

Ergebnisse aus dem Schwerpunktprogramm „FieldsMatter“

Olivier Guillon, Teresa Go

Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1): Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren, Forschungszentrum Jülich

Abstract

Das neue Forschungsgebiet der temperaturabhängigen Elektro-Chemo-Mechanik bietet die Möglichkeit, innovative, energieeffiziente, umweltfreundliche und kostengünstige Synthese- und Herstellungsrouten für anorganische Materialien zu entwickeln. Das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderte Schwerpunktprogramm "Fields Matter" (SPP1959) bildet eine Grundlage für die interdisziplinäre Zusammenarbeit auf diesem Gebiet. Edukte, Pulver, Pulverpresslinge und polykristalline Materialien werden durch elektrische oder magnetische Felder modifiziert, was zu einem Endzustand wie neuen Phasen, Mikrostrukturen, oder Verformungszuständen führt.

Seit Ende 2016 haben die Forscherinnen und Forscher dieses Schwerpunktprogramms auf der Grundlage experimenteller Nachweise und entsprechender Computersimulationen ein rationales, breit gefächertes Wissen über die Nutzung elektromagnetischer Energie zur Manipulation von Keramiken, Metallen in Bulk-Form oder als Filme erworben. Defekte, wie Punktdefekte, Versetzungsnetzwerke, Grenzflächen, Korngrenzen usw. spielen bei all diesen Prozessen eine Schlüsselrolle.

Ausgewählte Ergebnisse zu den folgenden wichtigen Forschungsthemen werden präsentiert:

- Synthese und Phasenbildung durch Festkörperreaktionen und diffusive Phasenumwandlungen.
- Verdichtung von Werkstoffen auf Partikelbasis und Vergrößerung des Gefüges (Sintern und Kornwachstum).
- Mechanische Verformung (Plastizität und Kriechverhalten).

1. Einleitung

Ein Schwerpunktprogramm (SPP) ist ein Kollektiv von Arbeitsgruppen aus Deutschland, die durch einzelne, spezifische Forschungsprojekte ein gemeinsames Thema aus verschiedenen Perspektiven beleuchten. Die finanzielle Förderung erfolgt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Im SPP „FieldsMatter“ arbeiten insgesamt 17 Arbeitsgruppen in 11 unterschiedlichen Projekten zusammen. Ziel dieses SPPs ist es, eine einheitliche Beschreibung des Materietransports zu entwickeln, der in anorganischen Werkstoffen durch elektrische und magnetische Felder aktiviert wird. Eine zentrale Frage des SPP lautet daher: Welches sind die Wechselwirkungen zwischen statischen elektrischen/magnetischen Feldern sowie (dynamischen) elektromagnetischen Feldern und Defektbildung, -struktur und -mobilität?

Die zu betrachtenden Defekte sind vielfältig und umfassen:

- einzelne oder gebündelte Punktdefekte (wie intrinsische und extrinsische Defektpaare), Stapelfehler
- einzelne Versetzungen oder Netzwerke von Versetzungen,
- Grenzflächen zwischen zwei reagierenden Festkörpern oder kristallinen Phasen (Korngrenzen)
- Feststoff/Dampf-Grenzflächen (z. B. an Poren)
- Oxidschichten an der Oberfläche von Metallteilchen.

Die Eigenschaften der Defekte - insbesondere ihre Stabilität und Beweglichkeit - bestimmen die Reaktion des gesamten Materials und auch seine Verarbeitbarkeit. Unser Ziel ist es, eine theoretische Grundlage zu schaffen, die auf experimentellen Erkenntnissen beruht, um zu verstehen, wie Atome, Ionen, Elektronen und Defekte durch äußere Felder beeinflusst werden, und um anschließend elektromagnetische Energie gezielt für die Materialsynthese und -verarbeitung einzusetzen. Die Energieübertragung auf das Material kann groß genug sein, um die Thermodynamik des Systems zu beeinflussen, oder, was vielleicht noch interessanter ist, um seine Kinetik zu steuern. Auch indirekte Effekte (erzielt zum Beispiel durch hohen Heiz- und Kühlraten) können sehr anwendungsrelevant sein.

