen Kristallen und Zinkoxid	18
2.2.1	Kristallstruktur von ZnO	20
2.2.2	Elektrische Eigenschaften von ZnO	22
2.2.3	Sinteratmosphäre und Defektstöchiometrie von ZnO.....	24
2.2.4	Morphologische und kristalline Texturausbildung von ZnO.....	25
3	Experimentelle Methoden	27
3.1	Pulvercharakterisierung.....	27
3.2	Sintern	28
3.2.1	Pulverprozessierung	28
3.2.2	Sintern mittels Feld-aktivierter Sinter Technologie (FAST)	28
3.2.3	Sintern unter definierter Atmosphäre	30
3.3	Probencharakterisierung.....	31
3.3.1	Gefügepräparation	31
3.3.2	Gefügeanalyse	32
3.3.3	Elektrische Charakterisierung.....	34
3.3.4	Defektcharakterisierung	35
3.3.5	Mechanische Eigenschaften.....	36
4	Ergebnisse	38
4.1	Pulvercharakterisierung.....	38

4.2	Sinterverhalten von Oxidkeramiken	39
4.2.1	Verdichtung von nanokristallinem ZnO mittels FAST	39
4.2.2	Vergleich zum FAST-Sintern von submikroskopischem ZnO	46
4.2.3	Elektrische Effekte beim Sintern von nanokristallinem ZnO	47
4.3	Atmosphärensintern	48
4.4	Gefügeanalyse.....	49
4.4.1	Entwicklung der Mikrostruktur	50
4.4.2	Texturanalyse	54
4.4.3	Porenanalyse.....	62
4.5	Impedanzspektroskopie.....	64
4.6	Defektcharakterisierung.....	65
4.6.1	Glimmentladungsspektroskopie	65
4.6.2	Photolumineszenzspektroskopie.....	66
4.6.3	Elektronenspinresonanz (ESR)	71
4.6.4	UV-VIS Spektroskopie	72
4.7	Mechanische Eigenschaften	73
5	Diskussion.....	76
5.1	Sinterverhalten von nanokristallinem ZnO.....	76
5.1.1	Sinterverhalten in Gegenwart von gebundenem Wasser	76
5.1.2	Analyse zum Verdichtungsmechanismus.....	82
5.1.3	Prozessierung des Grünkörpers	85
5.1.4	Sintern im Rohofen unter konstanter Atmosphäre	86
5.2	Vergrößerung vs. Nanostrukturierung	86
5.2.1	Sinterpfad	86
5.2.2	Anisotropes Kornwachstum	91
5.3	Defektbildung und physikalische Eigenschaften	93
5.3.1	Elektrische Leitfähigkeit	93
5.3.2	Defektstöchiometrie.....	94
5.3.3	Mechanische Eigenschaften von nanokristallinem ZnO.....	96
6	Zusammenfassung	98
7	Literaturverzeichnis	101

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1-1: Pfade der Diffusionsmechanismen zum Sinterhals: (1) Verdampfung und Kondensation, (2) Oberflächendiffusion, (3) Gitterdiffusion von der Oberfläche durch das Volumen, (4) Korngrenzendiffusion durch die Korngrenze und (5) Volumendiffusion von der Korngrenze über das Volumen des Korns. Übernommen von [3].	4
Abbildung 2.1-2: Simulation eines vergrößernden Gefüges während des Sinterns im: (a) Anfangsstadium, (b)-(c) Zwischenstadium und (d) Endstadium. Die Korngrenzenflächen sind grün dargestellt. Übernommen von Wakai [6].	5
Abbildung 2.1-3: Leerstellendiffusion von Korngrenzen unter Druckspannung zu Korngrenzen unter Zugspannung nach (a) Nabarro-Herring und (b) Coble.	6
Abbildung 2.1-4: Zusammenhang zwischen den Grenflächenspannungen und des Dihedralwinkels [2].	10
Abbildung 2.1-5: Prozess der Porenvergrößerung während des Kornwachstums [2].	10
Abbildung 2.1-6: Schematische Darstellung eines agglomerierten Pulvers.	12
Abbildung 2.1-7: Sinterpfad mit starkem auftreten von Kornwachstum im Endstadium des Sinterns.	14
Abbildung 2.1-8: Schematische Darstellung einer elektrischen Feld aktivierten Sinteranlage.	16
Abbildung 2.2-1: Schematische 2D Darstellung eines Defektes nach (a) Schottky und (b) Frenkel. Übernommen von [76].	19
Abbildung 2.2-2: Hexagonales Kristallsystem von ZnO.	20
Abbildung 2.2-3: Indizes von kristallinen Ebenen (Miller-Bravais Notation) und Raumrichtungen (Miller Notation) in der hexagonalen Einheitszelle [76].	21
Abbildung 2.2-4: Ersatzschaltbild für das Modell eines polykristallinen Materials.	23
Abbildung 3.2-1: Schematische Darstellung eines Aufbaus mit (a) und ohne (b) elektrischer Isolierung des keramischen Grünkörpers. Die roten Linien symbolisieren den theoretischen Stromfluss für ein leitfähiges Pulver.	29

Abbildung 3.3-1: Präparation einer balkenförmigen Probe für die Mikrostrukturanalyse.....	32
Abbildung 3.3-2: Schematische Darstellung zur Gefügeanalyse von Kornorientierung (Orientierungswinkel α) und Aspektverhältnis durch die Anpassung mit einer Ellipse.....	33
Abbildung 4.1-1: TEM Übersichtsaufnahmen von ZnO Ausgangspulvern mit dazugehöriger Größenverteilung der Primärpartikel.....	38
Abbildung 4.2-1: Einfluss von Wasser beim Sintern von NG20 auf a) Verdichtungsverhalten und b) Wasserdampfpartialdruck in der Sinterkammer der FAST Anlage. Es liegen zwei verschiedene, maximale Sintertemperaturen von 400 °C und 800 °C bei einer Heizrate von 100 K min ⁻¹ vor.....	40
Abbildung 4.2-2: Verdichtungskurven von NG20 nach Prozessierung durch die direkte Zugabe von deionisiertem Wasser ($\omega = 1,6 \text{ Ma}\%$) oder durch Befeuchtung bei 20 °C, 85 % r.F. im Klimaschrank.....	41
Abbildung 4.2-3: Einfluss des Wassergehalt im Grünkörper auf (a) das Verdichtungsverhalten und (b) den Wasserdampfdruck von NG20. ...	42
Abbildung 4.2-4: Einfluss der Heizrate auf (a) das Verdichtungsverhalten von NG20 und (b) Wasserdampfpartialdruck.....	43
Abbildung 4.2-5: Einfluss der Heizrate auf die Verdichtungsrate von wässrig prozessiertem NG20 anhand der Daten von Abbildung 4.2-4.....	44
Abbildung 4.2-6: Verdichtungsraten bezogen auf die Temperatur als Funktion der relativen Dichte von wässrig gesintertem NG20.....	45
Abbildung 4.2-7: Master-Sinterkurve (relative Dichte als Funktion von $\log(\Theta)$) für NG20 mit gebundenem Wasser für Heizraten zwischen 50 K/min und 150 K/min bei 400 °C.....	45
Abbildung 4.2-8: Mittleres Abstandsquadrat als Funktion der getesteten Aktivierungsenergie.....	46
Abbildung 4.2-9: Einfluss von wässriger und trockener Prozessierung auf die Verdichtung von submikrokristallinem ZnO (NA90) für eine maximale Temperatur von 750 °C.....	46
Abbildung 4.2-10: Entwicklung der maximalen Feldstärke bei der Verdichtung von NG20 mit maximalen Temperaturen von 400 °C und 800 °C anhand der Messwerte aus Abbildung 4.2-1(a).....	47

Abbildung 4.2-11: Erhöhtes Verdichtungsverhalten von wässrig behandeltem NG20 mit und ohne elektrischer Isolation durch Scheiben aus Aluminiumoxid zwischen Formkörper und Stempel.....	48
Abbildung 4.3-1: Sintern unter konstanter Atmosphäre mit definiertem Sauerstoffpartialdruck.....	49
Abbildung 4.4-1: Sinterpfad von NG20 bei maximalen Sintertemperaturen von 400 °C mit gebundenem Wasser und 800 °C für getrocknetes NG20.	50
Abbildung 4.4-2: Verfärbung von weiß nach blau von gesintertem NG20 nach 10 min bei 400 °C. Die Beschriftung indiziert den Wassergehalt ω (Ma%) im Grünkörper.	51
Abbildung 4.4-3: Entwicklung der (a) Korngröße und (b) lokalen Dichte vom Probenrand zur Probenmitte für NG20. Unter wässrigen Bedingungen wurde 96 %TD für ein unterbrochenes Sinterexperiment (4 min bei 400 °C) erreicht.....	51
Abbildung 4.4-4: REM Aufnahme von ZnO Proben mit 98 %TD unter wässriger (a,b) und trockener (c,d) Atmosphäre gesintert - in axiale (a,c) und radiale (b,d) Blickrichtung.....	52
Abbildung 4.4-5: REM Aufnahme von ZnO Proben mit 96 %TD und unter wässriger (a,b), bzw. trockener (c,d) Atmosphäre gesintert - in axiale (a,c) und radiale (b,d) Blickrichtung.....	53
Abbildung 4.4-6: REM Aufnahme von ZnO Bruchflächen von ZnO Proben mit 98 %TD nach dem Sintern unter (a) wässriger und (b) trockener Atmosphäre.....	53
Abbildung 4.4-7: Größenverteilung äquivalenter sphärischer 3D Kornradien von wässrig gesintertem NG20 bei 400 °C mit (a) 88 %TD und (b) 99 %TD. Die Messung erfolgte in axialer Richtung.	54
Abbildung 4.4-8: Orientierung der Kornhauptachse für NG20 unter (a)-(c) wässriger und (d) trockener Prozessierung. Die Sinterbedingungen sind (a) ohne Haltezeit, 400 °C (b) 10 min, 400 °C und (c)-(d) 60 min, 800 °C.	55
Abbildung 4.4-9: Orientierung der Kristallhauptachse von NG20 (98 %TD) unter wässrigen Sinterbedingungen bei 400 °C mit radialer Messrichtung...	55
Abbildung 4.4-10: Kristallitgrößen aus teilgesinterten Proben mittels Scherreranalyse für NG20 nach dem Sintern unter wässriger und trockener Atmosphäre.....	56
Abbildung 4.4-11: Röntgendiffraktogramm für NG20 (98 %TD) welches unter (a) wässriger und (b) trockener Atmosphäre gesintert wurde. Die Pfeile	

deuten die Verschiebung der Intensitätsmaxima beim Wechsel von axialer zu radialer Messrichtung.	57
Abbildung 4.4-12: Entwicklung der Reflexmaxima in axialer Richtung als Funktion der relativen Dichte während des Sinterns.	58
Abbildung 4.4-13: Rietveldverfeinerung für axiale Messrichtung von NG20 unter wässrigen Sinterbedingungen. Simulation des Röntgendiffraktogrammes (a) ohne und (b) mit bevorzugter Orientierung (March-Dollase-Parameter). Die Punkte stellen die Messdaten, die rote Linie die Simulation und die unten, abgesetzte Linie die Differenz zwischen beiden Werten dar.....	59
Abbildung 4.4-14: Texturentwicklung von NG20 mittels Rietveld-Analyse.....	59
Abbildung 4.4-15: Polfigur von NG20 (98 %TD) nach dem Sintern unter (a) wässriger und (b) trockener Sinterbedingung.	60
Abbildung 4.4-16: EBSD Aufnahme von NG20 (99 %TD) für wässrige Sinterbedingung mittels FAST bei 400 °C, 50 MPa, 100 K/min.....	61
Abbildung 4.4-17: Orientierung der c-Achse zum uniaxialen Druck für NG20 unter wässriger Bedingung (99 %TD) in Abhängigkeit (a) der Korngröße und (b) Häufigkeit für Körner mit $G > 300$ nm.....	61
Abbildung 4.4-18: Poregrößenverteilung von gesintertem NG20 für Makroporen mit einer Sinterdichte von (a) 72 %TD (b) 77 %TD und (c) 83 %, sowie für Mesoporen bei (d) 72 %TD.....	62
Abbildung 4.4-19: Porenorientierung in axialer Messrichtung für NG20 unter (a) wässriger Prozessierung (400 °C) und (b) trocknen Sinterbedingungen (800 °C).	63
Abbildung 4.4-20: Porenorientierung für NG20 (98 %TD) unter wässrigen Sinterbedingungen bei 400 °C mit radialer Messrichtung.	64
Abbildung 4.5-1: Leitfähigkeitsuntersuchung an wässrig gesintertem NG20 (99 %TD): (a) Nyquist-Graph und (b) Arrhenius-Graph zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit.....	65
Abbildung 4.5-2: Leitfähigkeit von wässrig gesintertem NG20 (99 %TD) mit Daten aus Abbildung 4.5-1 nach Temperaturbehandlung in der Messkammer über 24 h bei 100 °C. Dargestellt ist (a) der komplexe Widerstand (Nyquist-Plot) und (b) die Aktivierungsenergie.....	65

Abbildung 4.6-1: Tiefenmessung der Elemente Zink (Zn), Sauerstoff (O) und Wasserstoff (H) von gesintertem NG20 (99 %TD) unter (a) wässrigen und (b) trockenen Sinterbedingungen.....	66
Abbildung 4.6-2: PL Intensität von vollständig verdichtetem NG20.	67
Abbildung 4.6-3: Normierte Photolumineszenzspektren von NG20 bei Raumtemperatur mit 1500 μ W Anregungsleistung für Sinterdichten von (a) 99 %TD und (b) 83 %TD.	68
Abbildung 4.6-4: Normierte Photolumineszenzspektren von NG20 bei Raumtemperatur mit 1500 μ W Anregungsleistung für (a) wässrige Bedingungen bei $T = 400$ °C und (b) trockene Sinterbedingungen bei $T > 400$ °C.....	69
Abbildung 4.6-5: NBE/DLE Verhältnis mit zunehmender Verdichtung von NG20 Proben aus Abbildung 4.2-1(a) und Abbildung 4.2-3(a).....	70
Abbildung 4.6-6: Normiertes PL-Detailspektrum der NBE von NG20 (98 %TD) bei tiefen Temperaturen (~ 5 K) für (a) wässrige [schwarze Linie] und (b) trockene [rote Linie] Sinterbedingungen.	71
Abbildung 4.6-7: ESR-Anregungsspektrum von gesintertem NG20 für a) wässrige und trockene Bedingungen, sowie b) für trockene Bedingung mit Dyson Simulation.	72
Abbildung 4.6-8: UV-VIS Reflexionsspektrum von NG20. Das gesinterte NG20 wurde 10 min bei 400 °C, 50 MPa, 100 K/min verdichtet.	72
Abbildung 4.6-9: Optische Bandlücke von NG20 nach der Tauc Auftragung.	73
Abbildung 4.7-1: Mikrohärtigkeit nach Vickers von NG20 nach dem Sintern unter wässriger und trockener Atmosphäre.	74
Abbildung 4.7-2: Risszähigkeit aus Vickers Härteeindrücken nach (a) Shetty und (b) Niihara.	75
Abbildung 4.7-3: Bewertung des Risswachstums von NG20 nach Vickers Härteeindruck anhand von REM für (a) Übersichts- und (b) Detailaufnahme.....	75
Abbildung 5.2-1: Kornwachstumsfaktor von ZnO als Funktion der (a) finalen Sinterdichte und (b) initialen Gründichte. Die Werte zu „trocken“ (800 °C) und „wässrig“ (400 °C) entsprechen den Sinteratmosphären für NG20 der vorliegenden Arbeit. Die Referenzen sind von Chu [47], Gao [149], Gupta [100], Han [150], Hynes [53], Kim [151], Langer [31], Mazaheri [35], Rahaman [101], Roy [54].	87

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1-1: Verdichtungsmechanismen mit resultierenden Sinterexponenten.	7
Tabelle 2.2-1: Zuordnung von Kapazitäten auf physikalische Phänomene. [90].....	23
Tabelle 4.1-1: Median der Partikelgrößen von NG20 und NA90 ZnO-Pulvern.....	39

1 Einleitung

Die Anforderungen an neue Materialien mit verbesserten Eigenschaften hat die Entwicklung von nanokristallinen Keramiken vorangetrieben. So zeigen nanokristalline Materialien im Vergleich zu grobkörnigeren Gefügen oft verbesserte oder neuartige magnetische, elektrische, mechanische oder thermische Eigenschaften [1]. Dennoch ist die Erhaltung der Nanokristallinität während der Verdichtung von Nanopulvern selbst unter Verwendung von druck-unterstützten Sintermethoden eine große Herausforderung, da Verdichtung und Kornwachstum miteinander konkurrierende Prozesse sind. So besteht das Ziel der vorliegenden Arbeit in dem Erhalt der Nanokristallinität bei vollständiger Verdichtung von Zinkoxidpulver und der Charakterisierung von der Grenzflächenwechselwirkung von oberflächlich gebundenem Wasser.

Diese Arbeit legt den Fokus darauf, die Kinetik des Verdichtungsmechanismus und des Kornwachstums anhand der gezielten Manipulation der Grenzflächeneigenschaften von Zinkoxid voneinander zu trennen. Dazu beruht ein entscheidender Prozessschritt auf der gezielten Erzeugung eines hohen Wasserdampfpartialdruckes in der lokalen Sinteratmosphäre des Formkörpers bei der Verdichtung mittels Feld-aktivierter Sintertechnologie. Der Einsatz der Feld-aktivierten Sintertechnologie zur Verdichtung von Nanokeramiken wurde bereits mehrfach an verschiedenen Metalloxid- und Nichtoxidkeramiken demonstriert, deren Besonderheit in den hohen Heizraten von 100-1000 K/min unter gleichzeitiger Aufbringung eines mechanischen Druckes besteht. Somit kann im Rahmen dieser Arbeit die notwendige Temperatur zur Aktivierung des Sinterns erreicht werden, bevor eine vollständige Desorption des gebundenen Oberflächenwasser von den hygroskopischen Zinkoxidoberflächen erfolgt. Dabei werden die Transportmechanismen von Sauerstoff und Zink im Zusammenhang mit adsorbierten Hydroxylgruppen und der Defektstöchiometrie diskutiert. Zudem wirkt sich der Einfluss vom elektrischen Feld und Stromfluss begünstigend auf die Verdichtung aus.

Durch diesen neuen methodischen Ansatz sollen die Nachteile relativ etablierter Methoden zur Unterdrückung des Kornwachstums vermieden werden. So werden zum einen bei der Verwendung von gelösten Additiven die ursprünglichen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Halbleiters Zinkoxid stark verändert. Zum anderen zieht das Aufbringen eines hohen externen Druckes in der Regel eine deutliche Verringerung der Probendimension nach sich und erschwert unter anderem die Bestimmung der Bruchfestigkeit.

Die Entwicklung einer kristallinen und morphologischen Textur während des Feld-aktivierten Sinterns findet ebenfalls Beachtung.

Darüber hinaus wird der Einfluss der Wasserstoffdotierung von Zinkoxid auf die elektrischen Eigenschaften und die Ausbildung der Defektstöchiometrie von nanokristallinem Zinkoxid berücksichtigt.

2 Literaturüberblick

Die Arbeit beschäftigt sich mit den physikalischen Eigenschaften und der Nanostrukturierung von polykristallinem Zinkoxid (ZnO). Dazu werden im ersten Grundlagenteil im Allgemeinen die Mechanismen zum Sintern und der Gefügeentwicklung erläutert, sowie die Feld-aktivierte Sinterertechnologie (FAST) vorgestellt. Anschließend wird auf den Effekt der Sinteratmosphäre während der Verdichtung von Oxidkeramiken und die Defektstruktur eingegangen. Im zweiten Grundlagenteil werden das spezifische Sinterverhalten von ZnO, sowie die strukturellen und elektrischen Eigenschaften dieses Halbleiters behandelt.

2.1 Sintern von Keramiken

2.1.1 Energetische Betrachtung des Sinterns

Das Sintern ist ein Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen oder Fertigteilen aus (Pulver-)Partikeln. Die Formgebung des zu verdichtenden Formkörpers erfolgt über das Pressen eines Pulvers, anhand von Guss-Verfahren, wie zum Beispiel Schlickerguss und Spritzgießen oder über Druckfiltration [2]. Durch eine anschließende Wärmebehandlung unterhalb der Schmelztemperatur erfolgen eine Verfestigung des Formkörpers, die Eliminierung der Porosität, sowie die Einstellung des Gefüges. Die treibende Kraft für die Verdichtung resultiert aus der Reduzierung der absoluten Grenzflächenenergie E_A der Pulverpartikel. Die Änderung der Grenzflächenenergie während des Sinterns wird anhand von Gleichung (2.1) beschrieben:

$$\Delta E_A = \Delta(\gamma_{GB}A_{GB}) + \Delta(\gamma_s A_s), \quad (2.1)$$

mit der spezifischen Korngrenzenenergie γ_{GB} und der spezifischen Oberflächenenergie γ_s von Korn, beziehungsweise Partikel. Zu Beginn des Sinterns bilden sich Korngrenzen an den Kontaktflächen der Partikel durch die Sinterhalsbildung aus. Damit wird ein Teil der freien Partikeloberfläche (A_s) durch die Korngrenzfläche (A_{GB}) substituiert und die absolute Grenzflächenenergie E_A minimiert. Die Reduzierung der Porenoberfläche A_s und der Korngrenzflächen A_{GB} äußert sich in einer Vergrößerung von Poren und Körnern.

2.1.2 Sintermechanismen beim Festphasensintern

In der vorliegenden Arbeit soll lediglich das Festphasensintern betrachtet werden. Beim Sintern kann Materietransport anhand von Diffusion durch den Festkörper und durch die Gasphase (Verdampfung/ Kondensation) stattfinden. Dabei verhält sich die Diffusionsfluss proportional zur Leerstellenkonzentration im Kristallgitter. Aus energetischer Betrachtung besteht an Partikeln mit einer gekrümmten Oberfläche eine erhöhte Leerstellenkonzentration an konkaven gegenüber konvexen Oberflächen [3]. Daraus resultiert ein Konzentrationsgradient, wodurch Leerstellen zur konvexen Oberfläche, dem Sinterhals, diffundieren. In Abbildung 2.1-1 sind die möglichen Diffusionspfade entlang der Partikel dargestellt. Lediglich die Volumen- und Korngrenzendiffusion, welche Materie aus der Korngrenze transportieren, resultieren in einer Annäherung der Partikelmittelpunkte und führen somit zur Verdichtung. Die Diffusionsmechanismen, welche Materie von der Oberfläche abtragen, führen zu einer Verbreiterung des Sinterhalses und einer Veränderung der Partikelmorphologie, jedoch zu keiner Verdichtung [3]. Zusätzlich unterscheiden sich die Diffusionspfade bezüglich ihrer Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit, wodurch die Verdichtungsmechanismus und Sinterkinetik thermisch beeinflusst wird.

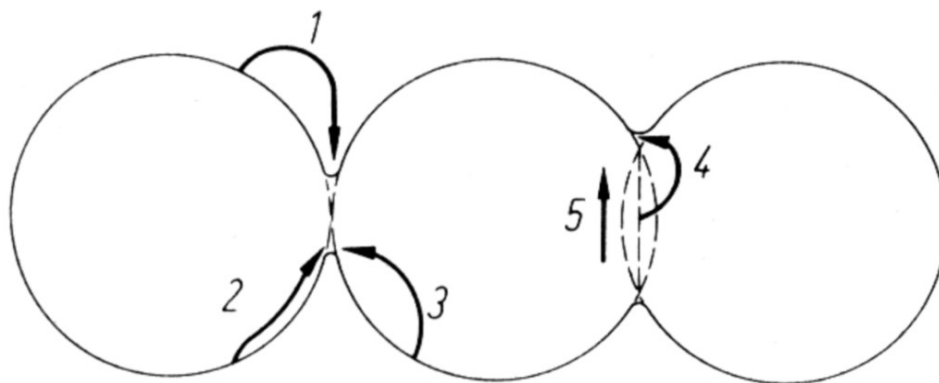


Abbildung 2.1-1: Pfade der Diffusionsmechanismen zum Sinterhals: (1) Verdampfung und Kondensation, (2) Oberflächendiffusion, (3) Gitterdiffusion von der Oberfläche durch das Volumen, (4) Korngrenzendiffusion durch die Korngrenze und (5) Volumendiffusion von der Korngrenze über das Volumen des Korns. Übernommen von [3].

Das Sintern kann phänomenologisch in drei Bereiche, das Anfangs-, Zwischen- und Endstadium, eingeteilt werden. Im Anfangsstadium erfolgt eine Verbindung der Partikelkontaktpunkte zu Kontaktflächen über Sinterhalse aufgrund der dominierenden Oberflächendiffusion (Abbildung 2.1-1). Darüber hinaus tritt kaum Schwindung auf und die Partikel sind von größeren Poren umgeben. Zudem zeigen die Partikel in der Regel eine abgerundete Oberfläche, welche nur im Fall einer

starken Oberflächendiffusion, beziehungsweise Verdampfung/Kondensation, unter anisotroper Oberflächenenergie eine Facettierung der freien Partikeloberflächen ausbilden. Im Zwischenstadium findet der Großteil der Schwindung statt, wobei das Sinterhals- und das Kornwachstum voranschreiten. Aus den sphärischen Partikeln bilden sich zunehmend Körner mit der Form von Polyedern, welche nach dem Modell von Coble [4] durch Oktaeder mit abgetrennten Ecken, sogenannten Tetrakaidekaedern, beschrieben werden. Diese Annahme wurde bereits durch numerische Simulationen [5] bestätigt und ist in Abbildung 2.1-2 anhand der Gefügeentwicklung während des Sinterns dargestellt.

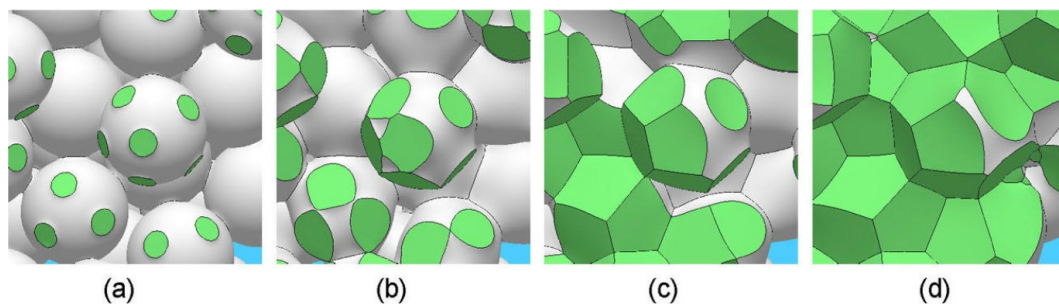


Abbildung 2.1-2: Simulation eines vergrößernden Gefüges während des Sinterns im: (a) Anfangsstadium, (b)-(c) Zwischenstadium und (d) Endstadium. Die Korngrößenflächen sind grün dargestellt. Übernommen von Wakai [6].

Hierbei wird der Materietransport vorwiegend von Korngrenzen- und je nach Aktivierungsenergie auch von Volumendiffusion geprägt. An den Porenoberflächen treten weiterhin Oberflächendiffusion, sowie Kondensation/Verdampfung auf. Dabei wird das Gefüge in der Modellannahme zunehmend von kanalartigen Poren entlang der Korngrenzen durchzogen und die Anzahl der Poren nimmt ab, wobei die Porengröße ansteigt. Im Endstadium wird oft geschlossene Porosität erreicht (5-10 % Restporosität) und die Verdichtungsrate lässt stark nach, da die freien Porenoberflächen größtenteils durch Korngrenzflächen ersetzt werden [3]. Des Weiteren bilden sich viele kleine Kugelporen aus den schlauchartigen Poren durch lokale Abschnürungen, da sphärische Hohlräume eine geringere Oberflächenenergie aufweisen, als längliche Poren [4]. Durch diesen Prozess wird die vorherrschende Sinteratmosphäre (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2) in den Poren eingeschlossen. Während der fortschreitenden Verdichtung erfolgt ein Druckanstieg in den schrumpfenden Poren, sofern Gase mit einer geringen Löslichkeit im oxydischen Festkörper, wie zum Beispiel Stickstoff, vorliegen. Als Konsequenz des Druckanstieges kann einer Eliminierung der geschlossenen Porosität entgegen gewirkt werden, wodurch die vollständige Verdichtung gehemmt wird [7].

2.1.3 Sintern unter mechanischem Druck

Beim Heißpressen werden die Verdichtungsmechanismen durch einen externen mechanischen Druck verstärkt, wohingegen nichtverdichtende Mechanismen nicht durch den aufbrachten Druck erhöht werden. Im Fall eines polykristallinen Sinterkörpers tritt unter mechanischer Belastung Materialtransport durch Kriechen auf. Unter der Annahme des Spannungsabbaus erfolgt Selbstdiffusion von Leerstellen aus Grenzflächen, welche unter Druckspannung stehen, zu Grenzflächen, welche unter Zugspannung stehen. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 2.1-3 für das Coble-Kriechen [8] mit Volumendiffusion und das Nabarro-Herring-Kriechen [9,10] mit Korngrenzendiffusion dargestellt. Beim Sintern unter mechanischem Druck treten zusätzlich Partikelumorientierung und Korngrenzengleiten als Mechanismen zur Verdichtung auf. Die Partikelumorientierung ist nur während des Anfangsstadiums anzutreffen und führt zu einer Erhöhung der Packungsdichte. Der Mechanismus des Korngrenzengleitens ist für feinkörnige Materialien ausgeprägter, als für Grobkörnige und trägt neben der Volumen- und Korndiffusion zur Verdichtung während des Zwischen- und Endstadiums bei.

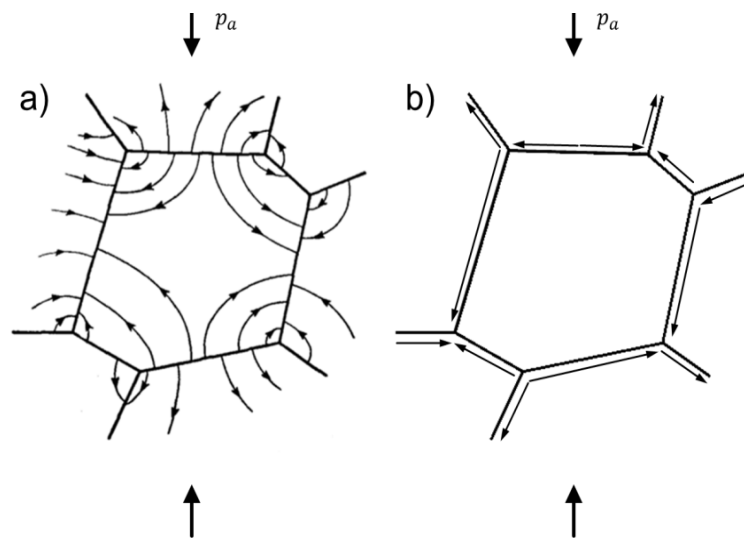


Abbildung 2.1-3: Leerstellendiffusion von Korngrenzen unter Druckspannung zu Korngrenzen unter Zugspannung nach (a) Nabarro-Herring und (b) Coble.

Beim Sintern unter Druck kann daraus eine Abflachung der Körner, senkrecht zur Richtung des uniaxial aufbrachten Druckes p_a , erfolgen. Der effektive Druck p_e , welcher auf die Querschnittsfläche des teilporösen Sinterkörpers wirkt, ist größer als der aufbrachte uniaxiale Druck, da die Fläche der Partikelkontakte und Korngrenzen kleiner ist, als die Querschnittsfläche des Formkörpers. Das Verhältnis zwischen externem und effektivem Druck entspricht dem Druckintensivierungsfaktor

$\varphi = p_e/p_a$ und beschreibt damit, wie der externe Druck in einem porösem Formkörper verstärkt wird [2]. Montes *et al.* [11,12] beschreiben den Druckintensivierungsfaktor als Funktion der Porosität des unter Druck stehenden Formkörpers im allgemeinen Fall nach der Gleichung (2.2):

$$\varphi = 1 - \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^{\frac{5-y}{4}}, \quad (2.2)$$

mit θ der Porosität, θ_0 der initialen Porosität und $y=1$ im uniaxialen Belastungsfall.

2.1.4 Sinteranalyse

Für das Sintern mittels Heißpressen entspricht die Verdichtungsrate der axialen Schrumpfrate $-d\varepsilon_z/dt$, da aufgrund der Verwendung einer Matrize unter uniaxialem Druck keine radiale Schrumpfung auftritt. Unter der Annahme, dass der externe Druck deutlich größer als die Sinterspannung ist, kann die normierte Verdichtungsrate über den nachfolgenden Zusammenhang mit Gleichung (2.3) beschrieben werden [2].

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{HD}{G^m k_B T} (\varphi p_a)^n \quad (2.3)$$

Hierbei ist H eine numerische Konstante, D der Diffusionskoeffizient, G die Korngröße mit m als Korngrößenexponent, k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, φ der Druckintensivierungsfaktor, p_a ist der uniaxiale aufgebrachte Druck und n der Druckexponent. Je nach dominierendem Sintermechanismus ergeben sich unterschiedliche Exponenten für n und m (Tabelle 2.1-1).

Tabelle 2.1-1: Verdichtungsmechanismen mit resultierenden Sinterexponenten.

Mechanismus	Korngrößenexponent	Druckexponent
	m	n
Korngrenzdiffusion	3	1
Gitterdiffusion	2	1
Korngrenzgleiten	1	1 oder 2
Versetzungskriechen	0	≥ 3
viskoses Fließen	0	1

Die Verdichtungsrate wird durch den langsamsten ablaufenden Diffusionsmechanismus begrenzt. Dabei berechnet sich der Diffusionskoeffizient nach Gleichung (2.4) mit Q als Aktivierungsenergie der Diffusion, R der universellen

Gaskonstante und T der absoluten Temperatur. Der präexponentielle Faktor D_0 verhält sich proportional zum Produkt aus dem quadratischen Atomabstand, der Sprungfrequenz und der Anzahl an Gitterleerstellen.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2.4)$$

Nach Einsetzen von Gleichung (2.4) in Gleichung (2.3) kann aus dem linearen Zusammenhang der logarithmischen Verdichtungsrate und der Temperatur die Aktivierungsenergie durch die Arrhenius-Beziehung mit Gleichung (2.5) bestimmt werden.

$$\ln\left(\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \frac{T}{(\varphi p_a)^n}\right) \propto -\frac{Q}{RT} \quad (2.5)$$

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Aktivierungsenergie besteht in Verwendung des Ansatzes der Master-Sinterkurve [13], welche die Verdichtung als Funktion der Temperatur-Zeit Historie beschreibt. Die Master-Sinterkurve wurde ursprünglich für das freie Sintern entwickelt und bereits erfolgreich bei der Verdichtung von mikro- und nanokristallinem ZnO angewandt [14]. Obwohl der Ansatz der Master-Sinterkurve auf die Feld-aktivierten Sintertechnologie übertragen wurde, ist die Methode insbesondere bei der Verwendung von hohen Heizraten wegen dem Auftreten von Temperatur-Inhomogenitäten wenig zuverlässig [15]. Unter der Voraussetzung eines konstanten externen Druckes p_a kann die Master-Sinterkurve durch Variablentrennung und anschließender Integration von Gleichung (2.3) anhand von Gleichung (2.6) beschrieben werden [15].

$$\frac{k}{HD_0 p_a^n} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{G^m}{\rho \varphi^n} d\rho = \int_0^t \frac{1}{T} \exp^{-Q/RT} dt \equiv \Theta(T, t) \quad (2.6)$$

2.1.5 Kornwachstum während des Sinterns

Normales Kornwachstum

Im 2-D Querschnitt bilden die Körner abhängig von der Anzahl N_G der angrenzenden Körner eine konvexe ($N_G < 6$), konkave ($N_G > 6$) oder gerade Korngrenze ($N_G = 6$) aus. Dieser Zusammenhang wird durch die Grenzflächenspannungen bedingt und später näher erklärt. Liegt eine gekrümmte Korngrenze vor, so erfolgt eine Zugspannung in Richtung des Krümmungsmittelpunktes, da konkave Grenzflächen eine höhere Grenzflächenenergie aufweisen, als konvexe Grenzflächen. Daraus resultiert, dass größere Körner auf Kosten Kleinerer wachsen, wodurch eine Vergrößerung des

Gefüges einsetzt. Dabei bestimmt die Migrationsgeschwindigkeit der Korngrenzen die Kinetik dieses Prozesses. Im Zwischenstadium liegt noch offene Porosität vor und das Netzwerk von Korngrenzen wird von Porenkanälen und -tripelpunkten fixiert, wodurch die Migrationsgeschwindigkeit der Korngrenzen verringert ist [16]. Aus diesem Grund wird die Kornwachstumsrate durch die Porenmobilität kontrolliert [17], welche wiederum durch Diffusionsmechanismen der Oberfläche, des Kristallgitters oder den Transport durch die Gasphase bestimmt wird [18]. Hsueh *et al.* [19] untersuchten die Bewegung von Poren, die an zwei Korngrenzen liegen und zeigten, dass ein kritischer Porenradius existiert, oberhalb dessen die Migrationsgeschwindigkeit der Poren v_p , geringer ist, als die Korngrenzen und ein Ablösen der Poren von den Korngrenzen erfolgt. In diesem Modell wird die Migration der Poren durch Oberflächendiffusion kontrolliert [20] und berechnet sich wie folgt:

$$v_p = \frac{\Omega \delta_s D_s \gamma_s}{kT r^3} (17,9 - 6,2 \cdot \Psi), \quad (2.7)$$

mit Ω als Van-der-Waals-Volumen, δ_s als effektive Diffusionslänge, D_s Oberflächendiffusionskoeffizient, γ_s Oberflächenenergie der Körner, r als Radius einer sphärischen Pore und Ψ als Dihedralwinkel an dem Schnittpunkt zwischen Pore und Korngrenze. Für die Unterdrückung des Kornwachstums ist demnach der Porenradius zu verringern, um ein Haften der Poren an den Korngrenzen zu gewährleisten. Nach Harmer *et al.* [21] steigt die Rückhaltekraft der Poren auf die Korngrenzenmobilität außerdem mit der Porenanzahl an. Aus diesem Grund ist bereits vor dem Sintern auf das Formgebungsverfahren des Grünkörpers großen Wert zu legen, um die initiale Porengröße und damit das Kornwachstum so gering wie möglich zu halten [22].

Zur Beschreibung des Poren- und Kornwachstums findet der Dihedralwinkel Ψ in vielen analytischen Modellen Verwendung. In Abbildung 2.1-4 ist der geometrische Zusammenhang zwischen Dihedralwinkel und den Grenzflächenspannungen der Korngrenzen (γ_{GB}) und der Oberfläche (γ_s) im Fall einer Pore dargestellt, welche von drei Körnern umgeben wird. Im Gleichgewichtszustand wird der Dihedralwinkel durch das Verhältnis der Grenzflächenspannungen anhand von der Gleichung (2.8) beschrieben:

$$\frac{\gamma_{GB}}{2\gamma_s} = \cos\left(\frac{\Psi}{2}\right). \quad (2.8)$$

Nach der energetischen Betrachtung von Kingery und Francois [23] wird die Stabilität einer Pore im 2-D Querschnitt durch die Porenkoordinationszahl N_p

bestimmt. Für eine metastabile Pore ist N_P gleich der kritischen Porenkoordinationszahl N_K , wobei sich der Dihedralwinkel nach $\Psi = (180N_K - 360)/N_K$ berechnet. Für den Fall, dass $N_K \neq N_P$ ist, liegt eine nicht-stabile Pore vor, welche schrumpft ($N_K > N_P$) oder wächst ($N_K < N_P$). Allerdings haben Simulationen und Experimente gezeigt, dass wesentlich größere Poren auch dann schwinden, wenn $N_K < N_P$ ist, was einen Widerspruch zu der oben genannten Betrachtung ergibt [24].

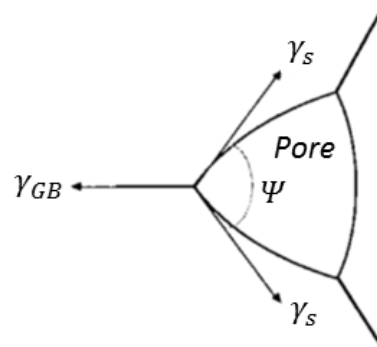


Abbildung 2.1-4: Zusammenhang zwischen den Grenzfächenspannungen und des Dihedralwinkels [2].

Das Kornwachstum wird außerdem durch den Zusammenschluss von Poren begleitet, was in Abbildung 2.1-5 dargestellt ist. Somit sinkt die Porenanzahl im Vergrößerungsprozess, während die Porengröße steigt [25].

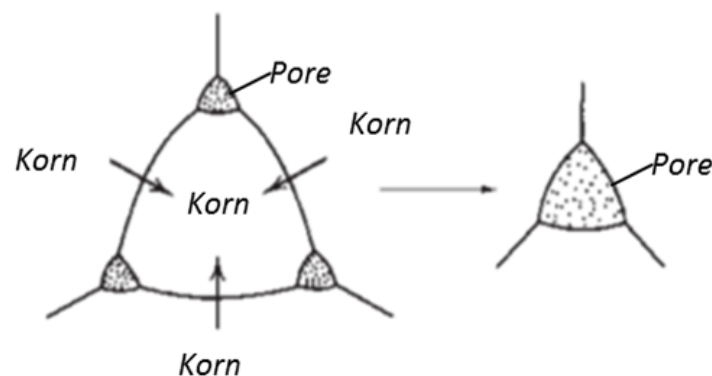


Abbildung 2.1-5: Prozess der Porenvergrößerung während des Kornwachstums [2].

Abnormales Kornwachstum

Beim Sintern von Keramiken wird Kornwachstum in zwei Typen unterteilt: normales und abnormales Kornwachstum. Beim normalen Kornwachstum ähnelt sich die Form der Korngrößenverteilung zu verschiedenen Zeitpunkten, das heißt sie ist zeitinvariant. Dagegen wird das abnormale Kornwachstum durch das schnelle Wachsen von wenigen großen Körnern charakterisiert und häufig von Porenseparation von der Korngrenze begleitet. Dies kann zu einer bimodalen

Größenverteilung führen [2]. Abnormales Kornwachstum kann aufgrund einer anisotropen Korngrenzenenergie oder -mobilität auftreten.

Dabei existieren verschiedene Gründe für anisotrope Eigenschaften der Korngrenzen. Zum einen weisen Kleinwinkel-Korngrenzen eine geringere Energie auf, als Korngrenzen mit einem größeren Missorientierungswinkel zwischen Körnern, woraus die Diffusion von umgebenen Körnern zur Kleinwinkel-Korngrenze folgt [2,26]. Zum anderen kann eine bevorzugte Segregation an kristallographischen Grenzflächen zu einer Verringerung der Korngrenzenenergie führen. Dadurch ist die Porenmobilität senkrecht zur niedrig-Energie Korngrenze gering und parallel dazu hoch. Dies führt zu anisotropen, abnormalem Kornwachstum mit Facettierung und Längsstreckung der abnormal gewachsenen Körner [27]. Dabei kann die Grenzflächenenergie durch die Grenzflächenchemie beeinflusst werden. Untersuchungen an Aluminiumoxid haben gezeigt, dass eine Dotierung mit Magnesiumoxid die Anisotropie der Grenzflächenenergie von Aluminiumoxid verringert und damit abnormales Kornwachstum unterdrückt [28,29], wohingegen die Dotierung mit Titandioxid das anisotrope, abnormale Kornwachstum verstärkt [30].

2.1.6 Synthese von Nanokeramiken

Die Verdichtung von nanokristallinen Pulvern unterscheidet sich zum Verhalten von mikroskopisch äquivalenten Partikeln. Der Zusammenhang von Partikelgröße und Sinterverhalten kann mit dem vereinfachten Skalengesetz von Herring erläutert werden. Das Modell basiert auf der Annahme, dass sich zwischen zwei Pulversystemen nur die Partikelgröße, aber nicht die Geometrie der Partikel unterscheidet. Zudem wird eine konstante Korngröße innerhalb eines Partikelsystems vorausgesetzt, was wiederum nur im Anfangsstadium vorzufinden ist. Dennoch bietet das Skalengesetz nach Herring einen plausiblen Ansatz zum Verständnis von Kornwachstum und Verdichtung in Abhängigkeit der Partikel- oder Korngröße. Die proportionale Abhängigkeit der normierten Kornwachstumsrate \dot{G}/G und der normierten Verdichtungsrate $\dot{\rho}/\rho$ zur Korngröße beträgt:

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} \propto G^{-v} \quad (2.9)$$

und

$$\frac{\dot{G}}{G} \propto G^{-k} , \quad (2.10)$$

mit v und k als Exponenten für verschiedene Diffusionsmechanismen. Somit steigen die Kornwachstums- und die Verdichtungsrate mit abnehmender Korngröße, wobei der Kornwachstumsfaktor, das Verhältnis aus finaler zu initialen Korngröße, mit abnehmender Partikelgröße sogar steigen kann [31].

Formgebung von Nanopulvern

In einem Grünkörper liegen Partikel zum Teil agglomeriert vor. Die Agglomerate werden durch schwache Wechselwirkungskräfte einschließlich Van-der-Waals Kräfte, Kapillarkräfte aufgrund kondensierter Flüssigkeiten und elektrostatischer Kräfte zwischen entgegengesetzt geladenen Partikeln gebildet [32]. Abbildung 2.1-6 verdeutlicht schematisch, dass in einem Grünkörper interkristalline Poren zwischen den Pulverpartikeln vorliegen, während zwischen den Agglomeraten größere, sogenannte Inter-Agglomerat-Poren vorzufinden sind [17].

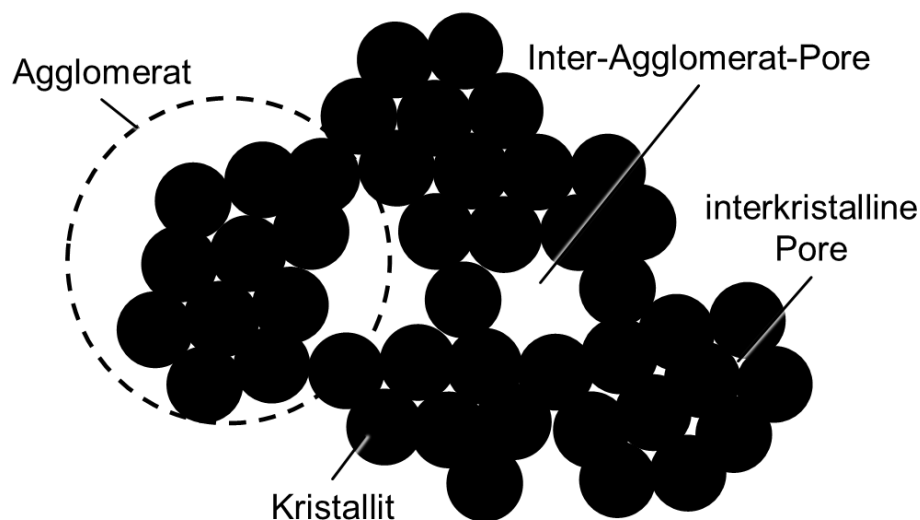


Abbildung 2.1-6: Schematische Darstellung eines agglomerierten Pulvers.

Im Grünkörperzustand bewirkt die steigende Größe und Anzahl an Agglomeraten eine Erhöhung der mittleren Porengröße und schlussendlich eine Reduzierung der absoluten Porenanzahl [22,33]. Eine weitere Variable ist durch die Breite der Partikelgrößenverteilung gegeben. Simulationen von Pulvern mit gleichem mittleren Partikelradius haben gezeigt, dass die Verdichtungsrate mit zunehmender Verteilungsbreite steigt, während die initiale Porengröße ansteigt [34]. Somit ist die Herstellung eines homogenen Grünkörpers mit hoher initialer Dichte eine Schlüsselvoraussetzung für die erfolgreiche Erhaltung nanokristalliner Keramiken. Aus diesem Grund muss die gesamte Prozesskette betrachtet werden, angefangen bei

der Formgebung des Grünkörpers vor dem eigentlichen Sinterprozess. Das trockene Pressen von nanokristallinen Pulvern erzeugt typischerweise Grünkörper mit Agglomeraten und Pressdichten zwischen 50-61 %TD [35-37]. Beim Pressen von Pulvern werden die Wechselwirkungskräfte zwischen agglomerierten Partikeln unter hohem mechanischem Druck überwunden und ermöglichen eine Reorientierung der Partikel, wodurch Inter-Agglomerat-Poren durch interkristalline Poren substituiert werden.