Die Magnetisierung/elektrische Energie ist daher ein zusätzlicher Parameter, um Mikrostrukturen maßzuschneidern, etablierte/klassische Prozesse zu unterstützen und zu modifizieren und eine selektive Steuerung der Diffusion zu erreichen. Feldgesteuerte Prozesse können unterschiedliche, neue kinetische Pfade nutzen, die zum gewünschten thermodynamischen Endzustand führen. Doch wie groß muss ein Feld sein, damit es sich auf die Reaktion/den Prozess auswirkt? Welchen Einfluss haben die Frequenz oder das Pulsmuster? Unter welchen Bedingungen werden die Feldwirkungen verstärkt? Dies sind Fragen, die dringend beantwortet werden müssen, um auf einer soliden Grundlage und nicht durch Versuch und Irrtum voranzukommen. Um diese Fragen gezielt zu beantworten wurden innerhalb des SPP drei Fokusbereiche eingerichtet.

Der erste Bereich ist **Synthese und Phasenkontrolle**. Die Bearbeitung mit elektrischen und magnetischen Feldern ist ein wirksames Mittel zur Kontrolle der strukturellen und funktionellen Eigenschaften von Materialien. Daher wird in diesem Bereich der Einfluss von magnetischen und elektrischen Feldern und Strom auf Defekte, Phasenumwandlung, Festkörperreaktionen und Mikrostruktur untersucht. Der zweite Bereich ist **Materialverdichtung und Kornvergrößerung**. Technologien wie das elektrische und magnetische feldunterstützte Sintern bieten die Möglichkeit, Werkstoffe herzustellen, die mit herkömmlichen Methoden nur sehr schwer oder gar nicht zu gewinnen sind. Die Auswirkungen von Feldern auf die Verdichtung, die Mikrostruktur und die Materialeigenschaften werden hier untersucht.

Der dritte Bereich heißt **Verformung**. Dieser konzentriert sich auf die elektro- und magneto-plastischen Effekte: Der Einsatz von Feldern kann in der Tat das mechanische Verhalten von Festkörpern drastisch verändern und möglicherweise die Verarbeitungszeit und -temperaturen verringern. Diese Effekte werden hier untersucht.

Die vielfältigen Ergebnisse der Einzelprojekte innerhalb des SPP werden hier, nach Fokusbereichen geordnet, vorgestellt. Weitergehende Informationen und eine Liste der gesamten Veröffentlichungen sind unter www.fieldsmatter.de zu finden.

2. Projektergebnisse Fokusbereich Synthese und Phasenkontrolle

2.1. Verarbeitung von magnetischen Werkstoffen

Magnete sind Schlüsselkomponenten für umweltfreundliche Lösungen und die Energiewende in unserer modernen Gesellschaft. Die Leistungsfähigkeit dieser Funktionswerkstoffe hängt in hohem Maße von der Kristallstruktur, der atomaren Anordnung und der Mikrostruktur (Korngröße, Orientierung und Defekte) ab. Im Allgemeinen werden diese Variablen hauptsächlich über die Verarbeitungsparameter in Bezug auf Temperatur und Zeit verändert. Im Rahmen dieses Projekts (AG Prof. Gutfleisch, TU Darmstadt) wurde ein neuer Ansatz entwickelt, bei dem elektrische Felder und Ströme als zusätzlicher Freiheitsgrad zur Manipulation magnetischer Werkstoffe genutzt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass es mit Hilfe des elektrofeldunterstützten Sinterns (Spark Plasma Sintering - SPS) möglich ist, die atomaren Positionen von Eisen und Kobalt in CoFe_2O_4 (Co-Ferrit) zu verändern, was zu einer magnetischen Anisotropie führt [1]. Darüber hinaus wurde die Anfangstemperatur für die hartmagnetische Phasenumwandlung durch stromunterstütztes Glühen für Mn-Al-basierte Verbindungen gesenkt, wodurch auch die Übergangskinetik verändert wurde [2,3]. Die Kontrolle und Untersuchung der Phasenumwandlung in diesem Materialsystem hat sich als notwendig erwiesen, da die gewünschte Phase metastabil ist und leicht zersetzt werden kann, was sich negativ auf die magnetischen Eigenschaften auswirkt. Was die Beeinflussung der Mikrostruktur betrifft, so wurden mit der Flash-SPS-Technik leistungsstarke nanokristalline anisotrope Nd-Fe-B-Magnete hergestellt, die einen hohen Grad an Textur und verfeinerten Körnern aufwiesen und frühere Berichte übertroffen werden konnten [4]. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die feld- und stromunterstützten Verarbeitungstechniken wertvolle und praktikable Ansätze für die weitere Anpassung magnetischer Werkstoffe auf verschiedenen Längenskalen darstellen.