Alternative Formgebungsverfahren umgehen die Probleme von trockenem Pressen unter Verwendung von Suspensionen und profitieren von verringerten Reibungskräften zwischen den Pulverpartikeln [38]. Wässrige Formgebung, z.B. mittels Gel-, Schlickerguss oder Druckfiltration resultieren in Gründichten zwischen 50-65 %TD mit einer homogenen Partikelpackung und bieten damit Lösungsansätze zur Reduzierung der mittleren Porengröße und der Vermeidung von Agglomeraten. [39,40] Allerdings werden für diese Methoden stabile Suspensionen benötigt, welche oft nur schwierig mit Nanopartikeln zu erreichen sind und zudem einen zusätzlichen Prozessschritt für das Ausbrennen der für die Suspension benötigten organischen Zusätze erfordert [41]. Eine Studie von Schwarz *et al.* [41] verdeutlicht den Einfluss der unterschiedlichen Formgebung des Grünkörpers auf das Sintern von Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid. Die Grünkörper zeigen beim konventionellen, trockenen Kaltpressen 40 %TD und eine Porengrößenverteilung mit bis zu einigen Mikrometern, während die Methode der Druckfiltration homogene Grünkörper mit 51 % TD und Poren bis zu 100 nm erzeugen. Äquivalente Ergebnisse wurden auch für die Formgebung von Aluminiumoxid gezeigt, wobei die gestiegene Sinterspannung während der Verdichtung durch die optimierte Homogenität und verringerte Porengrößenverteilung erklärt wurde [42].

Sintern von Nanokeramiken

Während des Festphasensinterns konkurrieren die Prozesse der Verdichtung und des Kornwachstums miteinander, da beide Mechanismen durch Diffusion begrenzt werden [17] und jeweils von der reziproken Korngröße (G^{-n}) abhängen [40]. Während des Anfangs- und des Zwischenstadiums tritt nur moderates Kornwachstum auf, da die Mobilität der Korngrenzen durch offene Poren gehemmt wird. Dagegen liegt mit dem Erreichen des Endstadiums zunehmend geschlossene Porosität vor und ein exponentielles Kornwachstum setzt ein [17]. Aus diesem Grund besteht für das Sintern von nanokristallinen Keramiken zwei große Herausforderungen: vollständige Verdichtung, sowie die Erhaltung der Korngröße unter 100 nm [43]. Der

Zusammenhang zwischen Kornwachstum und Verdichtung wird, wie in Abbildung 2.1-7 dargestellt, durch den sogenannten Sinterpfad beschrieben.

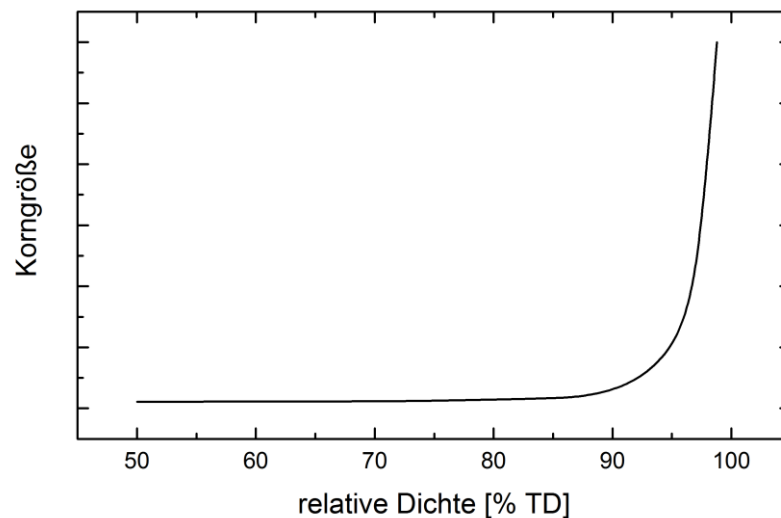


Abbildung 2.1-7: Schematischer Sinterpfad mit ausgeprägtem Kornwachstum im Enstadium des Sinterns.

Unter der Annahme, dass das Kornwachstum durch Oberflächendiffusion und die Verdichtung durch Volumendiffusion als limitierende Faktoren bestimmt werden, konnten Yan *et al.* [44] zeigen, dass die Entwicklung des Sinterpfades nicht nur von der initialen Korngröße des Pulvers abhängt, sondern von der initialen Gründichte und vom Verhältnis der Korngrenzen- zur Oberflächendiffusion bestimmt wird.

In der Literatur [17,40,43] werden mehrere Strategien zur Vermeidung von Kornwachstum beim Sintern beschrieben. Dazu zählen (1) Korngrenzen-Pinning durch die Verwendung von Additiven [45], (2) das Aufbringen eines hohen mechanischen Druckes [1,46], (3) die Überbrückung des Bereiches für den nicht-verdichtenden Mechanismus durch hohe Heizraten [47], sowie (4) die Modifizierung des Verdichtungsprozesses durch das Sintern mit zwei Temperaturschritten [35]:

- (1) Bei der Zugabe von Additiven werden zwischen „solute-drag“, die vollständige Lösung des Additives [45], und „particle-drag“, die Verteilung einer Zweitphase im Korn oder zwischen den Körnern [48], unterschieden. Für beide Fälle gilt, dass bei geeigneter Wahl des Zusatzstoffes eine minimierte Korngrenzenmobilität vorliegt und damit die Kornvergrößerung verringert wird [43,49]. Dennoch ist eine Dotierung des Ausgangsmaterials nicht immer erwünscht, da unter anderem die physikalischen Materialeigenschaften verändert werden [50] und sich die Dotierung mit den Seltenerdmetallen kostenintensiv gestaltet.

- (2) Beim Druck-unterstützten Sintern wird eine zusätzliche Triebkraft zur Verdichtung eingebracht, wodurch lediglich verdichtende Sintermechanismen verstärkt werden und die Korngröße bei gleicher Sinterdichte verringert wird [51].
- (3) Durch hohe Heizraten wird die Zeitspanne verringert, während derer nur nicht-verdichtende Mechanismen, wie Oberflächendiffusion, auftreten. Somit tritt geringeres Sinterhalswachstum oder Porenabrundung ein und der Formkörper erreicht schneller Temperaturen, welche notwendig sind, um verdichtende Diffusionsmechanismen zu aktivieren. In diesem Zusammenhang wird außerdem eine verringerte Poren-Separation durch hohe Heizraten diskutiert [47].
- (4) Eine Verringerung des Kornwachstumsfaktors kann durch das sogenannte Two-Step-Sintering (TSS) erreicht werden, wobei vor dem Beginn des exponentiellen Kornwachstums (<90-95 %TD) eine zweite, geringere Sintertemperatur über eine längere isotherme Haltezeit verwendet wird und schließlich zu moderatem Kornwachstum führt [35,41]. Chen *et al.* [52] zeigten, dass die Optimierung des ersten Temperaturschrittes die spätere finale Korngröße maßgeblich beeinflusst und dass ein temperatursensitives kinetisches ‚Fenster‘ existiert, welches die Korngrenzendiffusion vom Kornwachstum trennt.

Auch unter Verwendung der oben genannten Methoden ist das Sintern von dichten Keramiken mit Korngrößen <100 nm weiterhin eine fordernde Aufgabe. So wurde bei den folgenden Studien gezeigt, dass das Kornwachstum von nanokristallinem ZnO unter Verwendung der zuvor genannten Ansätze zwar reduziert wird, jedoch nach vollständiger Verdichtung eine mittlere Korngröße von >1µm vorlag. Hynes *et al.* [53] erreichten mittels Heißpressen zwar Korngrößen von 500 nm, jedoch mit 95 %TD keine vollständige Verdichtung. Mazaheri *et al.* [35] erzielten mittels TSS 99 %TD und verringerten das Kornwachstum auf 1,4 µm. Roy *et al.* [54] produzierten durch kalt-isostatisches Pressen bei 350 MPa Grünkörper mit einer Gründichte von 62 %TD und konnten durch freies Sintern eine finale Korngröße von 1,5 µm erreichen.

2.1.7 Feld-aktivierte Sinter-technologie (FAST)

Die elektrische Feld-aktivierte Sinter-technologie ist ein druckunterstütztes Sinterverfahren, bei dem ein gepulster Gleichstrom bei niedriger Spannung verwendet wird. Dieses Verfahren ist in der Literatur unter anderem unter den Bezeichnungen „Spark-Plasma-Sintering“ (SPS), „Field-assisted-Sintering-Technology“ (FAST) und „Electric-current-activated-Sintering“ (ECAS) bekannt [55-60], wobei das Interesse an dieser

Methode in der Wissenschaft und Industrie seit den letzten beiden Jahrzehnten stark gestiegen ist. Der typische Aufbau einer FAST-Anlage beinhaltet eine Vakuumkammer, in welcher die Graphitmatrize zwischen zwei Metallstempel platziert wird (Abbildung 2.1-8). Die Stempel fungieren gleichzeitig als Elektrode zur Kontaktierung des gepulsten Gleichstromes, sowie als Kraftübertragung vom hydraulischen System.

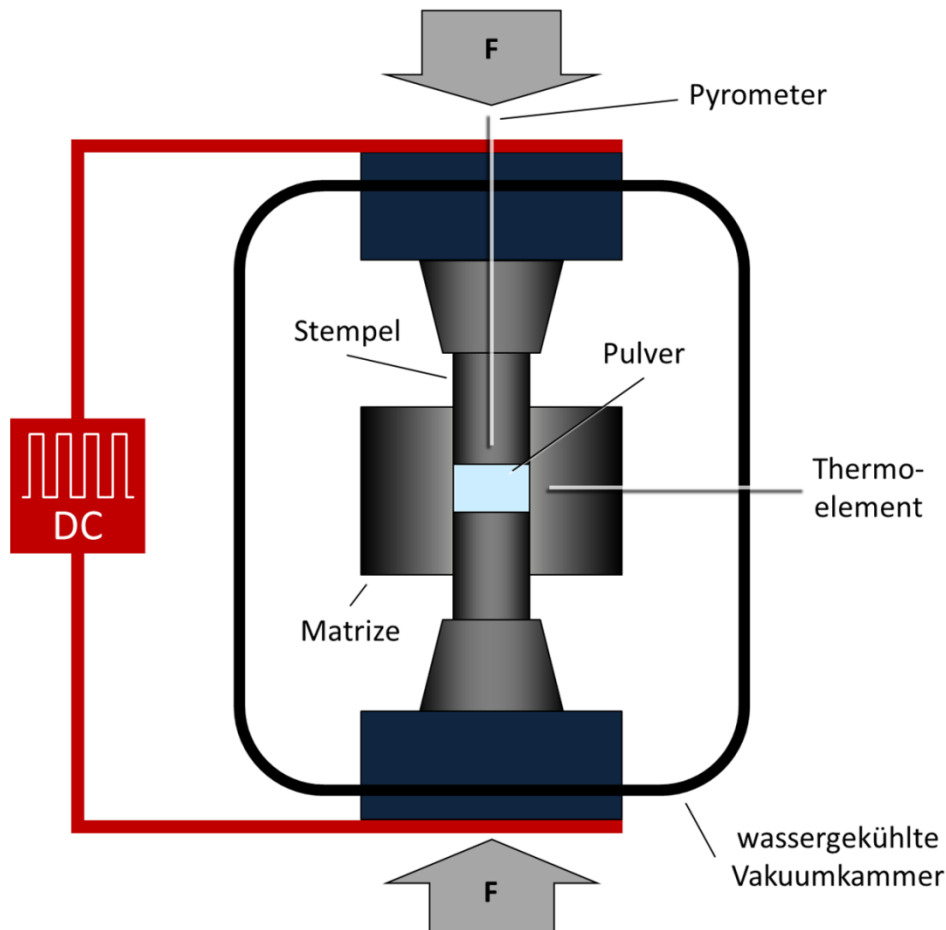


Abbildung 2.1-8: Schematische Darstellung einer elektrischen Feld aktivierten Sinteranlage.

Damit ermöglicht die Feld-aktivierte Sinter-technologie das Sintern unter mechanischem Druck wie beim Heißpressen, jedoch mit einem elektrischen Stromfluss durch die Matrize, woraus die Joul'sche Erwärmung des Materials resultiert. In Abhängigkeit von der Leitfähigkeit des Pulvers fließt der elektrische Strom entweder durch die Matrize, sofern die Leitfähigkeit des Pulvers geringer ist, als die der Matrize und erwärmt den isolierenden Formkörper indirekt durch Wärmeleitung. Im Fall eines elektrisch leitfähigen Sintermaterials erfolgt der Stromfluss durch den Formkörper und erwärmt diesen direkt durch Joul'sches Heizen. Aus diesen Grund können mittels FAST hohe Heizraten bis zu 1000 K/min realisiert werden, wohingegen beim Heißpressen die maximale Aufheizrate auf ~50 K/min begrenzt ist. Der maximal zu realisierende mechanische Druck wird durch die temperaturabhängige Bruchfestigkeit

der Graphitmatrize begrenzt und beträgt bei niedrigen Temperaturen 40-80 MPa und im Hochtemperaturbereich 100-150 MPa [55]. Die Temperaturmessung und -regelung erfolgt über ein Pyrometer oder Thermo-elemente an der Matrize.

Dabei wird das Pyrometer auf die axiale Bohrung der Stempelinnenfläche in einem Abstand von 5 mm zum Formkörper fokussiert, wie in Abbildung 2.1-8 dargestellt. Allerdings ist die Messposition je nach Hersteller unterschiedlich, weshalb unterschiedliche Probertemperaturen angenommen werden und in Publikationen zwischen Heißpressen, FAST und SPS von vermeintlich unterschiedlichen Sinter-temperaturen berichtet wird [61]. Durch die Verwendung eines Thermo-elementes werden jedoch vergleichbare Ergebnisse erzielt [61,62]. Dazu wird bei FAST und SPS das Thermo-element in einer radialen Bohrung in der Matrize im Abstand von 5 mm von der Probe platziert (Abbildung 2.1-8).

Elektrische Ströme und Felder sind dafür bekannt das Sintern von Keramiken zu beeinflussen [63-68]. Deswegen müssen daraus resultierende Effekte zusätzlich zu den Mechanismen des Heißpressens beim Sintern mittels FAST berücksichtigt werden. Dabei wird zwischen den Effekten eines elektrischen Feldes und des elektrischen Stromflusses differenziert.

Einfluss des elektrischen Feldes

Elektrische Felder sind dafür bekannt den Massetransport, die Korngrenzenmigration, sowie Defekte zu beeinflussen [55]. So kann unter einem elektrischen Feld auch in Abwesenheit des Stromflusses die Verdichtung verstärkt werden [64]. Beim Sintern mittels FAST liegen Spannungen bis maximal 10 V vor, weshalb die resultierenden Feldstärken oft zu gering sind, um einen signifikanten Effekt zu bewirken [69]. Chaim [70] beschreibt die theoretische Möglichkeit der Bildung eines Lichtbogens aufgrund von Oberflächenentladung auf den Pulverpartikeln. Dabei sollen sich die Partikeloberflächen in einem elektrischen Feld, welches stromdurchflossen wird, theoretisch aufladen und ab einer kritischen Spannung einen Lichtbogen zünden. Die Energie dieses Lichtbogens kann wiederum ein über der Partikeloberfläche befindliches Gas in ein Plasma überführen, was zur lokalen Erhitzung der Partikeloberfläche führt. Als Konsequenz starker lokaler Erwärmung kann sich eine Flüssigphase bilden und den Sinterprozess damit verstärken. Chaim [70] schlussfolgert aus der theoretischen Betrachtung der Partikelgrößen zur Entwicklung der Oberflächenspannung, dass beim Sintern mittels FAST von nanokristallinen Partikel die notwendige elektrische Spannung für die

Zündung eines Plasmas vorliegen kann. Bisher fehlt jedoch jeglicher Hinweis auf das Auftreten eines Plasmas beim FAST Sintern [71].

Einfluss des elektrischen Stromflusses

Ein weiterer Aspekt beim Sintern mittels FAST ist der elektrische Strom, welcher im Fall eines elektrisch leitfähigen Materials mit Stromdichten von mehreren kA/cm^2 durch das Pulver fließt und dadurch Effekte wie Elektromigration, elektrochemische Grenzflächenreaktionen und Peltier-Effekt an der Oberfläche des Formkörpers auslösen kann. Beim Peltier-Effekt, welcher bei Halbleitern stärker ausgeprägt ist als bei Metallen, kann die Kontaktstelle zwischen Elektrode und Halbleiter gekühlt (Anodenseite) oder erwärmt (Kathodenseite) werden und damit bis zu 10 % der Heizleistung des Prozesses betragen [55]. Darüber hinaus sinkt der elektrische Widerstand von Warmleitern (Halbleitermaterialien, wie z.B. Zinkoxid) mit steigender Temperatur, wodurch der Anteil an elektrischem Stromfluss durch den Formkörper ansteigt und die Verdichtung begünstigt wird [72]. Unter einem starken elektrischen Feld ($\sim 50\text{-}100 \text{ V/cm}$) kann dabei eine abrupte Verdichtung in Sekundenbruchteilen auftreten, was im Allgemeinen als „Flash-Sintern“ bezeichnet wird [63,73]. Ein weiterer Effekt ist die Unterdrückung des Kornwachstums mit steigender Feldstärke [73], obwohl bereits gegenteilige Ergebnisse berichtet wurden, was mit einer starken Erhitzung des Formkörpers durch Joule'sches Heizen erklärt wurde [64]. Neben Elektromigration, welche nur schwer nachzuweisen ist, werden andere Ursachen für diese Effekte diskutiert. So wird eine veränderte Defektkonzentration oder eine verstärkte Defektmobilität durch den elektrischen Strom diskutiert [55,74].

2.2 Physikalische Eigenschaften von idealen Kristallen und Zinkoxid

Im Folgenden wird zunächst die kristalline Struktur idealer und realer Kristalle betrachtet. Im Anschluss werden die physikalischen Eigenschaften von Zinkoxid (ZnO) diskutiert, welche sich aus der spezifischen Struktur ergeben. Zudem werden die elektrischen Eigenschaften und das Kornwachstum von ZnO stark von der Defektstöchiometrie beeinflusst.

Allgemeine Kristalldefekte

In realen Kristallen sind Defekte kaum zu vermeiden und insbesondere in mehrphasigen Stoffsystemen kann sich ein nichtstöchiometrisches Verhältnis der Gleichgewichtsphase einstellen, was eine erhöhte Defektdichte zur Folge hat. Defekte

werden oft anhand ihrer Dimension klassifiziert. Dabei sind 0-, 1-, 2- und 3-D Defekte entsprechend Punkt-, Linien-, Flächen- und Volumendefekte. Volumendefekte treten oft als Poren oder Einschlüsse von Fremdphasen in Erscheinung. 2-D Flächendefekte äußern sich durch Korngrenzen und Grenzflächen-Komplexionen [75]. Dagegen werden Punktdefekte mit Gitterfehlern des Kristalls assoziiert [76]. Poren und Korngrenzen wurden bereits im Kapitel 2.1.5 detailliert behandelt, weswegen an dieser Stelle insbesondere einige spezielle Punktdefekte beschrieben werden:

- (1) Wird ein Gitterplatz nicht von einem Atom besetzt, liegt eine Leerstelle vor. Dabei beschreibt ein Schottky Defekt eine Zusammenstellung von Leerstellen, welche durch das Entfernen von jeweils einer Atomsorte realisiert wird. Für ZnO äußert sich dies durch ein Leerstellenpaar für Zink und Sauerstoff (Abbildung 2.2-1(a)). Schottky-Defekte ändern die Zusammensetzung des Materials zwar nicht, erhöhen dafür die Leerstellendichte. Dennoch ist die benötigte Energie zur Schottky-Defektbildung bei stöchiometrischen Keramiken verhältnismäßig hoch, wodurch die Anzahl der Punktdefekte verglichen mit Metallen oder nichtstöchiometrischen Materialien vergleichsweise gering ausfällt [76].
- (2) Ein Zwischengitteratom liegt vor, sobald ein (Fremd-)Atom einen Zwischengitterplatz im Kristallgitter besetzt. Ein Frenkel-Defekt ist ein Paar aus Zwischengitteratom und Leerstelle, welches durch die Verschiebung eines Atoms vom Gitterplatz auf eine Zwischengitterposition erzeugt wird (Abbildung 2.2-1(b)).

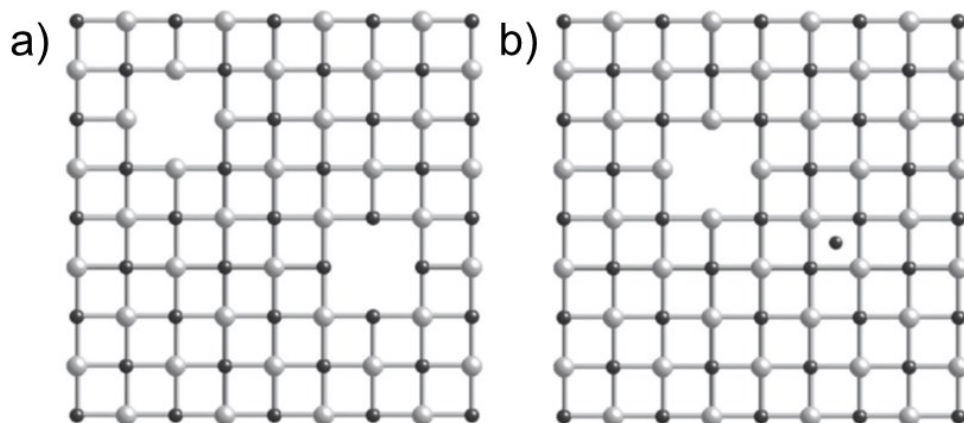


Abbildung 2.2-1: Schematische 2D Darstellung eines Defektes nach (a) Schottky und (b) Frenkel. Übernommen von [76].

Die Kröger-Vink-Notation kann zur Beschreibung der Bildung und Wechselwirkung von Punktdefekten verwendet werden. Dabei werden die Defekte im allgemeinen Fall durch A_p^c mit A der Spezies, c der relativen Ladung zum idealen

Kristall und P der Position im Kristall beschrieben. Die Spezies wird im Fall eines binären Metalloxides durch: M (Metall), O (Sauerstoff), V (Leerstelle), e (Elektron) und h (Elektronenloch) benannt. Die Ladung des Defektes, relativ zur Idealkristallstruktur, wird durch $'$ (negativ), \bullet (positiv) und x (neutral) ausgedrückt, wohingegen die Position des Defektes durch das jeweilige Element oder i für einen Zwischengitterplatz beschrieben wird. Somit wird ein einfach geladenes Zink-Zwischengitteratom mit Zn_i^\bullet notiert.

2.2.1 Kristallstruktur von ZnO

ZnO ist ein Verbundhalbleiter mit direkter Bandlücke von 3,3 eV und weist in der hexagonalen Wurtzit-Struktur die Gitterparametern $a_1 = a_2$ (3,247 Å) und c (5,206 Å) mit einem Verhältnis von $c/a = 1,6$ auf. Die Einheitszelle kann in c -Richtung als Stapelfolge von Ebenen mit hexagonal dichtgepackten Zn^{2+} , bzw. O^{2-} Ionen im A-B-A-B Muster betrachtet werden (Abbildung 2.2-2). Dabei wird die eine Atomsorte in tetraedischer Form von vier Atomen der jeweils anderen Art umgeben. Anhand der Kristallstruktur kann unter anderem die Piezoelektrizität von ZnO erklärt werden, die aus der nichtzentrischen Symmetrie der Einheitszelle resultiert. Im hexagonalen Kristallsystem stehen die Raumrichtungen nicht zwingend orthogonal zur Bildebene, wie dies im kubischen System der Fall ist.

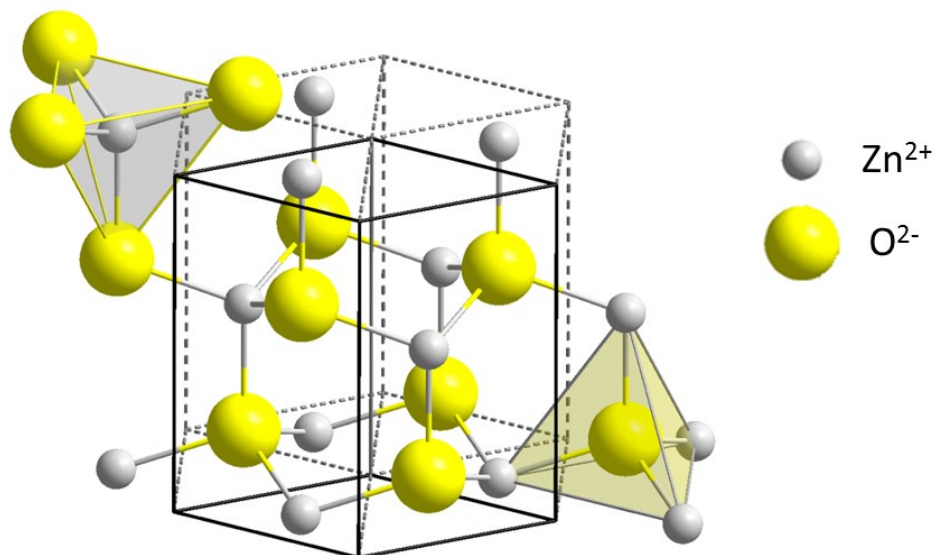


Abbildung 2.2-2: Hexagonales Kristallsystem von ZnO.

Dieser Umstand wird in Abbildung 2.2-3 verdeutlicht. So ist die Indizierung anhand der Miller-Bravais-Notation für die Betrachtung der Symmetrie äquivalenter Ebenen im hexagonalen Kristallsystem hilfreich. Dabei werden die Millersche Indizes

(hkl) um einen weitere Variable $i = -(h + k)$ erweitert, wobei die Ebenen $(10\bar{1}0)$, $(\bar{1}010)$, $(0\bar{1}10)$, $(01\bar{1}0)$, $(\bar{1}100)$ und $(1\bar{1}00)$ die sechs Prismenflächen des hexagonalen Gitters abbilden [76].

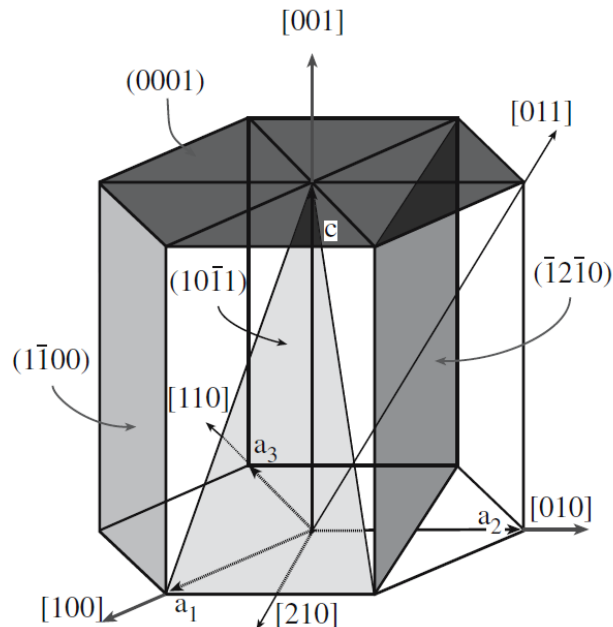


Abbildung 2.2-3: Indizes von kristallinen Ebenen (Miller-Bravais Notation) und Raumrichtungen (Miller Notation) in der hexagonalen Einheitszelle [76].

Defekte in ZnO

Gelöste Fremdatome können als Punktdefekte im Festkörper betrachtet werden. Dabei können Fremdatome Gitter- und Zwischengitterplätze besetzen. Im Vergleich zu Metallen muss bei Keramiken aufgrund des ionischen Bindungsanteils die Ladungsneutralität bei der Dotierung mit Fremdatomen beachtet werden [76]. Für ZnO kann die Frenkel Defektordnung durch Gleichung (2.11) beschrieben werden.

$$Zn_{Zn}^x = Zn_i^{\bullet\bullet} + V_{Zn}'' \quad (2.11)$$

Wasserstoffdotierung

Wasserstoff ist eine Verunreinigung, welche in jedem oxydischem Material auftritt und zudem einen maßgeblichen Effekt auf die elektrischen Eigenschaften aufweisen kann [77]. Die intrinsische n -Typ Leitfähigkeit von ZnO wurde in der Vergangenheit fälschlicherweise nativen Defekten zugeschrieben, wobei ein Ursprung in geringen Wasserstoffverunreinigungen als wahrscheinlicher gilt [78]. Theoretische [79] und experimentelle Untersuchungen [80] belegen, dass Wasserstoff bei ZnO eine

n-Typ Dotierung ausbildet. Janotti *et al.* [81] zeigen anhand von Simulationen, dass Wasserstoff eine energetisch günstige Position auf Zwischengitterplätzen in der Nähe von Sauerstoffleerstellen besetzt.

Die Untersuchung der durch die Wasserstoffdotierung induzierten Defekte ist durch eine Vielzahl an Methoden gegeben. Für ZnO wurde bereits mit spektroskopischen Verfahren, wie Elektronen-Spin-Resonanz [82], Photolumineszenz [83], Festphasen-NMR [84], Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie [85,86], Raman-Spektroskopie [87] und Infrarotspektroskopie [88] erfolgreiche Untersuchungen durchgeführt. Darüber hinaus kann die Ladungsträgerkonzentration anhand von Hall-Effekt-Messungen [89] bestimmt werden.

2.2.2 Elektrische Eigenschaften von ZnO

Im Falle von ZnO als Halbleiter werden die elektrischen Materialeigenschaften neben dem Einfluss von Kristalldefekten auch durch die Dotierung mit Fremdatomen bestimmt, was in *n*- und *p*-Typ Leitfähigkeit resultieren kann. Mithilfe der Impedanzspektroskopie kann unter bestimmten Voraussetzungen zwischen der Leitfähigkeit von Korngrenzen und Korninnerem differenziert werden. Dabei wird der komplexe Widerstand Z^* als Funktion der Kreisfrequenz ω_0 bestimmt. Wird an ein System ein sinusförmiges Signal angelegt, resultiert ein Wechselstrom mit einer Phasenverschiebung φ . Dieser Zusammenhang erlaubt die Berechnung des realen ($\text{Re}(Z)$) und des imaginären ($\text{Im}(Z)$) Anteils der Impedanz nach Gleichung (2.12).

$$Z^* = \frac{U(\omega_0)}{I(\omega_0)} = |Z|e^{i\varphi} = \text{Re}(Z) - i\text{Im}(Z) \quad (2.12)$$

Das Brick-Layer-Modell betrachtet polykristalline Materialien unter der Annahme, dass die Korngrenzen und die Körner in einer Probe jeweils durch ihren Widerstand R und die Kapazität C beschrieben werden können. Abbildung 2.2-4 beschreibt das dazugehörige Ersatzschaltbild mit Widerstand und Kapazität für Korn (R_G, C_G) und Korngrenze (R_{GB}, C_{GB}) in Parallelschaltung, den Übergangswiderstand der Ladung R_{ct} und das Warburg Diffusionselement W . P_{dl} repräsentiert die Grenzflächeneigenschaften zwischen Elektrode und Probe. Mit diesem Model wird eine Trennung des Signals für Korn und Korngrenze bezüglich des elektrischen Widerstandes und der Kapazität ermöglicht.

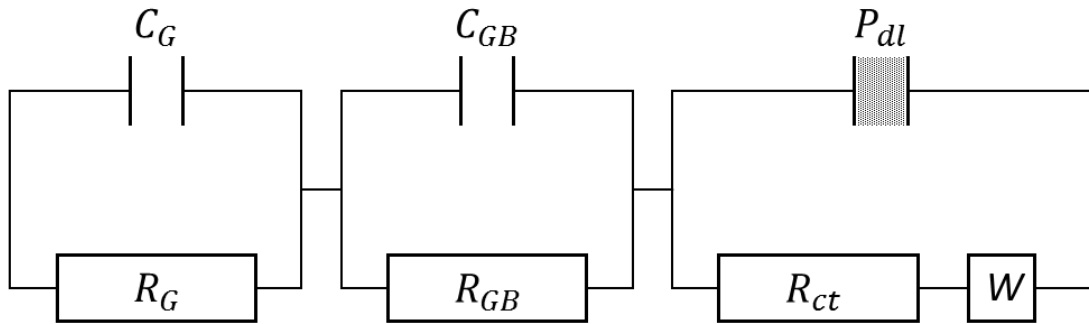


Abbildung 2.2-4: Ersatzschaltbild für das Modell eines polykristallinen Materials.

Tabelle 2.2-1 benennt physikalische Ursachen für mögliche Kapazitätswerte. So ist für den Kornbereich eine Kapazität von 10^{-12} F erwartet, wohingegen Korngrenzen um einige Größenordnungen höhere Kapazitäten aufweisen [90].

Tabelle 2.2-1: Zuordnung von Kapazitäten auf physikalische Phänomene. [90]

Kapazität [F]	physikalische Ursache/ Bereich
10^{-12}	Korn
10^{-11}	Zweitphase
10^{-11} - 10^{-8}	Korngrenze
10^{-9} - 10^{-7}	Oberflächenschicht
10^{-7} - 10^{-5}	Grenzfläche zwischen Elektrode und Probe
10^{-5}	elektrochemische Reaktion

Die Ionenleitfähigkeit eines Ionenleiters beruht auf dem Ladungsträgertransport über Kristalldefekte. Im Falle des Transportes über den Leerstellen- oder Zwischengittermechanismus korreliert die Konzentration der Ladungsträger n mit der Defektkonzentration im Kristall. Die Ladungsträgermobilität μ in einem Kristall beschreibt die Bewegung der Ladungsträger und wird durch die Nernst-Einstein-Beziehung durch Gleichung (2.13) ausgedrückt:

$$\mu = \frac{qD}{k_B T}, \quad (2.13)$$

mit q als Ladung, k_B der Boltzmann-Konstante und T der absoluten Temperatur. Der Sprung eines Ions auf einen energetisch äquivalenten, unbesetzten (Zwischen-) Gitterplatz wird phänomenologisch durch die Ionenleitfähigkeit σ nach Gleichung (2.14) beschrieben.

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (2.14)$$

Durch Kombination dieser beiden Gleichungen mit Gleichung (2.4) folgt:

$$\sigma \propto \frac{K}{T} \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right), \quad (2.15)$$

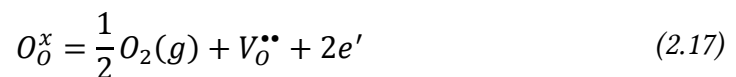
mit K als Konstante, welche die Ladungsträgermobilität und die Ladung beinhaltet. Nach Variablentrennung und Logarithmieren ergibt sich die Aktivierungsenergie aus dem Anstieg der Arrhenius-Darstellung in Gleichung (2.16):

$$\sigma \cdot T \propto \ln(K) - \frac{1}{T} \cdot \frac{Q}{k_B}. \quad (2.16)$$

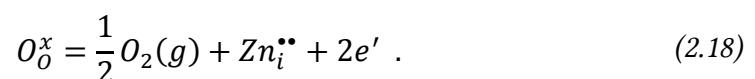
2.2.3 Sinteratmosphäre und Defektstöchiometrie von ZnO

Die Sinteratmosphäre hat einen signifikanten Einfluss auf die Verdichtung und die Gefügeentwicklung. So ist hinlänglich bekannt, dass der Sauerstoffpartialdruck unter anderem die Stöchiometrie von Metalloxiden und damit die Leerstellenkonzentration beeinflussen kann. In Form von Wasserdampf kann die Chemisorption von Wasser zur Bildung von Hydroxiden führen und damit den Materietransport zugunsten der Verdampfung und Kondensation verschieben. Außerdem wird der Dihedralwinkel, in Form der Oberflächenspannung (γ_s) durch die Atmosphäre modifiziert.

Die Defektkonzentration von ZnO entwickelt sich in Abhängigkeit zur Temperatur und zum Sauerstoffpartialdruck [91]. Somit kann ZnO reduziert werden, indem Sauerstoff in die Gasphase entweicht und doppelt, beziehungsweise einfach geladene Sauerstoffleerstellen oder Zink-Zwischengitterstellen bildet [92]. Dies wird am Beispiel für einfach geladene Defekte mit den Gleichungen (2.17) und (2.18) unter Verwendung der Kröger-Vink Notation erläutert:



und



Je nach gebildetem Defekttyp besteht zum Defektgleichgewicht eine proportionale Abhängigkeit zum Sauerstoffpartialdruck von $p(O_2)^{-1/2}$ für einfach geladene Sauerstoffleerstellen und $p(O_2)^{-1/4}$ für doppelt geladene Sauerstoffleerstellen auf die elektrische Leitfähigkeit [92].

2.2.4 Morphologische und kristalline Texturausbildung von ZnO

Das Wachstum von Körnern in einem polykristallinem Gefüge kann eine Textur nach sich ziehen, worunter eine bevorzugte Anordnung von Körnern oder kristallographischen Achsen verstanden wird [93]. Dabei muss eine morphologische Textur nicht zwingend gleichzeitig mit einer kristallinen Vorzugsorientierung auftreten. Trotzdem hängen die meisten kristallinen Eigenschaften von der kristallographischen Richtung ab, wobei die Verteilung der Kristallite und die intrinsische kristalline Anisotropie mit der makroskopischen Anisotropie eines texturierten polykristallinen Materials korrelieren [93]. Die Texturausbildung während des Vergrößerungsprozesses kann anhand anisotroper Grenzflächenenergien verstanden werden, wobei ZnO aufgrund seiner polaren Struktur für die (0002) Ebene eine höhere Grenzflächenenergie aufweist, als für die $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ Ebenen [94-96].

ZnO ist für die bevorzugte Wachstumsrichtung entlang der polaren c-Achse des ZnO Kristallgitters bekannt, was vor allem bei der Synthese von stäbchenförmigen Partikeln [97,98] oder dünnen Filmen [99] beobachtet wird. Trotzdem haben zahlreiche Sinterstudien [25,31,35,54,100,101] für reines ZnO gezeigt, dass sich sphärische Partikel zu polyedrischen Körnern mit quasi-gobularer Form entwickeln. Dabei trat die isotrope Morphologie der Körner unabhängig vom Sinterprozess (freies Sintern, Heißpressen, FAST) oder initialer Partikelgröße (Makro- bis Nanopulver) auf. Beim Heißpressen von Partikeln mit nicht-sphärischer Morphologie (z.B. längliche Partikel) können diese unter dem Druck rotieren und sich senkrecht dazu ausrichten, was in diesem Fall einen wichtigen Mechanismus zur Texturentwicklung darstellt [102]. Zur Erzeugung von einer morphologischen Textur, in Form von langgestreckten Körnern, existieren in der Literatur hinreichend viele Beispiele anhand vom Sintern stäbchenförmiger ZnO Pulverpartikel. Keskinbora *et al.* [103] erzeugten Grünkörper mit ausgerichteten Partikeln durch Schlickerguss aus einer Suspension mit unterschiedlichem Anteil an stäbchenförmigen ZnO Partikeln unter Rotation in einem starken magnetischen Feld (12 Tesla). Anschließend wurden die Grünkörper kaltisostatisch gepresst und bei 1200 °C frei gesintert. Für einen Anteil von weniger als 2 vol% der stäbchenförmigen Partikel liegt eine verstärkte Verdichtung im Vergleich zu Grünkörpern mit ungeordneten Partikeln vor. Suvaci *et al.* [104] erzeugten nach dem freien Sintern ein texturiertes Gefüge in vollständig verdichteten ZnO Varistoren mittels Folienguss von stäbchenförmigen Partikeln. Ning *et al.* [105] realisierten eine kristalline Texturierung von ZnO durch Grünkörper aus extrudierten Schichten von orientierten stäbchenförmigen Partikeln. Nach dem Sintern lag jedoch ein

morphologisch isotropes Gefüge vor. Díaz-Chao *et al.* [106] sinterten Plättchen förmige aluminiumdotierte ZnO Kristalle mittels FAST und erhielten ebenfalls ein isotropes Gefüge mit einer bevorzugten Textur der kristallinen c-Achse senkrecht zum uniaxialen Druck. Damit wurde eine Erhöhung der Leitfähigkeit entlang der c-Achsen orientierten Kristalle gegenüber der Richtung parallel zum uniaxialen Druck gemessen. Unabhängig von der kristallinen Textur wurde jedoch ebenfalls keine morphologische Anisotropie des Gefüges festgestellt.

Insgesamt wirkt sich eine Texturierung oft auf die physikalischen Eigenschaften eines Materials aus, was für gesintertes ZnO anhand der elektrischen [105] und optoelektronischen [107] Eigenschaften gezeigt wurde, wobei zum Beispiel eine Anisotropie der elektrischen Eigenschaften [105,106] für die keramische Elektroindustrie interessant erscheint.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Pulvercharakterisierung

Für die FAST Sinterstudien wurden zwei verschiedene ZnO Pulver verwendet. Hauptsächlich fand in der vorliegenden Arbeit das kommerzielle Nanopulver NG20¹ Verwendung, welches laut Herstellerdatenblatt eine Reinheit von 99,99 % und eine Primärpartikelgröße zwischen 20-50 nm aufweist. Zum Vergleich wurde das submikroskopische ZnO Pulver NA90² herangezogen. Das NA90 weist eine Reinheit von 99,9 % und eine Partikelgröße von 90-210 nm auf. Im Folgenden wurden die Kristallitgrößen mittels Scherrer-Analyse ermittelt und die Primärpartikel- und Korngrößen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) bestimmt.

Scherrer-Analyse mittels XRD

Die Scherrer-Analyse wurde an Röntgenpulverdiffraktogrammen durchgeführt. Die Reflexe wurden anhand von Pseudo-Voigt Funktionen mit der Software Origin³ angeglichen und die Kristallitgröße anhand der (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) und (0002) Braggreflexe mithilfe der Scherrer-Gleichung (3.1) bestimmt.

$$D = \frac{k\lambda}{\cos 2\theta \sqrt{(\beta^2 - \chi^2)}} \quad (3.1)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der Röntgenquelle (1,540598 Å), k der Scherrer-Formfaktor, β die Halbwertsbreite an der Position eines Beugungswinkels 2θ , χ die instrumentelle Reflexverbreiterung und D die Dimension der geordneten Kristalldomäne, welche kleiner oder gleich der Kristallitgröße sein kann. Die instrumentelle Reflexverbreiterung wurde an einem Quarzstandard bestimmt, welcher aufgrund einer Kristallitgröße von 5 μm keine Reflexverbreiterung aufweist. Als Scherrer-Formfaktor wurde $k = 0,94$ verwendet [108]. Die Scherrer-Analyse wurde ebenfalls an (teil-)gesinterten Nanokeramiken durchgeführt, für welche eine mittels REM bestätigte mittlere Korngröße von <100 nm vorlag.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Im Folgenden wurde die Größenverteilung der Primärpartikel beider ZnO Pulver mittels Transmissionselektronenmikroskopie⁴ bei einer Beschleunigungsspannung

¹ Nanogate AG, Quierschied-Göttelborn, Deutschland.

² Nanostructured & Amorphous Materials Inc., Houston, USA.

³ Version 8.5, OriginLab.

⁴ JEM-3010, JEOL, Akishima, Japan.

von 300 keV untersucht. Die jeweiligen ZnO Pulver wurden in einem Becherglas mit Ethanol im Ultraschallbad dispergiert und anschließend auf einen Kupfer-Kohlelochfilm aufgetragen. Hierzu wurden die Aufnahmen grafisch mithilfe von ImageJ⁵ ausgewertet, wobei die Partikel mittels Ellipsen gefittet und der äquivalente Partikeldurchmesser aus der Partikelfläche bestimmt wurde. Das Verhältnis der Hauptachsen der gefitteten Ellipsen ermöglicht die Bestimmung vom Aspektverhältnis der Partikel. Dabei wurde je Größenverteilung 200-400 Partikel vermessen.

3.2 Sintern

Bei den Sinterstudien wurden die ZnO Pulver mittels Feld-aktivierter Sinter-technologie auf ihr Verdichtungsverhalten untersucht. Das Hauptaugenmerk lag auf dem Einfluss von gebundenem Wasser auf das Sintern von nanokristallinem ZnO. Dazu wurden die ZnO Pulver getrocknet oder unter definierten Bedingungen befeuchtet. Zusätzlich wurden an dem nanokristallinen Pulver (NG20) Sinterversuche unter oxidierender und reduzierender Atmosphäre in einem Rohrofen durchgeführt.

3.2.1 Pulverprozessierung

Vor der Befüllung der Graphitmatrize wurde 3 g des Pulvers für jeweils 24 h entweder im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet oder im Klimaschrank⁶ bei 20 °C und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit (r.F.) befeuchtet. Nach der Lagerung wurde das Pulver (im Klimaschrank) in die Graphitmatrize gefüllt, in einem Gefrierbeutel luftdicht verpackt und für 1 Minute bei einem uniaxialen Druck von 50 MPa vorgepresst. Daraufhin wurde die Matrize direkt in die FAST Anlage installiert und die Vakuumkammer evakuiert. Als Alternative zur Befeuchtung des Pulvers im Klimaschrank wurde deionisiertes Wasser mithilfe einer Mikropipette direkt auf das unbehandelte Pulver zwischen dem uniaxialen Vorpressen von 16 MPa und 50 MPa gegeben. Der Masseanteil von Wasser im Grünkörper $\omega = m_{H_2O} / m_{ZnO} + m_{H_2O}$ beträgt 1,6 Ma%⁷, womit eine vergleichbare Befeuchtung des Pulvers zur Lagerung im Klimaschrank erzielt wird.

3.2.2 Sintern mittels Feld-aktivierter Sinter-technologie (FAST)

Die Sinterexperimente erfolgten standardmäßig an einer FAST-Anlage⁸. Für das FAST-Sintern wurden standardmäßig Graphitmatrizen⁹ mit einem Durchmesser von

⁵ ImageJ v1.45s, National Institute of Health, USA.

⁶ KBF 240, Binder GmbH, Tuttlingen, Deutschland.

⁷ Anmerkung: Dies entspricht dem initialen Wassergehalt im Grünkörperzustand.

⁸ HP-D5, FCT Systeme Rauenstein, Deutschland.

⁹ Typ 2333, Mersen, Paris, Frankreich.

20 mm verwendet. Die Innenflächen der Matrize und die Stirnfläche der Stempel wurden mit 0,4 mm dünner Graphitfolie ausgekleidet, um ein Verschweißen der keramischen Pulver mit dem Graphit zu vermeiden und die elektrische Kontaktierung zu erhöhen. Die Außenseite der Matrize wurde zur Verringerung des thermischen Gradienten mit einem Kohlenstofffilz ummantelt.

Um den Effekt des elektrischen Stromflusses auf das Verdichtungsverhalten von NG20 zu untersuchen wurde der Formkörper gegen den elektrischen Stromfluss isoliert. Dazu wurde der Aufbau von Matrize und Stempel modifiziert, indem Scheiben aus vollständig verdichtetem Aluminiumoxid¹⁰ (Al_2O_3) zwischen Formkörper und Graphitstempel platziert wurden (Abbildung 3.2-1(b)). Der spezifische elektrische Widerstand der Aluminiumoxidscheiben beträgt laut Herstellerangaben $10^{13} \Omega\text{cm}$ bei 25°C und $10^9 \Omega\text{cm}$ bei 900°C , wodurch ein Stromfluss auch durch einen elektrisch leitfähigen Formkörper blockiert wird.

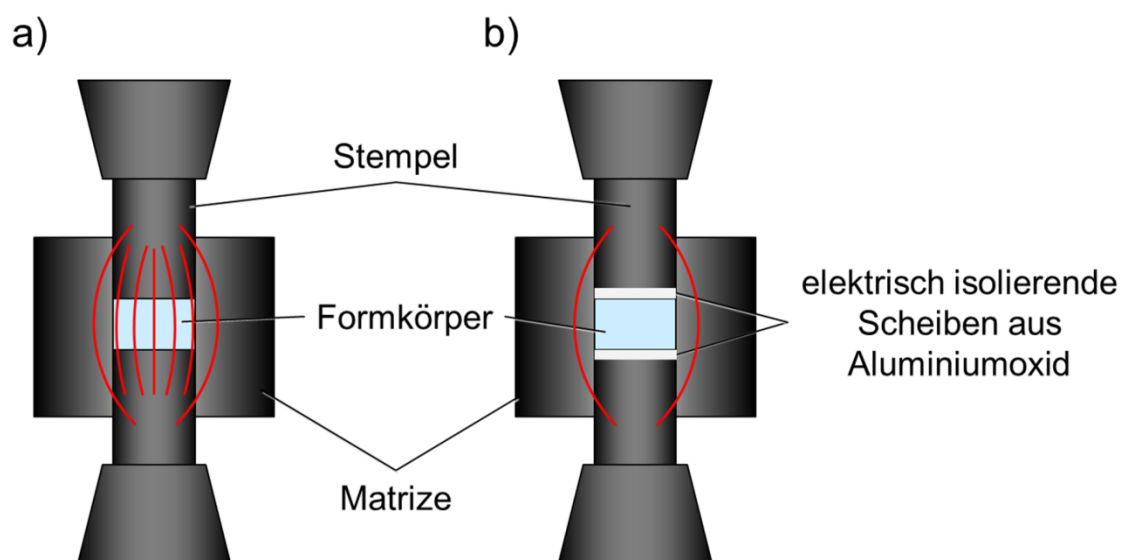


Abbildung 3.2-1: Schematische Darstellung eines Aufbaus mit (a) und ohne (b) elektrischer Isolierung des keramischen Grünkörpers. Die roten Linien symbolisieren den theoretischen Stromfluss für ein leitfähiges Pulver.

Vor dem Beginn des Temperaturprogrammes wurde die Vakuumkammer auf einen Gasdruck von 1 mbar evakuiert, daraufhin mit Argon (99,999 %) geflutet und anschließend erneut evakuiert. Die maximalen Sintertemperaturen betragen standardmäßig 400°C für befeuchtetes Pulver und 800°C für getrocknetes Pulver, sofern nicht anders angegeben. Zu Beginn wurde auf den Formkörper ein uniaxialer Druck von 50 MPa aufgebracht. Anschließend erfolgte das Heizen mit einer Rate von

¹⁰ Rubalit710, CeramTec, Plochingen, Deutschland.

100 K/min. Die Temperaturmessung und -regelung wurden über ein Typ-K Thermoelement realisiert, welches in einer radialen Bohrung mit einem Abstand von 5 mm zum Formkörper fixiert war. Als Pulsmuster wurde 25 msec : 5 msec (an : aus) für das Heizen gewählt [31]. Aufgrund der thermischen und mechanischen Verformung während des Sinterprozesses war eine Kalibrierung des Traversenweges notwendig. Dazu wurde der Traversenweg für ein jeweiliges Temperatur-/Lastprogramm anhand einer vollständig verdichteten Probe aufgezeichnet. Die Differenz vom Traversenweg der Pulverprobe und der vollständig verdichteten Probe ergibt die Längenänderung, welche der Verdichtung zugeordnet werden kann. Dabei beträgt die Messgenauigkeit des Systems $\pm 10 \mu\text{m}$.

3.2.3 Sintern unter definierter Atmosphäre

Eine vergleichende Studie unter einer konstanten, definierten Sinteratmosphäre wurde an einem Rohrofen¹¹ aus Quarzglas mit eingeschobenem Korundrohr durchgeführt. Dabei wurde der Rohrofen unter Normaldruck und einer konstanten Durchflussrate von 200 Nml mit reinem Argongas¹² (Ar_2), bzw. mit 2 vol% Wasserstoff (H_2) durchflutet. Für eine vergleichende Studie wurde das jeweilige trockene Gas (Ar_2 , bzw. $\text{Ar}_2 + 2 \% \text{H}_2$) zusätzlich mit Wasserdampf angereichert, indem das Gas vor Eintritt in den Rohrofen durch ein geheiztes Wasserbad geleitet wurde. An dem Ein- und Ausgang des Rohrofens wurden Temperatur und Wasserdampfanteil der Atmosphäre mittels Feuchtigkeitssensoren bestimmt und ein Wasserdampfanteil von 10 vol% über die Regelung der Wasserbadtemperatur eingestellt. Für die Versuche wurden Formkörper aus NG20 Pulver unter trockenen Bedingungen mit 50 MPa auf eine Gründichte von 43 %TD gepresst ($r = 10 \text{ mm}$, $h = 4 \text{ mm}$). Die Proben wurden mittig im Rohrofen platziert und das Quarzglasrohr mit Flanschen luftdicht verschlossen. Das Sinterrohr wurde vor Versuchsbeginn für eine Stunde mit dem jeweiligen Gasgemisch durchspült, um Fremdgase zu entfernen. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Thermoelement vom Typ K, welches an dem Korundrohr 5 mm oberhalb der Probe gelagert wurde. Das Temperaturprogramm folgte bei einer Heizrate von 10 K/min bis zu einer maximalen Sintertemperatur von 700 °C, bzw. 800 °C. Die Haltezeiten wurden zwischen 30 und 90 Minuten variiert.

¹¹ RS 120/750/11, Nabetherm GmbH, Lilienthal, Deutschland.

¹² Reinheit 99,999 %, Linde GmbH, Deutschland.

3.3 Probencharakterisierung

Die weitere Charakterisierung bezieht sich ausschließlich auf das nanokristalline ZnO (NG20) und untergliedert sich in mehrere Bereiche. Die Bewertung der Gefügeentwicklung erfolgt durch die Analyse der Orientierungs- und Größenentwicklung von Körnern und Poren, sowie der Analyse der morphologischen und kristallinen Textur. Die elektrischen Eigenschaften wurden mittels Impedanzmessungen untersucht. Der Wasserstoffanteil in den vollständig verdichteten ZnO Proben wurde mittels Glimmentladungsspektroskopie quantifiziert. Zusätzlich wurde die Defektstöchiometrie der gesinterten ZnO Proben mittels Photolumineszenz-, Elektronenspinresonanz- und UV-VIS-Spektroskopie charakterisiert. Abschließend erfolgte eine Bewertung der mechanischen Grenzflächeneigenschaften an teilgesinterten ZnO Proben durch Härte- und Risszähigkeitsmessungen.

3.3.1 Gefügepräparation

Bei der Mikrostrukturanalyse wurden Querschnitte der mittels FAST gesinterten Proben in zwei Richtungen, parallel und senkrecht zum aufgetragenen axialen Druck, untersucht. Für die Charakterisierung in paralleler Richtung zum aufgetragenen Druck (im Folgenden „axiale Richtung; „z“) wurde die Probehöhe mittels Schleifen halbiert. Für die Charakterisierung der Querschnittsfläche (im Folgenden „radiale Richtung“; „x-y“) wurde mithilfe einer Diamantdrahtsäge eine quaderförmige Probe mit einer Dicke von 1,5 mm heraus getrennt (Abbildung 3.3-1). Anschließend wurden die zu untersuchenden Oberflächen geschliffen¹³ und für 5 Minuten mit einer Mischoxidsuspension¹⁴ endpoliert.

¹³ SiC Schleifpapier, jeweils 2 Minuten mit 800, 2000 & 4000er Körnung.

¹⁴ MasterPolish, (Al₂O₃ & SiO₂, d₅₀ = 0,05 µm; pH ~9), Buehler, Minnesota, USA.

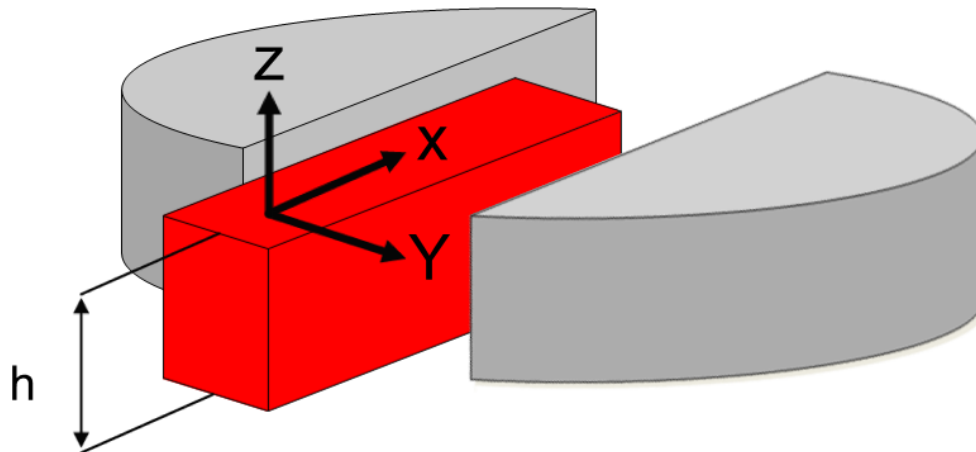


Abbildung 3.3-1: Präparation einer balkenförmigen Probe für die Mikrostrukturanalyse.

3.3.2 Gefügeanalyse

Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HRREM)

Für die hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie¹⁵ wurden polierte ZnO Proben ohne zusätzliche Beschichtung oder Behandlung am Probenhalter mit Leitsilberlack befestigt und bei einer Beschleunigungsspannung von 5 keV analysiert. Die mittlere Korngröße wurde anhand der Linienschnittmethode nach der ASTM E 112-95 bestimmt. Zur Vermessung der Linienschnitte wurde das Programm LINC¹⁶ verwendet, wobei zur Berechnung der mittleren Korngröße ein Korrekturfaktor von 1,56 [109] verwendet wurde. Mit der Bildverarbeitungssoftware ImageJ¹⁷ wurde die Größenverteilung der Körner (1000-1400 / Verteilung) mittels Schwellwertmethode und unter Berücksichtigung des Proportionalitätsfaktors von 1,56 bestimmt. Zusätzlich wurden die Körner mit Ellipsen derselben Orientierung, Fläche und dem Verhältnis von Länge zu Breite angepasst, wodurch für jedes einzelne Korn das Aspektverhältnis und der Orientierungswinkels α , bezüglich der Probengeometrie, bestimmt werden konnte (Abbildung 3.3-2).

¹⁵ Auriga60, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland.

¹⁶ LINC v2.31, AG Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe, TU Darmstadt, Deutschland.

¹⁷ ImageJ v1.45s, National Institute of Health, USA.

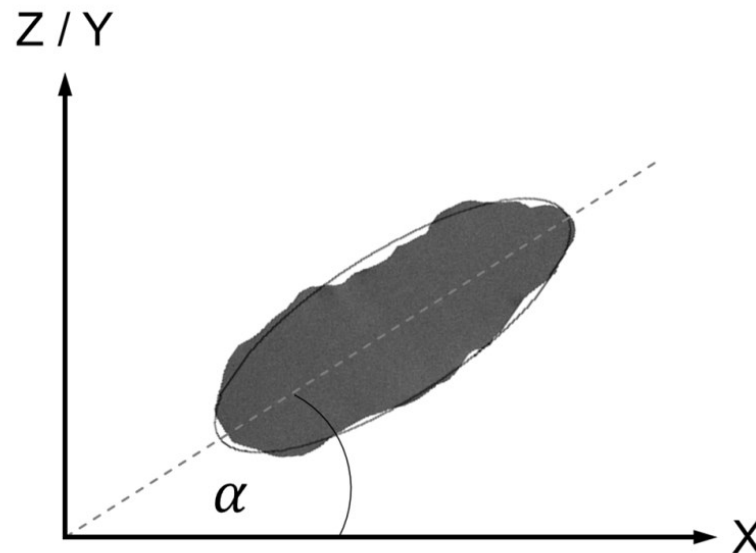


Abbildung 3.3-2: Schematische Darstellung zur Gefügeanalyse von Kornorientierung (Orientierungswinkel α) und Aspektverhältnis durch die Anpassung mit einer Ellipse.

Die Auswertung zu den Poren erfolgte äquivalent. Vergleichend zur Dichtebestimmung nach dem Prinzip von Archimedes wurde die relative Dichte der Proben mithilfe von ImageJ anhand des Flächenverhältnisses von Poren zur Probenoberfläche berechnet. Der Vergleich ergab keinen signifikanten Unterschied.

Quecksilberdruck- porosimetrie (Hg- porosimetrie)

Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung an NG20 Proben mit offener Porosität (72 - 83 %TD) wurde ein Quecksilberdruckporosimeter¹⁸ verwendet. Das Quecksilber wurde durch einen äußeren Druck in die Porenkanäle gedrückt. Dabei wird angenommen, dass Poren mit einer zylinderförmigen Form vorliegen und das Quecksilber die Porenkanäle nicht benetzt. Der Porenradius berechnet sich nach der Washburn-Gleichung (3.2), mit $\gamma_{sv} = 4,8 \text{ N/m}$ als Oberflächenspannung des flüssigen Quecksilbers zum Gas, $\alpha_{Hg} = 141^\circ$ als Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Festkörper, sowie p_{Hg} dem gemessenen Druck.

$$r = -2 \cdot \frac{\gamma_{sv} \cdot \cos(\alpha_{Hg})}{p_{Hg}} \quad (3.2)$$

Texturanalyse

Die Texturanalyse erfolgte anhand von Rietveld-Verfeinerung von Röntgendiffraktogrammen, sowie mittels EBSD Messungen an polierten Proben im REM. Die

¹⁸ Pascal440 Porosimeter, CE Elantech, Inc, New Jersey, USA.

XRD Analyse¹⁹ erfolgte an polierten ZnO Proben mit Cu-K_α-Strahlung (1,540598 Å) bei dem Betrieb unter 40 kV und 40 mA mit einer Schrittweite von $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. Die Simulation der Röntgendiffraktogramme durch die Rietveld-Methode erfolgte unter Verwendung der Software Topas²⁰. Für die Bestimmung des Grades der bevorzugten Orientierung η an FAST gesinterten NG20 Proben wurde der March-Dollase-Parameter r nach der Gleichung (3.3) verwendet [110]. Dabei beschreibt der March-Dollase-Parameter die Form der March Funktion, welche zur Anpassung der Braggreflexe bei der Rietveld-Verfeinerung Verwendung findet. Ein Wert von $r = 1$ steht für eine wahllose Anordnung im Material, während 100 % bevorzugte Orientierung mit einem Wert von $r = 0$ erreicht wird [111].

$$\eta = 100 \% \cdot \sqrt{\left[\frac{(1-r)^3}{1-r^3} \right]} \quad (3.3)$$

Die EBSD-Messung²¹ erfolgte an endpolierten ZnO Proben unter einer Beschleunigungsspannung von 15 keV mit einem Kippwinkel von 70° und einer Schrittweite von 50 nm. Bei der EBSD Untersuchung wurden je Probe 300-800 Körner analysiert, wobei eine hohe Indizierungsrate von >95 % vorlag.

3.3.3 Elektrische Charakterisierung

Die Messungen der Impedanzspektroskopie zur Bestimmung des komplexen Widerstandes erfolgte an quaderförmigen²² ZnO Proben, welche bis zu einer 4000er Körnung trocken geschliffen wurden. Die Bedampfung²³ der Quaderstirnflächen erfolgte für 3 Minuten mit Gold, um die elektrische Kontaktierung zu gewährleisten. Anschließend wurden Silberdrähte mit Leitsilberlack an den Probenelektroden befestigt und bei 65°C für 12 Stunden im Trockenschrank gelagert. Die Messung erfolgte in einem abgeschirmten Temperaturmessstand²⁴ bei Temperaturschritten von 10 K zwischen -30°C und 90°C , wobei die Proben jeweils für 45 Minuten vor jeder Messung bei konstanter Temperatur gelagert wurden. Die Messungen erfolgten über ein Impedanzspektrometer²⁵, wobei je Messpunkt der Mittelwert aus 5

¹⁹ D8-Discover, Bruker AXS, Billerica, USA.

²⁰ Diffract.Suite, Bruker, Billerica, USA.

²¹ Auriga60, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland.

²² Die Probenmaße betragen $16,5 \times 2,2 \times 1,5 \text{ mm}^3$.

²³ Edwards Sputter Coater S150B unter 0,1 mbar Argondruck mit 3 cm Abstand zum Target.

²⁴ VT4002 EMC, Vötsch Industrietechnik GmbH, Balingen-Frommern, Deutschland.

²⁵ VMP-300 built-in EIS Analyser, BioLogic, Claix, Frankreich.

Einzelmessungen gebildet wurde und der Frequenzbereich von 1 Hz bis 7 MHz mit einer Amplitude von 10 mV betrug. Jede Messung wurde zwei Mal im Abstand von zehn Minuten wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Der Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanz wurde anhand von Gleichung (2.12) berechnet und als Nyquist-Graph aufgetragen. Anschließend wurden Widerstand und Kapazität der Korngrenzen (R_{GB} , C_{GB}) und Körner (R_G , C_G) unter Verwendung des Programms EIS Spectrum Analyser²⁶ und der Ersatzschaltung aus Abbildung 2.2-4 bestimmt. Die Aktivierungsenergie für die Ionenleitung wurde über den Anstieg der Geraden aus der Arrhenius-Darstellung bestimmt (Gleichung (2.16)).

3.3.4 Defektcharakterisierung

Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzmessungen wurden bei Raumtemperatur und bei Tieftemperatur unter Heliumkühlung²⁷ (5 K) durchgeführt. Zur Anregung der ZnO Probe wurde ein HeCd-Laser (325 nm) verwendet, wobei die Anregungsleistungen von 1,5 mW bis 28 μ W bei einer Anregungsfläche von $\sim 0,4$ mm² verwendet wurden. Das lumineszierende Licht wurde über eine sphärische Linse gesammelt und auf einen 500 mm Monochromator fokussiert. Für die Übersichtsspektren wurde ein Gitter mit 150 Schlitzen/mm verwendet, wohingegen für die Erzeugung hochauflösender Spektren ein Gitter mit 1200 Schlitzen/mm verwendet wurde. Das dispergierte Licht wurde mit einer durch Flüssigstickstoff gekühlten CCD-Kammer detektiert.

Elektronenspinresonanz

Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur an 0,4 g gesintertem NG20 an einem Elektronenspinresonanzspektrometer²⁸ bei einer Anregungsfrequenz von 9,4 GHz. Die experimentellen Daten wurden mit einer Dyson-Linienfunktion angepasst, um damit die Linienbreite, das Resonanzfeld (g -Wert) und das Verhältnis aus dispersiven zu adsorptiven Verhalten zu bestimmen.

Glimmentladungsspektroskopie

Im Folgenden wurde die elementare Zusammensetzung als Tiefenprofil für Zink, Sauerstoff und Wasserstoff quantifiziert. Dafür wurden vollständig verdichtete ZnO Proben bis zu einer 4000er Körnung geschliffen und anschließend bei 50 mA und

²⁶ <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser>, Copyright: A.S. Bondarenko und G.A. Ragoisha.

²⁷ ST-500 helium flow cryostat, Janis Research Company Inc., Woburn, USA.

²⁸ ESR540+SuperHighQ-Resonator, Bruker, Billerica, USA.

einem Plasmadruck von 2,5 hPa unter Wechselspannung mittels Glimmentladungsspektroskopie²⁹ analysiert. Die Kalibrierung des GDEOS erfolgte an Elementen und Verbindungen mit bekannter Zusammensetzung.

UV-VIS Spektroskopie

Das Reflexionsspektrum im Wellenlängenbereich von 240-800 nm wurde von NG20 nach dem Sintern unter trockenen und wässrigen Bedingungen an zermahlenem Material mit einem UV-VIS Spektrometer³⁰ nach dem Messprinzip der integrierenden Sphäre bestimmt.

3.3.5 Mechanische Eigenschaften

Bestimmung des Elastizitätsmoduls (E-Modul)

Der Elastizitätsmodul E wurde an quaderförmigen ZnO Proben anhand der Resonanzmethode³¹ nach DIN EN 843-3 bestimmt. Dazu wurden die Proben störungsfrei auf dünnen Drähten gelagert und über Schallwellen zum Schwingen gebracht. Die Schwingungsfrequenz der stabförmigen Probe wurde über ein Mikrofon aufgenommen und löst sich im Resonanzfall nach Gleichung (3.4):

$$f_n = K_F \frac{n_f}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (3.4)$$

mit K_F als Formkorrekturfaktor von Probengeometrie und Querkontraktionszahl, n_f als n -te Ordnung der Resonanzfrequenz, l die Probenlänge und ρ die Materialdichte.

Mikrohärteprüfung nach Vickers und Risszähigkeitsmessung

Die Mikrohärtemessung³² nach Vickers wurde an ZnO Flächen in axialer Richtung durchgeführt. Dabei wurden 10-15 Härteeindrücke je Probe im lateralen Abstand von 1,6 mm mit einer Kraft von 0,1 kp über jeweils 10 s eingebracht. Die Vickershärte berechnet sich nach der Gleichung (3.5), wobei F die aufgebrachte Kraft in Newton ist und d der Länge der Diagonalen des Eindruckes entspricht.

$$HV = \frac{0,102 \cdot 2 \cdot F \cdot \sin 136^\circ/2}{d^2} \quad (3.5)$$

²⁹ GDA 750, Spectruma Analytik GmbH, Kleve, Deutschland.

³⁰ UV-3101PC, Shimadzu Corp., Kyoto, Japan.

³¹ Network Analyzer R3751BH, AdvanTest Corporation, Chiyoda, Japan.

³² HMV-2000 Micro Hardness Tester, Shimadzu, Kyoto, Japan.

Die Risszähigkeit wurde anhand der Risse, welche sich ausgehend von den Mikrohärteteindrücken entwickelt haben, mittels REM Aufnahmen bestimmt. Zur Berechnung wurden die Ansätze nach Shetty mit Gleichung (3.6) [112] und Niihara mit Gleichung (3.7) [113,114] bestimmt.

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{HV \cdot F}{4x}} \cdot 0,0889 \quad (3.6)$$

und

$$K_{IC} = 0,129 \cdot HV \cdot \sqrt{\frac{d}{2}} \cdot \left(3 \frac{E}{HV}\right)^{2/5} \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{2x}{d}\right)^{-3/2} \quad (3.7)$$

Für die Berechnung wurde die von dem Vickers Eindruck ausgehende Risslänge x bestimmt und ein Elastizitätsmodul E von 118 GPa für ZnO verwendet.

4 Ergebnisse

4.1 Pulvercharakterisierung

Die Auswertung der TEM Aufnahmen erlaubt die Bestimmung der Kristallgrößenverteilung und die mittlere Primärpartikelgröße (d_{50}) der ZnO Pulver NG20 und NA90 (Abbildung 4.1-1). Dabei wurden Länge und Breite der Partikel vermessen und das Aspektverhältnis berechnet. Für NG20 liegen isometrische Partikel mit polyedrischer Form mit nanoskaligen Partikelgrößen zwischen 7 nm bis 61 nm vor. Dagegen zeigt das NA90 Pulver Partikel mit länglicher Form und Größen von deutlich über 100 nm. Aus der Scherrer-Analyse konnte die Domänengröße für das Nanopulver NG20 anhand der Aufweitung der Braggreflexe bestimmt werden (Tabelle 4.1-1). Dabei stimmen berechneten Domänengrößen sehr gut mit den mittleren Partikel- und Korngrößen der TEM und REM Messungen überein und legen somit nahe, dass die Ausdehnung der berechneten Kristalldomänen äquivalent zur Primärpartikelgröße/ Korngröße sind. Die Pulverpartikel weisen eine globulare Form auf und liegen einkristallin vor, was bereits in einer vorherigen Studie gezeigt wurde [115].

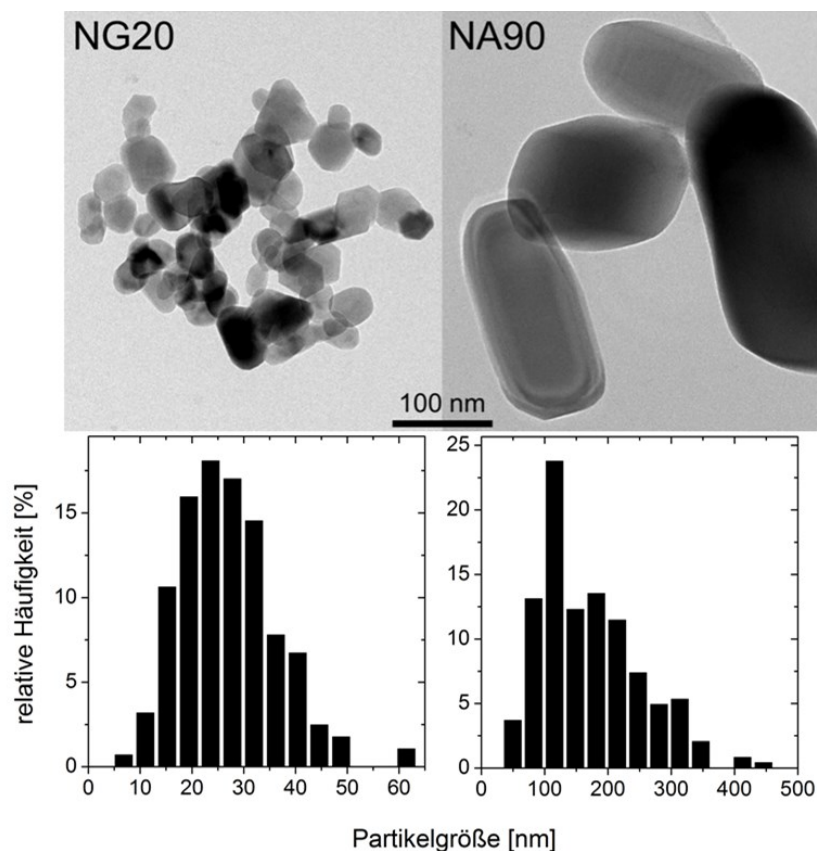


Abbildung 4.1-1: TEM Übersichtsaufnahmen von ZnO Ausgangspulvern mit dazugehöriger Größenverteilung der Primärpartikel.

Der Durchschnitt der Partikelgröße aus den TEM und XRD Analysen beträgt $d_{50} = 30,2$ nm. Die Primärpartikel vom NA90 Pulver zeigen eine mittlere Partikelgröße von $d_{50} = 160$ nm. Die Größenverteilung der Aspektverhältnisse von NG20 zeigt einen Medianwert von $d_{50} = 1,19 \pm 0,2$ womit quasi-isometrische Partikel vorliegen. Dagegen liegt der Median für NA90 mit $d_{50} = 1,38 \pm 0,45$ deutlich höher, was den hohen Streckungsgrad der NA90 Partikel verdeutlicht.

Tabelle 4.1-1: Median der Partikelgrößen von NG20 und NA90 ZnO-Pulvern.

Methode		NG20	NA90
TEM	Partikelbreite [nm]	23,1 ± 7,2	130 ± 60
	Partikellänge [nm]	29,2 ± 10,2	190 ± 96
	Aspektverhältnis	1,19 ± 0,23	1,38 ± 0,45
	min./max. Partikelgröße [nm]	6,8 – 60,6	50 – 510
XRD/ Scherrer-Analyse	Domänengröße (10 $\bar{1}$ 0) [nm]	29,5	-
	Domänengröße (11 $\bar{2}$ 0) [nm]	37,1	-
	Domänengröße (0002) [nm]	31,9	-
	Median der Domänen [nm]	32,9	-

4.2 Sinterverhalten von Oxidkeramiken

4.2.1 Verdichtung von nanokristallinem ZnO mittels FAST

Abbildung 4.2-1(a) zeigt die relative Dichte als Funktion der Temperatur für das Sintern von NG20, mit maximalen Sintertemperaturen von 800 °C für trockenes NG20 und 400 °C für wässriges NG20. Hierbei ist ein direkter Vergleich von gesinterten NG20 unter wässrigen und trockenen Bedingungen bis zu einer Temperatur von 400 °C gegeben, da die Heizrate von 100 K/min für beide Prozessierungen identisch ist. Die Gründichte für wässrige Prozessierung weist eine um 4 % höhere relative Dichte als unter trockenen Bedingungen auf. Diese Differenz in der Sinterdichte vergrößert sich mit steigender Temperatur bis auf 38 % bei 400 °C. Somit erreicht befeuchtetes NG20 eine höhere Sinterdichte bei gleicher Temperatur. Dennoch setzt die Verdichtung bei dergleichen Sintertemperatur ein, wobei die Verdichtungsrate unter wässrig prozessiertem NG20 deutlich höher liegt, als unter trockenen Bedingungen. Für die nachfolgende Betrachtung des Wasserstoffpartialdruckes muss beachtet werden, dass die Sinterkammer vor dem Start des Temperaturprogrammes auf 1 mbar evakuiert, danach mit Argongas auf 1 bar geflutet und anschließend erneut auf 1 mbar evakuiert wurde. Deswegen wird im Folgenden davon ausgegangen, dass der Partialdruck von Argon in der Sinterkammer >99 % des Gesamtdruckes beträgt.

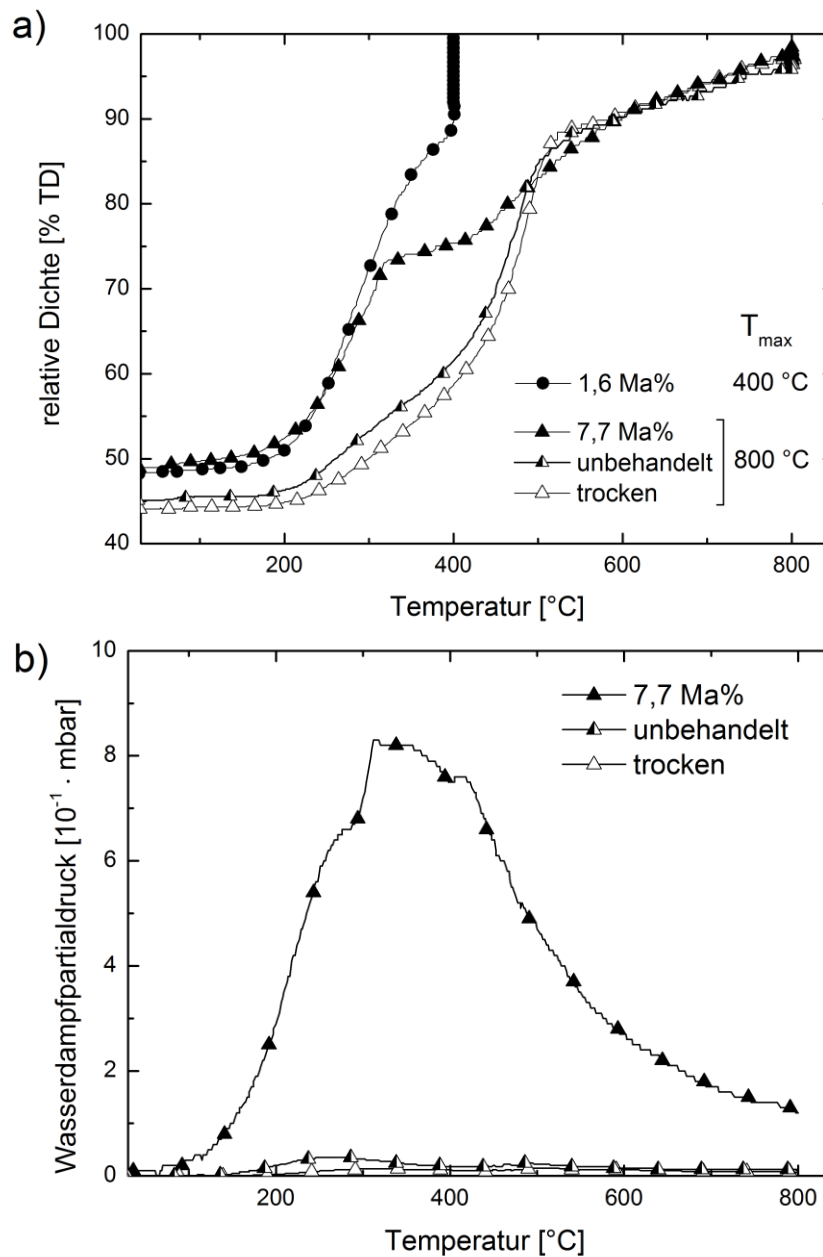


Abbildung 4.2-1: Einfluss von Wasser beim Sintern von NG20 auf a) Verdichtungsverhalten und b) Wasserdampfpartialdruck in der Sinterkammer der FAST Anlage. Es liegen zwei verschiedene, maximale Sintertemperaturen von 400 °C und 800 °C bei einer Heizrate von 100 K min^{-1} vor.

Die Verdampfung, beziehungsweise Desorption des Wasserdampfes vom ZnO Formkörper wird anschließend indirekt über den Gasdruck in der FAST Sinterkammer nachgewiesen. Damit ergibt sich unter wässriger Prozessierung ein kontinuierlich steigender Wasserdampfpartialdruck³³ aufgrund der kontinuierlichen Desorption und Verdampfung des gebundenen Oberflächenwassers der ZnO Partikel, wohingegen

³³ Anmerkung: Während des Heizens erhöht sich der Wasserdampfpartialdruck stetig durch Verdampfung/ Desorption. Es erfolgt eine dynamische Entwicklung des Kammerdruckes, da die Vakuumpumpe die Sinterkammer beständig evakuiert. Der Wasserdampfpartialdruck wurde unter der Annahme berechnet, dass beim Sintern von NG20 die Differenz des Gasdruckes für wässrige und trockene Bedingungen alleine auf den Anstieg des Wasserdampfpartialdruckes zurückzuführen ist.

unter trockenen Bedingungen der Wasserdampfpartialdruck wesentlich geringer ist (Abbildung 4.2-1(b)). Unbehandeltes NG20 Pulver zeigt gegenüber getrocknetem ein geringfügig erhöhtes Verdichtungsverhalten. Ein höherer Wassergehalt mit $\omega = 7,7 \text{ Ma}\%$ resultiert in einer komplexen Veränderung der Verdichtungsrate, welche sich phenomenologisch durch eine verringerte Verdichtung im Vergleich zu $\omega = 1,6 \text{ Ma}\%$ äußert. Dadurch wird eine Analyse des Sintermechanismus nicht ermöglicht, obwohl nach der Haltezeit bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$, beziehungsweise $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls eine Sinterdichte von 99 \%TD vorliegt.

Abbildung 4.2-2 verdeutlicht, dass kein Einfluss auf das Verdichtungsverhalten von NG20 durch die Art der Befeuchtung des ZnO Pulvers vorliegt. Dennoch liegt die Gründichte von dem im Klimaschrank gelagertem Pulver ($24 \text{ h @ } 20 \text{ }^\circ\text{C}$, 85 \% r.F.) um 2 \%TD höher als für eine direkte Zugabe von deionisiertem H_2O (Masseanteil, $\omega = 1,6 \text{ Ma}\%$).

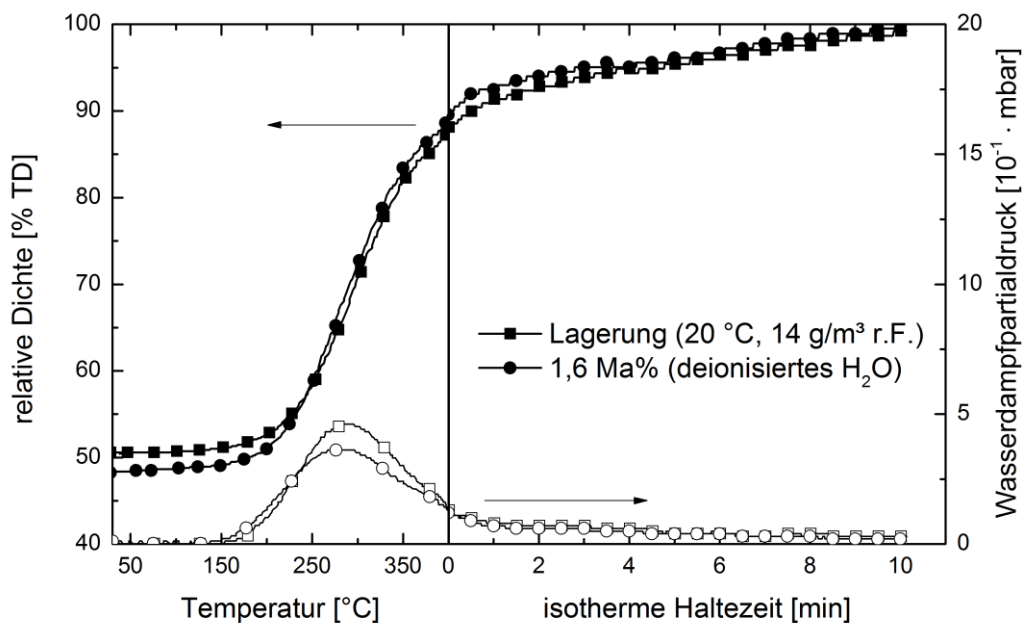


Abbildung 4.2-2: Verdichtungskurven von NG20 nach Prozessierung durch die direkte Zugabe von deionisiertem Wasser ($\omega = 1,6 \text{ Ma}\%$) oder durch Befeuchtung bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 85 \% r.F. im Klimaschrank.

Eine sukzessive Erhöhung des Wassergehaltes von $\omega = 0,2 \text{ Ma}\%$ auf $\omega = 1,6 \text{ Ma}\%$ führt zu einer konsequenten Erhöhung der Verdichtung und der final erreichbaren Dichte, wie in Abbildung 4.2-3(a) dargestellt. Des Weiteren liegt nach 3 min isothermer Haltezeit für $\omega < 1,6 \text{ Ma}\%$ eine nahezu konstante Dichte vor, welche deutlich geringer als die theoretische Dichte von ZnO ist. Dagegen erfolgt für einen Wassergehalt von $\omega = 1,6 \text{ Ma}\%$ eine kontinuierliche Verdichtung während der Haltezeit bis eine Dichte von $>99 \text{ \%TD}$ erreicht wird. In Abbildung 4.2-3(b) ist der Wasserdampfpartialdruck in der Sinterkammer zwischen Probenmessung und der

Vergleichsmessung ohne Probenkörper zu den Sinterzyklen dargestellt. Während des Aufheizens steigt der Wasserdampfpartialdruck bis zum jeweiligen Maximum bei einer Temperatur zwischen 250-300 °C und nimmt anschließend wieder ab. Darüber hinaus liegt erwartungsgemäß ein geringer Wasserdampfpartialdruck mit sinkendem Wasseranteil des Grünkörpers vor. Wie eine vorherige Studie gezeigt hat, ist der geringfügige Anteil im Druckanstieg für NG20 unter trockenen Bedingungen wahrscheinlich auf adsorbierte Carbonate zurück zu führen [116], was in der nachfolgenden Betrachtung des Wasserdampfpartialdruckes vernachlässigt wird.

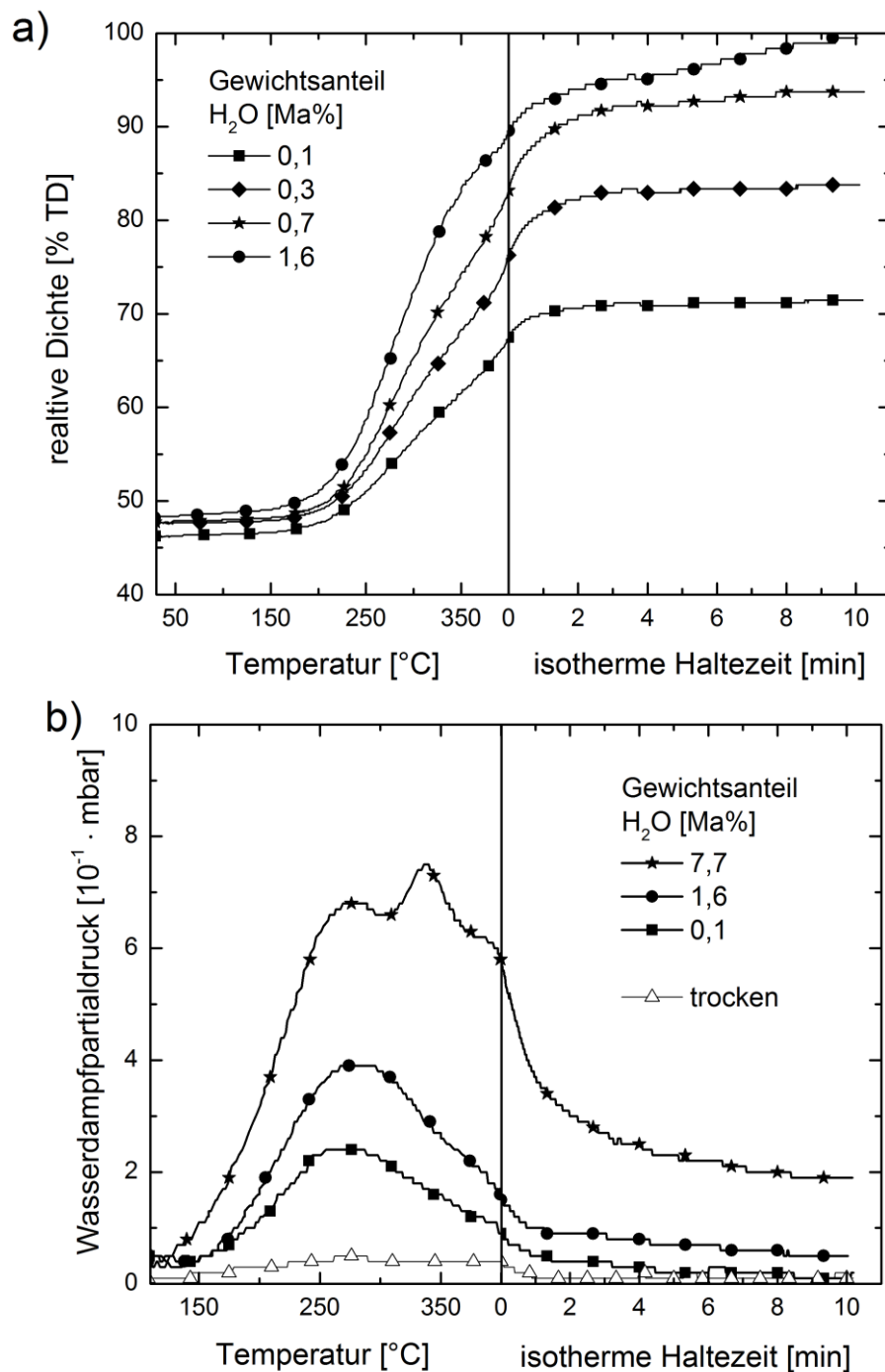


Abbildung 4.2-3: Einfluss des Wassergehalt im Grünkörper auf (a) das Verdichtungsverhalten und (b) den Wasserdampfdruck von NG20.

Einfluss der Heizrate auf die Verdichtung von NG20

Abbildung 4.2-4(a) zeigt Verdichtungskurven von NG20 bis zu einer maximalen Sintertemperatur von 400 °C in Abhängigkeit von der Heizrate. Während für wässrige Bedingungen eine vollständige Verdichtung mit Heizraten ≥ 50 K/min erreicht wird, stagniert die Verdichtung unter trockenen Bedingungen unabhängig von der Heizrate bei ca. 65 %TD.

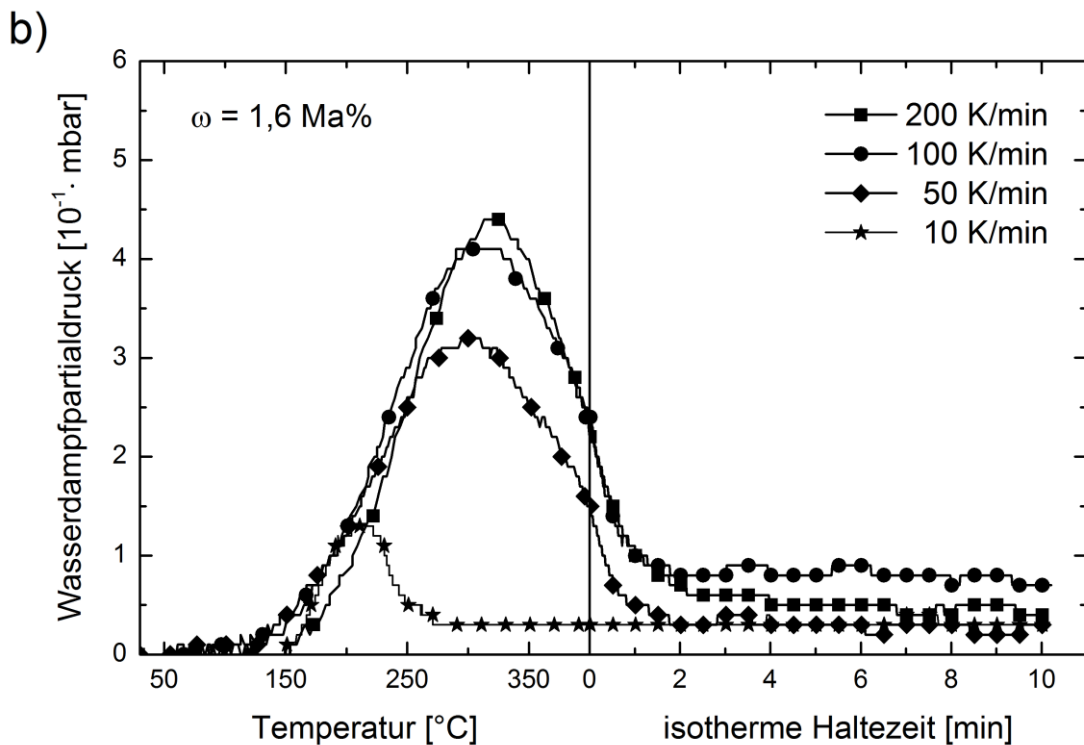
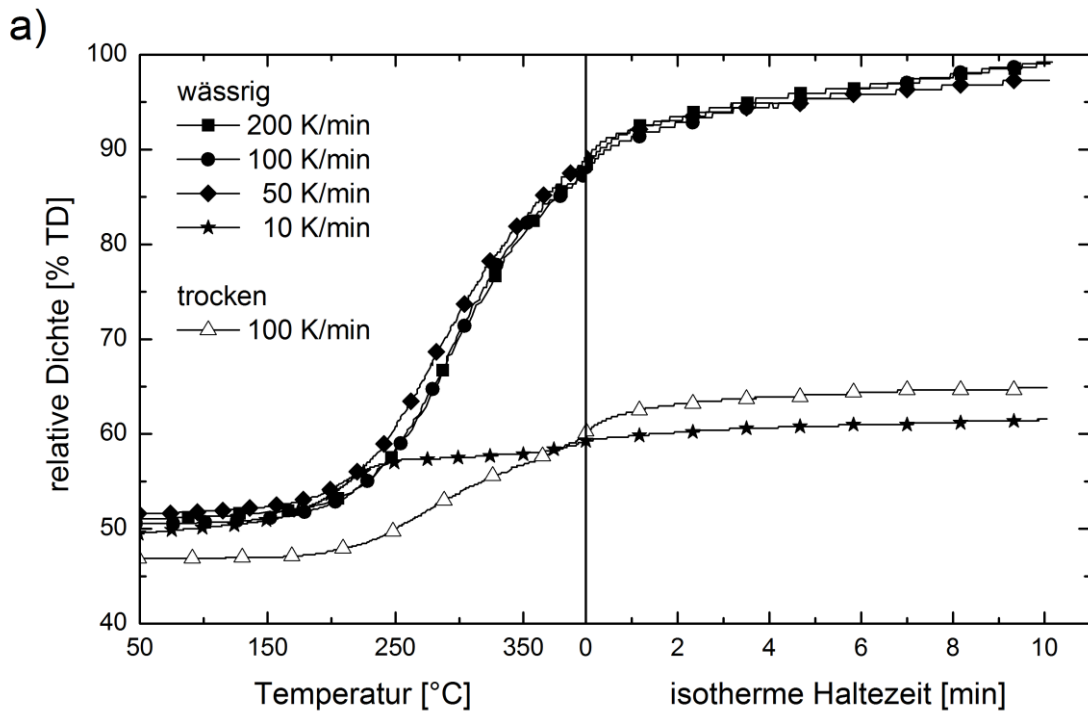


Abbildung 4.2-4: Einfluss der Heizrate auf (a) das Verdichtungsverhalten von NG20 und (b) Wasserdampfpartialdruck.

Bemerkenswert ist, dass für hohe Heizraten (≥ 50 K/min) kein signifikanter Einfluss auf die Verdichtungskurven von befeuchteten NG20 vorliegt, während für niedrige Heizraten (10 K/min) ab ca. 200 °C eine abrupte Verringerung der Verdichtung zu verzeichnen ist, bis die Sinterdichte während der Haltezeit bei ~ 61 %TD stagniert. Somit ist die maximal erreichbare Sinterdichte unabhängig von der Prozessierung bei niedrigen Heizraten. Der Gasdruck der Vakuumkammer steigt nur für wässrig prozessiertes Pulver signifikant an (Abbildung 4.2-4b). Bis zu einer Temperatur von 180 °C ist der Wasserdampfpartialdruck in der Sinterkammer unabhängig von der Heizrate. Für Heizraten >10 K/min wird das Maximum des Wasserdampfpartialdruckes bei einer Temperatur von 270 °C erreicht. Demnach liegt bei dergleichen Sintertemperatur ein steigender Kammerdruck mit zunehmender Heizrate vor.