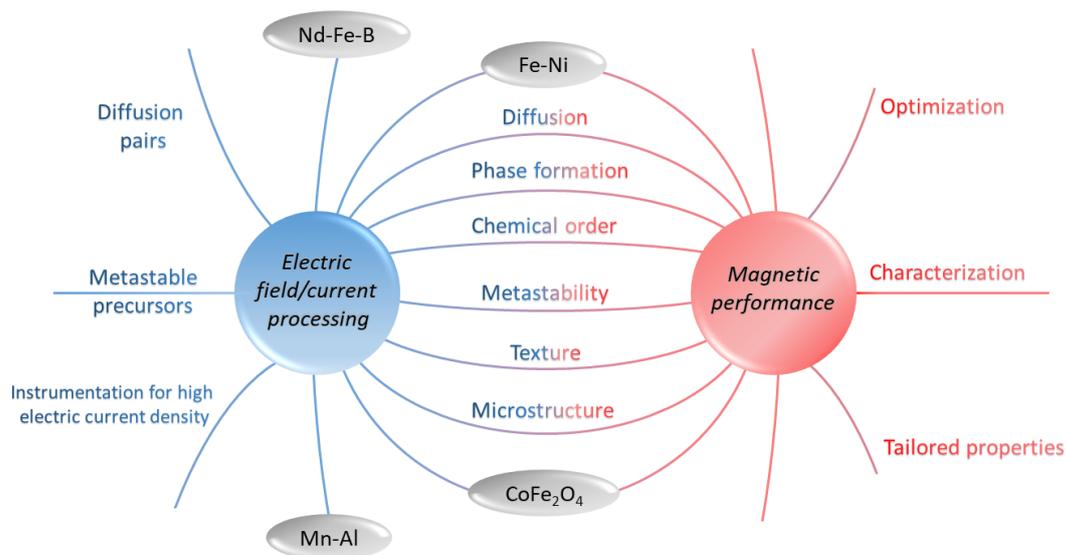


Bild 1: Überblick über den experimentellen Ansatz für verschiedene Materialsysteme; Korrelation von Synthese, Charakterisierung und magnetischen Eigenschaften unter Berücksichtigung verschiedener Variablen, die während der durch ein elektrisches Feld/einen Strom unterstützten Verarbeitung eingestellt werden können.

Die körperzentriert-tetragonal geordnete, intermetallische $L1_0$ -Phase des FeNi ist ein vielversprechender Kandidat für seltenerdfreie Hochleistungsmagnete. Allerdings gibt es auf der Erde nur natürliche Vorkommen der ungeordneten Phase des FeNi. In diesem Projekt (AG Prof. Elsässer, Fraunhofer IWM/Uni Freiburg) wurden die atomaren Migrations- und Ordnungsprozesse in binären, intermetallischen $L1_0$ -Phasen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie systematisch untersucht. Die Hauptziele sind 1) der Erwerb eines umfassenden Verständnisses für die thermisch getriebenen Diffusionsprozesse auf atomarer Ebene und 2) die Bewertung der Tauglichkeit von elektrischen Feldern und Stromflusseffekten als Mittel zur Verbesserung der magnetischen Härtung durch Ordnung der zunächst ungeordneten, weich-ferromagnetischen Legierungen. Neben FeNi wurde die Untersuchungen auf die hart-ferromagnetischen $L1_0$ -Phasen des FePt, FePd, MnAl und MnGa, sowie auf ternäre Fe(Pt,Ni)-Legierungen ausgeweitet. Diese Materialien decken eine große Bandbreite an thermischen Ordnungszeiten und experimenteller Zugänglichkeit ab. Es wird gezeigt [5], dass das Hinzulegieren geeigneter Elemente, wie im untersuchten Beispiel Fe(Pt,Ni), einen großen Einfluss auf die Energetik der atomaren Migrationsschritte haben kann. Hingegen stellten sich externe elektrische und magnetische Felder nicht als geeignetes Mittel zur Beschleunigung des Ordnungsprozesses heraus.