Aus den Messungen von Abbildung 4.2-4(a) lassen sich die normierten Verdichtungsraten berechnen und ist in Abbildung 4.2-5 als Funktion der Sinterzeit aufgetragen. Für wässrig behandeltes NG20 steigt mit zunehmender Heizrate die Verdichtungsrate an. In Abbildung 4.2-6 ist die dichtenormierte Temperaturableitung der Verdichtungskurven dargestellt. Für hohe Heizraten von ≥ 50 K/min fallen diese auf die gleiche Kurve und für niedrige Heizraten von 10 K/min weicht diese vom Verlauf der Restlichen ab.

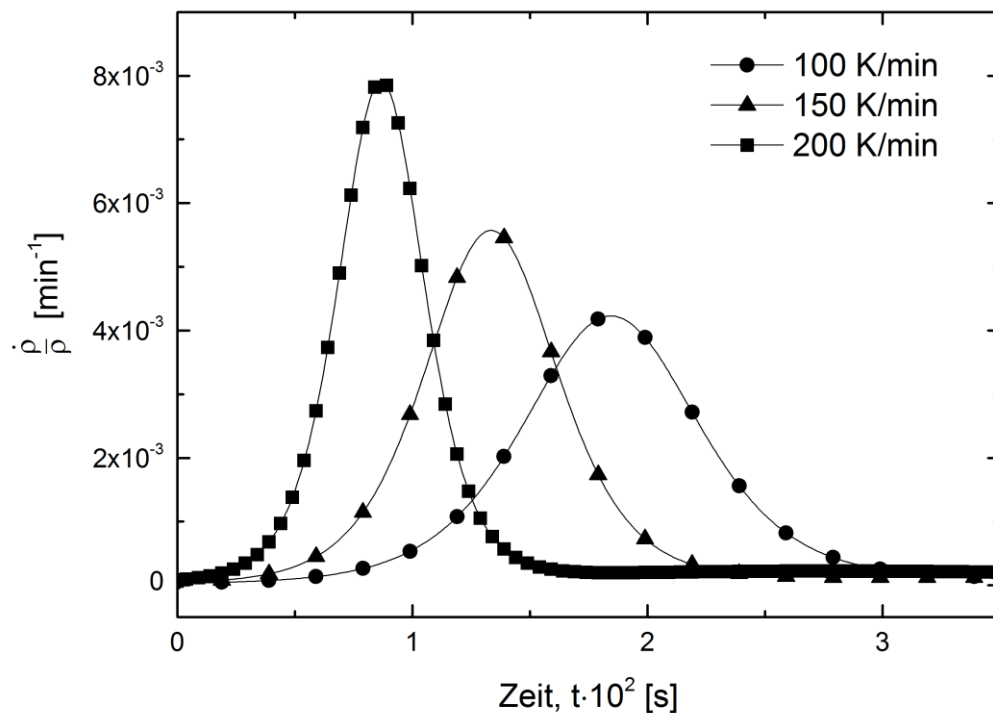


Abbildung 4.2-5: Einfluss der Heizrate auf die Verdichtungsrate von wässrig prozessiertem NG20 anhand der Daten von Abbildung 4.2-4.

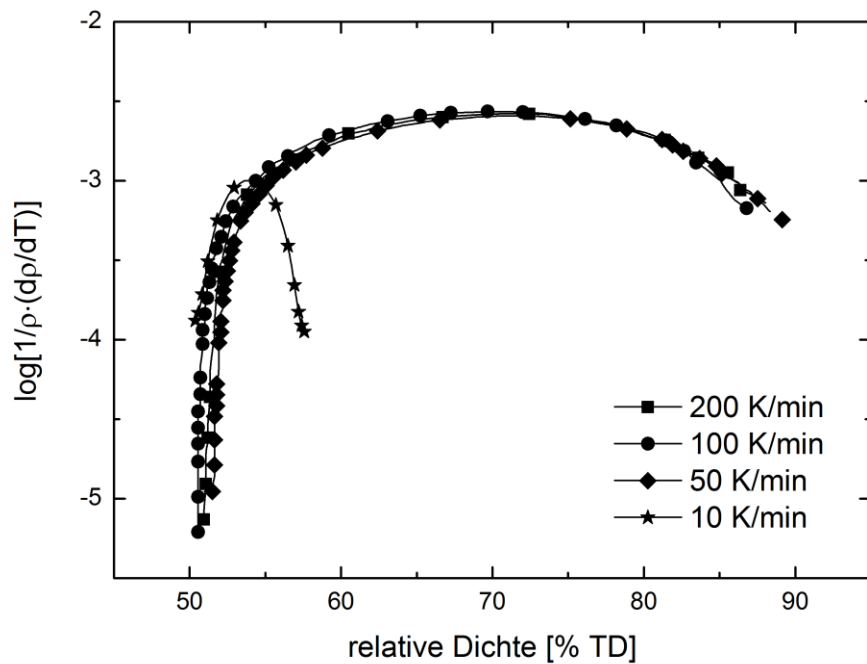


Abbildung 4.2-6: Verdichtungsraten bezogen auf die Temperatur als Funktion der relativen Dichte von wässrig gesintertem NG20.

Einen Ansatz zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Verdichtung von wässrig gesintertem NG20 liefert die Auftragung der Master-Sinterkurve nach Gleichung (2.6). Abbildung 4.2-7 zeigt die Master-Sinterkurven als Funktion von $\log(\Theta)$ für wässrig gesintertes NG20 von Raumtemperatur bis 400 °C. Anhand der Sinterkurven aus Abbildung 4.2-7 kann das Minimum der Abweichung zwischen den Master-Sinterkurven mit dem mittleren Abstandsquadrat durch Testen der Aktivierungsenergie in Gleichung (2.6) angenähert werden (Abbildung 4.2-8).

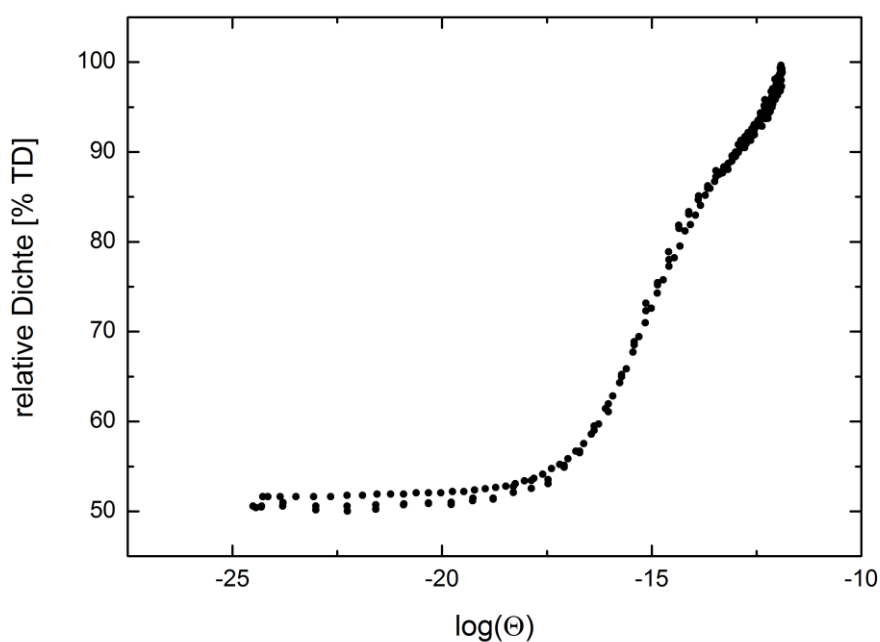


Abbildung 4.2-7: Master-Sinterkurve (relative Dichte als Funktion von $\log(\Theta)$) für NG20 mit gebundenem Wasser für Heizraten zwischen 50 K/min und 150 K/min bei 400 °C.

Daraus ergibt sich eine apparente Aktivierungsenergie für die gesamte Verdichtung von NG20 von $Q = 130 \pm 19 \text{ kJ/mol}$.

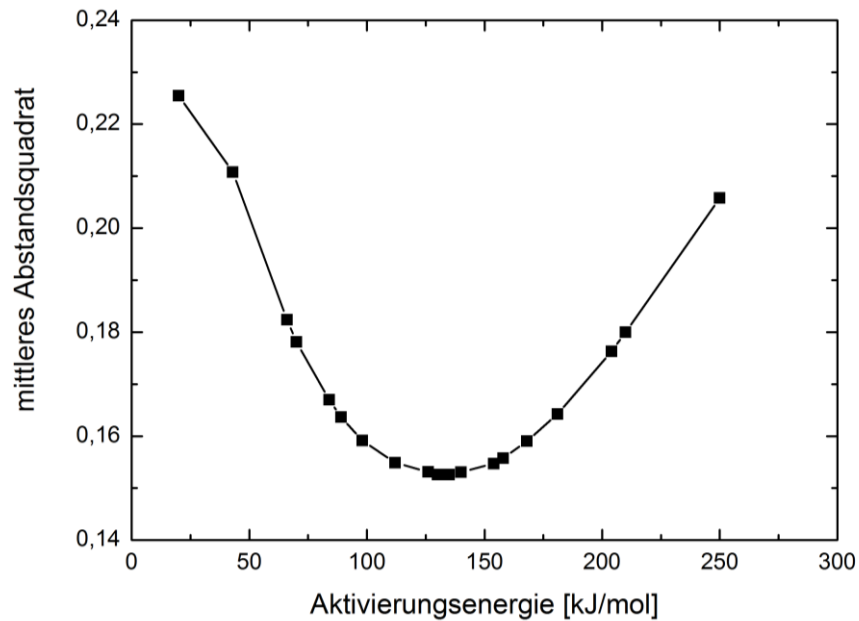


Abbildung 4.2-8: Mittleres Abstandsquadrat als Funktion der getesteten Aktivierungsenergie.

4.2.2 Vergleich zum FAST-Sintern von submikroskopischem ZnO

Um den Effekt der Partikelgröße auf die Verdichtung von ZnO in Gegenwart von gebundenem Wasser abzuschätzen, wurde das gröbere ZnO Pulver (NA90) ebenfalls mittels FAST gesintert. Hierzu wurde der gleiche Wassergehalt ($\omega = 1,6 \text{ Ma\%}$) zum Formkörper hinzugegeben, wie im Fall vom nanokristallinem ZnO (NG20).

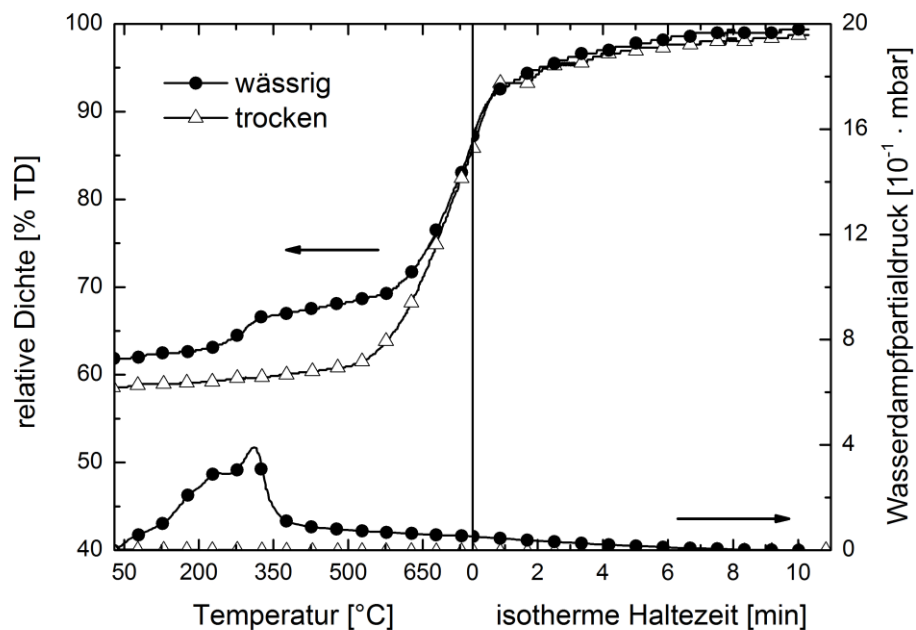


Abbildung 4.2-9: Einfluss von wässriger und trockener Prozessierung auf die Verdichtung von submikrokristallinem ZnO (NA90) für eine maximale Temperatur von 750 °C .

Es zeigt sich dabei, dass die Verdichtung von submikroskopischem ZnO Pulver nur in geringem Maß am Beginn des Zwischenstadiums verstärkt wird. Bereits bei einer Temperatur von 300 °C verringert sich die Verdichtungsrate maßgeblich und ein Anstieg beginnt erst äquivalent zu trockenen Bedingungen bei ~550 °C. Bei Temperaturen zwischen 550-750 °C liegt damit kein signifikanter Effekt des Wasserdampfpartialdruckes auf die Verdichtung von NA90 vor (Abbildung 4.2-9).

4.2.3 Elektrische Effekte beim Sintern von nanokristallinem ZnO

Da elektrische Felder und Ströme das Sinterverhalten von Keramiken beeinflussen können, werden im Folgenden der Einfluss des Stromflusses und die Feldstärke während des Sinterns in Betracht gezogen.

Betrachtung der Feldstärke beim Sintern von NG20 mittels FAST

Zunächst wird die maximale Feldstärke, welche auf den Formkörper wirkt, abgeschätzt. Die Feldstärke berechnet sich dabei aus dem Verhältnis der angelegten Spannung zur Probenhöhe. Dabei gilt zu beachten, dass die Stromstärke und die Spannung während der Heizphase beim Sintern mittels FAST kontinuierlich ansteigen, wohingegen die Höhe des Formkörpers während des Sinterns stetig abnimmt. Dadurch erfolgt eine Zunahme der auf die Probenhöhe normierten Feldstärke mit fortschreitender Verdichtung, was in Abbildung 4.2-10 dargestellt ist.

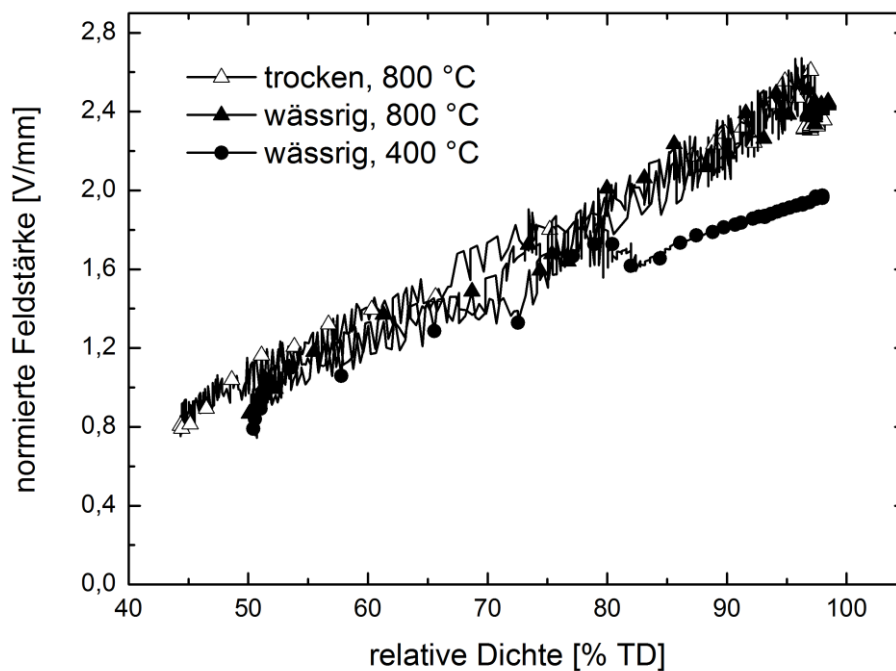


Abbildung 4.2-10: Entwicklung der maximalen Feldstärke bei der Verdichtung von NG20 mit maximalen Temperaturen von 400 °C und 800 °C anhand der Messwerte aus Abbildung 4.2-1(a).

Bis zu einer Sinterdichte von 80 %TD entwickelt sich die normierte Feldstärke unabhängig von der Sinterbedingung. Ab 80 %TD ist die maximale Sintertemperatur von 400 °C unter wässriger Sinterbedingung erreicht, wohingegen die Sintertemperatur unter trockenen Sinterbedingungen weiter bis auf 800 °C ansteigt und die normierte Feldstärke bis zur vollständigen Verdichtung um 25 % höher ausfällt, als bei niedrigeren Sintertemperaturen in Anwesenheit von gebundenem Wasser. Wird NG20 unter wässrigen Bedingungen ebenfalls bis auf 800 °C gesintert, zeigt sich zu trockenen Sinterbedingungen kein Unterschied in der normierten Feldstärke.

Sintern unter elektrischer Isolation

Im Folgenden wurden Scheiben aus Aluminiumoxid zwischen Formkörper und Graphitstempel zur elektrischen Isolation des ZnO Formkörpers gegen den Stromfluss verwendet. In Abbildung 4.2-11 ist die Verdichtung für NG20 mit und ohne elektrische Isolierung dargestellt. Hierbei zeigt sich exakt derselbe Sinterverlauf, unabhängig davon, ob der Formkörper gegen die Graphitstempel elektrisch isoliert wird oder nicht.

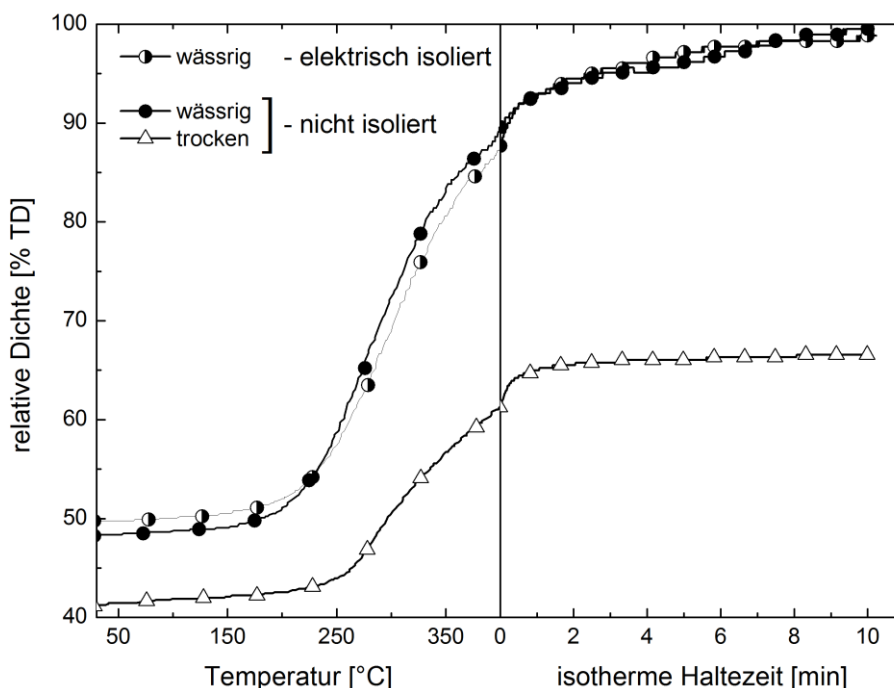


Abbildung 4.2-11: Erhöhtes Verdichtungsverhalten von wässrig behandeltem NG20 mit und ohne elektrischer Isolation durch Scheiben aus Aluminiumoxid zwischen Formkörper und Stempel.

4.3 Atmosphärensintern

Zur Beurteilung des Einflusses von Wasser auf die Verdichtung von NG20 wurden Sinterexperimente unter konstanten atmosphärischen Bedingungen

durchgeführt. Die Auswertung und Charakterisierung dieser Untersuchungen bezieht sich lediglich auf das Verdichtungsverhalten beim freien Sintern von nanokristallinem ZnO (NG20). In Abbildung 4.3-1 ist die finale Dichte nach dem Sintern bei 700 °C, bzw. 800 °C für verschiedene Gaszusammensetzungen dargestellt. Für eine reduzierende Atmosphäre (Ar+H₂) stagniert die Dichte um 53 %TD, während in Gegenwart von Wasserdampf eine markant höhere Verdichtung erzielt wird. Dabei liegt die Sinterdichte für feuchtes Argongas um 33 % höher, als bei einem trockenen Wasserstoff-Argon Gasgemisch. Dagegen ist die Sinterdichte für trockenes und feuchtes Argon in erster Näherung in Abwesenheit von Wasserstoff gleich. Nach dem Sintern in Gegenwart von Wasserstoff-Gasgemischen, was einer reduzierenden Atmosphäre entspricht, findet sich auf den Proben ein ~100 µm silberner Belag, welcher anhand von EDX Analyse im REM als elementares Zink identifiziert wurde. Die stattfindende Reduktion des Zinkoxids zu elementarem Zink hemmt den Sinterprozess vollständig. Der dabei vorherrschende Sauerstoffpartialdruck wird unter Zuhilfenahme des Ellingham-Diagramms für ZnO auf $p_{O_2} \sim 10^{-29}$ Pa abgeschätzt [117].

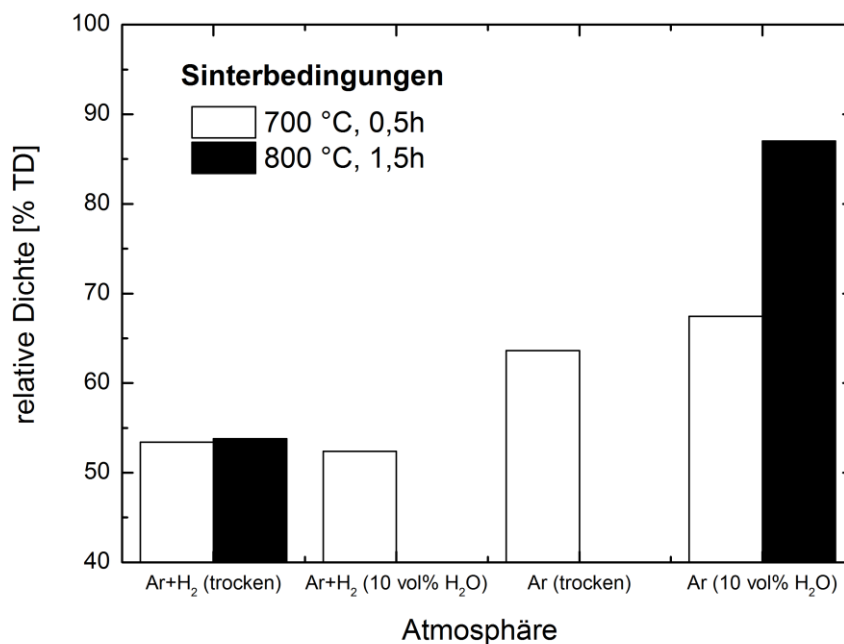


Abbildung 4.3-1: Sintern unter konstanter Atmosphäre mit definiertem Sauerstoffpartialdruck.

4.4 Gefügeanalyse

Die weitere Charakterisierung bezieht sich ausschließlich auf nanokristallines ZnO (NG20), welches mittels FAST gesintert wurde. Die Bewertung der Entwicklung des Gefüges erfolgt durch die Analyse der Orientierungs- und Größenentwicklung

von Körnern und Poren, sowie der Analyse der morphologischen und kristallinen Textur.

4.4.1 Entwicklung der Mikrostruktur

Abbildung 4.4-1 zeigt den Sinterpfad (Korngröße vs. relative Dichte) von FAST gesintertem NG20 Pulver unter wässriger und trockener Sinterbedingungen. Die Normierung der Korngrößen erfolgte bei einer Dichte von 72 %TD ($G_{\rho=72\%}$) mit einer mittleren Korngröße von $d_{50} = 58,8$ nm. Bis zu 90 %TD folgt der Sinterpfad unter beiden atmosphärischen Bedingungen denselben Werten. Für höhere Sinterdichten setzt eine massive Vergrößerung unter trockenen Bedingungen ein ($G/G_{\rho=72\%} = 43$), während sich die mittlere Korngröße unter wässrigen Bedingungen sehr moderat entwickelt ($G/G_{\rho=72\%} = 3,8$). Hierbei ist zu beachten, dass unter trockenen Bedingungen eine um 400 °C höhere Sintertemperatur zum Erreichen von Dichten >90 %TD notwendig ist und bei diesen erhöhten Temperaturen ein ausgeprägtes Kornwachstum stattfindet. Dennoch wird die Korngröße während des Sinterns bei 800 °C anscheinend nicht durch die Gegenwart von Wasser beeinflusst. Das Sintern unter elektrischer Isolation bei 400 °C von NG20 in Gegenwart von gebundenem Wasser (Abschnitt 3.2.2; Modifizierung der Matrize) wirkt sich ebenfalls nicht auf die finale Korngröße aus. Ein Einfluss der Heizrate (100 K/min - 200 K/min) auf die finale Korngröße wurde ebenfalls nicht beobachtet.

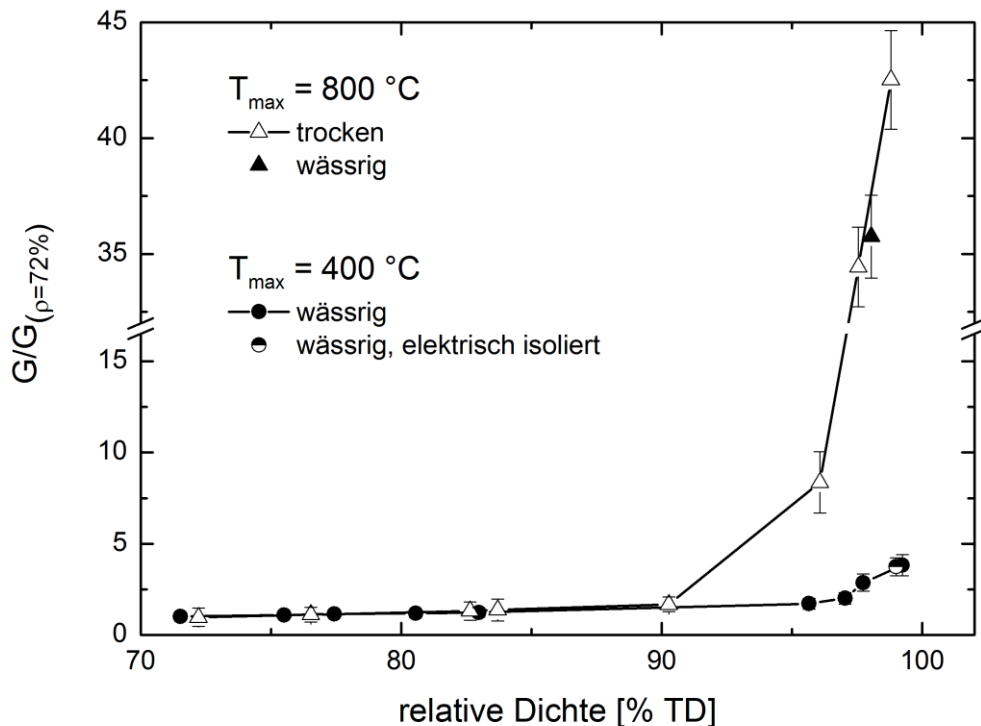


Abbildung 4.4-1: Sinterpfad von NG20 bei maximalen Sintertemperaturen von 400 °C mit gebundenem Wasser und 800 °C für getrocknetes NG20.

Während des Sinterns bei 400 °C tritt eine bläuliche Verfärbung des ursprünglich weißen ZnO Materials mit zunehmendem Wassergehalt auf, was unter trockenen Sinterbedingungen nicht beobachtet wurde. Die Verfärbung korrespondiert mit einem Bereich von lokal höherer Dichte, bzw. Korngröße und entwickelt sich mit zunehmender Sinterdichte von der Mitte zum Rand der Probe (Abbildung 4.4-2, Abbildung 4.4-3). Für 1,6 Ma% Wassergehalt beträgt die Dicke des weißen Bereiches zwischen 0,4-0,5 mm. Die lokale Korngröße und relative Dichte wurden als Funktion des Abstandes vom Probenrand unter wässrigen und trockenen Sinterbedingungen mittels REM Aufnahmen bestimmt (Abbildung 4.4-3). Die Pfeile markieren die Mittelwerte aus der Korngrößenbestimmung und der Dichtemessung (Archimedisches Prinzip) ohne Berücksichtigung des porösen Bereiches.

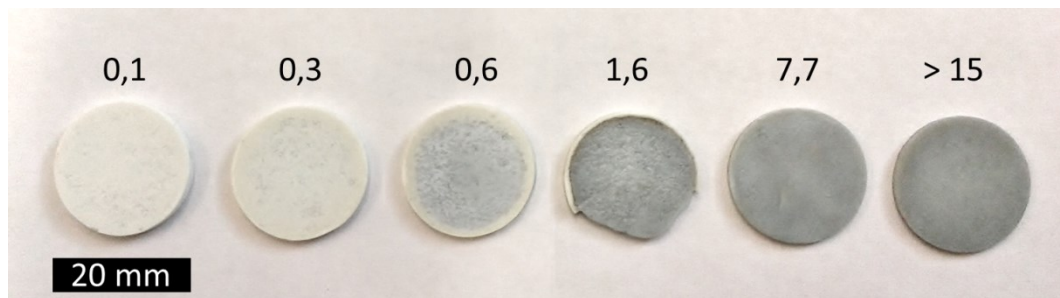


Abbildung 4.4-2: Verfärbung von weiß nach blau von gesintertem NG20 nach 10 min bei 400 °C. Die Beschriftung indiziert den Wassergehalt ω (Ma%) im Grünkörper.

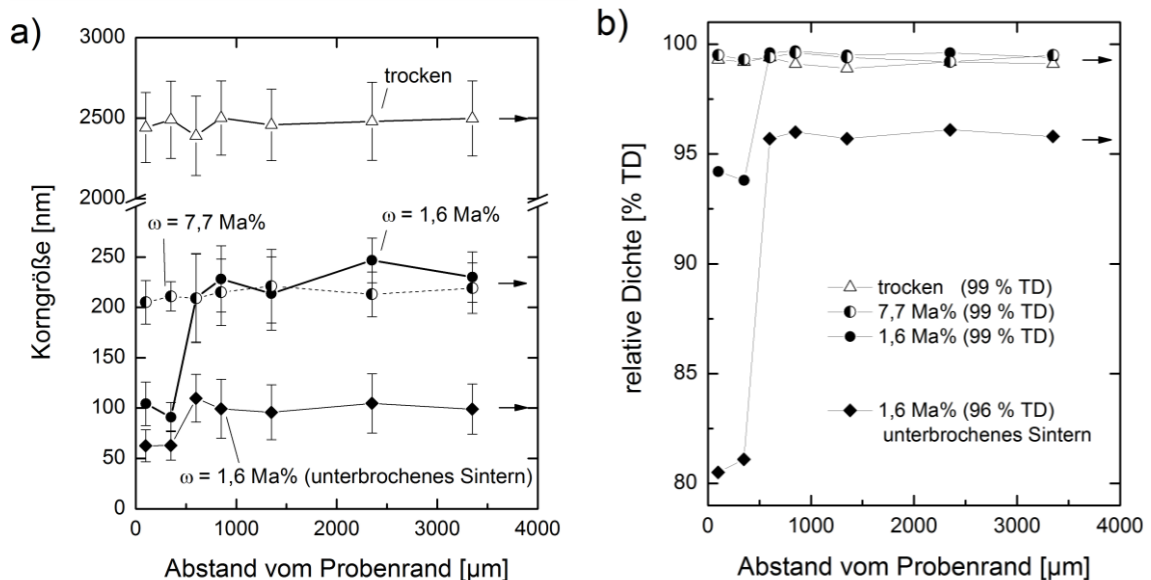


Abbildung 4.4-3: Entwicklung der (a) Korngröße und (b) lokalen Dichte vom Probenrand zur Probenmitte für NG20. Unter wässrigen Bedingungen wurde 96 %TD für ein unterbrochenes Sinterexperiment (4 min bei 400 °C) erreicht.

In Abwesenheit einer wässrigen Sinteratmosphäre (99 %TD) ist kein Gradient für die Korngröße oder die Porosität zu verzeichnen. Dagegen erfolgt unter wässrigen Bedingungen (99 %TD) für einen Wassergehalt von $\omega \leq 1,6$ Ma% ein sprunghafter

Anstieg von Korngröße und Dichte nach einem Abstand von $\sim 400 \mu\text{m}$ vom Probenrand. Zum Endstadium des Sinterns, bei 96 %TD (unterbrochenes Heizexperiment), ergibt sich unter wässrigen Bedingungen ebenfalls ein sprunghafter Anstieg von Korngröße und Dichte, wie für 99 %TD. Somit verringert sich die Differenz zwischen beiden Bereichen mit zunehmender (globaler) Verdichtung. Bei stark erhöhtem Wassergehalt von 7,7 Ma% wird kein Gradient in Korngröße oder relativer Dichte beobachtet.

Für die Gefügeanalyse wurden Proben im Endstadium des Sinterns bei 98 %TD (Abbildung 4.4-4) und 96 %TD (Abbildung 4.4-5) an polierten Oberflächen begutachtet. Die vorhandene Restporosität der Probenauswahl ermöglicht im späteren Zusammenhang zusätzlich eine Charakterisierung der Porengrößen und -orientierung. Die Gefüge unterscheiden sich bezüglich der Kornmorphologie und -größe abhängig von der Gegenwart von gebundenem Wasser während des Sinterns. Unter wässrigen Bedingungen bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen senkrecht zum uniaxialen Druck langgestreckte große Körner neben isometrischen kleinen Körnern vor. In paralleler Messrichtung ist die anisotrope Kornmorphologie weniger stark ausgeprägt. Unter trockenen Sinterbedingungen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt unabhängig von der Messrichtung, parallel oder senkrecht zum uniaxialen Druck, keine Anisotropie der Kornmorphologie vor.

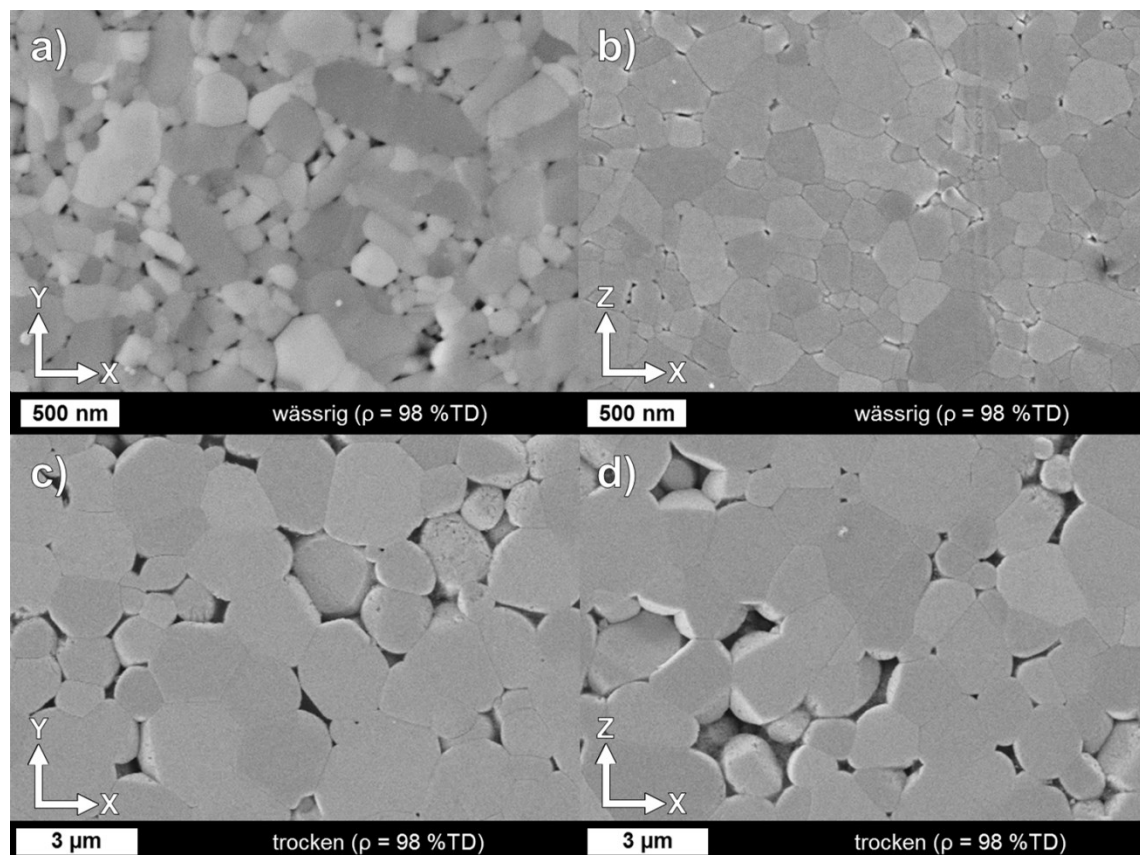


Abbildung 4.4-4: REM Aufnahme von ZnO Proben mit 98 %TD unter wässriger (a,b) und trockener (c,d) Atmosphäre gesintert - in axiale (a,c) und radiale (b,d) Blickrichtung.

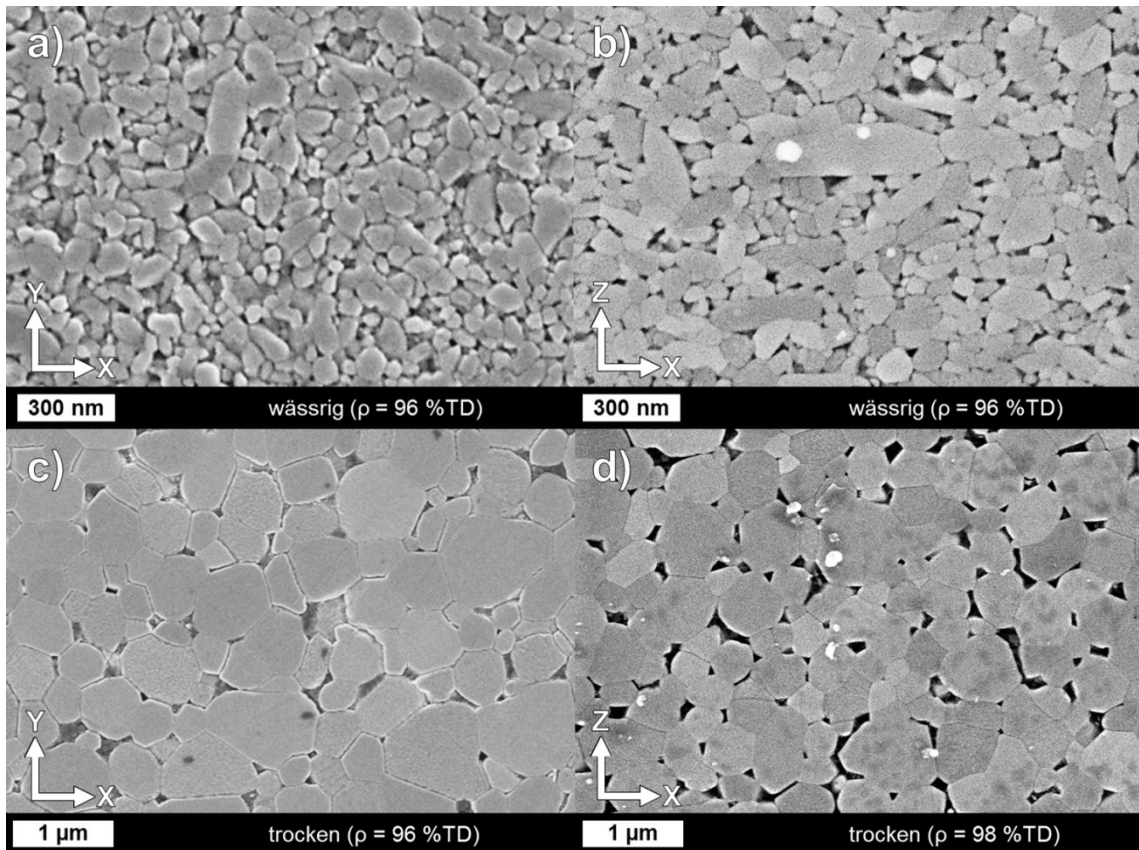


Abbildung 4.4-5: REM Aufnahme von ZnO Proben mit 96 %TD und unter wässriger (a,b), bzw. trockener (c,d) Atmosphäre gesintert - in axiale (a,c) und radiale (b,d) Blickrichtung.

In Abbildung 4.4-6 sind die Bruchflächen von dichtem NG20 (98 %TD) dargestellt. Unter beiden Sinterbedingungen liegt ein transgranularer Bruch vor. Unter wässrigen Bedingungen zeigen sich wenige langgestreckte Körner zwischen vielen kleineren tendenziell isometrischen Körnern. Unter trockenen Sinterbedingungen wird der Eindruck von einer isometrischen Form der Körner bestätigt.

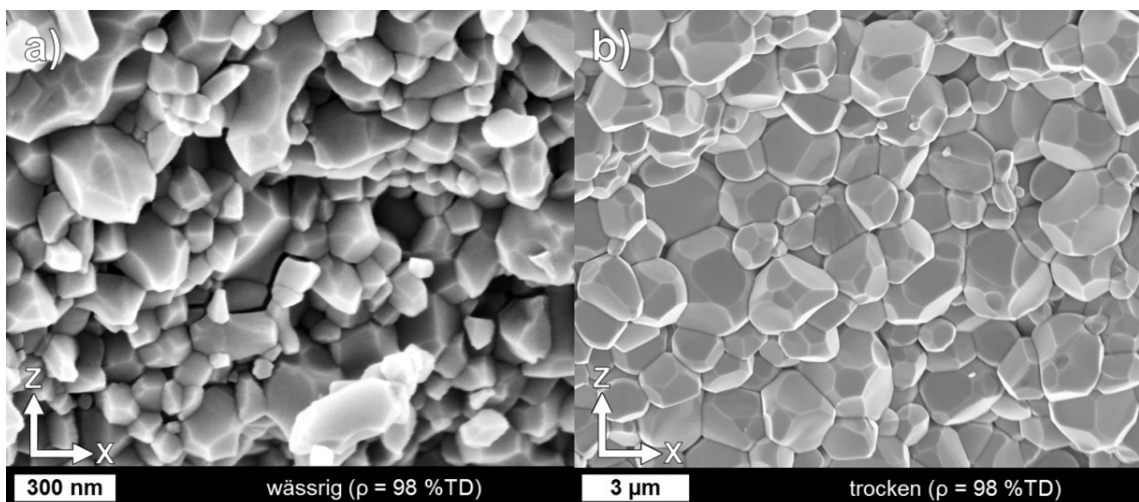


Abbildung 4.4-6: REM Aufnahme von ZnO Bruchflächen von ZnO Proben mit 98 %TD nach dem Sintern unter (a) wässriger und (b) trockener Atmosphäre.

Aus den Gefüge-Querschnitten wurden die Kornflächen für jedes einzelne Korn mittels ImageJ bestimmt und daraus die äquivalenten sphärischen 3D Kornradien ermittelt. Die Auftragung der flächennormierten Häufigkeitsverteilung der 3D Kornradien wurde mit logarithmischen Normalverteilungen angepasst (Abbildung 4.4-7). Dabei zeigt sich eine bimodale Größenverteilung, was einen Hinweis für abnormales Kornwachstum darstellt [118]. Für eine Sinterdichte von 88 %TD liegt ein höherer Anteil abnormal gewachsener Körner vor, als für 99 %TD. Dabei besteht ein konstantes Verhältnis zwischen abnormal und normal gewachsenen Körnern (R_{na}/R_n) mit $R_{na}/R_n = 2,9$.

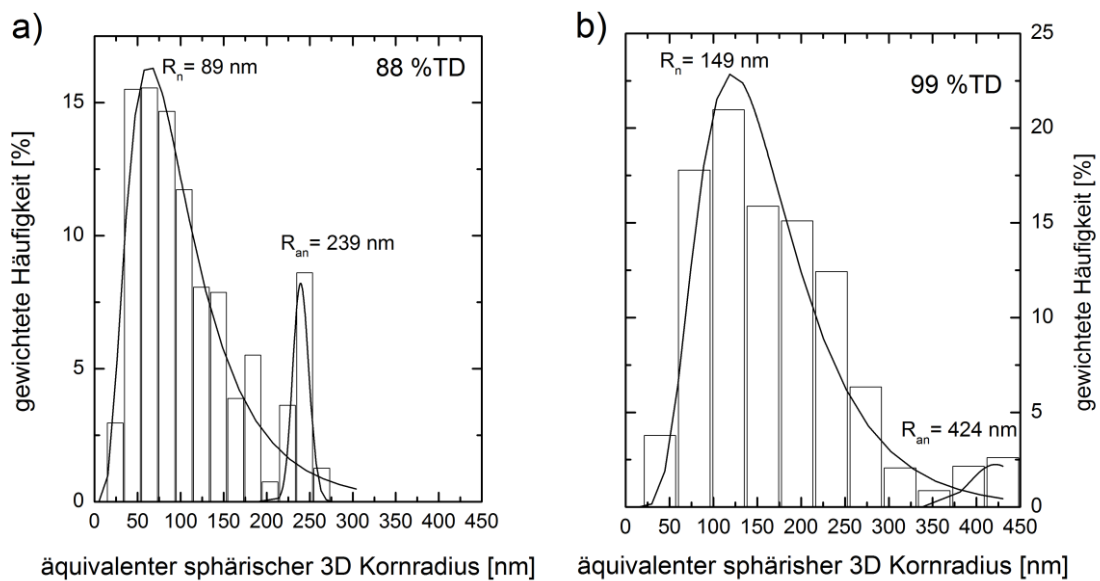


Abbildung 4.4-7: Größenverteilung äquivalenter sphärischer 3D Kornradien von wässrig gesintertem NG20 bei 400 °C mit (a) 88 %TD und (b) 99 %TD. Die Messung erfolgte in axialer Richtung.

4.4.2 Texturanalyse

Mikrostrukturelle Texturierung

Die Bewertung der mikrostrukturellen Texturierung erfolgt anhand von REM Aufnahmen. Dazu konnte die Orientierung der Körner durch Anpassung mit Ellipsen gleicher Fläche, Ausrichtung und Aspektverhältnis (Verhältnis aus Länge zu Breite) untersucht werden (Abbildung 3.3-2). Die Ergebnisse für nahezu vollständig verdichtetes NG20 (98 %TD) sind in Abbildung 4.4-8 für die axiale Messrichtung dargestellt. Einerseits liegt unter trockenen Bedingungen ausschließlich ein Aspektverhältnis von <2 vor, andererseits zeigt sich ein bevorzugter Orientierungswinkel weder als Funktion vom Aspektverhältnis, noch in Abhängigkeit der Sinterbedingung. Bemerkenswert ist, dass das mittlere Aspektverhältnis unter wässrigen Sinterbedingungen mehr als zweimal größer ist, als für trockenes NG20.

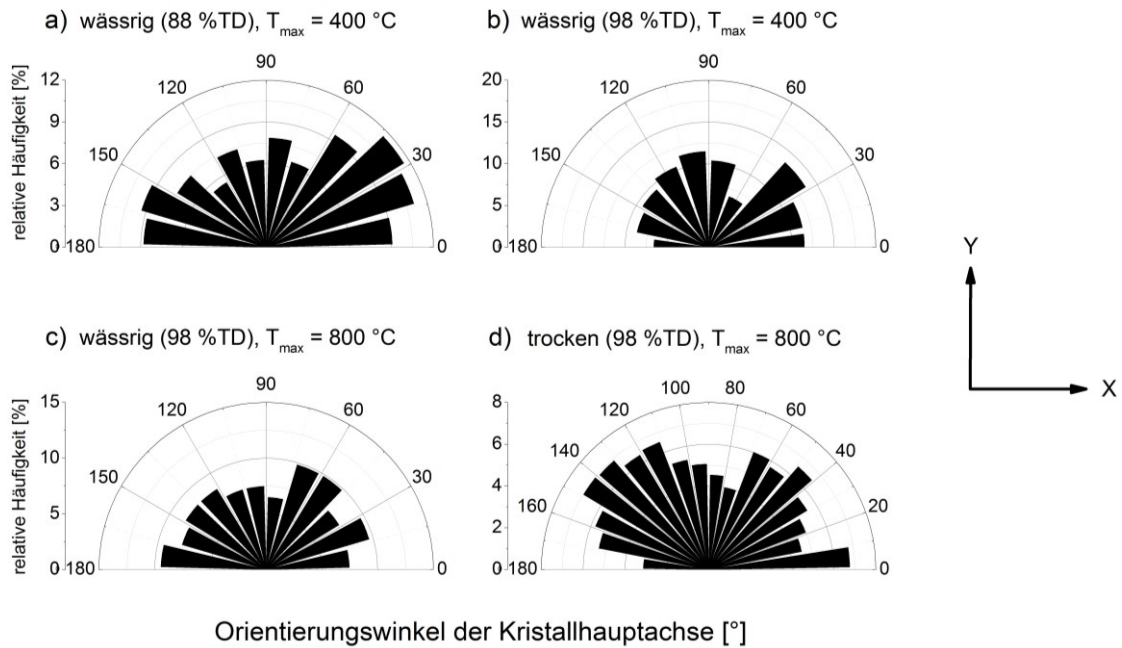


Abbildung 4.4-8: Orientierung der Kornhauptachse für NG20 unter (a)-(c) wässriger und (d) trockener Prozessierung. Die Sinterbedingungen sind (a) ohne Haltezeit, 400 °C (b) 10 min, 400 °C und (c)-(d) 60 min, 800 °C.

Dagegen zeigt die Vermessung der Kornorientierung in radiale Richtung, dass sich Körner im Gefüge bevorzugt senkrecht zum uniaxialen Druck ausrichten (Abbildung 4.4-9). Dabei liegt für die Körner ein maximales Aspektverhältnis von 3 vor. Daraus folgt, dass sich langgestreckte Körner bevorzugt entlang der radialen Richtung ausbilden, was einer Richtung senkrecht zum uniaxialen Druck entspricht.

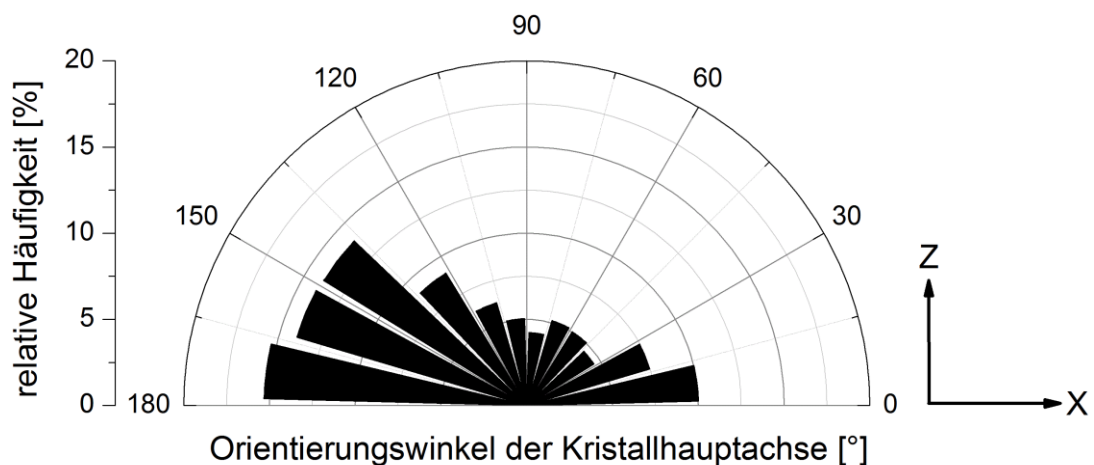


Abbildung 4.4-9: Orientierung der Kristallhauptachse von NG20 (98 %TD) unter wässrigen Sinterbedingungen bei 400 °C mit radialer Messrichtung.

Kristalline Texturanalyse mittels XRD

Die Bewertung der kristallinen Texturierung erfolgte anhand von Scherrer-Analyse und Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme, sowie mittels EBSD Untersuchungen im REM. Bei den röntgenographischen Untersuchungen an gesintertem ZnO wurde ausschließlich die thermodynamisch stabile Phase Wurtzit vorgefunden und identifiziert.

Abbildung 4.4-10 zeigt die Größenentwicklung von Kristalliten der (0002) und (10 $\bar{1}$ 0) Braggreflexe von unterbrochenen Sinterexperimenten für NG20 aus der Berechnung der Scherrer-Analyse nach Gleichung (3.1). Damit können Kristallite bis zu einer Größe von ~100 nm bestimmt werden [119,120].

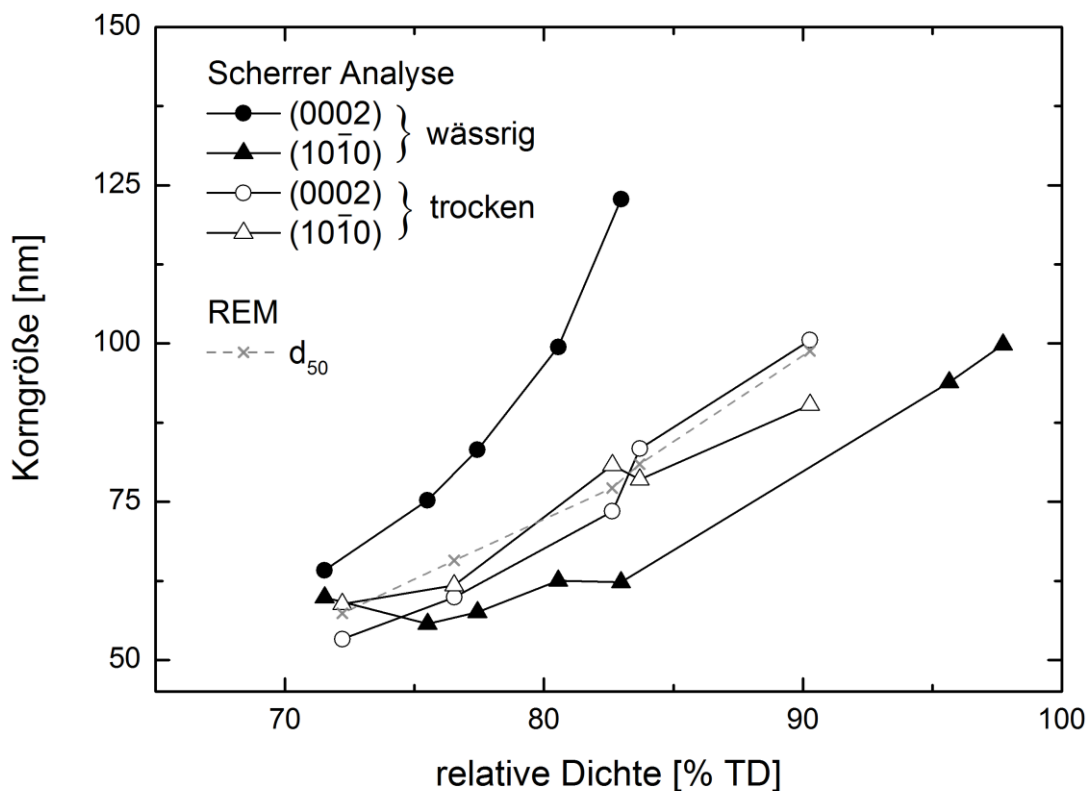


Abbildung 4.4-10: Kristallitgrößen aus teilgesinterten Proben mittels Scherreranalyse für NG20 nach dem Sintern unter wässriger und trockener Atmosphäre.

Unter trockenen Sinterbedingungen liegen für beide Braggreflexe dieselben Kristallitgrößen vor und entsprechen in guter Näherung den Korngrößen aus der REM und TEM Untersuchung. Dagegen liegt unter wässrigen Bedingungen bereits ab einer Sinterdichte von >73 %TD eine höhere Kristallitgröße der (0002) Braggreflexe vor, als für (10 $\bar{1}$ 0). Der (0002) Braggreflex entspricht einer kristallographischen Richtung entlang der c-Achse des ZnO Kristalls, wogegen der (10 $\bar{1}$ 0) Braggreflex einer Richtung senkrecht zur c-Achse entspricht. Interessanterweise liegen die Korngrößen aus der

REM und TEM Untersuchung genau zwischen den Werten für wässrige Bedingungen aus der Scherrer-Analyse. Abbildung 4.4-11 zeigt die Veränderung der Intensitätsmaxima von $(10\bar{1}0)$, (0002) und $(10\bar{1}1)$ Braggreflexen für vollständig verdichtetes NG20 für trockene und wässrige Bedingungen. Die jeweils theoretischen Intensitätsmaxima, welche für reglos orientierte Kristallite stehen, sind durch Symbole gekennzeichnet. Pfeile verdeutlichen die Verschiebung der Intensitätsmaxima beim Wechsel von axialer zu radialer Messrichtung. Für beide Sinterbedingungen gilt gleichermaßen, dass die Intensität des $(10\bar{1}0)$ Braggreflexes abnimmt und unter den theoretischen Wert fällt, wohingegen die Intensität des (0002) Reflexes deutlich zunimmt und 250 % des theoretischen Wertes erreicht. Bei dieser Betrachtung wird deutlich, dass der (0002) Braggreflex in axialer Messrichtung stark abgeschwächt vorliegt, wohingegen der $(10\bar{1}0)$ Braggreflex den doppelten Wert des theoretischen Intensitätsmaximums aufweist. Die Intensität des $(10\bar{1}1)$ Braggreflexes bleibt demgegenüber unverändert.

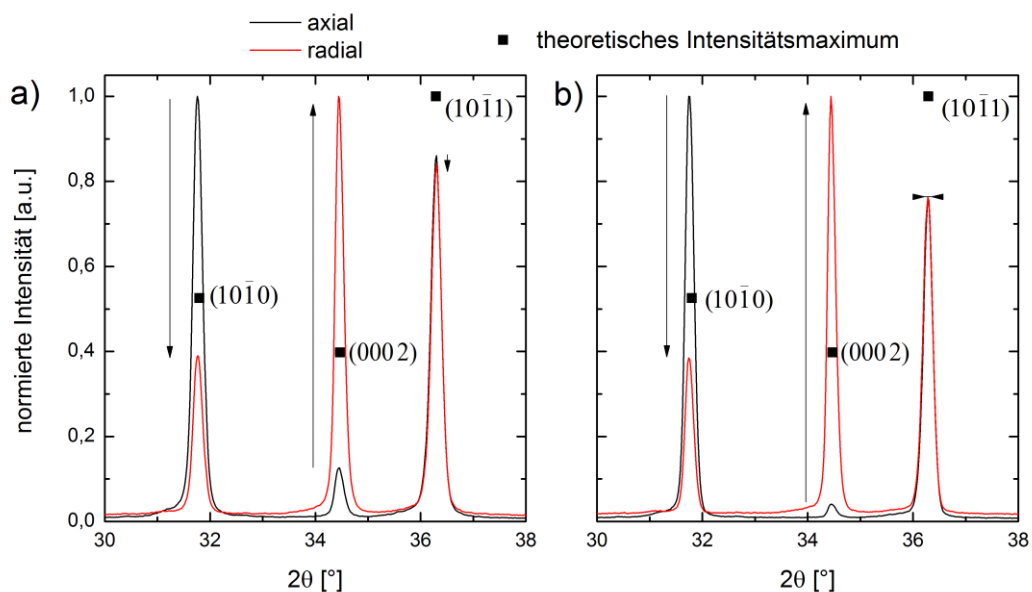


Abbildung 4.4-11: Röntgendiffraktogramm für NG20 (98 %TD) welches unter (a) wässriger und (b) trockener Atmosphäre gesintert wurde. Die Pfeile deuten die Verschiebung der Intensitätsmaxima beim Wechsel von axialer zu radialer Messrichtung.

Die Peakanalyse der Röntgendiffraktogramme für unterschiedliche Sinterstadien wurde von Proben aus unterbrochenen Heizexperimenten bestimmt. Zur Auswertung der Peak-Intensitäten eignen sich insbesondere die $(10\bar{1}0)$ und (0002) Braggreflexe, da diese der kristallografischen a - und c -Achse von ZnO zugeordnet werden können. Die Entwicklung der Abweichung vom theoretischen Intensitätsmaximum ist in Abbildung 4.4-12 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass während des

Zwischenstadiums bei ~70 %TD die Intensitäten nahe am jeweiligen theoretischen Wert liegen und die Differenz mit zunehmender Verdichtung ansteigt.

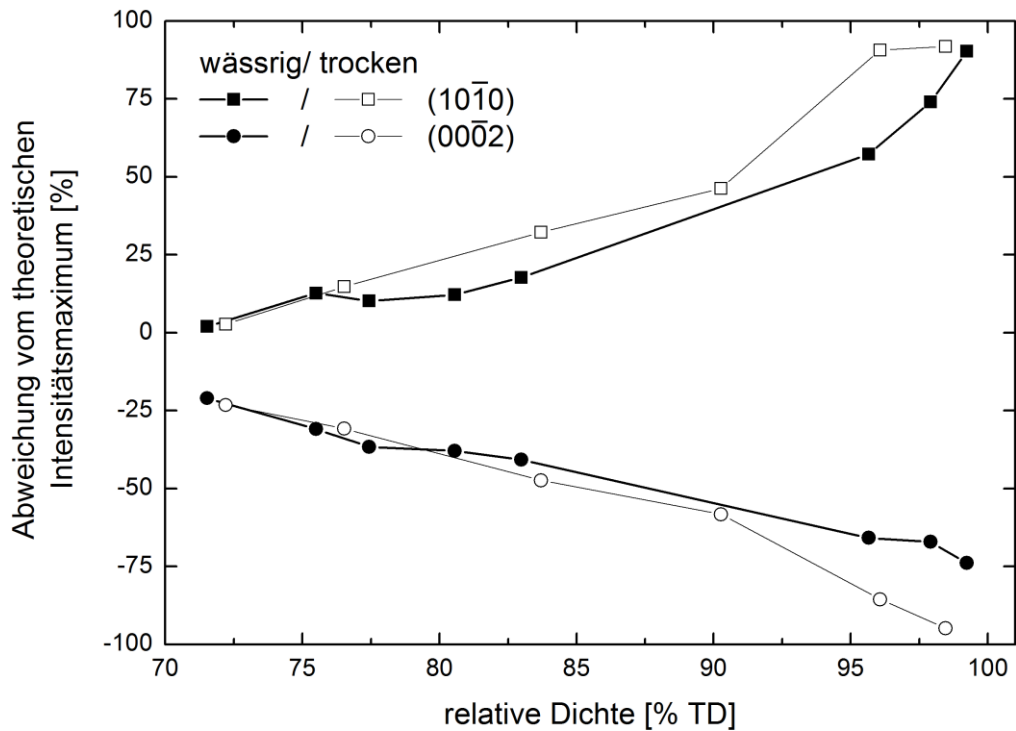


Abbildung 4.4-12: Entwicklung der Reflexmaxima in axialer Richtung als Funktion der relativen Dichte während des Sinterns.

Zur Bestimmung des Grades der bevorzugten Orientierung wurde die Rietveld-Verfeinerung von Röntgendiffraktogrammen unter Verwendung des March-Dollase Parameters durchgeführt und damit der Grad der bevorzugten Orientierung anhand von Gleichung 3.2 bestimmt. In Abbildung 4.4-13 sind die simulierten Röntgendiffraktogramme mit und ohne Berücksichtigung der bevorzugten Orientierung für $(10\bar{1}0)$ und (0002) Braggreflexe dargestellt. Die Verfeinerung ohne bevorzugte Orientierung liefert keine hinreichende Übereinstimmung mit den Messdaten, während die Simulation mit Textur ein stark reduziertes Fehlerquadrat aufweist und für eine Texturierung im Sinne einer bevorzugten Orientierung der Kristallite spricht.

Anschließend konnte der Grad der bevorzugten Orientierung mit dem aus Abbildung 4.4-13 bestimmten March-Dollase-Parameter und Gleichung 3.2 berechnet werden. Abbildung 4.4-14 zeigt die Entwicklung der Textur in Abhängigkeit der Sinterdichte. Dabei fällt auf, dass für trockene und wässrige Bedingungen mit zunehmender Dichte einen steigender Grad an Textur vorhanden ist. In axialer Messrichtung entwickelt sich der Grad der Textur für die $(10\bar{1}0)$ Ebene stärker, als für die (0002) Ebene in radialer Messrichtung.

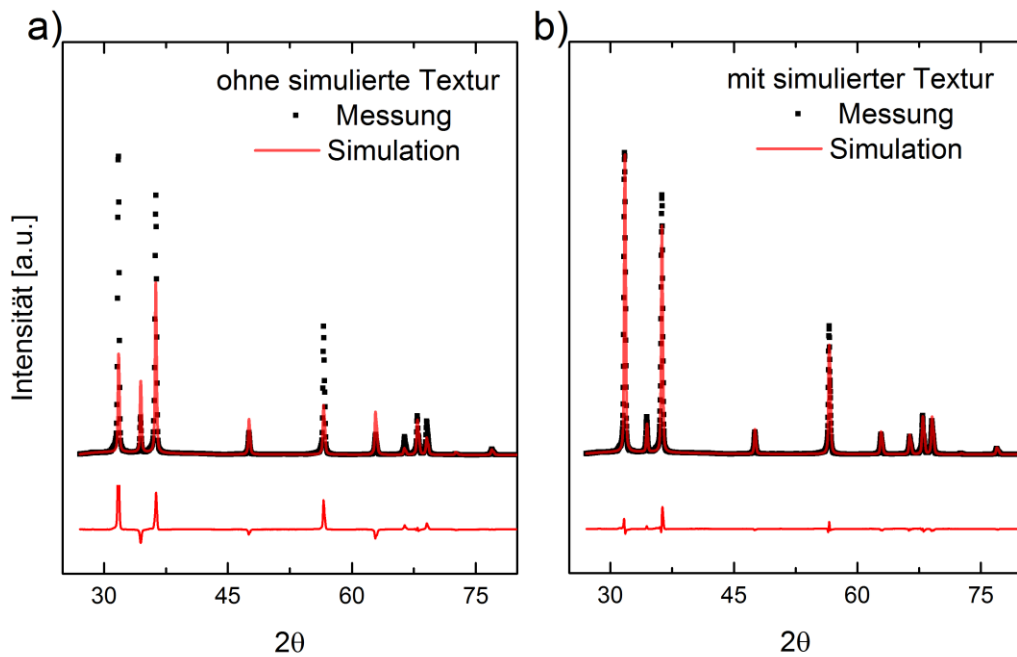


Abbildung 4.4-13: Rietveldverfeinerung für axiale Messrichtung von NG20 unter wässrigen Sinterbedingungen. Simulation des Röntgendiffraktogrammes (a) ohne und (b) mit bevorzugter Orientierung (March-Dollase-Parameter). Die Punkte stellen die Messdaten, die rote Linie die Simulation und die unten, abgesetzte Linie die Differenz zwischen beiden Werten dar.

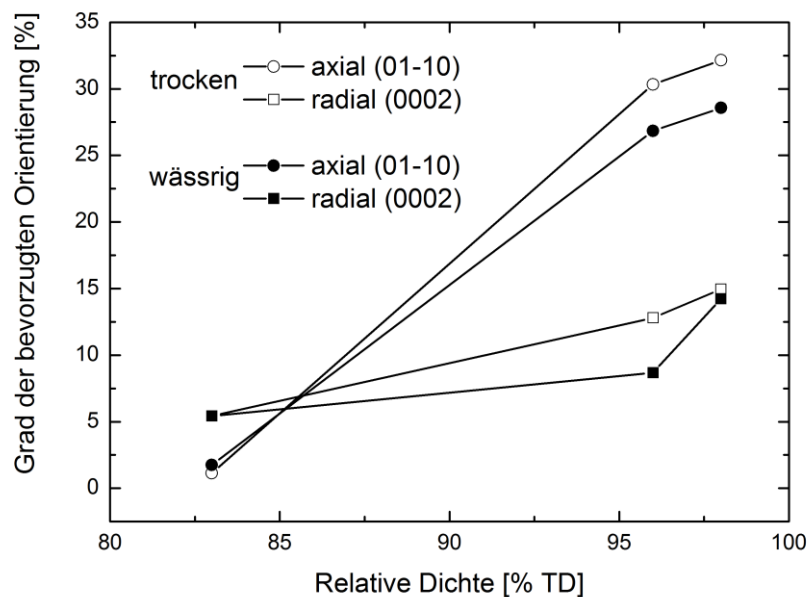


Abbildung 4.4-14: Texturentwicklung von NG20 mittels Rietveld-Analyse.

Kristalline Texturanalyse mittels EBSD

Während die XRD Analyse eine globale Aussage über die Körner erzeugt, wird durch die EBSD Messung eine lokale Analyse ermöglicht. Sowohl unter trockenen (60 min @ 800 °C), als auch unter wässrigen (10 min @ 400 °C) Sinterbedingungen wird eine Textur erzeugt. Unter beiden Bedingungen zeigt sich, dass sich die c-Achsen der ZnO Körner senkrecht zum uniaxialen Druck ausbilden. Dies wird durch die unterrepräsentierte Häufigkeit der detektierten (0001) Ebenen gleichermaßen in den

Polfiguren unter beiden atmosphärischen Bedingungen sichtbar (Abbildung 4.4-15). Die $(10\bar{1}0)$ und $(11\bar{2}0)$ Ebenen korrelieren mit Kristallrichtungen, welche senkrecht auf der c-Kristallachse stehen und richten sich somit während des Sintervorganges parallel zum uniaxialen Druck aus.

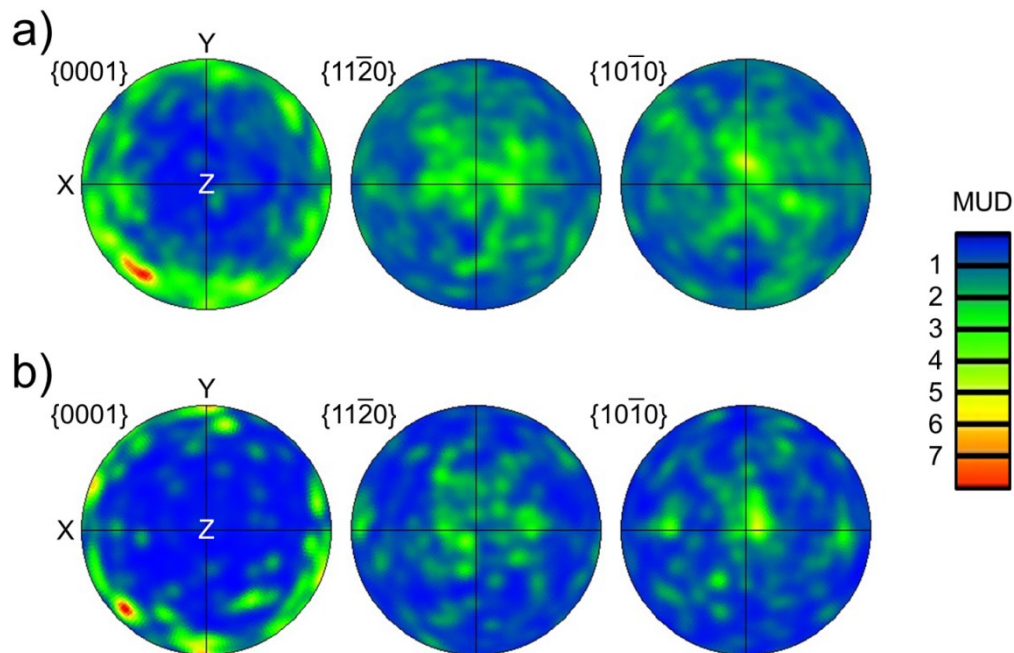


Abbildung 4.4-15: Polfigur von NG20 (98 %TD) nach dem Sintern unter (a) wässriger und (b) trockener Sinterbedingung.

Die EBSD Untersuchung von wässrig gesintertem nanokristallinem ZnO (NG20) zeigt deutlich langgestreckte Körner mit einem hohen Aspektverhältnis in senkrechter Richtung zum uniaxial aufgebracht Druck (Abbildung 4.4-16). Die Farbkodierung der Körner verdeutlicht ihre kristallographische Orientierung im Gefüge. Dabei korreliert die Richtung der kristallographischen c-Achse mit der Hauptachse der langgestreckten Körner, womit die Gefügeuntersuchungen aus den Kapiteln 4.4.1 und 4.4.2 bestätigt werden. Aus den Eulerwinkeln der EBSD Analyse lässt sich die Orientierung jedes einzelnen Korns in das kartesische Koordinatensystem in Bezug zur Bildebene transformieren. Abbildung 4.4-17 zeigt den Orientierungswinkel der c-Kristallachse von Körnern in Bezug zum uniaxialen Druck unter wässriger Sinterbedingung bei 400 °C. Vor allem Körner mit einem äquivalenten Durchmesser von >300 nm zeigen ein Aspektverhältnis von >2,5 und eine bevorzugte Orientierung in einem Winkelbereich von 0°-40° (\cong 140°-180°). Damit wachsen Körner in Gegenwart von Wasser bevorzugt in senkrechter Richtung zum uniaxialen Druck. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der rasterelektronenmikroskopischen

Gefügeanalyse, wobei sich ebenfalls Körner mit hohem Aspektverhältnis bevorzugt in senkrechter Richtung zum uniaxialen Druck orientieren.

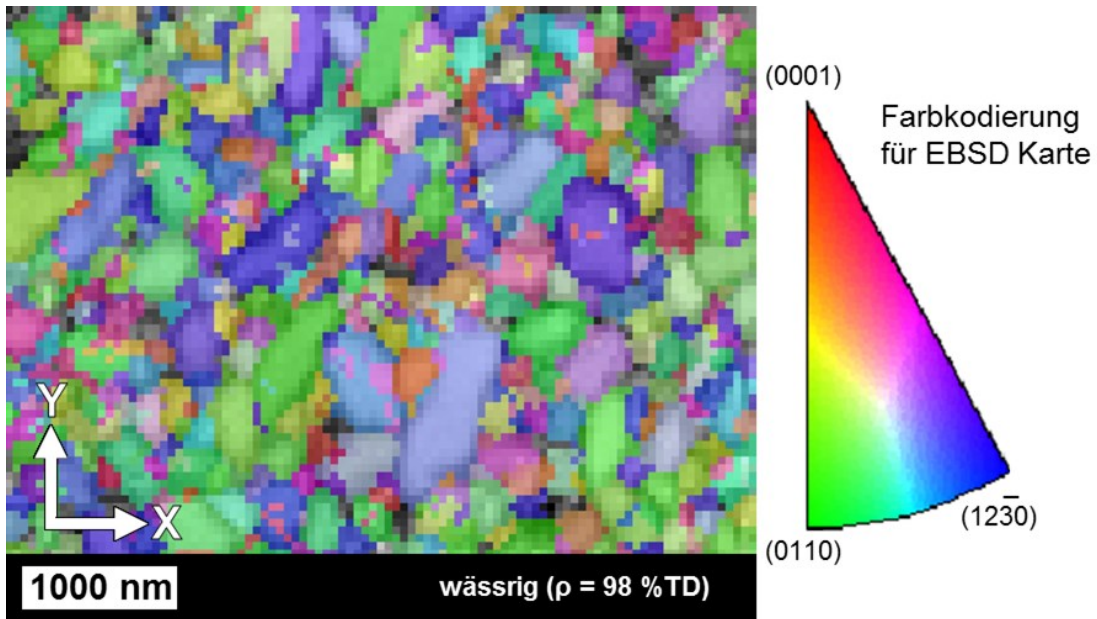


Abbildung 4.4-16: EBSD Aufnahme von NG20 (99 %TD) für wässrige Sinterbedingung mittels FAST bei 400 °C, 50 MPa, 100 K/min.

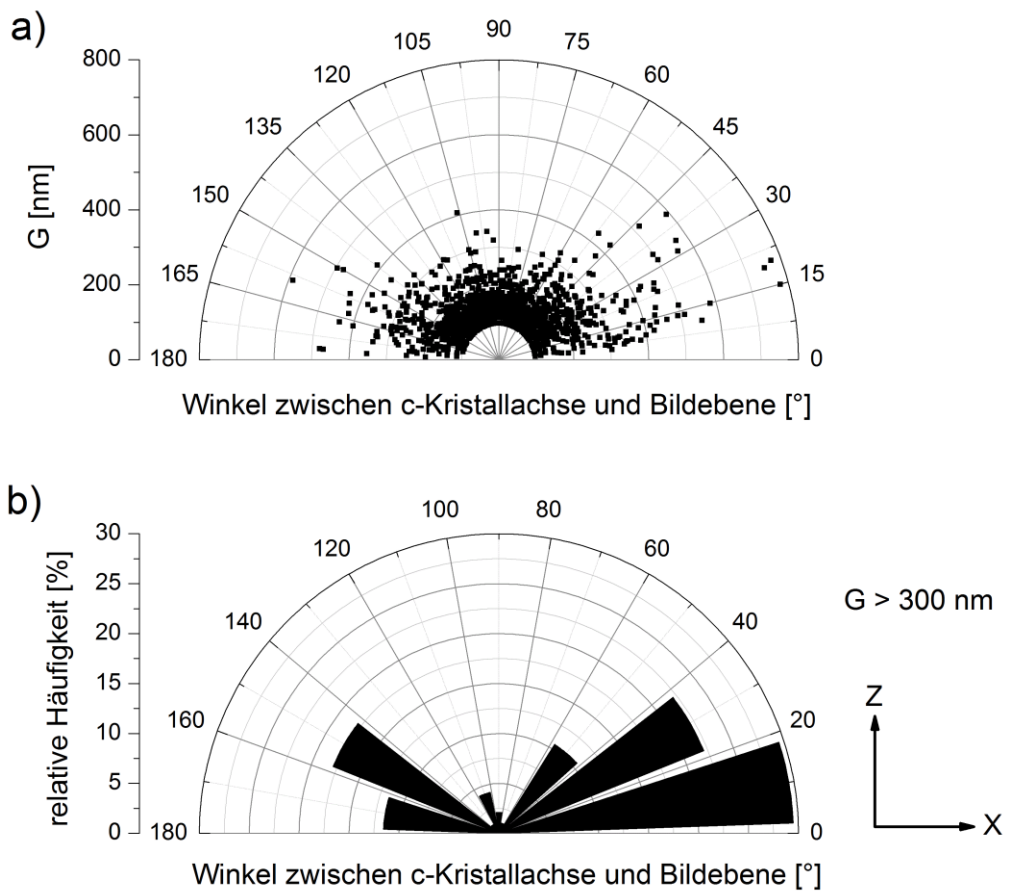


Abbildung 4.4-17: Orientierung der c-Achse zum uniaxialen Druck für NG20 unter wässriger Bedingung (99 %TD) in Abhängigkeit (a) der Korngröße und (b) Häufigkeit für Körner mit $G > 300$ nm.

4.4.3 Porenanalyse

Die Quecksilberdruckporosimetrie ermöglicht die Bestimmung der Größenverteilung von Meso- (2-50 nm) und Makroporen (>50 nm). Die Porenanalyse wurde für unterbrochene Sinterexperimente von NG20 mit und ohne gebundenes Wasser durchgeführt. In Abbildung 4.4-18(a) ist die kumulative Porosität für den Meso- und Makroporenbereich als Funktion des Porenradius aufgetragen. Für eine hohe Porosität zeigt sich ein kleiner Porenanteil (2-4 %) mit einem Radius von $\sim 70 \mu\text{m}$ für trockene und $\sim 2-3 \mu\text{m}$ für wässrige Bedingungen. Weiterhin zeigt die Analyse im Bereich der Mesoporen, dass der mittlere Radius der Mesoporen zwischen einer Sinterdichte von 72-83 %TD unter wässrigen Bedingungen gegenüber trockenen Bedingungen um maximal $\sim 3 \text{ nm}$ verringert ist (Abbildung 4.4-18(b)-(d)). Die Messung erfolgt unter der Annahme, dass die Poren einen konstanten Durchmesser aufweisen. In der Realität zeigt sich eine Abweichung von dieser Idealform, wobei Poren eher eine Flaschenhals-ähnliche Form aufweisen und damit der Radius des Porenhalses an den Sinterhalsen vermessen wird. [121]

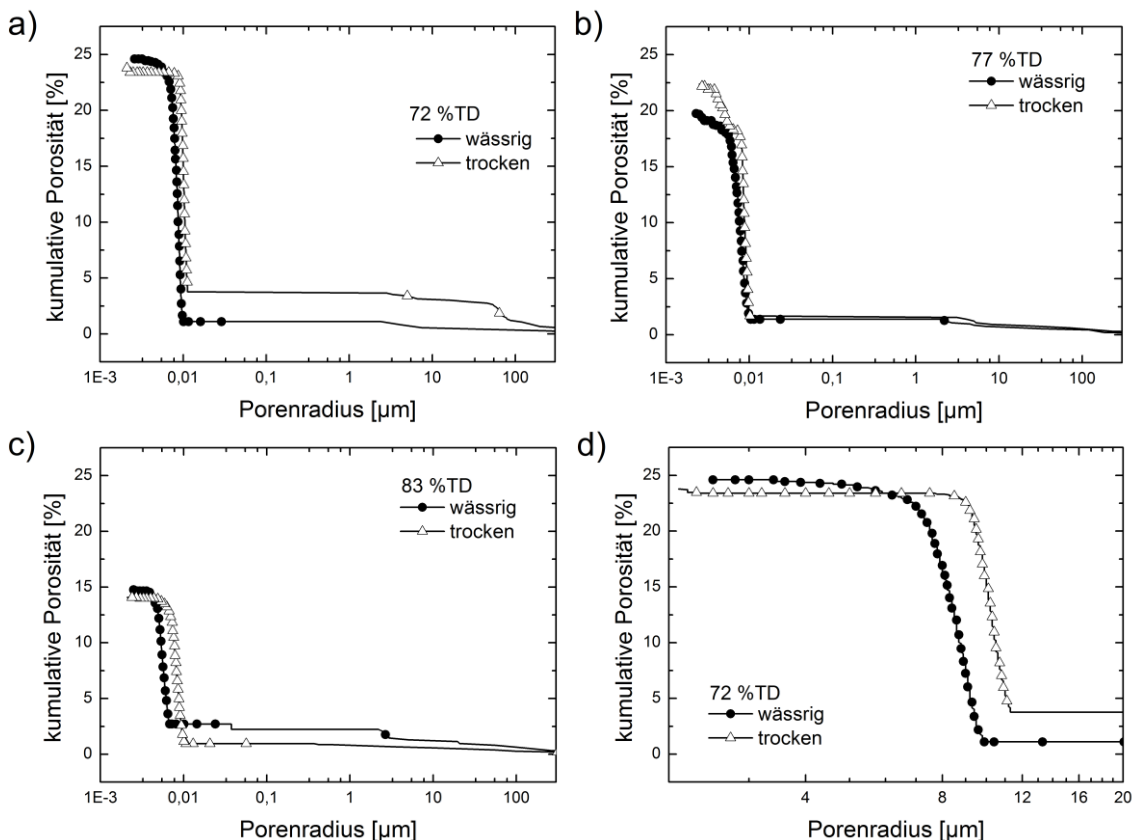


Abbildung 4.4-18: Poregrößenverteilung von gesintertem NG20 für Makroporen mit einer Sinterdichte von (a) 72 %TD (b) 77 %TD und (c) 83 %, sowie für Mesoporen bei (d) 72 %TD.

Die Porenanalyse bei geschlossener Porosität (98 %TD) erfolgt anhand von REM Aufnahmen. Dabei wird die Poregrößenverteilung mithilfe von ImageJ bestimmt und

eine mittlerer Porendurchmesser $d_{50} = 44 \pm 24$ nm für wässrigen Sinterbedingungen und 400 °C und $d_{50} = 0,45 \pm 0,5$ μm für trockenen Sinterbedingungen und 800 °C ermittelt. Dies verdeutlicht, dass eine starke Porenvergrößerung bei 800 °C einsetzt, während diese bei 400 °C in Gegenwart von Wasser ausbleibt. Für eine Porenseparation von den Korngrenzen kann kein Hinweis durch Gefügeaufnahmen an polierten Oberflächen (Abbildung 4.4-4 und Abbildung 4.4-5) oder an Bruchflächen (Abbildung 4.4-6) gefunden werden.

Abbildung 4.4-19 zeigt die Porenorientierung von gesintertem NG20 in axiale Messrichtung. Da die Poren ein Aspektverhältnis, bzw. einen Streckungsgrad von durchschnittlich 1,3 aufweisen, können die Poren bezüglich ihres Orientierungswinkels ausgewertet werden. Hierbei zeigt sich, dass die Poren unter trockenen Sinterbedingungen bei 800 °C wahllos orientiert vorliegen, jedoch unter wässrigen Sinterbedingungen bei 400 °C eine tendenzielle Bevorzugung ihrer Orientierung aufweisen.

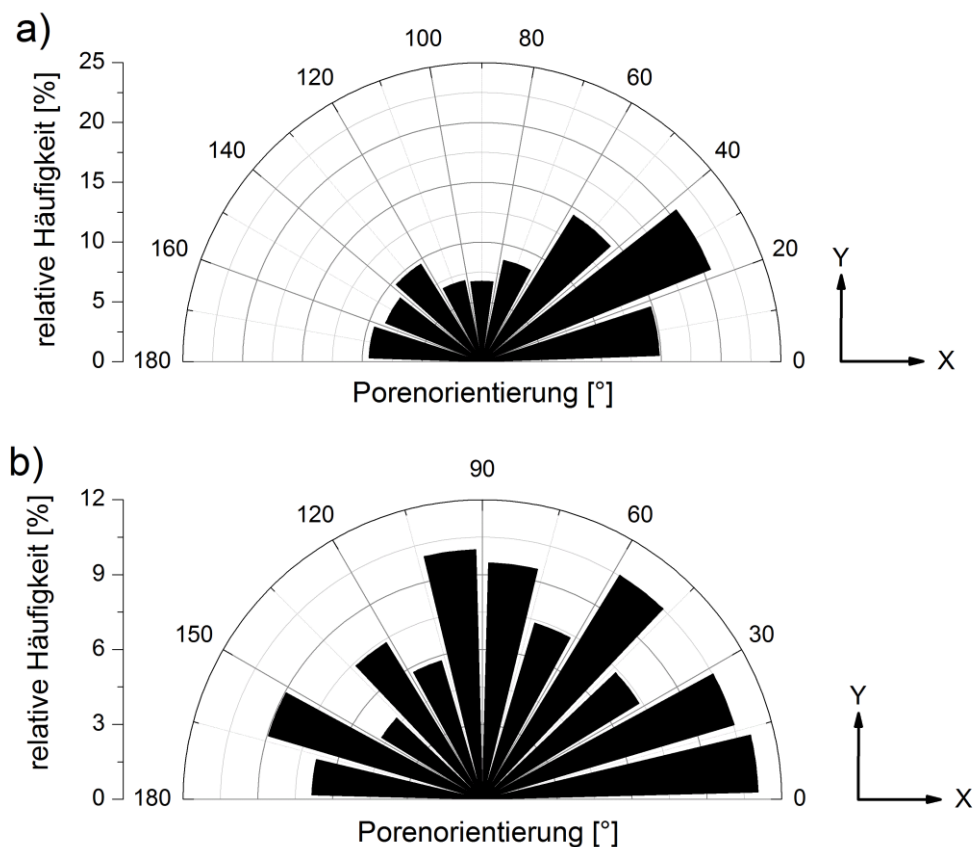


Abbildung 4.4-19: Porenorientierung in axialer Messrichtung für NG20 unter (a) wässriger Prozessierung (400 °C) und (b) trocknen Sinterbedingungen (800 °C).

Abbildung 4.4-20 illustriert die Orientierung der Poren für radiale Messrichtung und lässt keine Vorzugsrichtung erkennen.

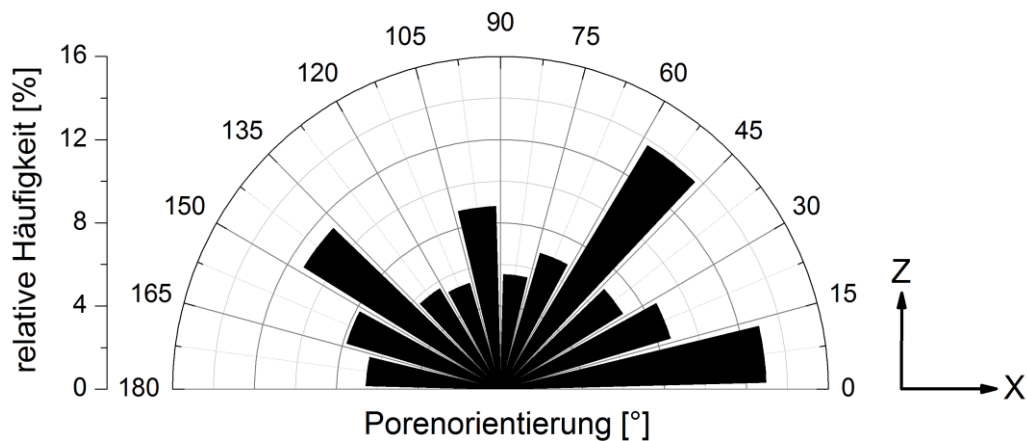


Abbildung 4.4-20: Porenorientierung für NG20 (98 %TD) unter wässrigen Sinterbedingungen bei 400 °C mit radialer Messrichtung.

4.5 Impedanzspektroskopie

An balkenförmigen Proben von vollständig verdichtetem NG20 wurde eine temperaturabhängige Impedanzspektroskopie durchgeführt. Abbildung 4.5-1(a) zeigt den komplexen Widerstand in der Nyquist-Auftragung. Erwartungsgemäß nimmt der spezifische Widerstand für den Halbleiter ZnO mit zunehmender Temperatur ab und liegt in einem Bereich von 5-20 Ωcm . Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit wird aus dem Anstieg der Geraden aus der Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit berechnet (Abbildung 4.5-1(b)). Die Korngrenzenleitfähigkeit σ_{GB} ist niedriger als die Leitfähigkeit σ_G der Körner. Dieser Aspekt gilt ebenfalls für die Aktivierungsenergie. Nach einer Temperaturbehandlung im Ofen für 24 h bei 100 °C unter atmosphärischen Bedingungen verändert sich das elektrische Signal (Abbildung 4.5-2). Der komplexe spezifische Widerstand ist nach der Temperaturbehandlung um 3 Größenordnungen angestiegen, wohingegen die Aktivierungsenergien innerhalb der Fehlertoleranz unverändert vorliegen.

Für trocken gesintertes NG20 kann keine Auswertung der Messdaten aus der Impedanzspektroskopie durchgeführt werden, da der spezifische Probenwiderstand mit 0,37-0,47 Ωcm an der Messgrenze des Systems liegt. Damit zeigt trocken gesintertes NG20 eine deutlich höhere Leitfähigkeit, als beim Sintern in Gegenwart von Wasser, was auf die geringere Korngrenzendichte (entspricht einer höheren mittleren Korngröße) unter trockenen Sinterbedingungen zurückzuführen ist.

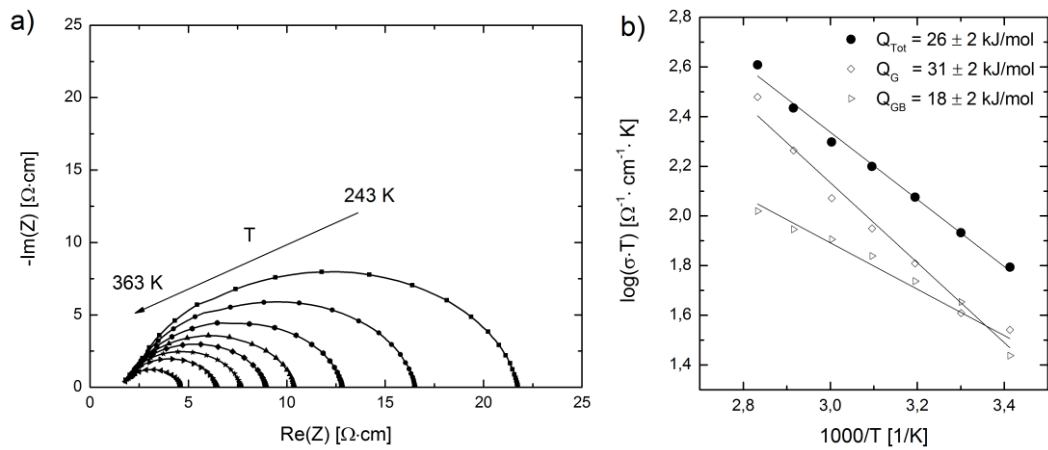


Abbildung 4.5-1: Leitfähigkeitsuntersuchung an wässrig gesintertem NG20 (99 %TD): (a) Nyquist-Graph und (b) Arrhenius-Graph zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit.

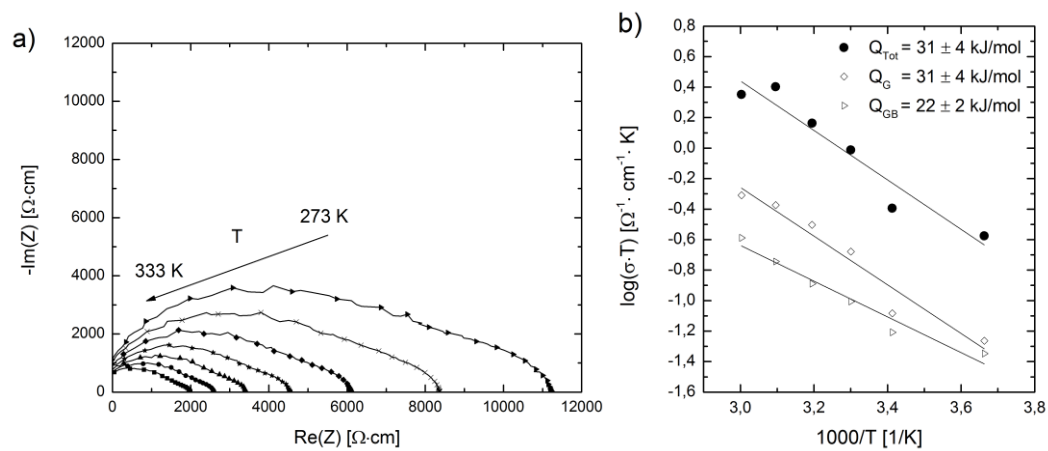


Abbildung 4.5-2: Leitfähigkeit von wässrig gesintertem NG20 (99 %TD) mit Daten aus Abbildung 4.5-1 nach Temperaturbehandlung in der Messkammer über 24 h bei 100 °C. Dargestellt ist (a) der komplexe Widerstand (Nyquist-Plot) und (b) die Aktivierungsenergie.

4.6 Defektcharakterisierung

Im Folgenden wird der Einfluss von gebundenem Wasser während des FAST Sinterns auf die Defektstöchiometrie von NG20 beurteilt. Zunächst erfolgt die Quantifizierung des im Festkörpervolumen enthaltenen Wasserstoffanteils von vollständig verdichtetem ZnO. Anschließend werden die Kristalldefekte an teilgesintertem NG20 mittels Photolumineszenz-, Elektronenspinresonanz-, und UV-VIS Spektroskopie charakterisiert.

4.6.1 Glimmentladungsspektroskopie

Zur Bewertung der Stöchiometrie von gesintertem NG20 wurde die elementare Zusammensetzung mittels Glimmentladungsspektroskopie bestimmt (Abbildung 4.6-1). Die Messung erzeugt einen Abtrag in der Probtiefe, welche über ein Linienprofilometer mit 10-12 μm ermittelt wurde. Für NG20 ist das Zink zu Sauerstoff Verhältnis nach dem Sintern in Gegenwart von gebundenem Wasser um ~6 % erhöht.

Zusätzlich wird ein Wasserstoffanteil von $\sim 0,5 \pm 0,1$ at% detektiert. Im Gegensatz dazu liegt für trockene Sinterbedingungen ein stöchiometrisches Verhältnis von Zink zu Sauerstoff vor und das Wasserstoffsignal ist nicht vom Hintergrundrauschen zu unterscheiden. Damit liegt der Wasserstoffgehalt unterhalb der Nachweisgrenze von ~ 300 ppm. Die Tiefenprofilmessung³⁴ auf bis zu 50 % der Probentiefe zeigt keinen signifikanten Einfluss auf das jeweilige Messergebnis. Somit liegt unter beiden Sinterbedingungen eine homogene Probenzusammensetzung vor.