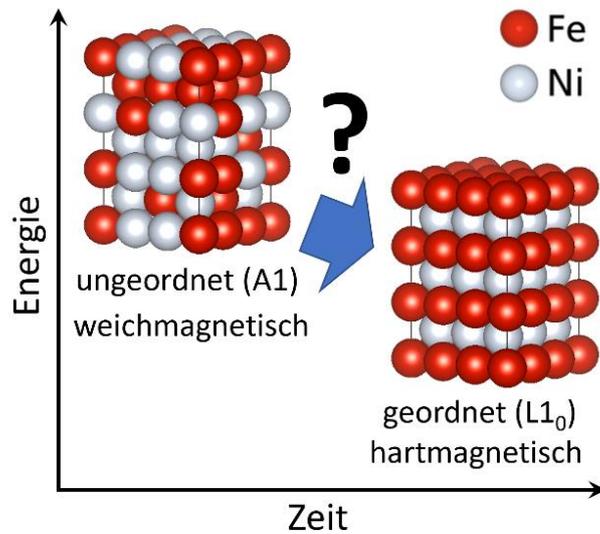


Bild 2: Strukturmodell der nichtpermanent-weichmagnetischen, ungeordneten A1-Phase (Taenit) und der permanent-hartmagnetischen, geordneten L1₀-Phase (Tetrataenit) des FeNi. Obwohl das Tetrataenit thermodynamisch stabiler als das Taenit ist, findet der kinetische Ordnungsprozess nur auf astronomisch langen Zeitskalen statt.

2.2. Kinetische Entmischung und resistives Schalten von Oxiden in externen elektrischen Feldern

Ternäre Oxide $A_mB_nO_x$ werden in zahlreichen Bauelementen verwendet, die unterschiedlichen thermodynamischen Kräften ausgesetzt sind, wie Sauerstoffpotentialgradienten in Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) oder externe elektrische Felder in Multischichtkondensatoren und Elektrolyseuren. Die Materialien reichen von Ionenleitern, wie Elektrolyte für SOFCs oder Li-Ionen Batterien bis zu Mischleitern, wie Elektroden in SOFCs. Ein relativ neues Feld ist das resistive Schalten von Oxiden. Dabei wird ein Oxidfilm mit zwei Metallelektroden kontaktiert, und es werden Wechsellspannungen von 1 bis 10 V angelegt. Zeigen die resultierenden Strom-Spannungs-Kennlinien eine Hysterese, so kann dieser Aufbau zum Schalten zwischen einem ON- und einem OFF-Zustand verwendet werden (Memristor). Die Vielzahl der bisher untersuchten memristiven Systeme arbeitet bei Zimmertemperatur, und der Schaltvorgang ist mit der Bildung von gut leitenden Filamenten verbunden.

In diesem Projekt (AG Prof. Martin, RWTH Aachen University) wurden mit dem Modellperowskit $SrTiO_3$ die Polarisationskinetik [6] und das Schaltverhalten [7] bei Temperaturen von ca. 700 °C untersucht (Hochtemperatur-Memristor) Zur Polarisation wurden zwei unterschiedliche Elektroden verwendet: eine reversible Elektrode für den Austausch mit Sauerstoff aus der Atmosphäre und eine ionenblockierende Elektrode. Durch experimentelle Untersuchungen und numerische Simulationen konnte gezeigt werden, dass (i) erst durch die Verwendung asymmetrischer Elektroden resistives Schalten möglich wird, (ii) in diesem Hochtemperatur-Memristor eine homogene Konzentrationspolarisation von Sauerstoffleerstellen vorliegt und keine Bildung von Filamenten.

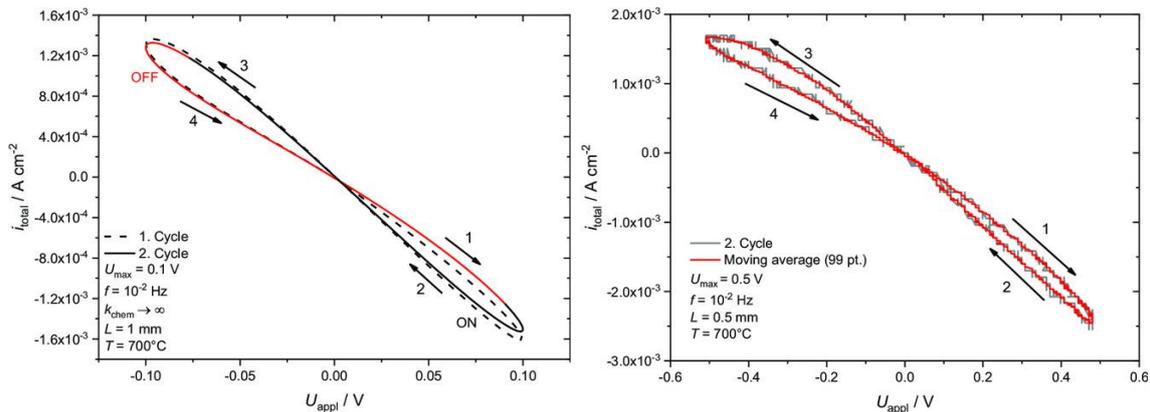


Bild 3: Links: Numerische Simulation [7], Rechts: Experimentelle Resultate [7]

2.3. Magnetfeldunterstützte chemische Gasphasenabscheidung von Übergangsmetalloxiden und In-situ-Untersuchungen der elektronischen Struktur mit Röntgenstrahlen

Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) ist eine prominente Technik zur Herstellung von Dünnschichten der Übergangsmetalloxide (z. B. Eisenoxide), die aufgrund ihrer funktionalen Anwendungen in Katalyse, Sensoren und Wasseroxidationsreaktionen von großer Bedeutung sind. In der Regel wird ein Strom von molekularen Ionen oder ihren Clustern, die durch kontrollierte Zersetzung von metallorganischen Vorläufern in der Gasphase erzeugt werden, auf ein vorgewärmtes festes Substrat gelenkt, um haftende Beschichtungen zu erhalten. Die Kontrolle über chemische Homogenität, Mikrostruktur, Oberflächenmerkmale und Kristallinität bei der CVD beruht hauptsächlich auf dem Präkursor in der Gasphase und der thermischen Stabilität der verwendeten Präkursoren und wird durch semiempirische Prozessoptimierung erreicht. Magnetfeldunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (mf-CVD) bietet einen direkten Weg, um die Entwicklung der Mikrostruktur, der Phasenzusammensetzung und der magnetischen Eigenschaften des hergestellten Films zu manipulieren. Im Rahmen dieses Projekts (AG Prof. Mathur, Universität zu Köln) wurde die Rolle von angelegten Magnetfeldern während einer CVD-Abscheidung von z.B. Eisenoxid aus $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ an einer sogenannten „Coldwall CVD“ untersucht, was zu einer höheren Kristallinität, größeren Partikeln und einer besseren Magnetanisotropie außerhalb der Ebene im Vergleich zu Feld-freien Abscheidungen führt [8-10]. Während bei dem Feldunterstützten Prozess die selektive Bildung homogener Magnetit-Filme beobachtet wurde, wurde unter Feld-freien Bedingungen eine Koexistenz von Hämatit und amorphem Eisen(III)-oxid festgestellt [11,12]. Der Vergleich des Koerzitivfelds (11 vs. 60 mT) deutete auf eine geringere Defektkonzentration für den feldunterstützten Prozess hin, der nahezu superparamagnetisches Verhalten zeigte. Ebenso konnte der Einfluss in diversen weiteren Abscheidungen von verschiedenen Präkursoren beobachtet werden, welche zu unterschiedlichen Schichten wie Fe, ReN, VO_x , $\text{CrO}_x/\text{CrC}_x$ und UO_x führte [13-16]. In Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich wurden Röntgenfotoemissions-Elektronenmikroskopie (X-PEEM) im Absorptionsmodus an den O-K- und Fe-L_{3,2}-Kanten gemessen wobei die

selektive Bildung von Magnetit (feld-unterstützt) und Hämatit (feld-frei) mit koexistierenden amorphen Phasen bestätigt werden konnte. Dies verdeutlichte die Bedeutung der Wechselwirkungen zwischen Magnetfeld und Materie bei der phasenselektiven Synthese magnetischer Dünnschichten [17].