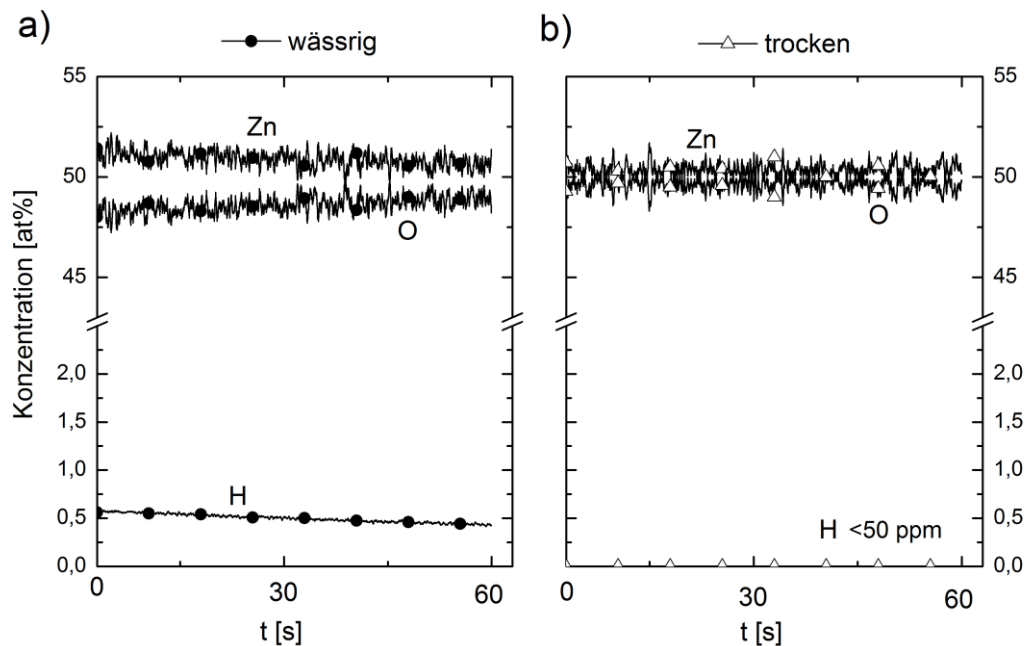


Abbildung 4.6-1: Tiefenmessung der Elemente Zink (Zn), Sauerstoff (O) und Wasserstoff (H) von gesintertem NG20 (99 %TD) unter (a) wässrigen und (b) trockenen Sinterbedingungen.

4.6.2 Photolumineszenzspektroskopie

Raumtemperatur Photolumineszenz

Abbildung 4.6-2 zeigt die Spektren der Photolumineszenz von vollständig verdichtetem NG20. Der Wellenlängenbereich zwischen 450-700 nm entspricht einem Photonen-Energiebereich zwischen 1,8 eV - 2,8 eV und wird als „Deep-Level-Emission“ (DLE) definiert. Der Bereich bei 375 nm ($\sim 3,3$ eV) liegt nahe an der Bandkante und wird als „Near-Band-Edge“ (NBE) bezeichnet. [83,122]

³⁴ Durch den schrittweisen Materialabtrag von 200 μm mit trockenem Schleifen (4000er Körnung) kann schrittweise oberflächliches Material abgetragen und daraus ein Tiefenprofil erzeugt werden.

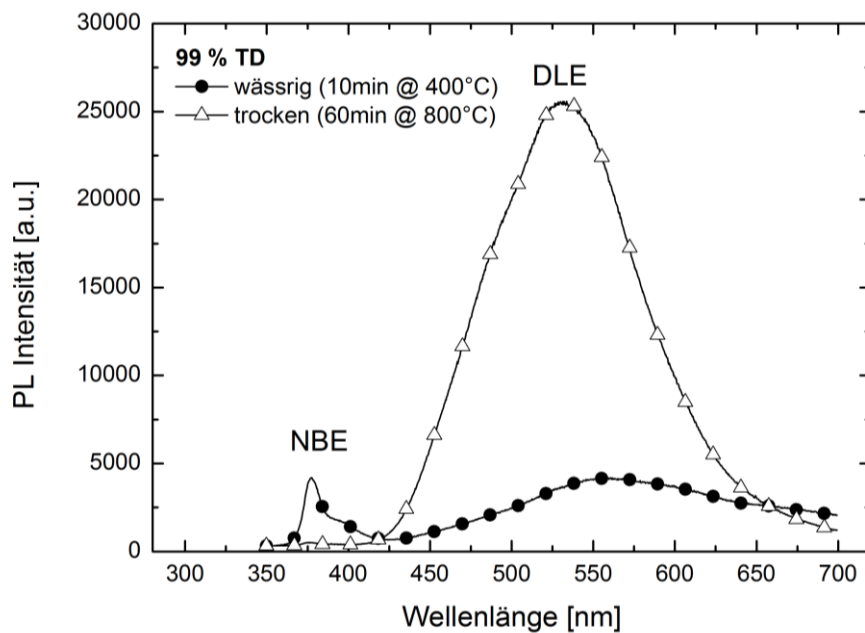


Abbildung 4.6-2: PL Intensität von vollständig verdichtetem NG20.

Abbildung 4.6-3 zeigt die normierten PL Spektren für (teil-)gesintertes NG20. Für vollständig verdichtetes NG20 zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen trockenen und wässrigen Sinterbedingungen bei einer Sintertemperatur von 800 °C (Abbildung 4.6-3(a)). Dagegen liegt für eine Sintertemperatur von 400 °C unter wässrigen Sinterbedingungen eine um zwei Größenordnungen erhöhte Intensität der NBE bei gleichzeitiger Passivierung der grünen Defektlumineszenz vor. Diese Beobachtung wird im Zusammenhang mit einer Wasserstoffdotierung berichtet. In Abbildung 4.6-3(b) wird dieselbe Sinterdichte mit unterschiedlichem Wassergehalt betrachtet. Dazu wurden Proben aus unterbrochenen Heizexperimenten verwendet, wobei zu beachten ist, dass die notwendige Sintertemperatur zum Erreichen von 83 %TD mit sinkendem Wasseranteil zunimmt. Dabei zeigt sich unabhängig von dem gebundenen Wasseranteil ein vergleichbares Spektrum und Verhältnis von NBE zu DLE.

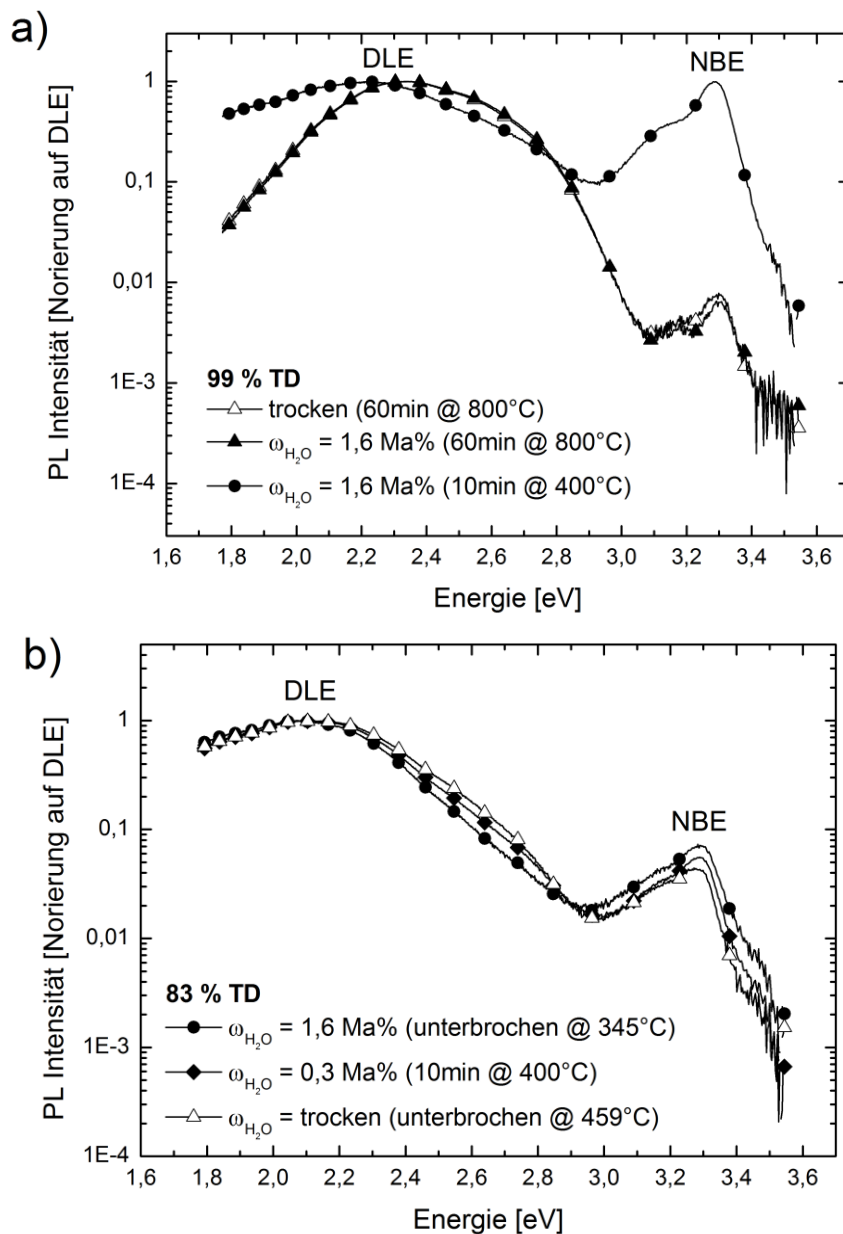


Abbildung 4.6-3: Normierte Photolumineszenzspektren von NG20 bei Raumtemperatur mit $1500 \mu\text{W}$ Anregungsleistung für Sinterdichten von (a) 99 %TD und (b) 83 %TD.

In Abbildung 4.6-4 wird die Entwicklung der PL Spektren in Abhängigkeit des Anteils von gebundenem Wasser und der Sintertemperatur betrachtet. Beim Sintern in Gegenwart von gebundenem Wasser erhöht sich die NBE Intensität mit steigendem Wassergehalt. Hierbei ist anzumerken, dass mit steigendem Wassergehalt die Sinterdichte bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ zunimmt. Beim Sintern ohne gebundenes Wasser sind jedoch höhere Sintertemperaturen als $400 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine äquivalente Verdichtung notwendig. Somit liegt für trockene Bedingungen eine Abnahme des NBE Intensität mit steigender Temperatur vor.

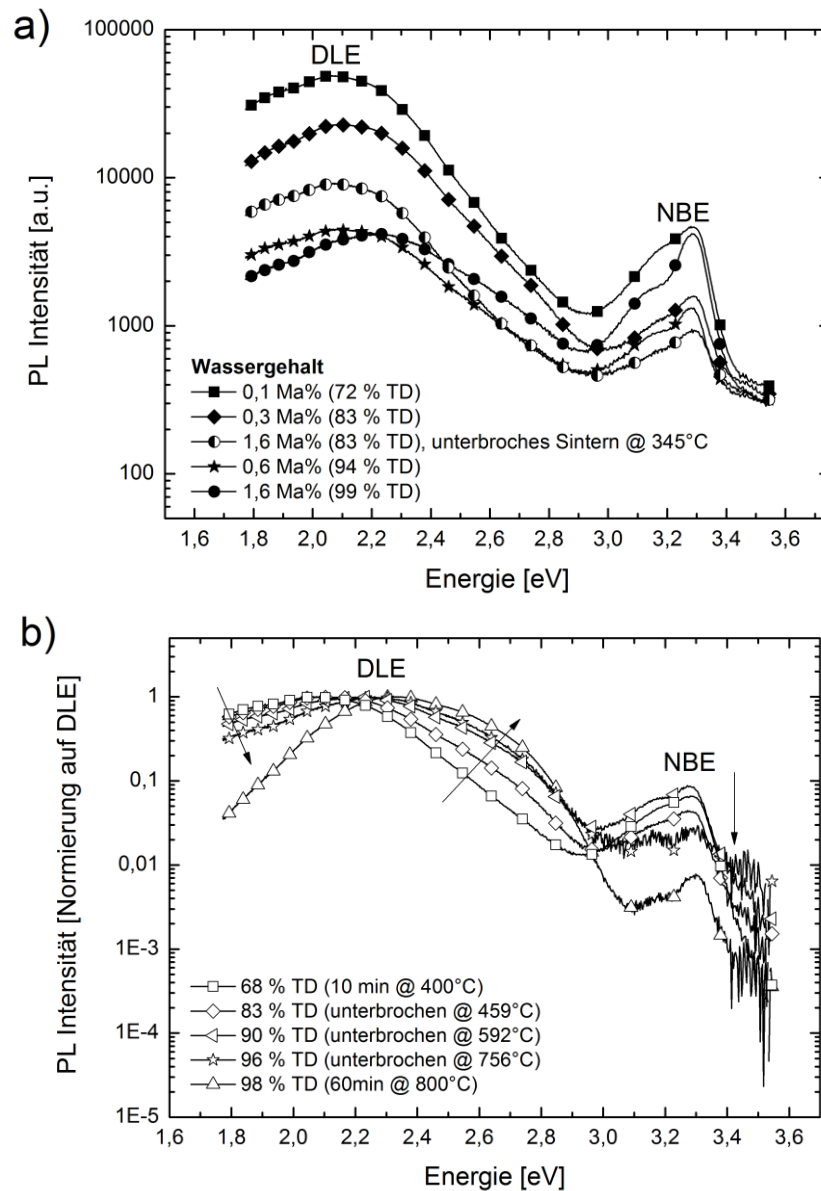


Abbildung 4.6-4: Normierte Photolumineszenzspektren von NG20 bei Raumtemperatur mit $1500\text{ }\mu\text{W}$ Anregungsleistung für (a) wässrige Bedingungen bei $T = 400\text{ °C}$ und (b) trockene Sinterbedingungen bei $T > 400\text{ °C}$.

Im Folgenden wird die Entwicklung der Photolumineszenz während der fortschreitenden Verdichtung von NG20 betrachtet. Dazu wird das normierte Intensitätsverhältnis von NBE zu DLE in Abbildung 4.6-5 als Funktion der Sinterdichte für zwei verschiedene Szenarien betrachtet: (1) für konstante Sinterbedingungen mit 10 min isothermer Haltezeit bei 400 °C als Funktion des Wasseranteils und (2) für unterbrochene Sinterexperimente unter trockenen Bedingungen. Dabei zeigt sich, dass Verhältnis ab einer Sinterdichte von $\sim 90\text{ %TD}$ unter wässrigen Bedingungen bei 400 °C ansteigt, jedoch für 800 °C genauso groß ist, wie für trockene Bedingungen.

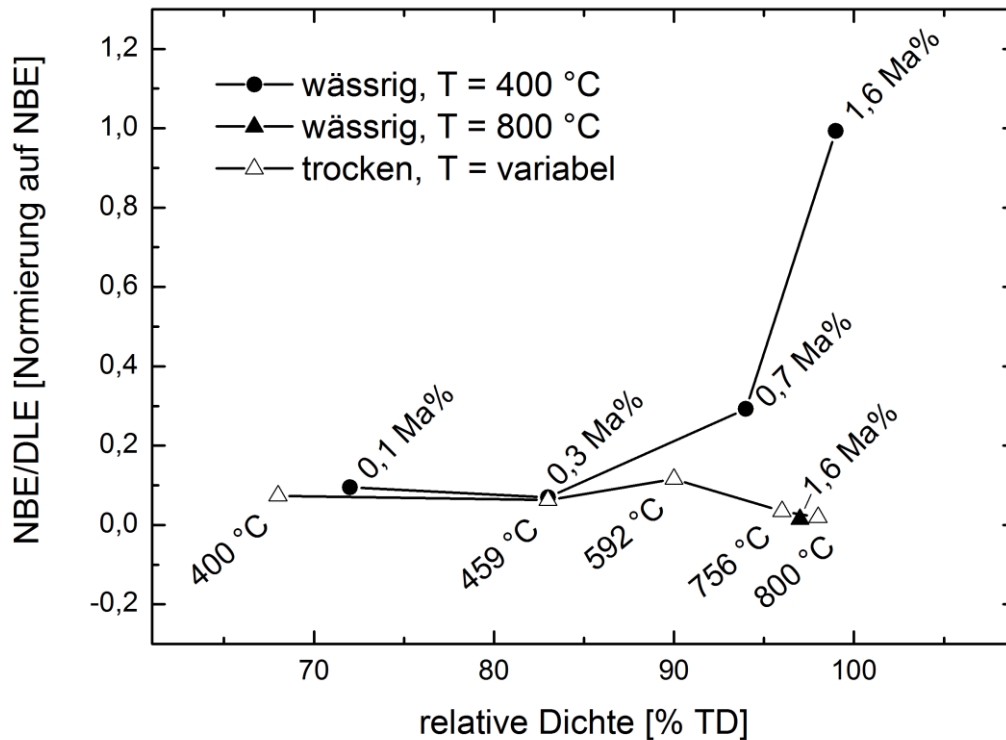


Abbildung 4.6-5: NBE/DLE Verhältnis mit zunehmender Verdichtung von NG20 Proben aus Abbildung 4.2-1(a) und Abbildung 4.2-3(a).

Tiefemperatur Photolumineszenz

Bei tiefen Temperaturen um 4-5 K wird eine Verbreiterung der Photolumineszenz-Linien durch Gitterschwingungen vermieden, wodurch sich einzelne Linien bestimmten Defekten zuordnen lassen. Abbildung 4.6-6 zeigt das *NBE* Spektrum bei 5 K für vollständig verdichtetes NG20. Für einen Nachweis von Wasserstoff wird zumeist das Signal der I_4 Emission nahe der D^0X Emission verwendet. Allerdings ist das D^0X Signal zu stark verbreitert, um es von der I_4 Emission zu unterscheiden, was auf die polykristalline Natur des Materials zurückgeführt werden kann. Die D^0X Emission mit den drei dazugehörigen Phononen-Replikaten wird nur unter trockenen Sinterbedingungen detektiert, wobei lediglich die D^0X Emission unter wässrigen Bedingungen vorgefunden wird. Des Weiteren ist der intensivitätsstärkste Peak der *NBE* unter wässrigen Bedingungen leicht in den blauen Bereich verschoben, was ein Hinweis auf eine ausgeprägte I_4 Emission sein kann. Zusätzlich werden für wässrig gesintertes NG20 stärkere *ADX* und *TES* Emissionen vorgefunden, was auf strukturelle Defekte (*ADX*) und Wasserstoff-gebundene Exzitonen (*TES*) hinweist.

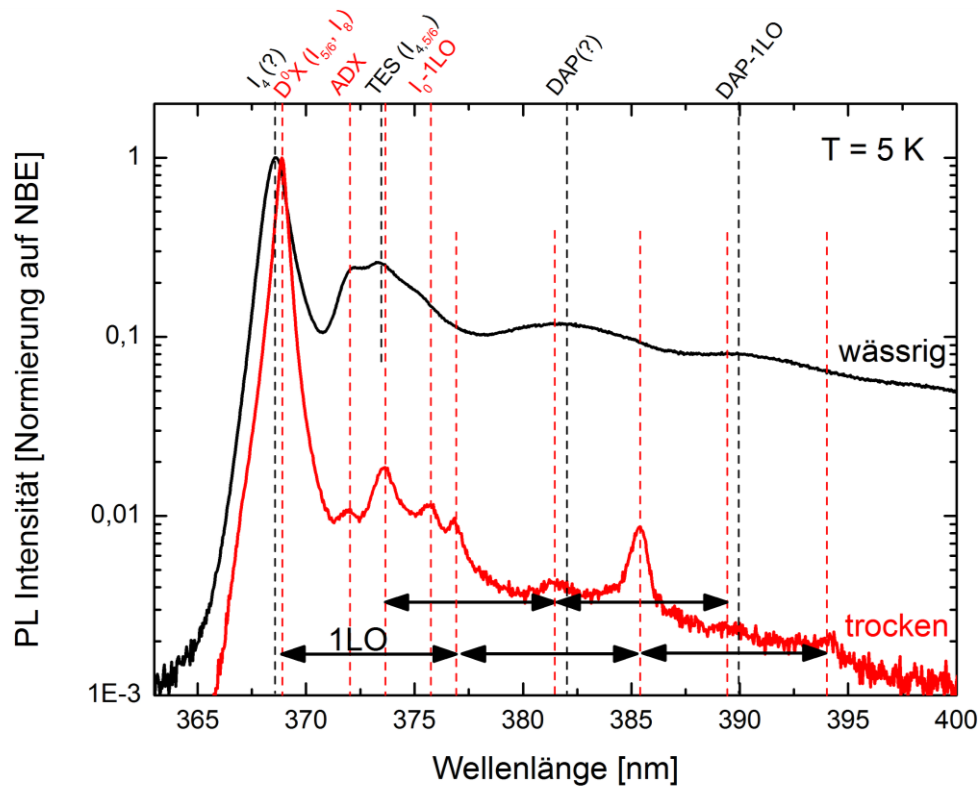


Abbildung 4.6-6: Normiertes PL-Detailspektrum der NBE von NG20 (98 %TD) bei tiefen Temperaturen (~5 K) für (a) wässrige [schwarze Linie] und (b) trockene [rote Linie] Sinterbedingungen.

4.6.3 Elektronenspinresonanz (ESR)

Abbildung 4.6-7(a) zeigt das ESR Spektrum von (teil)-gesintertem NG20. Der g -Wert verschiebt sich mit zunehmender Korngröße von 1,9589 auf 1,9534. Für ZnO wird ein g -Wert von ~1,977 Sauerstoffvakanz zugeordnet, wohingegen ein Wert von 2,005 Zinkvakanz zugeschrieben wird [123]. Zwar ist der gemessene Wert geringer als die berichteten Werte, jedoch liegt damit in dieser Arbeit voraussichtlich Sauerstoffvakanz als vorherrschende Defekttyp vor. Aus der Anpassung der Spektren mit der Dyson-Funktion kann das Verhältnis zwischen Dispersion und Absorption ermittelt werden. Ein Wert von Null bedeutet, dass das Elektron eine isotrope Umgebung erfährt, wohingegen ein Wert von Eins auf freie Elektronen deutet und damit auf elektrische Leitfähigkeit hinweist. Somit zeigt dichtes NG20 zunächst ein adsorptives Verhalten, was auf gebundene Elektronen hinweist. Erst ab einer Sinterdichte von >95 %TD entwickelt sich in Abwesenheit von gebundenem Wasser eine Dyson-Linienform mit einem dispersiven Anteil von ~30 % bei 99 %TD, was auf einen erhöhten Anteil elektrischer Leitfähigkeit hinweist (Abbildung 4.6-7(b)). Dagegen zeigt sich beim Sintern in Gegenwart von gebundenem Wasser bis 99 %TD ein symmetrisches Spektrum und damit eine adsorptive Umgebung für das Elektron. Somit sind diese Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Impedanz-Messungen.

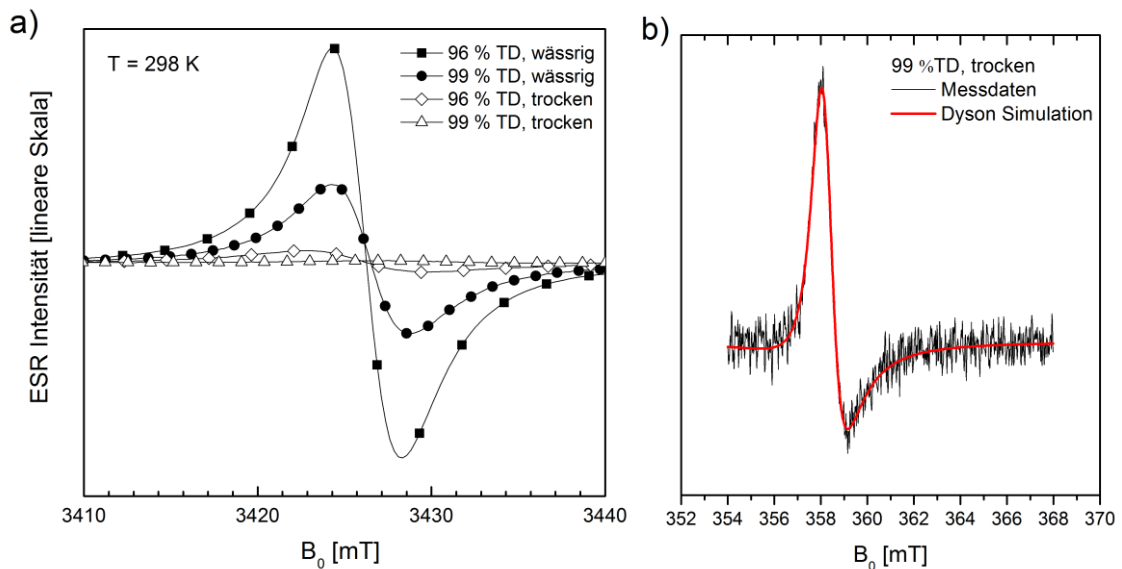


Abbildung 4.6-7: ESR-Anregungsspektrum von gesintertem NG20 für a) wässrige und trockene Bedingungen, sowie b) für trockene Bedingung mit Dyson Simulation.

4.6.4 UV-VIS Spektroskopie

Die UV-VIS Reflexion von gesintertem und unbehandeltem NG20 ist in Abbildung 4.6-8 dargestellt. Für Wellenlängen kleiner als 375 nm erfolgt nahezu vollständige Absorption an der Bandkante. Die blaue Färbung der wässrig gesinterten NG20 Proben erklärt sich durch die Absorption im blau-violetten Spektralbereich bei Wellenlängen von 400 nm bis 490 nm, wohingegen trocken gesintertes ZnO weiß-gelblich erscheint.

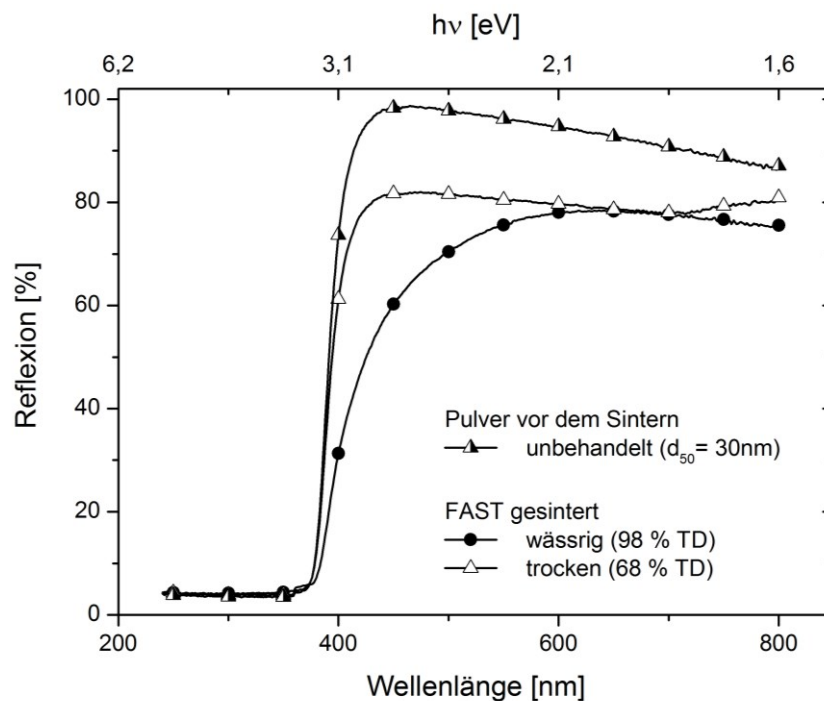


Abbildung 4.6-8: UV-VIS Reflexionsspektrum von NG20. Das gesinterte NG20 wurde 10 min bei 400 °C, 50 MPa, 100 K/min verdichtet.

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke von Halbleitern wird die Darstellung nach Tauc [124] mit $(\alpha h\nu)^{1/r}$ als Funktion der Photonenenergie ($h\nu$) aufgetragen. Da ZnO ein direkter Halbleiter ist und für direkte Übergänge $r = \frac{1}{2}$ gilt [125], ergibt sich eine Bandlücke von 3,3 eV, unabhängig von der Temperaturbehandlung oder der Gegenwart von gebundenem Wasser während des Sinterns (Abbildung 4.6-9).

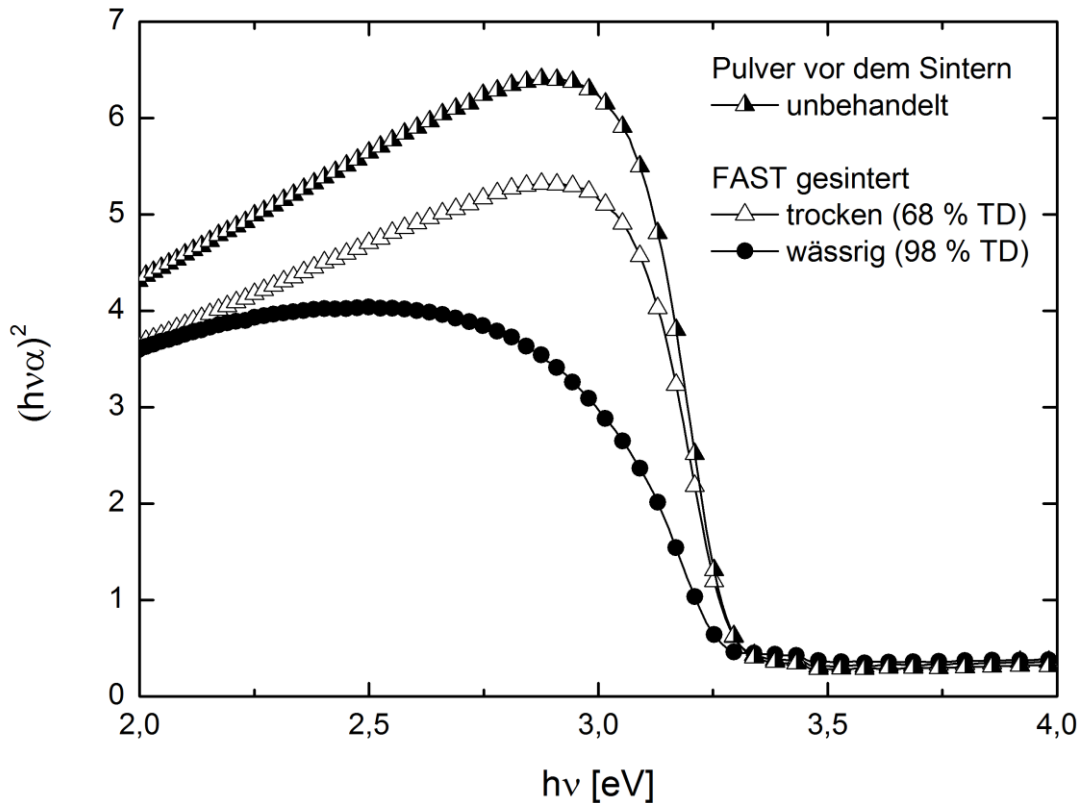


Abbildung 4.6-9: Optische Bandlücke von NG20 nach der Tauc Auftragung.

4.7 Mechanische Eigenschaften

Zur Beurteilung des Effektes von gebundenem Wasser während des Sinterns von NG20 auf die mechanischen Grenzflächeneigenschaften wird die Vickershärte und Risszähigkeit an teilgesinterten Proben bestimmt. Aufgrund der limitierten Probengröße können keine Untersuchungen der Bruchfestigkeit durchgeführt werden, da zum einen die Länge der quaderförmigen Proben zu gering für eine Bestimmung der 4-Punkt-Biegung ist und zum anderen keine unbeschädigten scheibenförmigen Proben für eine biaxiale Biegeprüfung erzeugt werden konnten.

Zunächst wurde der Elastizitätsmodul von vollständig verdichtetem NG20 mittels Resonanzmethode und Gleichung (3.4) bestimmt. Der E-Modul ergibt unabhängig von der Sintertemperatur oder der Anwesenheit von gebundenem Wasser während des

Sinterns einen Wert von 118 ± 2 GPa. Die Mikrohärtigkeit nach Vickers berechnet sich aus Gleichung (3.5) und wurde an (teil-)gesinterten Proben bestimmt (Abbildung 4.7-1). Dabei zeigt sich, dass sich die Härte während der Verdichtung bis zu einer Sinterdichte von 90 %TD unabhängig von gebundenem Wasser entwickelt. Erst bei einer Dichte von >90 %TD nimmt die Härte unter trockenen Bedingungen auf einen Wert von 2 GPa ab, wohingegen die Härte unter wässrigen Bedingungen weiter ansteigt und ein Maximum von 3,5 GPa erreicht. Hierbei gilt zu beachten, dass das exponentielle Kornwachstum unter trockenen Sinterbedingungen ab einer Dichte von 90 %TD beginnt und mit der Abnahme der Vickershärte korreliert.

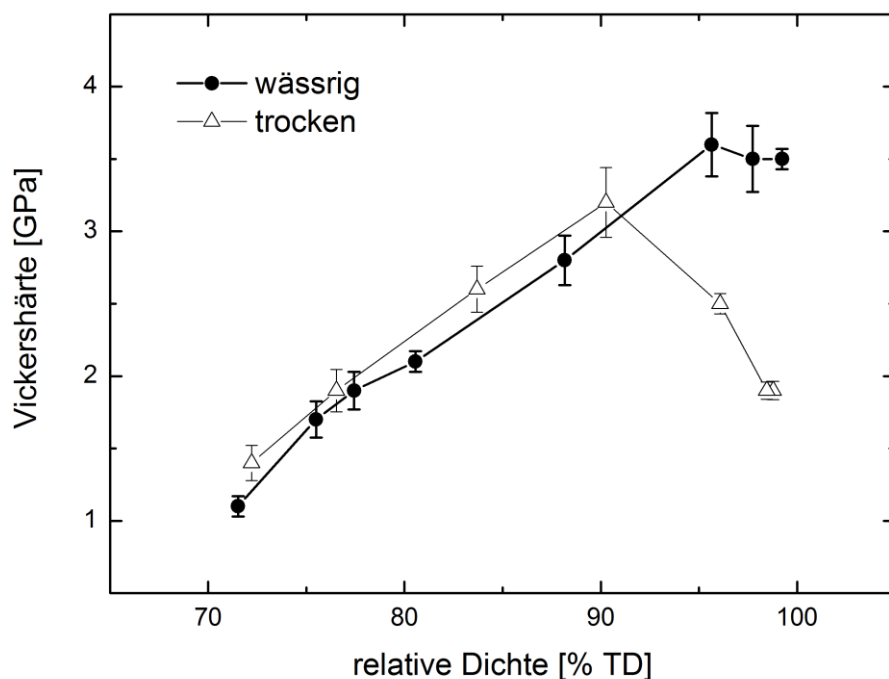


Abbildung 4.7-1: Mikrohärtigkeit nach Vickers von NG20 nach dem Sintern unter wässriger und trockener Atmosphäre.

Ausgehend von den Vickers Eindrücken bilden sich Risse aus, anhand derer die Risszähigkeit unter Verwendung der analytischen Modelle von Shetty nach Gleichung (3.6) und von Niihara nach Gleichung (3.7) berechnet werden. Für die Bestimmung der Risszähigkeit nach Niihara wird der mittels Resonanzmethode bestimmte E-Modul von 118 GPa verwendet. Abbildung 4.7-2 zeigt die Entwicklung der Risszähigkeit als Funktion der Sinterdichte. Bis zu einer Dichte von 90 %TD liegt eine lineare Entwicklung vor. Analog zur Mikrohärtigkeit tritt unter trockenen Sinterbedingungen exponentielles Kornwachstum ein und die Zunahme der Risszähigkeit stagniert mit steigender Dichte. Für NG20 beim Sintern unter wässrigen Bedingungen stagniert die Risszähigkeit erst mit Erreichen von 97 %TD und weist aufgrund der geringeren Korngröße eine um 20 % höhere Risszähigkeit auf. Zwischen

den Berechnungen nach Shetty und Niihara liegt dieselbe Tendenz vor, wobei die Werte nach Niihara gegenüber der Berechnung nach Shetty um bis zu 33 % erhöht vorliegen.

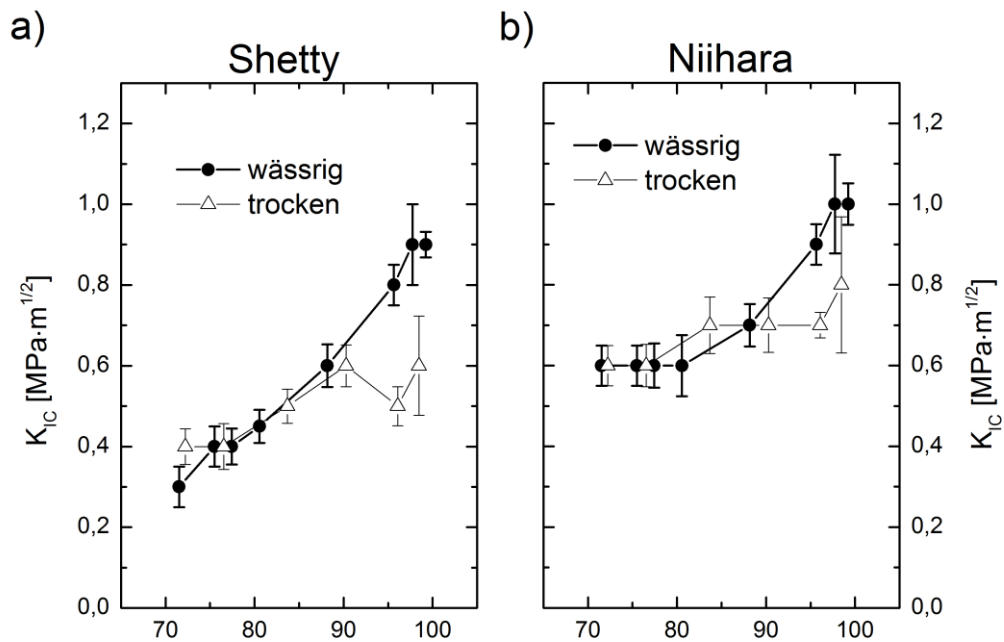


Abbildung 4.7-2: Risszähigkeit aus Vickers Härteeindrücken nach (a) Shetty und (b) Niihara.

Das transgranulare Bruchverhalten wurde an Rissen von Vickers-Eindrücken mittels REM-Aufnahmen bestätigt (Abbildung 4.7-3). Hierbei ist zu erkennen, dass sich der Riss entlang der Korngrenzen fortbewegt und abnormal gewachsenen Körner umwandert.

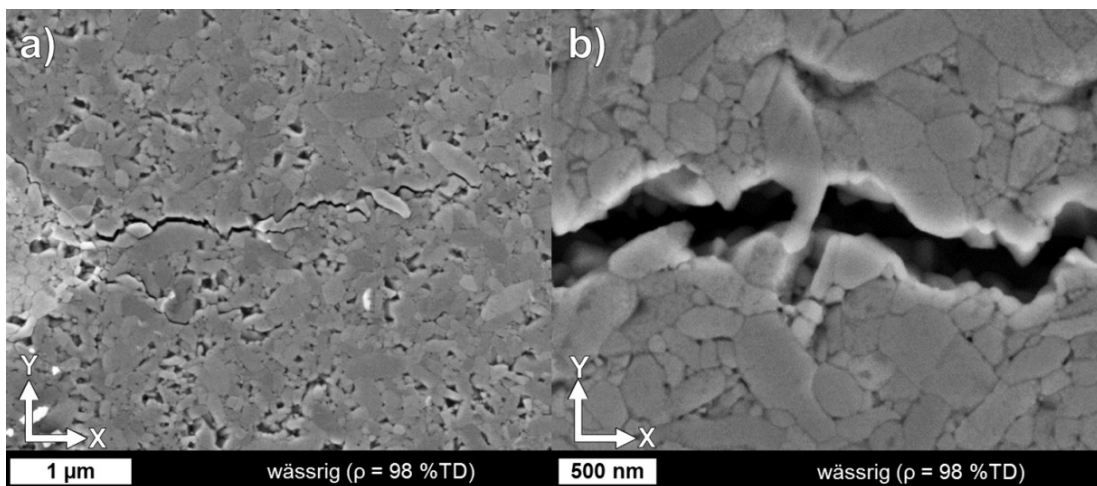


Abbildung 4.7-3: Bewertung des Risswachstums von NG20 nach Vickers Härteeindruck anhand von REM für (a) Übersichts- und (b) Detailaufnahme.

5 Diskussion

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit ist es vollständig verdichtetes ZnO mit einem nanostrukturierten Gefüge herzustellen. Die Diskussion behandelt den Einfluss von gebundenem Wasser während des Sinterns von nanokristallinem ZnO unter hohen Heizraten. Darüber hinaus wird die Rolle der kristallinen Defektstöchiometrie für drei grundlegende Aspekte betrachtet:

- (1) den Verdichtungsmechanismus in Gegenwart von gebundenem Wasser,
- (2) das Grenzflächenverhalten und die Gefügeentwicklung, sowie
- (3) die Defektentwicklung während des FAST Sinterns.

5.1 Sinterverhalten von nanokristallinem ZnO

5.1.1 Sinterverhalten in Gegenwart von gebundenem Wasser

Das Sintern von NG20 mittels Feld-aktivierter Sinterertechnologie wird maßgeblich durch die Gegenwart von Wasser begünstigt, weshalb die maximale Sintertertemperatur zur vollständigen Verdichtung auf 400 °C reduziert werden kann (vgl. Abbildung 4.2-1(a) & Abbildung 4.2-4(a)). Ein Vorteil der reduzierten Sintertertemperatur liegt in der verringerten Korngrenzenmobilität, wodurch der Kornwachstumsfaktor im Vergleich zum Sintern bei 800 °C um mehr als eine Größenordnung geringer ausfällt.

Die Messung des Vakuumdruckes in der Sinterkammer der FAST Anlage ermöglicht den direkten Rückschluss auf das Ausgasen von gebundenem Wasser aus dem Sinterkörper. Zwar ist keine klare Trennung zwischen der Verdampfung von physisorbiertem Wasser und der Desorption von chemisorbierten Hydroxylgruppen möglich, jedoch liegt nahe, dass bei Temperaturen weit über 100 °C vorwiegend Desorption von gebundenem Wasser vorliegt. So zeigen Voruntersuchungen [116] anhand von thermogravimetrischer Analyse mit gekoppelter Massenspektroskopie an befeuchtetem NG20 Pulver unter atmosphärischem Druck bei einer Heizrate von 5 K min^{-1} , dass ein kontinuierlicher Masseverlust mit insgesamt $\sim 1 \text{ Ma\%}$ Wasser bis zu einer Temperatur von $>500 \text{ °C}$ stattfindet. Damit liegt nahe, dass Wasser für wesentlich höhere Heizraten von 100 K min^{-1} bis weit über 400 °C an der Partikeloberfläche oder den Korngrenzen in Form von Protonen auf Zwischengitterplätzen oder chemisorbierten Hydroxylgruppen gebunden bleibt [126]. Die Annahme, dass eine Wasserstoffdotierung bei ZnO unter wässriger Sinteratmosphäre vorliegt, wird durch die Detektion von 0,5 at% Wasserstoff an vollständig verdichtetem ZnO gestützt

(Abbildung 4.6-1). Diese These wird darüber hinaus durch die Ergebnisse der Defektcharakterisierung belegt:

- (1) Photolumineszenzspektren zeigen die für Wasserstoffdotierung typische Verstärkung der Bandkantenlumineszenz [83], sowie eine Passivierung der grünen Defektlumineszenz [83,127] (Abbildung 4.6-3),
- (2) NG20 zeigt erst durch eine wässrige Sinteratmosphäre das elektrische Verhalten eines Protonenleiters (Abbildung 4.5-1) und
- (3) die elektroparamagnetischen Messung zeigt nur für trocken gesintertes NG20 einen hohen Anteil elektrischer Leitfähigkeit, welche unter wässrigen Sinterbedingungen nicht vorliegt (Abbildung 4.6-7).

Die Sintertemperatur von 400 °C für nanokristallines ZnO ist die niedrigste berichtete Sintertemperatur (T_s) von ZnO und beträgt auf den Schmelzpunkt (T_m) bezogen $T_s = 0,2 \times T_m$. Somit erfolgt eine vollständige Verdichtung (>99 %TD) von NG20 mit gebundenem Wasser bereits nach 10 Minuten isothermer Haltezeit mit einer maximalen Sintertemperatur von 400 °C. Dagegen stagniert die Verdichtung unter trockenen Bedingungen während der Haltezeit und eine Porosität von 35 % bleibt bestehen (Abbildung 4.2-4(a)). Für eine vollständige Verdichtung von nanokristallinem ZnO beträgt die Sintertemperatur beim Heißpressen, sowie beim Feld-aktivierten Sintern mindestens 800 °C, wobei trockenes ZnO mit wesentlich geringeren Heizraten verwendet wurde, sodass davon ausgegangen werden kann, dass eventuell adsorbiertes Wasser keinen oder einen vernachlässigbaren Effekt auf das Sintern hatte [31,35]. Ohne den unterstützenden Effekt des mechanischen Druckes findet eine wesentlich geringere Verdichtung bei gleichen Temperaturen statt, womit beim freien Sintern von ZnO Makro- [14,47,100] oder Nanopulver [14,54] normalerweise Sintertemperaturen zwischen 800 °C und 1300 °C und Haltezeiten von 1-10 Stunden für eine vollständige Verdichtung die Regel sind. So zeigen Ewsuk *et al.* [14] den Skaleneffekt der Partikelgröße auf die Verdichtung anhand einer Verringerung der Sintertemperatur von 750 °C auf 600 °C durch eine Reduzierung der Primärpartikelgröße von 790 nm auf 48 nm. Dabei wurde jedoch bei der gleichen initialen Gründichte nur eine maximale Sinterdichte von 90 %TD erreicht.

Mit zunehmend gebundenem Wasseranteil erhöhen sich die initiale Grünkörperdichte, die Verdichtungsrate und die finale Sinterdichte maßgeblich (Abbildung 4.2-3). Die Erhöhung der initialen Grünkörperdichte kann nicht als Ursache für dieses verstärkte Verdichtungsverhalten herangeführt werden, da Langer

et al. [31] beim Sintern von unbehandeltem NG20 zwar eine Gründichte von 51 %TD erzielten, aber selbst bei 550 °C und 30 min isothermer Haltezeit keine höhere Dichte als 72 %TD erzeugen konnten. Mutmaßlich wird das Sinterverhalten von unbehandeltem ZnO Nanopulver bereits durch aus der Luft adsorbiertes Wasser beeinflusst und überwiegt die geringere Gründichte beim trockenen Pressen (43 %TD) gegenüber wässrigem Pressen (50 %TD).

Darüber hinaus wird das Verdichtungsverhalten von grobkörnigem ZnO (NA90) nur mäßig durch gebundenes Wasser verstärkt (Abbildung 4.2-9). Dabei ist die spezifische Oberfläche von NA90 aufgrund der höheren Partikelgröße um eine Größenordnung geringer, als von NG20. Somit liegt ein geringerer Anteil adsorbierten Wassers für NA90 vor. Die Dicke eines möglichen wässrigen Filmes auf der Partikeloberfläche des NG20 Grünkörpers kann unter der Annahme abgeschätzt werden, dass sich der Wassergehalt (1,6 Ma%) gleichmäßig über die gesamte Oberfläche der Partikel ($d_{50} = 30 \text{ nm}$) verteilt. Die Schichtdicke eines solchen theoretischen Wasserfilmes beträgt 4,5 Å. Da zwei Wassermoleküle einer Dicke von 5 - 6 Å entsprechen [128], kann angenommen werden, dass zwei Monolagen von gebundenem Wasser auf den Partikeloberflächen vorliegen. Dabei gilt zu beachten, dass der Dampfdruck von Wasser über einer gekrümmten Porenoberfläche reduziert ist. Aus der Kelvin-Gleichung ergibt sich ein kritischer Porendurchmesser von 10 nm unterhalb dessen Wasser erst ab bei einer Temperatur von 250 °C verdampft [129].

Somit kann kondensiertes Wasser bei erhöhten Temperaturen im Vergleich zur restlichen Partikeloberfläche bevorzugt in kleinen Poren, bzw. am Sinterhals vorliegen und theoretisch einen Einfluss auf die Diffusion hervorrufen. Tatsächlich erfolgt eine kontinuierliche Verdampfung als Funktion der Temperatur, wodurch der Dampfdruck zunächst während des Heizens steigt. Dabei wird die Sinterkammer stetig abgepumpt, weshalb sich der absolute Dampfdruck nach dem Erreichen der maximalen Verdampfungsrate bei einer Temperatur von ~300 °C wieder verringert. Beim Sintern mit einer maximalen Sintertemperatur von 800 °C erreicht der Gasdruck bereits wieder nahezu das Niveau von trockenen Sinterbedingungen (Abbildung 4.2-1(b)). Dagegen besteht beim Sintern bei 400 °C ein Wasserdampfdruck von 0,1 mbar - 0,05 mbar auch während der gesamten isothermen Haltezeit (Abbildung 4.2-3).

Ab dem Erreichen von 95 %TD liegt geschlossene Porosität vor und die lokale Sinteratmosphäre wird in den Poren eingeschlossen. Aus Abbildung 4.2-1(b) wird ersichtlich, dass dieser Fall mit dem Erreichen der isothermen Sintertemperatur von 800 °C unter wässrigen Bedingungen gegeben ist, womit ein geringer Wasserdampf-

partialdruck in den Poren eingeschlossen bleiben kann. Während der Haltezeit von einer Stunde kann Wasserdampf/Wasserstoff aus den Poren diffundieren, womit die Möglichkeit zur Einstellung eines neuen Defektgleichgewichtes gegeben ist.

Für trockenes NG20 zeigt sich eine vollständige Verdichtung bei einer Sintertemperatur von 800 °C erst nach 60 Minuten isothermer Haltezeit, unabhängig davon, ob oberflächlich gebundenes Wasser vorliegt oder nicht (Abbildung 4.2-1). Für unbehandeltes NG20 liegt ein leicht erhöhter Wasserdampfpartialdruck gegenüber getrocknetem NG20 vor, weshalb davon auszugehen ist, dass durch die Umgebungsatmosphäre ein nicht zu vernachlässigender Anteil an adsorbiertem Wasser auf dem ZnO Nanopulver vorliegt. Ein weiteres Indiz für diese These liefert das leicht erhöhte Verdichtungsverhalten von unbehandeltem NG20 gegenüber Trockenem. Dabei ist bekannt, dass ZnO, ähnlich wie MgO zu den hygroskopischen Materialien zählen und eine Adsorption von Wasser(dampf) kaum zu vermeiden ist. Um den Einfluss von chemisorbierten Wasserspezies auf die Verdichtung auszuschließen müsste ein ZnO Nanopulver bei Wasserausschluss unter Inertgas synthetisiert, in die Graphitmatrize gefüllt und anschließend in die Sinterkammer geschleust werden, da die Adsorption von Wasser aus der umgebenden Atmosphäre innerhalb von Sekundenbruchteilen stattfindet [130]. Dieser Möglichkeit wurde bereits erfolgreich beim FAST Sintern von MgO Nanopulver durchgeführt [131].

Einfluss der Heizrate

Unter wässrigen Bedingungen liegt bei derselben Temperatur die gleiche Sinterdichte für Heizraten ≥ 50 K/min vor (Abbildung 4.2-4(a)). Diese Beobachtung ist ungewöhnlich, da die gegenwärtige Sinterdichte bei der gleichen Temperatur mit zunehmender Heizrate abnimmt [15,47,62,132,133]. Dennoch wird in der vorliegenden Arbeit für hohe Heizraten dieselbe finale Sinterdichte (99%TD) nach 10 Minuten isothermer Haltezeit erreicht. Bei niedrigen Heizraten (10 K/min) weicht die Verdichtungskurve vom Verlauf gegenüber höheren Heizraten bei einer Temperatur von 240 °C ab, was mit der Verringerung des Wasserdampfdruckes korreliert (Abbildung 4.2-4(b)). Nachdem für Temperaturen über 250 °C keine signifikante Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes mehr verzeichnet wird, erfolgt eine Stagnation der Verdichtung bei 10 K/min und ähnelt im Verlauf dem unter trockenen Bedingungen (Abbildung 4.2-4(a)). Dabei wird bei ausreichend hohen Sintertemperaturen unabhängig von der Heizrate dieselbe finale Dichte erreicht [47]. Somit ist anzunehmen, dass lediglich ein enges Temperatur-Zeitfenster vorliegt,

innerhalb dessen die Sintertemperatur erreicht werden muss, um den Sinterprozess in Gegenwart von gebundenem Wasser zu beeinflussen.

Inhomogenität der Temperatur bei hohen Heizraten während FAST

Beim Sintern mittels FAST erfolgt die Temperaturmessung und -regelung auf axialer oder radialer Ebene entweder mittels Pyrometer oder Thermoelement. [55] Daraus ergeben sich für unterschiedliche Messpositionen größere Abweichungen zur tatsächlichen Proben­temperatur, weswegen in der Literatur berichtete Temperaturwerte, besonders ohne die Nennung der Messdetails, selten miteinander vergleichbar sind [61]. Langer *et al.* [31] verglichen die Verdichtung von ZnO (NG20) mittels Heißpressen und FAST und fanden für eine niedrige Heizrate von 10 K/min eine sehr gute Übereinstimmung für das Verdichtungsverhalten und den Sinterpfad zwischen beiden Methoden. So wurde gezeigt, dass bereits nach 60 s isothermer Haltezeit dieselbe Temperatur im Probeninneren, wie am Probenrand vorherrscht. Zwar besteht in der vorliegenden Arbeit der gleiche Aufbau und dieselbe Geometrie für die Graphitmatrize, wie in der vergleichenden Studie von Langer *et al.* [31], jedoch werden in der vorliegenden Arbeit wesentlich höhere Heizraten verwendet. Dennoch ist eine globale Ausbildung von großen Temperaturgradienten über den Formkörper nicht zu erwarten, da selbst bei hohen Heizraten mit 100 K/min von einem Temperaturgradienten $<20\text{-}40\text{ K}$ berichtet wird [56,134,135]. Zudem zeigt der Vergleich beim Sintern bis 800 °C eine konstante Temperaturdifferenz von 25 K zwischen den Messwerten des Pyrometers in axialer Position zum Thermoelement in radialer Messposition (Abbildung 2.1-8), unabhängig von der Gegenwart oder Abwesenheit von gebundenem Wasser im Grünkörper. Beim Sintern unter hohen Heizraten könnte ein Temperaturgradient auftreten und Thermodiffusion nach sich ziehen. Auf eine endliche Probenausdehnung betrachtet kann ein globaler Temperaturgradient Thermodiffusion nach sich ziehen, was sich beim Sintern durch einen Dichte- und Korngrößengradienten in der Mikrostruktur äußern kann [136]. Für das Sintern von ZnO mittels FAST wurde bei vergleichbarer Probengeometrie bisher von keinem Gradienten berichtet und die genannten Effekte bereits als unwahrscheinlich bewertet [116]. Beim Sintern in Gegenwart von gebundenem Wasser kann zumindest theoretisch angenommen werden, dass die lokale Temperatur an der Partikeloberfläche durch die entzogene Verdampfungswärme bei der Desorption von Wasser im Vergleich zum Zentrum des Partikels verringert ist, woraus ein Materialtransport vom Korninneren/ der Korngrenze an die Partikeloberfläche resultiert und die Verdichtung beschleunigt wird. Ein Nachweis für

diese Annahme wäre jedoch nur unter hohem experimentellen Aufwand beim Sintern mittels FAST möglich.

Einfluss des elektrischen Stromflusses

Beim Sintern von ZnO mittels FAST besteht die Annahme, dass das trockene NG20 genauso wie das befeuchtete NG20 extrinsisch durch Wärmeleitung vom Graphitwerkzeug erhitzt wird. Zur experimentellen Validierung dieser Annahme wurden FAST-Sinterexperimente mit einem modifizierten Aufbau³⁵ der Graphitmatrize, zur elektrischen Isolierung des Formkörpers gegen den Stromfluss, durchgeführt (Abbildung 3.2-1(b)). Während des Sinterns von NG20 in Gegenwart von gebundenem Wasser kann kein Unterschied auf die Verdichtung zwischen elektrisch isolierter und nicht-isolierter Formkörper festgestellt werden (Abbildung 4.2-11). Diese Beobachtung deckt sich mit vergleichenden Untersuchungen an unbehandeltem NG20, wobei ein Einfluss des möglichen Stromflusses durch die Probe weder auf Dichte, Sinterpfad [31] oder elektrische Leitfähigkeit [31,137] festgestellt werden konnte.

Langer *et al.* [62] berichten, dass für submikroskopisches ZnO Pulver keine Erwärmung erfolgt, sofern ein isolierender Filz aus Aluminiumoxid zwischen Matrizeninnenfläche und Probe/Stempel gelegt wird. Diese Modifizierung ohne Aluminiumoxidscheiben zwischen Formkörper und Stempel bewirkt, dass kein elektrischer Strom von dem Stempel auf die Matrize übergehen kann. Der einzige Weg der elektrischen Leitung besteht über den ZnO Formkörper (NA90), welcher jedoch im Vergleich zur Graphitmatrize einen um mehrere Größenordnungen höheren elektrischen Widerstand aufweist. Zwar sinkt der elektrische Widerstand von ZnO mit steigender Temperatur, jedoch wird ein sprunghafter Anstieg erst bei Sintertemperaturen zwischen 300-450 °C beobachtet, wie von Langer *et al.* [31] anhand von intrinsischen Messungen während des FAST Sinterns beobachtet wurde. Damit liegt der elektrische Widerstand des Zinkoxids dennoch um 1-2 Größenordnungen höher, als für die Matrize, weshalb eine intrinsische Joule'sche Erwärmung keinen oder nur einen geringen Einfluss auf das Sintern zeigen sollte.

Allerdings kann die elektrische Oberflächenleitfähigkeit von ZnO theoretisch durch gebundenes Wasser, in Form einer wässrigen Schicht auf den Partikel, erhöht sein und dadurch einen elektrischen Stromfluss durch den Formkörper, verbunden mit intrinsischer Joule'scher Erwärmung, ermöglichen. So haben Leitfähigkeitsmessungen

³⁵ Dies wird durch die Verwendung von elektrisch isolierenden Scheiben aus dichtem Aluminiumoxid zwischen Stempel und NG20 Formkörper in der Graphitmatrize realisiert.

zwischen 50 °C und 400 °C an nanokristallinem Cerdioxid und Zirkondioxid gezeigt, dass die Gegenwart von oberflächlich gebundenem Wasser die Leitfähigkeit von offenporösen Oxiden um 1-2 Größenordnungen erhöht ist [129,138]. Im teilgesintertem Zustand wird die Leitfähigkeit von kondensiertem Wasser in Poren durch den Grotthuss-Mechanismus beschrieben [1]. Allerdings wird auch von einer erhöhten Leitfähigkeit unter wässriger Atmosphäre für dichte nanokristalline Oxidkeramiken berichtet [1,126,129]. Jedoch nimmt der Effekt der Leitfähigkeitssteigerung mit zunehmender Korngröße ab [1]. Da jedoch durch elektrische Isolierung kein Unterschied in dem Verdichtungs- oder Kornwachstumsverhalten festgestellt werden konnte, wird im Folgenden davon ausgegangen, dass der mögliche Stromfluss keinen signifikanten Effekt auf das Sintern ausübt.

Einfluss des elektrischen Feldes

Schmerbauch *et al.* [64] untersuchten beim quasi-freien Sintern den Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes auf die Verdichtung von nanokristallinem ZnO. Unter elektrischer Isolation bei Feldstärken von ≥ 4 V/mm fand nur eine geringe Verstärkung der Verdichtungsrate zwischen 500-700 °C statt. Dagegen war das Verdichtungsverhalten bei denselben Bedingungen jedoch mit elektrischem Stromfluss deutlich verstärkt, wobei die Temperatur des Formkörpers durch das Joule'sche Heizen um 200 °C gegenüber dem Ofen erhöht wurde. Für eine Feldstärke von 2 V/mm wurde die finale Sinterdichte bei 700 °C nach der Haltezeit von 1 h nur um 2 % erhöht. Vom „Flash“ Sintern wurde für nanokristallines ZnO nur bei Feldstärken von >4 V/mm berichtet. Zwar ist kein direkter Vergleich zum Sintern mittels FAST mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit möglich, jedoch ist mit einer Feldstärke über den Formkörper zwischen 1 V/mm zu Beginn des Sinterns und 2 V/mm im Endstadium ein geringer Effekt zu erwarten. Außerdem konnten Langer *et al.* [31] beim direkten Vergleich des Verdichtungsverhaltens zwischen Heißpressen und FAST für NG20 keinen Unterschied feststellen, was konsistent zu Untersuchungen an isolierenden und ionenleitenden Materialien ist [132,133].

5.1.2 Analyse zum Verdichtungsmechanismus

Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie zur Verdichtung von nanokristallinem ZnO unter wässriger Sinterbedingung wurde über den Ansatz der Master-Sinterkurve mit

130 ± 19 kJ/mol bestimmt. Dagegen werden beim Sintern Aktivierungsenergien von 215 kJ/mol für nanokristallines ZnO Pulver bis zu 296 kJ/mol für mikrokristallines ZnO Pulver berichtet [14,31,53,100,139-141]. Damit liegt in der vorliegenden Arbeit eine deutlich geringere scheinbare Aktivierungsenergie vor, was scheinbar mit der verringerten Sintertemperatur in Gegenwart von gebundenem Wasser korreliert. Im Zusammenhang mit hohen Heizraten wurde bereits für das FAST Sintern von Aluminiumoxid eine geringere Aktivierungsenergie als gewöhnlich durch die Analyse mittels Master-Sinterkurve berichtet [15]. So werden für die Verringerung der Aktivierungsenergie die Ausbildung von Temperaturgradienten, aufgrund von hohen Heizraten vorgeschlagen. Dennoch ist anzunehmen, dass die Wechselwirkung von Wasser mit der ZnO Grenzfläche den Sinterprozess begünstigt, indem die Defektmobilität von Sauerstoff durch eine Erhöhung der Konzentration von Sauerstoffvakanz erfolgt. Dagegen hat der Vergleich zwischen Heißpressen, FAST und SPS gezeigt, dass kein signifikanter Einfluss der Sintermethode auf die Aktivierungsenergie für die Verdichtung für isolierende (Aluminiumoxid) [133], halbleitende (ZnO) [31] oder ionenleitende (Zirkonoxid) [132] Materialien vorliegt.

Die Temperaturableitung der Verdichtungsrate kann als Funktion der relativen Dichte zur weiteren Untersuchung herangezogen werden. Hierbei liegt der gleiche Verdichtungsmechanismus vor, sofern die Verdichtungsraten für unterschiedliche Heizraten denselben Verlauf zeigen. Für wässrig gesintertes NG20 ist dies für Heizraten von ≥ 50 K/min der Fall (Abbildung 4.2-6). Bei geringeren Heizraten (10 K/min) erfolgt jedoch eine starke Abweichung, was darauf zurückzuführen ist, dass kein gebundenes Wasser mehr vorliegt. Dies liefert einen weiteren Hinweis darauf, dass gebundenes Wasser, vor allem im Anfangs- und Zwischenstadium den Verdichtungsmechanismus von ZnO signifikant beeinflusst.

Sintermechanismus in Gegenwart von gebundenem Wasser

Tomlins *et al.* [142,143] zeigten, dass die Selbstdiffusion von Zink in ZnO um zwei Größenordnungen höher ist, als für Sauerstoff. Aus diesem Grund wird im Allgemeinen angenommen, dass die Korngrenzendiffusion von Sauerstoff den begrenzenden Faktor der Verdichtungsrate beim Sintern von ZnO übernimmt.

Wenn die Verdichtung von ZnO durch die Sauerstoffdiffusion begrenzt wird, ist es naheliegend die Wechselwirkung von gebundenem Wasser mit der Grenzfläche zu betrachten. Dafür wird folgende Hypothesen als Prozess zur Interaktion von Wasser mit der ZnO Grenzfläche vorgeschlagen, welcher einer Erhöhung der Verdichtungsrate bewirkt.

- (1) Die Dissoziation von Wasser zwischen Pore und ZnO bewirkt eine Hydroxylierung der Oberfläche, wodurch in Gegenwart des Wasserdampfpartialdruckes während des Sinterns eine kontinuierliche Protonierung von ZnO erfolgt.
- (2) Die Verdichtung von ZnO wird unter trockener Sinterbedingung durch die Sauerstoffmobilität entlang der Korngrenzen begrenzt. Unter wässriger Bedingung wird die Defektdichte in ZnO in Form von Sauerstoffvakanz und Wasserstoffbezogenen Defekten erhöht, wodurch die Verdichtung begünstigt wird.

So steigt die Verdichtungsrate von ZnO mit steigendem Sauerstoffpartialdruck an [141], was konsistent mit der vorgestellten Hypothese dieser Arbeit ist. Varela *et al.* [144] zeigten, dass die Oberflächendiffusion von ZnO und MgO mit zunehmenden Wassergehalt steigt, jedoch durch oberflächlich gebundene Carbonate gehemmt wird. Varela *et al.* [144] beschrieben, dass oberflächlich gebundene Carbonate die Oberflächendiffusion von ZnO zwar kaum beeinflussen, jedoch den Ionentransport vom Korninneren an die Porenoberfläche beeinträchtigen und als Resultat die Verdichtung behindern. Noei *et al.* [145] untersuchten die Chemisorption von CO₂ und H₂O auf ZnO Oberflächen mittels FTIR im Ultrahochvakuum bei verschiedenen Temperaturen. Dabei hat sich im Vergleich zu einer reinen ZnO Oberfläche gezeigt, dass die Bildung von Carbonaten durch die Wechselwirkung von CO₂ mit einer hydroxylierten ZnO Oberfläche unterdrückt wird. Somit ist für das Sintern in Gegenwart von gebundenem Wasser in Form von Hydroxylgruppen davon auszugehen, dass dadurch der Anteil von chemisorbierten Carbonaten und assoziierter Verunreinigungen verringert ist.

Durch die Graphitmatrize und den reduzierten Gasdruck von ~1 mbar wird in der FAST Sinterkammer eine tendenziell reduzierende Atmosphäre erzeugt. Unter trockener Sinterbedingung kann daraus eine Erhöhung der Konzentration von Sauerstoffvakanz resultieren. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Reaktion von adsorbierten Carbonaten mit Wasser an der ZnO Grenzfläche durch die sogenannte Wassergas-Shift Reaktion [146] nach Gleichung (5.1):



Dabei reagiert Wasserdampf mit Kohlenstoffmonoxid bei niedrigen Temperaturen von ~250 °C zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff und kann somit zur Hydrolyse des Wassers beitragen [147]. Unter stark reduzierender Atmosphäre wird ZnO zu elementarem Zink reduziert und die Verdichtung von NG20 vollständig blockiert

(Abbildung 4.3-1). Dieser Fall wird für das FAST Sintern allerdings nicht beobachtet. Dennoch ist vorstellbar, dass sich die Grenzflächeneigenschaften zwischen trockenen und wässrigen Bedingungen während des Sinterns von NG20 unterscheiden. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu erwähnen, dass die folgenden Eigenschaften bis zu einer Sinterdichte von 90 %TD unabhängig von der Gegenwart gebundenen Wassers gleich sind: (1) die Defektlumineszenz bei Raumtemperatur, (2) die Vickershärte und Risszähigkeit und (3) die Korngröße. Dies spricht gegen die Annahme von unterschiedlichen Grenzflächeneigenschaften, obwohl sich die Temperatur-Historie zwischen beiden Sinterbedingungen stark unterscheidet.

5.1.3 Prozessierung des Grünkörpers

Das Verdichtungsverhalten wird nicht signifikant durch die Art der Befeuchtung (Kondensation von Wasserdampf vs. deionisiertes Wasser) des NG20 Grünkörpers beeinflusst (Abbildung 4.2-2), obwohl eine um 3 % höhere initiale Gründichte bei der Lagerung im Klimaschrank erhalten wird. Darüber hinaus kann der adsorbierte und kondensierte Wassergehalt während der Lagerung im Klimaschrank durch diesen Vergleich auf einen Masseanteil von $\omega \sim 1,6 \text{ Ma\%}$ geschätzt werden. Durch die direkte Zugabe des Wassers auf den Grünkörper resultiert im Vergleich zur Befeuchtung im Klimaschrank eine erhebliche Zeitersparnis in der Prozesskette von 24 h ohne einen Einfluss auf die finale Dichte oder Korngröße in Kauf nehmen zu müssen.

Im Vergleich zu alternativen Formgebungsverfahren ist mit der vorgestellten Methode keine Herstellung eines Schlickers notwendig, welche sich bei Nanopulvern aufgrund der notwendigen sterischen Stabilisation als äußerst schwierig erweisen kann und zudem zeitintensiv ist. Zwar werden unter anderem beim Schlickerguss wesentlich höhere Gründichten von bis zu 65 %TD erreicht, jedoch ist meist ein zusätzlicher Temperaturschritt zum Ausbrennen der organischen Stabilisatoren notwendig [41].

Beim Sintern von NG20 in Gegenwart von gebundenem Wasser liegt ein teilgesinterter Probenrand vor, welcher eine geringere Dichte und Korngröße als die restliche Probe aufweist. Der teilgesinterter Randbereich verkleinert sich mit zunehmendem Wassergehalt und ab $\omega > 1,6 \text{ Ma\%}$ kann kein Gradient mehr festgestellt werden (Abbildung 4.4-3). Somit liegt der Schluss nahe, dass ein lokaler Gradient für den Wasserdampfpartialdruck vorliegt und am Probeninneren ein höherer Partialdruck vorliegt, als am Probenrand. Die Wahl des optimalen Wassergehaltes ist demnach entscheidend für die Homogenität der Probe.

5.1.4 Sintern im Rohrofen unter konstanter Atmosphäre

Die Sinterexperimente mittels FAST zeigen eine dynamische Entwicklung des atmosphärischen Druckes und der Zusammensetzung. Aus diesem Grund wurden vergleichende Sinterexperimente an NG20 bei einem Standarddruck von 1 bar mit konstanter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Das Atmosphärensintern erfolgt in einem Rohrofen und ist aus diesem Grund auf eine maximale Heizrate von 10-20 K/min begrenzt. Durch den kontinuierlichen Durchfluss des Gases durch den Rohrofen ist im Gegensatz zum Sintern mittels FAST ein konstanter Sauerstoffpartialdruck und für das Sintern unter befeuchteter Atmosphäre ebenfalls ein definierter Wasserdampfpartialdruck gewährleistet. Allerdings erfolgt das Sintern im Rohrofen ohne einen mechanischen Druck auf dem Formkörper.

Zum Einfluss der Sinteratmosphäre auf die Verdichtung und das Kornwachstum von ZnO existieren bereits einige Untersuchungen [25,100,141,148], jedoch vergleichen diese zumeist Gase mit oxidierender (O_2), inerte (N_2 , Ar_2) oder reduzierender Atmosphäre (CO_2 , H_2). Zur Einstellung eines definierten Sauerstoffpartialdruckes kann auch ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Wasserdampf verwendet werden, wobei sich der Sauerstoffpartialdruck aus dem Verhältnis der Partialdrücke von H_2 zu H_2O einstellt. Spezielle Untersuchungen zum Einfluss von Wasserdampf auf die Verdichtung von Oxidkeramiken sind seltener. Varela *et al.* [144] analysierten den Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks auf die Entwicklung der Porengrößenverteilung während des Sintern von Oxidkeramiken und zeigten, dass ein steigender Wasserdampfpartialdruck das Porenwachstum von ZnO und MgO beschleunigt. Sie schlussfolgerten, dass eine erhöhte Oberflächendiffusion aus der Hydroxylierung der freien Oxidoberfläche resultiert. In der vorliegenden Arbeit wird beim Atmosphärensintern für 2 vol% Wasserstoffanteil ($\sim 10^{-29}$ Pa) bei >700 °C eine Reduzierung von ZnO zu elementarem Zink beobachtet, welche eine Verdichtung des Formkörpers vollständig unterdrückt. Das Sintern unter wässriger Argongas-Atmosphäre führt zu einer leicht erhöhten Verdichtung gegenüber dem Sintern unter trockenem Argongas.

5.2 Vergrößerung vs. Nanostrukturierung

5.2.1 Sinterpfad

Die Kornvergrößerung von NG20 entwickelt sich bis zu einer Sinterdichte von 90 %TD unabhängig von der Gegenwart gebundenen Wassers (Abbildung 4.4-1). Die

Porengrößenanalyse für diesen Bereich zeigt eine vergleichbare Größe der Mesoporen für wässrige und trockene Sinterbedingungen (Abbildung 4.4-18). Durch das Sintern in Gegenwart von gebundenem Wasser wird bei 400 °C ein Kornwachstumsfaktor von 7,3 mit einer mittleren Korngröße von 220 nm erzielt, was der bisher geringste berichtete Wert für vollständig verdichtetes ZnO ist. Die Sinterstudien aus der Literatur zu ZnO sind in Abbildung 5.2-1 dargestellt und verdeutlichen die Schwierigkeit der vollständigen Verdichtung bei Erhaltung der Nanokristallinität.

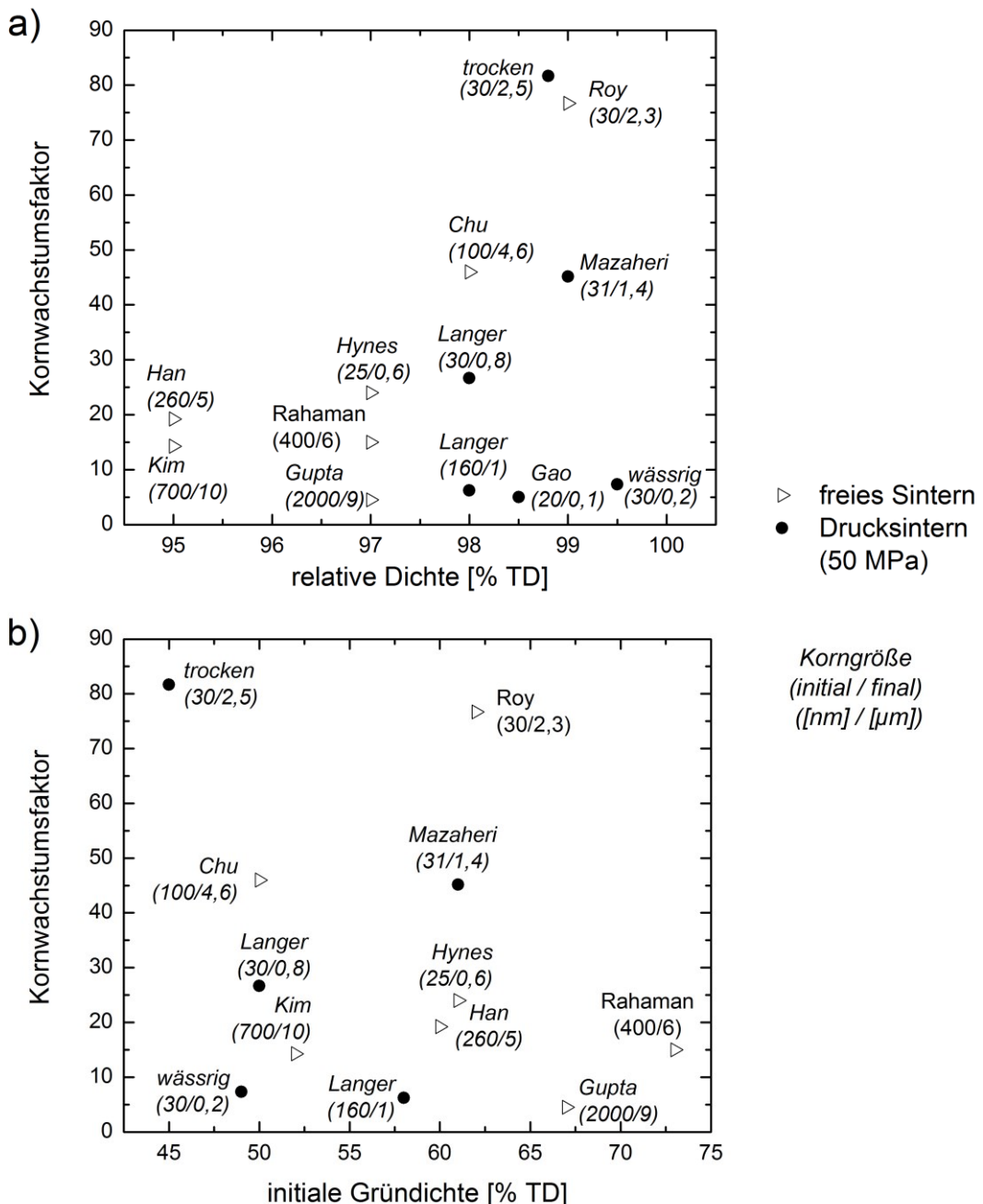


Abbildung 5.2-1: Kornwachstumsfaktor von ZnO als Funktion der (a) finalen Sinterdichte und (b) initialen Gründichte. Die Werte zu „trocken“ (800 °C) und „wässrig“ (400 °C) entsprechen den Sinteratmosphären für NG20 der vorliegenden Arbeit. Die Referenzen sind von Chu [47], Gao [149], Gupta [100], Han [150], Hynes [53], Kim [151], Langer [31], Mazaheri [35], Rahaman [101], Roy [54].

So wird beim Sintern unter mechanischem Druck im Vergleich zum freien Sintern ein geringerer Kornwachstumsfaktor erzielt. Trotzdem wird eine vollständige Verdichtung (>99 %TD) in der vorliegenden Arbeit auch bei einer vermeintlich geringen initialen Gründichte von ~50 %TD erzielt.

Der adäquate Vergleich des Kornwachstumsfaktors im Endstadium des Sinterns ist nur bei dergleichen Sinterdichte gegeben, da mit steigender Dichte ein exponentielles Wachstum der Körner vorliegt. Die zitierten Studien haben für einen vergleichbaren Kornwachstumsfaktor keine äquivalent hohe Sinterdichte, wie in der vorliegenden Arbeit erzielt. Dieser Umstand ist damit zu begründen, dass beim Sintern ohne den Einfluss von gebundenem Wasser Sintertemperaturen von 800 °C notwendig sind, womit die Korngrenzenmobilität vergrößert ist und die Korngrenzen darüber hinaus weniger stark durch die erhöhte Mobilität der Poren-Korngrenzen-Tripelpunkte begrenzt wird. Dabei gilt zu beachten, dass für Sintertemperaturen <650 °C bisher keine vollständige Verdichtung von ZnO ohne die Gegenwart von gebundenem Wasser berichtet wurde.

Der Sinterpfad wird durch die initiale Gründichte und eine homogene Porenverteilung beeinflusst. Dabei kann das Erzielen der theoretischen Dichte durch zu große Poren verhindert werden, wie diese bei geringer Gründichte oder Pulver-Agglomeration auftreten [41]. Bei einer zuvor durchgeführten Sinterstudie mittels FAST von Langer *et al.* [31] wurde unbehandeltes NG20 Pulver mit der gleichen initialen Gründichte von 50 %TD mit FAST vollständig verdichteten Proben und eine mittlere Korngröße von $d_{50} = 0,8 \mu\text{m}$ (Kornwachstumsfaktor von 27) erreicht. Im Gegensatz dazu wird für dasselbe ZnO Nanopulver mit dergleichen initialen Gründichte (50 %TD) durch die Gegenwart von gebundenem Wasser eine um 3,7-fach geringere finale Korngröße erzielt. Bei trocken gepresstem NG20 wird eine initiale Gründichte von nur 45 %TD erzielt und ein Kornwachstumsfaktor von 82 bestimmt (Abbildung 4.4-1). Dieser Vergleich verdeutlicht, dass der Effekt von gebundenem Wasser auf das Kornwachstum unabhängig von der initialen Gründichte besteht.

Kinetik der Poren-Korngrenzen Interaktion

Bei einer maximalen Sintertemperatur von 800 °C wirkt sich die Anwesenheit von gebundenem Wasser nicht auf die mittlere Korngröße aus (Abbildung 4.2-1(a)). Ebenfalls zeigt sich für das Sintern in Gegenwart von gebundenem Wasser bei 800 °C keine bevorzugte Kornorientierung in der Mikrostruktur. Zum einen liegt im Vergleich zum Sintern bei 400 °C eine wesentlich höhere Temperatur und damit verbunden eine stark erhöhte Korngrenzenmobilität vor, wodurch sich eine höhere

Triebkraft für die Vergrößerung des Gefüges ergibt. Die Untersuchungen mittels Quecksilberdruckporosimetrie haben gezeigt, dass für das Sintern unter wässrigen Bedingungen bei 400 °C eine um ca. 3 nm geringere Porengröße, als unter trockenen Sinterbedingungen vorliegt (Abbildung 4.4-18). Außerdem besteht im Endstadium (98 %TD) des Sinterns unter wässriger Atmosphäre eine um 1 Größenordnung geringere mittlere Porengröße vor. Interessanterweise beobachteten Varela *et al.* [144] im Anfangsstadium des Sinterns von ZnO eine verstärkte Porenschrumpfung unter wässriger Sinteratmosphäre, was gut zu den genannten Ergebnissen der vorliegenden Arbeit passt. Da keine Poren im Korninneren beobachtet werden, kann angenommen werden, dass die Migrationsgeschwindigkeit der Poren größer ist, als die Migrationsgeschwindigkeit der Korngrenzen. Dabei steigt die rückhaltende Kraft der Poren auf die Korngrenzen mit zunehmender Porenanzahl und -mobilität an [2].

Beim Sintern in Gegenwart von Wasser wird die Porenmobilität durch die folgenden Faktoren bestimmt:

- (1) Erhöhung des Materialtransportes durch die Gasphase mittels Verdampfung und Kondensation von ZnO,
- (2) Verringerung der Diffusionsbarriere vom Korninneren an die Porenoberfläche durch das Vermeiden von oberflächlich adsorbierten Carbonaten [144],
- (3) Veränderung des Dihedralwinkels durch eine Verringerung der Oberflächenspannung (Gleichung (2.8)).

Interessanterweise zeigt eine hohe Heizrate (100–200 K/min) in Gegenwart von gebundenem Wasser keinen Effekt auf die finale Korngröße bei $T_{max} = 400$ °C, was ungewöhnlich ist. So wird der Effekt der Heizrate auf das Kornwachstum kontrovers diskutiert, wobei die Korngröße unabhängig von der Heizrate angenommen wird und ein möglicher Einfluss auf die Korngröße wahrscheinlich auf Temperaturgradienten mit steigender Heizrate zurückzuführen ist [62]. Dagegen berichten Chu *et al.* [47] von einer Vergrößerung des mittleren Porenabstandes mit abnehmender Heizrate (0,5–15 K/min). In der vorliegenden Arbeit wird unter wässrigen Sinterbedingungen bei 400 °C keine signifikante Abhängigkeit des Porenabstandes von der Heizrate zwischen 100–200 K/min beobachtet. Zudem wird keine bevorzugte Porenorientierung, weder senkrecht noch parallel zum uniaxialen Druck, ausgebildet, was konsistent zu vorherigen Beobachtungen ist [62].

Für das Sintern bei 800 °C unter wässriger Atmosphäre ist anzunehmen, dass kein oberflächlich gebundenes Wasser mehr vorliegt und die Oberflächendiffusion nicht

mehr beeinflusst wird. Eine massive Erhöhung der Korngrenzenmobilität ist die Folge, was den Porenzusammenschluss nach sich zieht. Somit verringert sich die Porenanzahl, der mittlere Porenabstand und –Porendurchmesser vergrößern sich im Vergleich zum Sintern bei 400 °C um eine Größenordnung. Dadurch wird die Rückhaltekraft der Poren-Korngrenzen-Tripelpunkte auf die Korngrenzenmobilität verringert und das exponentielle Kornwachstum setzt ein. Dieser Zusammenhang liefert einen Hinweis darauf, dass sich die Kinetik des Kornwachstums und der Verdichtung lediglich durch niedrige Temperaturen voneinander trennen lässt.

Alternative Methoden zur Hemmung des Kornwachstums

Bei der Reduzierung des Kornwachstums mit alternativen Verfahren bestehen Nachteile, wie sie zum Beispiel bei der Verwendung von gelösten Additiven oder einem hohen mechanischen Druck auftreten. So werden die ursprünglichen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Zielmaterials zum Teil stark durch die Dotierung beeinflusst, während ein hoher mechanischer Druck mittels FAST mit speziellen Matriz-in-Matrix Ansätzen realisiert werden kann, was schlussendlich zu einer deutlichen Verringerung der Probengröße führt [46]. Im ersten Fall ist zu erwarten, dass die elektrischen Eigenschaften stark modifiziert werden. Im zweiten Fall wird die Probengröße stark reduziert [152], wodurch eine mechanische Charakterisierung bezüglich der Bruchfestigkeit stark erschwert wird und unter Umständen gar nicht möglich ist.

Um die Nanokristallinität zu erhalten ist die Strategie zur weiteren Reduzierung der initialen Pulverpartikelgröße keine Garantie, da der Kornwachstumsfaktor ebenfalls im starken Umfang von der optimalen Sinter-Historie (Haltezeit und maximale Sintertemperatur) abhängt. Chen und Wang [52] verdeutlichen diesen Umstand am Beispiel von frei gesintertem Yttriumoxid. Durch die geeignete Wahl der Sintertemperaturen beim „Two-Step-Sintern“ (TSS) wird eine vollständige Verdichtung bei nahezu konstanter Korngröße erreicht, obwohl die treibenden Kräfte zur Verdichtung und zum Kornwachstum eine vergleichbare Größenordnung aufweisen und gleichermaßen von der reziproken Korngröße abhängen. Aus der kinetischen Betrachtung schlussfolgern Chen und Wang [52], dass die Unterdrückung des Kornwachstums durch die Ausnutzung der Differenz zwischen Korngrenzen-diffusion und Korngrenzenmigration erreicht werden kann. Die Verwendung des TSS erweist sich jedoch als weitaus zeitaufwendiger. Dies liegt zum einen daran, dass der Optimierungsaufwand für die geeignete Wahl der Temperaturabschnitte notwendig ist, da sonst entweder keine vollständige Verdichtung oder trotzdem ein starkes

Kornwachstum beobachtet wird [153]. Zum anderen beträgt die Reduzierung der Sintertemperatur des zweiten Temperaturschrittes gegenüber dem Ersten nur 9-15 % [41,52,153], womit die Energiekosten durch die damit verbundene längere Sinterzeit von 5-20 h nicht amortisiert werden. Die optimierte Sintertemperatur von ZnO beim TSS beträgt 750 -800 °C bei einer Sinterzeit von 20 h [153], womit Mazaheri *et al.* [35,153] den Kornwachstumsfaktor mittels TSS gegenüber Heißpressen von 45 auf 24 reduzieren konnte. Trotzdem wird die Nanokristallinität des ursprünglichen Pulvers ($d_{50} = 31$ nm) nicht im vollständig verdichteten Gefüge erhalten. Zudem haben Mazaheri *et al.* [153] mittels TSS keine vollständige Verdichtung (98 %TD) erreicht, was die Relevanz der optimalen Temperaturwahl nahelegt.

Kornwachstum unter einem elektrischen Feld

Scherbauch *et al.* [64] untersuchte den Effekt des elektrischen Feldes beim freien Sintern von nanokristallinem ZnO. Bei Feldstärken <8 V/mm wird das Kornwachstum durch intrinsische Joule'sche Erwärmung eines sogenannten Flash Ereignisses verstärkt. Bei Feldstärken <8 V/mm berichten Scherbauch *et al.* von einer Hemmung des Kornwachstums. Dabei wurde bei einer Feldstärke von 4 V/mm eine Korngröße von 400 nm mit 97,2 %TD ohne Feld und eine Korngröße von 700 nm mit 98,3 %TD mit elektrischem Feld berichtet. Dabei ist eine Gegenüberstellungen der Korngröße bei unterschiedlichen Sinterdichten gerade während des Endstadiums aufgrund des exponentiellen Kornwachstums nicht vergleichbar. An anderer Stelle wird für das Sintern von Zirkonoxid von einem starken Effekt eines vergleichbaren elektrischen Feldes auf das Kornwachstum berichtet [63,72]. Dennoch ist bei der vorliegenden Arbeit von keinem signifikantem Einfluss des elektrischen Feldes auf das Kornwachstum auszugehen, da bei einer vergleichenden Studie zwischen Heißpressen und Feld-aktivierter Sinterertechnologie kein Unterschied im Sinterpfad für das gleiche Material (NG20) festgestellt werden konnte [31].

5.2.2 Anisotropes Kornwachstum

Kristalline Textur

Während des FAST Sinterns von NG20 bildet sich eine ausgeprägte Textur aus. Dabei ist zwischen morphologischer (Kornform) und kristalliner (Orientierung der Kristallrichtung) Textur zu differenzieren. Die kristallographisch bevorzugte Orientierung der c-Achsen senkrecht zum uniaxialen Druck wird unabhängig von der Sintertemperatur oder der Anwesenheit von gebundenem Wasser beobachtet.

Díaz-Chao *et al.* [106] erzeugten beim Sintern von aluminiumdotierten ZnO mittels SPS eine kristalline Textur, wobei das Gefüge eine isometrische Morphologie zeigte. Dabei war die Textur für reines ZnO schwächer ausgeprägt, als für dotiertes. Díaz-Chao *et al.* schlussfolgerten, dass die bevorzugte Orientierung eine direkte Konsequenz aus der nadelförmigen Morphologie der Ausgangspartikel war, welche sich unter dem uniaxialen Druck reorientieren. Ähnliche Berichte vom Sintern von Ausgangspulver mit stäbchenförmiger Morphologie erzeugten ebenfalls eine kristalline Textur [103-105,111]. Die bevorzugte Orientierung mit der kristallinen c-Achse in senkrechter Richtung zum uniaxialen Druck wird auf die polare Natur von ZnO zurückgeführt. Hierbei wird unter Druck eine elektrische Spannung für die reglos angeordneten Partikel transversal zur polaren c-Achse der Kristalle aufgrund des Piezoeffektes aufgebaut. Durch das äußere elektrische Feld erfolgt eine Ausrichtung der ZnO Partikel senkrecht zum Feld.

Morphologische Textur und abnormales Kornwachstum

Das Sintern unter wässrigen Bedingungen bei 400 °C erzeugt eine bimodale Korngrößenverteilung (Abbildung 4.4-7) mit abnormalem Kornwachstum in Richtung der kristallographischen c-Achse von ZnO (Abbildung 4.4-17). Das abnormale Kornwachstum beginnt bereits bei einer Sinterdichte von 73 %TD (Abbildung 4.4-10). Dabei ist das Aspektverhältnis der Körner für eine Sinterdichte von 83 %TD größer, als für 98 %TD. Bei wesentlich höheren Sintertemperaturen von 800 °C liegt auch unter wässrigen Bedingungen keine bimodale Größenverteilung oder langgestreckte Körner mehr vor, wobei durch starkes Kornwachstum ein äquivalentes Gefüge, wie unter trockener Sinterbedingung erzeugt wird.

Als Grund für das Auftreten von abnormalem Kornwachstum werden verschiedene Gründe genannt. So berichten Fisher *et al.* [154] von abnormalen Kornwachstum von Nioboxid, welches in Gegenwart von reduzierender Wasserstoffatmosphäre verstärkt wird [154]. Die Dotierung zieht gegenüber reinem ZnO ebenfalls abnormales Kornwachstum nach sich [111]. Außerdem kann abnormales Kornwachstum durch eine anisotrope Grenzflächenenergie begünstigt werden, wie theoretische Untersuchungen nahelegen [27]. Die höhere Grenzflächenenergie resultiert in eine erhöhte Korngrenzenmobilität, wodurch für unterschiedliche Grenzflächen verschiedene Wachstumsraten resultieren [26]. Für ZnO liegt eine anisotrope Grenzflächenenergie vor, wobei diese für die polare (0002) Ebene mit 3,0 J/m² wesentlich größer ist, als für die nichtpolaren Oberflächen (10 $\bar{1}$ 0) und (11 $\bar{2}$ 0) mit 1,4 J/m² [94,96]. Dennoch wird für getrocknetes NG20 zu keinem

Sinterstadium abnormales Kornwachstum beobachtet. Dagegen tritt unter wässrigen Bedingungen vermehrt Facettierung auf [116], was oft im Zusammenhang mit dem Auftreten von abnormalem Kornwachstum berichtet wird [155,156]. Die Ausbildung der Facettierung könnte somit durch den erhöhten Wasserdampfpartialdruck in Form einer verstärkten Oberflächendiffusion begünstigt werden. In Abwesenheit von Wasser würde eine Facettierung ausbleiben. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass bisher kein abnormales Kornwachstum für ZnO in Abwesenheit von gebundenem Wasser beobachtet wurde. Im weiteren Verlauf des Sinterprozesses wird das Kornwachstum von porösem ZnO durch die bevorzugte Adsorption von Wasser an der (0001) Oberfläche in [0001] Wachstumsrichtung gegenüber den übrigen Kristallfacetten begünstigt. So zeigen theoretische Untersuchungen, dass die polare (0001) ZnO Oberfläche bevorzugt von Wasserstoff besetzt wird [157]. Daraus würde an der (0001) Oberfläche eine energetisch bevorzugte Dissoziation von gebundenem Wasser folgen und Sauerstoff für das Kristallwachstum bereitstellen.

Harmer *et al.* [21] untersuchten das Heißpressen von Al_2O_3 in Abhängigkeit vom im Festkörper gelösten Additiven von MgO und interpretieren die Dotierung von Al_2O_3 mit MgO mit einer Steigerung der Defektkonzentration der Aluminium Zwischengitteratome und einer gesteigerten Gitterdiffusivität. Die daraus resultierende Reduzierung der Porengröße geht mit einer gesteigerten Porenmobilität und dem Haften an Korngrenzen einher, was die Korngrenzenmobilität reduziert und das Auftreten von abnormalem Kornwachstum unterbindet. Eine Übertragung der Argumentation von Harmer *et al.* [21] auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bedeutet eine Steigerung der Porenmobilität durch die Wasserstoffdotierung und eine damit verbundene Unterdrückung von abnormalem Kornwachstum. Abnormales Kornwachstum liegt jedoch nur im Fall für protoniertes ZnO vor (Abbildung 4.4-4(c)-(d)).

5.3 Defektbildung und physikalische Eigenschaften

5.3.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die Verdichtung von nanokristallinem ZnO mit gebundenem Wasser resultiert in das elektrische Verhalten eines Protonenleiters bei niedrigen Temperaturen, was bereits für verschiedene nanokristallines Oxide bekannt ist [126,129,138]. Nach einer weiteren Temperaturbehandlung bei 100 °C erhöht sich der elektrische Widerstand, durch eine Verringerung der Wasserstoffkonzentration in ZnO (Abbildung 4.5-2). Bang *et al.* [158] haben gezeigt, dass die Wasserstoff-Zwischengitterkonzentration in

ZnO bei 100 °C stark abnimmt. Dagegen zeigt trocken gesintertes NG20 eine um 1-2 Größenordnungen höhere Leitfähigkeit. Hierbei gilt zu beachten, dass unterschiedliche Korngrößen vorliegen. So steigt die Leitfähigkeit mit abnehmender Korngrenzendichte, aufgrund der an den Korngrenzen verursachten Streuung der Ladungsträger [149]. Allerdings wird für andere Studien der umgekehrte Fall berichtet [159]. Im teilporösem Zustand wird der Einfluss des Wassers auf die Leitfähigkeit durch den Grotthuss-Mechanismus beschrieben, wobei an den Porenoberflächen Wasser chemisorbiert vorliegt, während es im Poreninneren kondensiert und einen Anstieg der Leitfähigkeit nach sich ziehen [1]. Die Leitfähigkeit hängt außerdem von der Defektstöchiometrie ab und kann durch eine lokale Raumladungszone an der Korngrenze, der Dotierung, beziehungsweise im Fall von Oxidkeramiken durch eine oxidierende oder reduzierende Atmosphäre beeinflusst werden [1,91,160]. Die Aktivierungsenergie der Korngrenzenleitfähigkeit von nanoskaligem ZnO mit 55 kJ/mol ist unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck [161]. Dagegen zeigt die Wasserstoffdotierung einen starken Anstieg der Leitfähigkeit von NG20, was konsistent zu anderen Berichten ist [50]. Denselben Effekt kann die Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes bewirken, wodurch für verschiedenste Oxide gezeigt wurde, dass die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen für poröses [129,138] und dichtes Material [1,126,129] ansteigt. Dabei sinkt der Effekt des Wasserdampfpartialdruckes auf die Leitfähigkeit mit steigender Korngröße [126], was auf die sinkende Grenzflächendichte zurückzuführen ist.

Abschließend sei angemerkt, dass die Leitfähigkeit unter anderem von der Textur polykristalliner Materialien abhängen kann. Für ZnO wurde gezeigt, dass die Korngrenzenleitfähigkeit in Messrichtung entlang einer bevorzugten c-Achsen Orientierung gegenüber, einer Messrichtung senkrecht dazu erhöht ist. Die höhere Leitfähigkeit wurde durch eine gestiegene Anzahl von Kleinwinkel-Korngrenzen durch die Texturierung erklärt, was mit einer verringerten Streuung von Ladungsträgern in Verbindung gebracht wurde [105].

5.3.2 Defektstöchiometrie

Der Wasserdampfdruck wirkt unter erhöhten Temperaturen als oxidierende Atmosphäre und trägt im Verhältnis zu einem niedrigen Wasserstoffpartialdruck und zu einem höheren Sauerstoffpartialdruck bei. Dabei wird die Bildung der Punktdefekte in ZnO unter anderem durch den Sauerstoffpartialdruck bestimmt. So liegt bei niedrigem Partialdruck eine hohe Anzahl an Sauerstoffleerstellen vor, bei mittlerem

Partialdruck dominieren Schottky-Defekte und bei hohem Partialdruck erhöht sich die Anzahl der Kationenleerstellen. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Leitfähigkeit von ZnO mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck abnimmt [76]. Dabei werden die Defekte von undotiertem ZnO durch Protonen in Form von Hydroxyden (OH_0^\bullet), beziehungsweise Sauerstoffvakanz ($\text{V}_0^{\bullet\bullet}$) und Elektronen unter einer großen Spanne von atmosphärischen Bedingungen dominiert [162].

Durch das Sintern bei niedrigen Temperaturen in Gegenwart von oberflächlich gebundenem Wasser bei 400 °C wird das nanokristalline Zinkoxid stark durch interstitiellen Wasserstoff dotiert und zeigt einen ausgeprägten Effekt auf die Defektstruktur. Die Protonierung äußert sich in einer Passivierung der grünen Defektlumineszenz, wobei die Photolumineszenz nahe der Bandkante verstärkt wird. Zusätzlich wird die Bildung von Zink Zwischengitterdefekten erzeugt. Die Wasserstoffdotierung ist im gesamten Volumen des NG20 Materials mit einer Konzentration von ~0,5 at% vorzufinden (Abbildung 4.6-1). Dies stellt für Wasserstoff in ZnO einen hohen Dotierungsgrad dar, da in diesem Zusammenhang eine konstante Dotierung im makroskopischen Materialvolumen erreicht wird. Ip *et al.* [163] zeigen, dass durch Wasserstoff Ionenimplantation eine Konzentration von 0,1 at% erzeugt werden kann, diese jedoch nur in einer Tiefe von bis zu 1-2 µm besteht und danach wieder stark abfällt. Diese geringen Eindringtiefen sind für stäbchenförmige Nanokristalle verwendbar, jedoch nicht für ZnO mit einer makroskopischen Ausdehnung. Für voluminöses ZnO kann eine längere Behandlungsdauer der Ionenimplantation (> 30 min) nahezu homogene Tiefenprofile bis zu 30 µm erzeugen [164]. Für die Protonierung von ZnO mit einer Ausdehnung von einigen Millimetern ist dies aus ökonomischer Sicht nicht praktikabel.

Die ESR Untersuchungen deuten auf Sauerstoffvakanz als paramagnetischen vorherrschenden Defekt hin. Von wässrigen zu trockenen Sinterbedingungen verringert sich der g-Wert, was im Zusammenhang mit einer Verringerung der Sauerstoff-Zwischengitteratome diskutiert wird und isolierte Sauerstoffvakanz V_0^\bullet hinterlässt [165,166]. Dabei wird der Übergang eines Elektrons von einem isolierten V_0^\bullet zu einem $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ Level der grünen Defektlumineszenz zugeschrieben [165]. Eine ausgeprägte grüne Photolumineszenz wird unter trockenen Sinterbedingungen von dichtem NG20 beobachtet (Abbildung 4.6-2). Dagegen ist die grüne Defektlumineszenz für wässrig gesintertes NG20 gegenüber der Lumineszenz nahe der Bandkante stark abgeschwächt. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmendem Wasseranteil (Abbildung 4.6-5). Dieser Umstand wird vor allem Wasserstoffdefekten in ZnO

zugeschrieben, welche als Donatoren wirken und die Leitfähigkeit steigern [83,122]. Bei den Tieftemperaturmessungen zeigt sich keine separate I_T -Linie, wie sie bei der Photolumineszenz von wasserstoffdotiertem ZnO zu erwarten ist [83,122], da bei polykristallinen Materialien, im Gegensatz zu Einkristallen, aufgrund der erhöhten Korngrenzendichte einer Signalverbreiterung stattfindet und damit wahrscheinlich eine Überlappung der Signale vorliegt. Dennoch liefert die Verschiebung der Lumineszenz an der Bandkante in den blauen Bereich einen Hinweis darauf, dass eine Interaktion von Elektronen mit Wasserstoff-bezogenen Defekten besteht, da die I_T -Kennlinie stärker ausgeprägt ist, als unter trockenen Bedingungen.

Die blaue Färbung der wässrig gesinterten NG20 Proben erklärt sich durch die Absorption im blau-violetten Spektralbereich bei Wellenlängen von 400 nm bis 490 nm (Abbildung 4.6-8). Diese Adsorption kann auf Farbzentren zurückzuführen sein, welche durch Wasserstoff-bezogene Defekte induziert werden können, wofür ein Hinweis anhand der Photolumineszenzspektroskopie vorliegt (Abbildung 4.6-6). Das elektrische Feld beim FAST Sintern hat vermutlich keinen signifikanten Effekt auf die Defektstruktur, da durch eine vergleichende Sinterstudie zwischen Heißpressen und FAST für ZnO kein Unterschied im röntgenphotoelektronischem Spektrum oder im Valenzbandmaximum gefunden wurde [31].

5.3.3 Mechanische Eigenschaften von nanokristallinem ZnO

Der E-Modul von vollständig verdichtetem NG20 wurde mit 118 GPa gemessen und liegt damit zwischen anderen berichteten Werten von 111 GPa [167] und 122 GPa [31]. Das heißt, dass der E-Modul unempfindlich gegenüber Wasserstoffdotierung und daraus resultierenden Defekten ist. Die Vickershärte und Risszähigkeit von NG20 nehmen mit zunehmender Sinterdichte zu, was im Einklang mit dem bisherigen Erkenntnisstand ist [168]. Bis zu einer Sinterdichte von 90 %TD sind Härte und Risszähigkeit für beide Proben typen gleich groß, obwohl unter wässrigen Sinterbedingungen bereits geringfügig abnormales Kornwachstum vorliegt. Aus diesem Grund ist zu vermuten, dass das abnormale Kornwachstum im porösen Zustand keinen Effekt auf diese Kennwerte zeigt. Im Zusammenhang mit abnormalem Kornwachstum wird eine Erhöhung der Risszähigkeit berichtet, was auf eine Rissumlenkung an den größeren Körnern beim transgranularen Bruchverhalten zurückzuführen ist. Eine steigende Risszähigkeit mit zunehmendem Anteil abnormaler Körner wird unter anderem für Siliciumcarbid berichtet [118]. Auch in der vorliegenden Arbeit wird ein transgranulares Bruchbild beobachtet (Abbildung 4.7-3).

Allerdings ist unklar, ob der Effekt auch bei einer hohen Sinterdichte signifikant ausfällt. Bei Sinterdichten $> 90\%$ TD weichen Vickershärte und Risszähigkeit voneinander ab, wobei für trocken gesintertes NG20 niedrigere Werte vorliegen, was aufgrund des exponentiellen Kornwachstums zu erwarten ist. Mayo *et al.* [169] verdichteten ZnO Nanopulver ($d_{50} = 7\text{ nm}$) auf 85% TD und sinterten es anschließend bei Temperaturen zwischen 300 °C und 700 °C , um eine Varianz an Korngrößen von $<24\text{ nm}$ bis 140 nm zu erzielen. Dabei fanden Mayo *et al.*, dass die Härte mit zunehmender Sintertemperatur von 2 GPa auf 4 GPa anstieg. Allerdings wurde keine vollständige Verdichtung erzielt ($90\text{-}95\%$ TD) und eine starke Streuung der Härtemesswerte auf die Inhomogenität bezüglich der Dichte und Korngröße zugeschrieben. Diese Probleme bestehen in der vorliegenden Arbeit nicht, wobei für die Vickershärte eine Standardabweichung von $<6\%$ vorliegt.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von gebundenem Wasser auf das Sinterverhalten von nanokristallinem ZnO untersucht.

Beim Sintern in Abwesenheit von gebundenem Wasser findet starke Vergrößerung mit Verlust der nanokristallinen Eigenschaften statt, ohne abnormales Kornwachstum. Der Hauptgrund für die ausgeprägte Vergrößerung unter trockenen Bedingungen wird in der, gegenüber einer wässrigen Sinteratmosphäre, höheren Sinter Temperatur gefunden, welche für die vollständige Verdichtung benötigt wird.

Der begünstigende Effekt von gebundenem Wasser auf den Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus wird zugunsten der Porenmigration diskutiert.

Als Verdichtungsmechanismus wurde die Wechselwirkung von Wasser(-dampf) mit der ZnO Grenzfläche vorgeschlagen. Dabei wird angenommen, dass adsorbierte Hydroxylgruppen während des Sinterns die Defektstöchiometrie beeinflussen und die Sauerstoffmobilität verstärken. Dagegen liegt unter trockenen Sinterbedingungen eine Begrenzung der Verdichtungsrate durch die Sauerstoffdiffusion entlang der Korngrenzen vor. Insgesamt wurde eine wesentliche Verringerung der scheinbaren Aktivierungsenergie für das Sintern erzielt. Der Skalen-Effekt nach Herring wird als Ursache für die verringerte Aktivierungsenergie ausgeschlossen.

Oberflächlich gebundene Carbonate, welche den Materialtransport vom Korninneren an die Porengrenzfläche behindern, werden wahrscheinlich durch die Wassergas-Shift-Reaktion in Gegenwart von gebundenem Wasser abgebaut und tragen somit zur Auflösung der diffusionshemmenden Carbonat-Schicht auf die ZnO Oberflächen bei, wodurch die Verdichtung begünstigt wird.

Die Gefügeentwicklung während des Sinterns mittels Feld-aktivierter Sinter-technologie wurde an einem nanokristallinen Pulversystem im Zwischen- und Endstadium analysiert. Dabei wurde beim Sintern in Gegenwart von gebundenem Wasser eine Verringerung des Kornwachstumsfaktors um eine Größenordnung erreicht.

Das resultierende Gefüge zeigt eine wenig ausgeprägte, bimodale Korngrößenverteilung mit einer nanokristallinen Matrix und abnormal gewachsenen, langgestreckten Körnern. Das abnormale Kornwachstum wurde mit einer bevorzugten Wachstumsrichtung, einer kristallographischen Orientierung und einem Aspektverhältnis entlang der polaren c-Achse von ZnO identifiziert. Die Orientierung korreliert mit einer Richtung senkrecht zum mechanischen Druck. Eine

kristallographische Textur bildet sich unabhängig von der Sintertemperatur oder der Anwesenheit gebundenen Wassers aus.

Das Ziel der Nanostrukturierung von vollständig verdichtetem Zinkoxid wurde nur teilweise erreicht, da das Gefüge eine mittlere Korngröße von circa 200 nm aufweist. Damit wird der bisher mit Abstand geringste Wert für ZnO berichtet. Eine weitere Hemmung des Kornwachstums während des Sinterns sollte durch die Verwendung eines höheren mechanischen Druckes und/oder die Anwendung des „Two-Step-Sintering“ ermöglicht werden, was auch mittels FAST realisiert werden kann [1,41,170].

Durch das Sintern bei niedrigen Temperaturen in Gegenwart von oberflächlich gebundenem Wasser wird das nanokristalline Zinkoxid stark durch interstitiellen Wasserstoff dotiert und zeigt einen ausgeprägten Effekt auf die Defektstruktur. Die Protonierung äußert sich in einer Passivierung der grünen Defektlumineszenz, wobei die Photolumineszenz nahe der Bandkante verstärkt wird. Zusätzlich wird die Bildung von Zink Zwischengitterdefekten erzeugt. Im blau-violetten Spektralbereich zeigt sich eine ausgeprägte Adsorption, welche sich in einer blauen Färbung des Materials äußert. Die elektrische Leitfähigkeit von nanokristallinem ZnO wird durch die Wasserstoffdotierung verstärkt, weist aber trotzdem eine um 2 Größenordnungen geringere Leitfähigkeit auf, als trocken gesintertes ZnO mit makroskopischem Gefüge.

Es wurde gezeigt, dass die Vickershärte und die Risszähigkeit mit abnehmender Korngröße ansteigen und transgranulares Bruchverhalten des polykristallinen Materials vorliegt, wobei Rissumlenkungen um abnormal gewachsene Körner beobachtet werden.

Zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet sollten das Verständnis um die Grenzflächen-Eigenschaftsbeziehung von Defekten auf die Verdichtungsmechanismen weiter ausbauen [75,76,171]. In diesem Zusammenhang sollte die Aktivierungsenergie bei zusätzlichen isothermen Sintertemperaturen ermittelt werden, um das Verständnis zum Einfluss von Wasserdampf auf den Verdichtungsmechanismus weiter zu vertiefen.

Eine Untersuchung des Kornwachstums von nanokristallinem ZnO (mit und ohne Protonierung) stellt einen interessanten Ansatz dar, weil mit dem Auftreten von abnormalem Kornwachstum eine gute Möglichkeit besteht die Mobilität von Korngrenzen zu bestimmen [18]. Dazu wäre die Synthese von vollständig verdichtetem ZnO in Abwesenheit von gebundenem Wasser notwendig, was durch

langsames Heizen unter einem sehr hohen mechanischen Druck (~ 1 GPa) realisiert werden könnte.

Die Präparation der ZnO Grünkörper erweist sich als äußerst kostengünstig und zeitsparend, wohingegen dieser Vorteil durch die Notwendigkeit einer kostenintensiven FAST Anlage kompensiert wird. Mit diesem Ansatz ist ein großer Schritt in die Richtung zur Erzeugung eines nanokristallinen, vollständig verdichteten Gefüges gelungen, was von keiner alternativen Methode berichtet wurde. Zusätzlich kann beim Sintern von nanokristallinem ZnO in Gegenwart von gebundenem Wasser die Sintertemperatur auf 400 °C und die isotherme Sinterzeit auf 10 min verringert werden, was aus ökonomischer Sicht einen weiteren Kostenvorteil dieses methodischen Ansatzes darstellt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Maglia F., Tredici I.G. and Anselmi-Tamburini U.; Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50nm, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33** (6): p.1045, 2013
- [2] Rahaman M.N.; Ceramic processing and sintering, Marcel Dekker Inc., New York, 2003
- [3] Salmang H., Telle R. and Scholze H.; Keramik, Springer, Berlin, 2006
- [4] Coble R.L.; Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models, *J. Appl. Phys.*, **32** (5): p.787, 1961
- [5] Bjork R., Tikare V., Frandsen H.L. and Pryds N.; The sintering behavior of close-packed spheres, *Scripta Mater.*, **67** (1): p.81, 2012
- [6] Wakai F.; Modeling and simulation of elementary processes in ideal sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (5): p.1471, 2006
- [7] Kang S.-J.L. and Yoon K.J.; Densification of ceramics containing entrapped gases, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5** (2): p.135, 1989
- [8] Coble R.L.; A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials, *J. Appl. Phys.*, **34** (6): p.1679, 1963
- [9] Nabarro F.R.N.; Physical Society, London, p.75, 1948
- [10] Herring C.; Diffusional viscosity of a polycrystalline solid, *J. Appl. Phys.*, **21** (5): p.437, 1950
- [11] Montes J.M., Cintas J., Rodríguez J.A. and Herrera E.J.; Effective pressure on powders under uniaxial compression, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22** (23): p.1669, 2003
- [12] Montes J.M., Cuevas F.G. and Cintas J.; A new expression for the effective pressure on powders under compression, *Comput. Mater. Sci.*, **36** (3): p.329, 2006
- [13] Su H.H. and Johnson D.L.; Master sintering curve: A practical approach to sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (12): p.3211, 1996

- [14] Ewsuk K.G., Ellerby D.T. and DiAntonio C.B.; Analysis of nanocrystalline and microcrystalline ZnO sintering using master sintering curves, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (6): p.2003, 2006
- [15] Guillon O. and Langer J.; Master sintering curve applied to the field-assisted sintering technique, *J. Mater. Sci.*, **45** (19): p.5191, 2010
- [16] Wang X.-H., Chen P.-L. and Chen I.W.; Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (2): p.431, 2006
- [17] Mayo M.J.; Grain Growth in Polycrystalline Materials Ii, Pts 1 and 2, Transtec Publications Ltd, Zurich, p.389-397, 1996
- [18] Nowotny J.; Science of Ceramic Interfaces II, Elsevier Science, Menai, p.34-35; 46, 1995
- [19] Hsueh C.H., Evans A.G. and Coble R.L.; Microstructure development during final/intermediate stage sintering—I. Pore/grain boundary separation, *Acta Metall.*, **30** (7): p.1269, 1982
- [20] Hsueh C.H. and Evans A.G.; Microstructure evolution during sintering: The role of evaporation/condensation, *Acta Metall.*, **31** (1): p.189, 1983
- [21] Harmer M.P. and Brook R.J.; The effect of MgO additions on the kinetics of hot pressing in Al₂O₃, *J. Mater. Sci.*, **15** (12): p.3017, 1980
- [22] Groza J.R.; Nanosintering, *Nanostruct. Mater.*, **12** p.987, 1999
- [23] Kingery W.D. and Francois B.; Sintering and Related Phenomena, Gordon Breach, New York, p.471, 1967
- [24] Fang Z.Z.; Sintering of advanced materials, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, p.92-93, 2010
- [25] Gupta T.K. and Coble R.L.; Sintering of ZnO: II, Density decrease and pore growth during the final stage of the process, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (9): p.525, 1968
- [26] Rollett A.D. and Mullins W.W.; On the growth of abnormal grains, *Scripta Mater.*, **36** (9): p.975, 1997

- [27] Kazaryan A., Wang Y., Dregia S.A. and Patton B.R.; Grain growth in anisotropic systems: Comparison of effects of energy and mobility, *Acta Mater.*, **50** (10): p.2491, 2002
- [28] Handwerker C.A., Dynys J.M., Cannon R.M. and Coble R.L.; Dihedral angles in magnesia and alumina: Distributions from surface thermal grooves, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (5): p.1371, 1990
- [29] Bennison S.J. and Harmer M.P.; Effect of MgO Solute on the kinetics of grain growth in Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (5): p.C, 1983
- [30] Horn D.S. and Messing G.L.; Anisotropic grain growth in TiO₂-doped alumina, *Mater. Sci. Eng. A*, **195** (0): p.169, 1995
- [31] Langer J., Hoffmann M.J. and Guillon O.; Electric field-assisted sintering and hot pressing of semiconductive zinc oxide: A comparative study, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** (8): p.2344, 2011
- [32] Somiya S., Aldinger F., Spriggs R.M., Uchino K., Koumoto K. and Kaneno M.; Handbook of advanced ceramics: Materials, applications, processing, and properties, Academic Press, Elsevier Inc., Oxford, p.88, 2003
- [33] Sweeney S.M. and Mayo M.J.; Relation of pore size to green density: The Kozeny equation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (7): p.1931, 1999
- [34] Bjørk R., Tikare V., Frandsen H.L., Pryds N. and Blendell J.; The effect of particle size distributions on the microstructural evolution during sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** (1): p.103, 2013
- [35] Mazaheri M., Hassanzadeh-Tabrizi S.A. and Sadrnezhad S.K.; Hot pressing of nanocrystalline zinc oxide compacts: Densification and grain growth during sintering, *Ceram. Int.*, **35** (3): p.991, 2009
- [36] Chinelatto A.S.A. and Tomasi R.; Influence of processing atmosphere on the microstructural evolution of submicron alumina powder during sintering, *Ceram. Int.*, **35** (7): p.2915, 2009
- [37] Chen P.L. and Chen I.W.; Sintering of fine oxide powders: II, Sintering mechanisms, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (3): p.637, 1997

- [38] Dargatz B., Gonzalez-Julian J. and Guillon O.; Improved compaction of ZnO nano-powder triggered by the presence of acetate and its effect on sintering, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **16** (2): p.025008, 2015
- [39] Chaim R., Levin A., Shlayer A. and Estournes A.; Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: A review, *Adv. Appl. Ceram.*, **107** (3): p.159, 2008
- [40] Binner J. and Vaidhyanathan B.; Processing of bulk nanostructured ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** (7): p.1329, 2008
- [41] Schwarz S. and Guillon O.; Two step sintering of cubic yttria stabilized zirconia using field assisted sintering technique/spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33** (4): p.637, 2013
- [42] Guillon O., Rödel J. and Bordia R.K.; Effect of green-state processing on the sintering stress and viscosity of alumina compacts, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** (5): p.1637, 2007
- [43] Lu K.; Sintering of nanoceramics, *Int. Mater. Rev.*, **53** (1): p.21, 2008
- [44] Yan M.F.; Microstructural control in the processing of electronic ceramics, *Mat. Sci. Eng.*, **48** (1): p.53, 1981
- [45] Kuo S.-T., Tuan W.-H., Shieh J. and Wang S.-F.; Effect of Ag on the microstructure and electrical properties of ZnO, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** (16): p.4521, 2007
- [46] D.V. Quach H.A.-P., S. Kim, M. Martin, Z. Munir; Pressure effects and grain growth kinetics in the consolidation of nanostructured fully stabilized zirconia by pulsed electric current sintering, *Acta Mater.*, **58** (15): p.5022, 2010
- [47] Chu M.Y., Rahaman M.N., Dejonghe L.C. and Brook R.J.; Effect of heating rate on sintering and coarsening, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (6): p.1217, 1991
- [48] Roy T.K., Ghosh A., Bhowmick D., Sanyal D., Koley S. and Chakrabarti A.; Effect of silica doping on the densification and grain growth in zinc oxide, *Ceram. Int.*, **37** (7): p.2679, 2011
- [49] Rahaman M., De Jonghe L., Voigt J. and Tuttle B.; Low-temperature sintering of zinc oxide varistors, *J. Mater. Sci.*, **25** (1): p.737, 1990

- [50] Zhou Z., Kato K., Komaki T., Yoshino M., Yukawa H., Morinaga M. and Morita K.; Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (4): p.139, 2004
- [51] Ehre D., Gutmanas E.Y. and Chaim R.; Densification of nanocrystalline MgO ceramics by hot-pressing, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** (16): p.3579, 2005
- [52] Chen I.W. and Wang X.H.; Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature*, **404** (6774): p.168, 2000
- [53] Hynes A.P., Doremus R.H. and Siegel R.W.; Sintering and characterization of nanophase zinc oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (8): p.1979, 2002
- [54] Roy T.K., Bhowmick D., Sanyal D. and Chakrabarti A.; Sintering studies of nano-crystalline zinc oxide, *Ceram. Int.*, **34** (1): p.81, 2008
- [55] Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J. and Herrmann M.; Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments, *Adv. Eng. Mater.*, **16** (7): p.830, 2014
- [56] Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J.E. and Munir Z.A.; Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions, *Mater. Sci. Eng. A*, **394** (1–2): p.139, 2005
- [57] Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U. and Ohyanagi M.; The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *J. Mater. Sci.*, **41** (3): p.763, 2006
- [58] Garay J.E.; Current-activated, pressure-assisted densification of materials, *Annual Review of Materials Research*, **40** (1): p.445, 2010
- [59] Orrù R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A. and Cao G.; Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **63** (4-6): p.127, 2009
- [60] Grasso S., Sakka Y. and Maizza G.; Electric current activated/assisted sintering (ECAS): A review of patents 1906-2008, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10** 2009
- [61] Langer J., Quach D.V., Groza J.R. and Guillon O.; A comparison between FAST and SPS apparatuses based on the sintering of oxide ceramics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **8** (6): p.1459, 2011

- [62] Langer J.; Vergleich der durch das elektrische Feld aktivierten Sintertechnologie mit dem Heißpressverfahren anhand von Oxidkeramiken, Technische Universität Darmstadt, 2010
- [63] Ghosh S., Chokshi A.H., Lee P. and Raj R.; A huge effect of weak dc electrical fields on grain growth in zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (8): p.1856, 2009
- [64] Schmerbauch C., Gonzalez-Julian J., Röder R., Ronning C. and Guillon O.; Flash sintering of nanocrystalline zinc oxide and its influence on microstructure and defect formation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97** (6): p.1728, 2014
- [65] Baraki R., Schwarz S. and Guillon O.; Effect of electrical field/current on sintering of fully stabilized zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** (1): p.75, 2012
- [66] Yang D. and Conrad H.; Enhanced sintering rate of zirconia (3Y-TZP) by application of a small ac electric field, *Scripta Mater.*, **63** (3): p.328, 2010
- [67] Obare J., Griffin W.D. and Conrad H.; Effects of heating rate and DC electric field during sintering on the grain size distribution in fully sintered tetragonal zirconia polycrystals stabilized with 3% molar yttria (3Y-TZP), *J. Mater. Sci.*, **47** (13): p.5141, 2012
- [68] Cologna M., Prette A.L.G. and Raj R.; Flash-sintering of cubic yttria-stabilized zirconia at 750°C for possible use in SOFC manufacturing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** (2): p.316, 2011
- [69] Dargatz B., Gonzalez-Julian J. and Guillon O.; Effect of electric field and atmosphere on the processing of nanocrystalline ZnO, *SPIE*, **8987**: p.7, 2014
- [70] Chaim R.; Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics, *Mater. Sci. Eng. A*, **443** p.25, 2007
- [71] Hulbert D.M., Anders A., Dudina D.V., Andersson J., Jiang D., Unuvar C., Anselmi-Tamburini U., Lavernia E.J. and Mukherjee A.K.; The absence of plasma in “spark plasma sintering”, *J. Appl. Phys.*, **104** p.033305 2008
- [72] Yang D., Raj R. and Conrad H.; Enhanced sintering rate of zirconia (3Y-TZP) through the effect of a weak dc electric field on grain growth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** (10): p.2935, 2010
- [73] Raj R., Cologna M. and Francis J.S.C.; Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep,

sintering and related phenomena in ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** (7): p.1941, 2011

- [74] Munir Z.A. and Schmalzried H.; The effect of external fields on mass-transport and defect related phenomena, *J. Mater. Synth. Process.*, **1** (1): p.3, 1993
- [75] Dillon S.J., Tang M., Carter W.C. and Harmer M.P.; Complexion: A new concept for kinetic engineering in materials science, *Acta Mater.*, **55** (18): p.6208, 2007
- [76] Carter C.B. and Norton G.; Ceramic materials: Science and engineering, Springer, New York, p.76; 431, 2013
- [77] McCluskey M.D., Tarun M.C. and Teklemichael S.T.; Hydrogen in oxide semiconductors, *J. Mater. Res.*, **27** (17): p.2190, 2012
- [78] McCluskey M.D. and Jokela S.J.; Defects in ZnO, *J. Appl. Phys.*, **106** (7): 2009
- [79] Van de Walle C.G.; Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide, *Phys. Rev. Lett.*, **85** (5): p.1012, 2000
- [80] Hofmann D.M., Hofstaetter A., Leiter F., Zhou H., Henecker F., Meyer B.K., Orlinskii S.B., Schmidt J. and Baranov P.G.; Hydrogen: A relevant shallow donor in zinc oxide, *Phys. Rev. Lett.*, **88** (4): p.045504, 2002
- [81] Janotti A. and Van de Walle C.G.; Hydrogen multicentre bonds, *Nat Mater*, **6** (1): p.44, 2007
- [82] Son N.T., Isoya J., Ivanov I.G., Ohshima T. and Janzen E.; Magnetic resonance identification of hydrogen at a zinc vacancy in ZnO, *J. Phys.: Condens. Matter*, **25** (33): p.335804, 2013
- [83] Dev A., Niepelt R., Richters J.P., Ronning C. and Voss T.; Stable enhancement of near-band-edge emission of ZnO nanowires by hydrogen incorporation, *Nanotechnology*, **21** (6): p.065709, 2010
- [84] Wang L.Q., Zhou X.D., Exarhos G.J., Pederson L.R., Wang C. and Windisch C.F.; Proton dynamics in ZnO nanorods quantified by in situ solid-state H-1 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **91** (17): p.173107, 2007

- [85] Qiu H.S., Meyer B., Wang Y.M. and Woll C.; Ionization energies of shallow donor states in ZnO created by reversible formation and depletion of H interstitials, *Phys. Rev. Lett.*, **101** (23): p.236401, 2008
- [86] Lindsay R., Muryn C.A., Michelangeli E. and Thornton G.; ZnO–O surface structure: hydrogen-free (1x1) termination, *Surf. Sci.*, **565** (2–3): p.L283, 2004
- [87] Windisch C.F., Exarhos G.J., Yao C.H. and Wang L.Q.; Raman study of the influence of hydrogen on defects in ZnO, *J. Appl. Phys.*, **101** (12): p.123711, 2007
- [88] Lavrov E.V., Weber J., Börrnert F., Van de Walle C.G. and Helbig R.; Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **66** (16): p.165205, 2002
- [89] Herklotz; Hydrogen-related defects in ZnO and TiO₂, Technische Universität Dresden, 2011
- [90] Irvine J.T.S., Sinclair D.C. and West A.R.; Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy, *Adv. Mater.*, **2** (3): p.132, 1990
- [91] Mahan G.D.; Intrinsic defects in ZnO varistors, *J. Appl. Phys.*, **54** (7): p.3825, 1983
- [92] Min Y.; Properties and sensor performance of zinc oxide thin films, Massachusetts Institute of Technology, 2003
- [93] Jones J.L., Iverson B.J. and Bowman K.J.; Texture and anisotropy of polycrystalline piezoelectrics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** (8): p.2297, 2007
- [94] Marana N.L., Longo V.M., Longo E., Martins J.B.L. and Sambrano J.R.; Electronic and structural properties of the (1010) and (1120) ZnO Surfaces, *J. Phys. Chem. A*, **112** (38): p.8958, 2008
- [95] Castro R.H.R., Torres R.B., Pereira G.J. and Gouvea D.; Interface energy measurement of MgO and ZnO: Understanding the thermodynamic stability of nanoparticles, *Chem. Mater.*, **22** (8): p.2502, 2010
- [96] Sohn J.I., Hong W.-K., Lee S., Lee S., Ku J., Park Y.J., Hong J., Hwang S., Park K.H., Warner J.H., Cha S. and Kim J.M.; Surface energy-mediated construction of anisotropic semiconductor wires with selective crystallographic polarity, *Sci. Rep.*, **4** 2014

- [97] Greene L.E., Yuhas B.D., Law M., Zitoun D. and Yang P.; Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires, *Inorg. Chem.*, **45** (19): p.7535, 2006
- [98] Baruah S. and Dutta J.; pH-dependent growth of zinc oxide nanorods, *J. Cryst. Growth*, **311** (8): p.2549, 2009
- [99] Vijayan T.A., Chandramohan R., Valanarasu S., Thirumalai J., Venkateswaran S., Mahalingam T. and Srikumar S.R.; Optimization of growth conditions of ZnO nano thin films by chemical double dip technique, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9** (3): p.035007, 2008
- [100] Gupta T.K. and Coble R.L.; Sintering of ZnO: I, Densification and grain growth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (9): p.521, 1968
- [101] Rahaman M.N., De Jonghe L.C. and Chu M.-Y.; Effect of green density on densification and creep during sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (3): p.514, 1991
- [102] Kimura T., Yoshimoto T., Iida N., Fujita Y. and Yamaguchi T.; Mechanism of grain orientation during hot-pressing of bismuth titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1): p.85, 1989
- [103] Keskinbora K., Suzuki T.S., Ozer I.O., Sakka Y. and Suvaci E.; Hybrid processing and anisotropic sintering shrinkage in textured ZnO ceramics, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11** (6): p.065006, 2010
- [104] Suvaci E. and Özer İ.Ö.; Processing of textured zinc oxide varistors via templated grain growth, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** (9): p.1663, 2005
- [105] Ning J.L., Jiang D.M., Kim K.H. and Shim K.B.; Influence of texture on electrical properties of ZnO ceramics prepared by extrusion and spark plasma sintering, *Ceram. Int.*, **33** (1): p.107, 2007
- [106] Díaz-Chao P., Giovannelli F., Lebedev O., Chateigner D., Lutterotti L., Delorme F. and Guilmeau E.; Textured Al-doped ZnO ceramics with isotropic grains, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34** (16): p.4247, 2014
- [107] Jungsik B., Heesun Y. and Paul H.H.; Enhanced and stable green emission of ZnO nanoparticles by surface segregation of Mg, *Nanotechnology*, **17** (4): p.973, 2006

- [108] Zak K.A., Majid A.W.H., Abrishami M.E. and Yousefi R.; X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods, *Solid State Sci.*, **13** (1): p.251, 2011
- [109] Mendelson M.I.; Average grain size in polycrystalline ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (8): p.443, 1969
- [110] Zolotoyabko E.; Determination of the degree of preferred orientation within the March-Dollase approach, *J. Appl. Crystallogr.*, **42** (3): p.513, 2009
- [111] Özer İ.Ö., Suvaci E. and Bernik S.; Microstructure–property relationship in textured ZnO-based varistors, *Acta Mater.*, **58** (12): p.4126, 2010
- [112] Shetty D.K., Wright I.G., Mincer P.N. and Clauer A.H.; Indentation fracture of WC-Co cermets, *J. Mater. Sci.*, **20** (5): p.1873, 1985
- [113] Niihara K., Nakahira A. and Hirai T.; The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1): p.C, 1984
- [114] Liang K.M., Orange G. and Fantozzi G.; Evaluation by indentation of fracture-toughness of ceramic materials, *J. Mater. Sci.*, **25** (1A): p.207, 1990
- [115] Dargatz B., Gonzalez-Julian J. and Guillon O.; Anomalous coarsening of nanocrystalline zinc oxide particles in humid air, *J. Cryst. Growth*, **419** p.69, 2015
- [116] Schwarz S., Thron A.M., Rufner J., Benthem K. and Guillon O.; Low temperature sintering of nanocrystalline zinc oxide: Effect of heating rate achieved by field assisted sintering/spark plasma sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** (8): p.2451, 2012
- [117] Lupis C.H.P.; Chemical thermodynamics of materials, North-Holland, New York, 1983
- [118] Kim Y.-W., Mitomo M. and Hirotsuru H.; Grain growth and fracture toughness of fine-grained silicon carbide ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (11): p.3145, 1995
- [119] Holzwarth U. and Gibson N.; The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation', *Nat Nano*, **6** (9): p.534, 2011

- [120] Langford J.I. and Wilson A.J.C.; Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *J. Appl. Crystallogr.*, **11** (2): p.102, 1978
- [121] Münch B. and Holzer L.; Contradicting geometrical concepts in pore size analysis attained with electron microscopy and mercury intrusion, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** (12): p.4059, 2008
- [122] Meyer B.K., Alves H., Hofmann D.M., Kriegseis W., Forster D., Bertram F., Christen J., Hoffmann A., Straßburg M., Dworzak M., Habocek U. and Rodina A.V.; Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO, *Phys. Status Solidi B*, **241** (2): p.231, 2004
- [123] Eichel R.-A., Erdem E., Jakes P., Ozarowski A., Van Tol J., Hoffmann R.C. and Schneider J.J.; Space-charge layer, intrinsic "bulk" and surface complex defects in ZnO nanoparticles – a high-field electron paramagnetic resonance analysis, *Functional Materials Letters*, **06** (04): p.1330004, 2013
- [124] Tauc J.; Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.*, **3** (1): p.37, 1968
- [125] Davis E.A. and Mott N.F.; Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philos. Mag.*, **22** (179): p.0903, 1970
- [126] Tredici I.G., Maglia F., Ferrara C., Mustarelli P. and Anselmi-Tamburini U.; Mechanism of low-temperature protonic conductivity in bulk, high-density, nanometric titanium oxide, *Adv. Funct. Mater.*, **24** (32): p.5137, 2014
- [127] Sekiguchi T., Ohashi N. and Terada Y.; Effect of hydrogenation on ZnO luminescence, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **36** (3A): p.L289, 1997
- [128] Israelachvili J. and Wennerstrom H.; Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions, *Nature*, **379** (6562): p.219, 1996
- [129] Gregori G., Shirpour M. and Maier J.; Proton conduction in dense and porous nanocrystalline ceria thin films, *Adv. Funct. Mater.*, **23** (47): p.5861, 2013
- [130] Low M.J.D.; Kinetics of chemisorption of gases on solids, *Chem. Rev.*, **60** (3): p.267, 1960

- [131] Tran T.B., Hayun S., Navrotsky A., Castro R.H.R. and Chaim R.; Transparent nanocrystalline pure and Ca-doped MgO by spark plasma sintering of anhydrous nanoparticles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** (4): p.1185, 2012
- [132] Langer J., Hoffmann M.J. and Guillon O.; Electric field-assisted sintering in comparison with the hot pressing of yttria-stabilized zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** (1): p.131, 2011
- [133] Langer J., Hoffmann M.J. and Guillon O.; Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina, *Acta Mater.*, **57** (18): p.5454, 2009
- [134] Vanmeensel K., Laptev A., Hennicke J., Vleugels J. and Van der Biest O.; Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering, *Acta Mater.*, **53** (16): p.4379, 2005
- [135] Räthel J., Herrmann M. and Beckert W.; Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during field assisted sintering (FAST), *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** (8): p.1419, 2009
- [136] Young R.M. and McPherson R.; Temperature-Gradient-Driven diffusion in Rapid-Rate sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (6): p.1080, 1989
- [137] Misawa T., Shikatani N., Kawakami Y., Enjoji T., Ohtsu Y. and Fujita H.; Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the spark plasma sintering method, *J. Mater. Sci.*, **44** (6): p.1641, 2008
- [138] Miyoshi S., Akao Y., Kuwata N., Kawamura J., Oyama Y., Yagi T. and Yamaguchi S.; Water uptake and conduction property of nano-grained yttria-doped zirconia fabricated by ultra-high pressure compaction at room temperature, *Solid State Ionics*, **207** (0): p.21, 2012
- [139] Su H. and Johnson D.L.; Master sintering curve: A practical approach to sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (12): p.3211, 1996
- [140] Senda T. and Bradt R.C.; Grain growth in sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1): p.106, 1990
- [141] Gray T.J.; Sintering of zinc oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** (11): p.534, 1954
- [142] Tomlins G.W., Routbort J.L. and Mason T.O.; Oxygen diffusion in single-crystal zinc oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (4): p.869, 1998

- [143] Tomlins G.W., Routbort J.L. and Mason T.O.; Zinc self-diffusion, electrical properties, and defect structure of undoped, single crystal zinc oxide, *J. Appl. Phys.*, **87** (1): p.117, 2000
- [144] Varela J.A., Whittemore O.J. and Longo E.; Pore-size evolution during sintering of ceramic oxides, *Ceram. Int.*, **16** (3): p.177, 1990
- [145] Noei H., Woll C., Mahler M. and Wang Y.M.; Activation of carbon dioxide on ZnO nanoparticles studied by vibrational spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **115** (4): p.908, 2011
- [146] Shido T. and Iwasawa Y.; Reactant-promoted reaction mechanism for water-gas shift reaction on ZnO, as the genesis of surface catalysis, *J. Catal.*, **129** (2): p.343, 1991
- [147] Pasel J., Samsun R.C., Schmitt D., Peters R. and Stolten D.; Test of a water-gas-shift reactor on a 3 kWe-scale—design points for high- and low-temperature shift reaction, *J. Power Sources*, **152** (0): p.189, 2005
- [148] Whittemore O.J. and Varela J.A.; Initial sintering of ZnO, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (11): p.C154, 1981
- [149] Gao L., Li Q., Luan W., Kawaoka H., Sekino T. and Niihara K.; Preparation and electric properties of dense nanocrystalline zinc oxide ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (4): p.1016, 2002
- [150] Han J.P., Mantas P.Q. and Senos A.M.R.; Densification and grain growth of Al-doped ZnO, *J. Mater. Res.*, **16** (2): p.459, 2001
- [151] Kim J., Kimura T. and Yamaguchi T.; Effect of bismuth of oxide content on the sintering of zinc oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (8): p.1541, 1989
- [152] Grasso S., Yoshida H., Porwal H., Sakka Y. and Reece M.; Highly transparent α -alumina obtained by low cost high pressure SPS, *Ceram. Int.*, **39** (3): p.3243, 2013
- [153] Mazaheri M., Zahedi A.M. and Sadrnezhad S.K.; Two-Step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: Effect of temperature on densification and grain growth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** (1): p.56, 2008

- [154] Fisher J.G., Choi S.-Y. and Kang S.-J.L.; Influence of sintering atmosphere on abnormal grain growth behaviour in potassium sodium niobate ceramics sintered at low temperature, *J. Korean Ceram. Soc.*, **48** (6): p.641, 2011
- [155] Kang S.J.L.; Sintering: Densification, grain growth and microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004
- [156] Chung S.-Y., Yoon D.Y. and Kang S.-J.L.; Effects of donor concentration and oxygen partial pressure on interface morphology and grain growth behavior in SrTiO₃, *Acta Mater.*, **50** (13): p.3361, 2002
- [157] Valtiner M., Todorova M. and Neugebauer J.; Hydrogen adsorption on polar ZnO(0001)-Zn: Extending equilibrium surface phase diagrams to kinetically stabilized structures, *Phys. Rev. B*, **82** (16): 2010
- [158] Bang J. and Chang K.-J.; Atomic structure and diffusion of hydrogen in ZnO, *J. Korean Phys. Soc.*, **55** p.98, 2009
- [159] Jose J. and Khadar M.A.; Role of grain boundaries on the electrical conductivity of nanophase zinc oxide, *Mater. Sci. Eng. A*, **304-306** p.4, 2001
- [160] Kofstad P.; Defects and transport-properties of metal-oxides, *Oxid. Met.*, **44** (1-2): p.3, 1995
- [161] Lee J., Hwang J.H., Mashek J.J., Mason T.O., Miller A.E. and Siegel R.W.; Impedance spectroscopy of grain-boundaries in nanophase ZnO, *J. Mater. Res.*, **10** (9): p.2295, 1995
- [162] Bjorheim T.S., Erdal S., Johansen K.M., Knutsen K.E. and Norby T.; H and Li related defects in ZnO and their effect on electrical properties, *J. Phys. Chem. C*, **116** (44): p.23764, 2012
- [163] Ip K., Overberg M.E., Heo Y.W., Norton D.P., Pearton S.J., Kucheyev S.O., Jagadish C., Williams J.S., Wilson R.G. and Zavada J.M.; Thermal stability of ion-implanted hydrogen in ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (21): p.3996, 2002
- [164] Ip K., Overberg M.E., Heo Y.W., Norton D.P., Pearton S.J., Stutz C.E., Luo B., Ren F., Look D.C. and Zavada J.M.; Hydrogen incorporation and diffusivity in plasma-exposed bulk ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, **82** (3): p.385, 2003
- [165] Hu Y. and Chen H.-J.; Origin of green luminescence of ZnO powders reacted with carbon black, *J. Appl. Phys.*, **101** (12): p.124902, 2007

- [166] Liu H., Zeng F., Lin Y., Wang G. and Pan F.; Correlation of oxygen vacancy variations to band gap changes in epitaxial ZnO thin films, *Appl. Phys. Lett.*, **102** (18): p.181908, 2013
- [167] König M.; Herstellung und Charakterisierung des Sinterverhaltens von dünnen Schichten und Massivkörpern aus nanoskaligem Zinkoxid, Technische Universität Darmstadt, 2011
- [168] Warke W.R. and Colombo U.; Properties related to fracture toughness, ASTM International, Montreal, p.134, 1976
- [169] Mayo M.J., Siegel R.W., Liao Y.X. and Nix W.D.; Nanoindentation of nanocrystalline ZnO, *J. Mater. Res.*, **7** (4): p.973, 1992
- [170] Anselmi-Tamburini U., Garay J.E. and Munir Z.A.; Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials, *Scripta Mater.*, **54** (5): p.823, 2006
- [171] Wang F.F.Y.; Ceramic fabrication processes: Treatise on materials science and technology, Elsevier Science, 2013

Lebenslauf

Benjamin Dargatz, geboren am 11.11.1986 in Halle (Saale)

Berufserfahrungen

- 06/2015 Tokyo Institute of Technology, Tokio, Japan
bis Forschungsaufenthalt am Materials and Structures Laboratory
07/2015 *Thema: Analyse von Bandstruktur und Dotierung an nanostrukturierten ZnO Halbleitern mittels STEM/EELS*
- 03/2014 Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung, Materialsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)
bis wissenschaftlicher Mitarbeiter
07/2015 *„Prozessoptimierung bei der Herstellung von Hochleistungskeramiken, sowie physikalische Charakterisierung“*
- Friedrich-Schiller-Universität Jena, Otto-Schott-Institut für Materialforschung
03/2012 wissenschaftlicher Mitarbeiter/ Promovend
bis
02/2014 *„Analyse und Synthese von Oxydkeramiken“ Deutsche Forschungsgesellschaft (Emmy Noether Program GU993-1/1)
„Bearbeitung von Industrieprojekten, Lehrbetrieb und Betreuung von Abschlussarbeiten und von Studenten im Praktikum zum Thema FAST Sintern und Bruchzähigkeit von Keramiken“*
- Schott AG, Technical Glass Solutions, Jena
10/2010 Betriebspraktikum während des Studiums
bis
01/2011 *„chem. Vorspannen von Glas, Lasermaterialbearbeitung, Einrichtung eines spannungsoptischen Prüfverfahrens, Patentrecherche, Qualitätskontrolle“*

Ausbildung

- 03/2012 Friedrich-Schiller Universität (FSU) Jena
bis Promotion zum Dr.-Ing.
09/2015
- 10/2006 Friedrich-Schiller Universität (FSU) Jena
bis Dipl.-Ing. Werkstoffwissenschaft/ Materialwissenschaft
02/2012 *„Untersuchung von frühen Stadien des Schmelzens in Al-Cu-Legierungen“*
- 10/1996 Alexander-von-Humboldt Gymnasium, Berlin
bis Abitur
06/2006 *allgemeine Hochschulreife*

Ort, Datum

Unterschrift

Publikationen

- 09/2015 eingereicht B. Dargatz, J. Gonzalez-Julian, M. Bram, A. Besmehn, P. Jakes, L. Schade, R. Röder, C. Ronning, O. Guillon, "FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide - Part I: Enhanced densification and formation of hydrogen-related defects in presence of adsorbed water" *Journal of European Ceramic Society*, 2015
- 09/2015 eingereicht B. Dargatz, J. Gonzalez-Julian, M. Bram, Y. Shinoda, F. Wakai, O. Guillon, "FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide - Part II: Abnormal grain growth, texture and grain anisotropy" *Journal of European Ceramic Society*, 2015
- 06/2015 B. Dargatz, J. Gonzalez-Julian, O. Guillon, "Anomalous coarsening of nanocrystalline zinc oxide particles in humid air" *Journal of Crystal Growth* (2015) **419** p.69-78
- 04/2015 B. Dargatz, J. Gonzalez-Julian, O. Guillon, "Improved compaction of ZnO nano-powder triggered by the presence of acetate and its effect on sintering" *Science and Technology of Advanced Materials* (2015) **16** (2) p.025008
- 04/2014 O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, "Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments" *Advanced Engineering Materials* (2014) **16** (7) p.830-849
- 04/2014 (Konferenzbericht) B. Dargatz, J. Gonzalez-Julian, O. Guillon, "Effect of electric field and atmosphere on the processing of nanocrystalline ZnO" *SPIE* (2014) **8987** p.89871H

Fachvorträge auf internationalen Konferenzen

- 10/2014 6. Sitzung zum Expertenkreis FAST/SPS, am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF in Darmstadt "Water interaction during sintering of zinc oxide resulting into dense nanostructure?"
- 08/2014 *Sintering*, Dresden "Densification of nanostructured zinc oxide by means of FAST/SPS"
- 09/2013 *EuroMat*, Sevilla, Spanien „Synthesis of nanostructured zinc oxide by means of FAST/SPS“
- 03/2013 *Jahrestagung der Deutschen keramischen Gesellschaft*, Weimar "Niedrigtemperaturesintern von hygroskopischen Oxidkeramiken mittels FAST/SPS"

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quellen gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs-, bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwertige Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Ort, Datum

Unterschrift