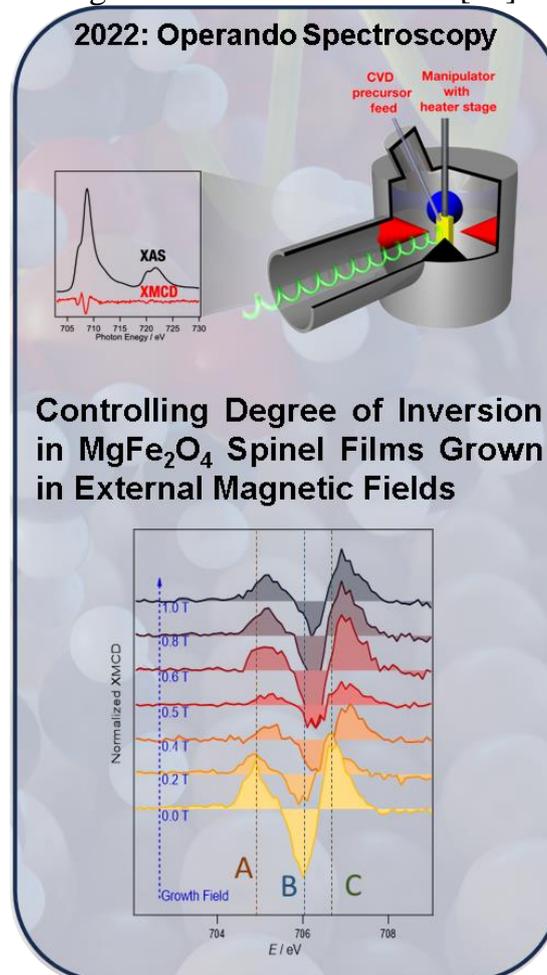


Bild 4: Schematische Darstellung der Operando Spectroscopy und der Einfluss der Magnetstärke auf die Inversion des Spinells

Die physikalischen Eigenschaften, die oxidischen Materialien ihre Funktionalität geben, werden in vielen Fällen durch die elektronische Struktur bestimmt. Für z. B. katalytische Anwendungen ist die Oxidationsstufe des Metallkations sowie dessen Bindungszustand zum Oxid Anion ein Faktor, der die Aktivität und Selektivität für bestimmte Reaktionen bestimmt. Die Eigenschaften eines Materials können durch Abstimmen von Syntheseparametern wie z. B. Temperatur und Druck beeinflusst und optimiert werden. Beim Schichtwachstum durch chemische Gasphasenabscheidung („chemical vapor deposition“, CVD) wurde in diesem Projekt des SPP darüber hinaus gefunden, dass das Anlegen eines Magnetfeldes das Wachstum in Bezug auf Phasenreinheit und Kristallinität positiv beeinflusst, wie zum Beispiel im Fall von Eisenoxid, dass durch Abscheidung eines Eisenalkoxids gewonnen wurde. [9]

Eine Methode, die elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers zu analysieren ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), bei der die elektronische Zustandsdichte um das Fermi-niveau elementspezifisch abgetastet wird. Da hierbei vom Festkörper emittierte Elektronen detektiert werden, ist diese Technik üblicherweise auf Vakuumbedingungen ($< 10^{-6}$ mbar) beschränkt. Um also die Gasphasenabscheidung, bei der Drücke bis zu 10^{-2} mbar auftreten, zu untersuchen, wurde in diesem Projekt (AG Dr. Müller, Forschungszentrum Jülich GmbH) ein spezieller Reaktor entwickelt in dem XAS während der Abscheidung unter Magnetfeldern aufgenommen werden kann (s. Bild 5 links). Im Falle von Eisenoxid konnte mit dieser Technik herausgefunden werden, dass ohne Magnetfeld in der initialen Nukleationsphase bei der Abscheidung ein Intermediat auftritt, in dem die Fe-O-Bindung noch nicht der im kristallinen Eisenoxid entspricht (Bild 5 obere Reihe), welches bei der Abscheidung im Magnetfeld nicht auftritt (Bild 5 untere Reihe). Im letzteren Fall ist das Wachstum dadurch kontrollierter und effizienter. Der Grund dafür wird darin vermutet, dass das Molekül des Ausgangsmaterials im Magnetfeld so vororientiert wird, so dass die Fe-O-Umgebung schon sehr ähnlich der im später Vorhandenen kristallinen Festkörper ist.

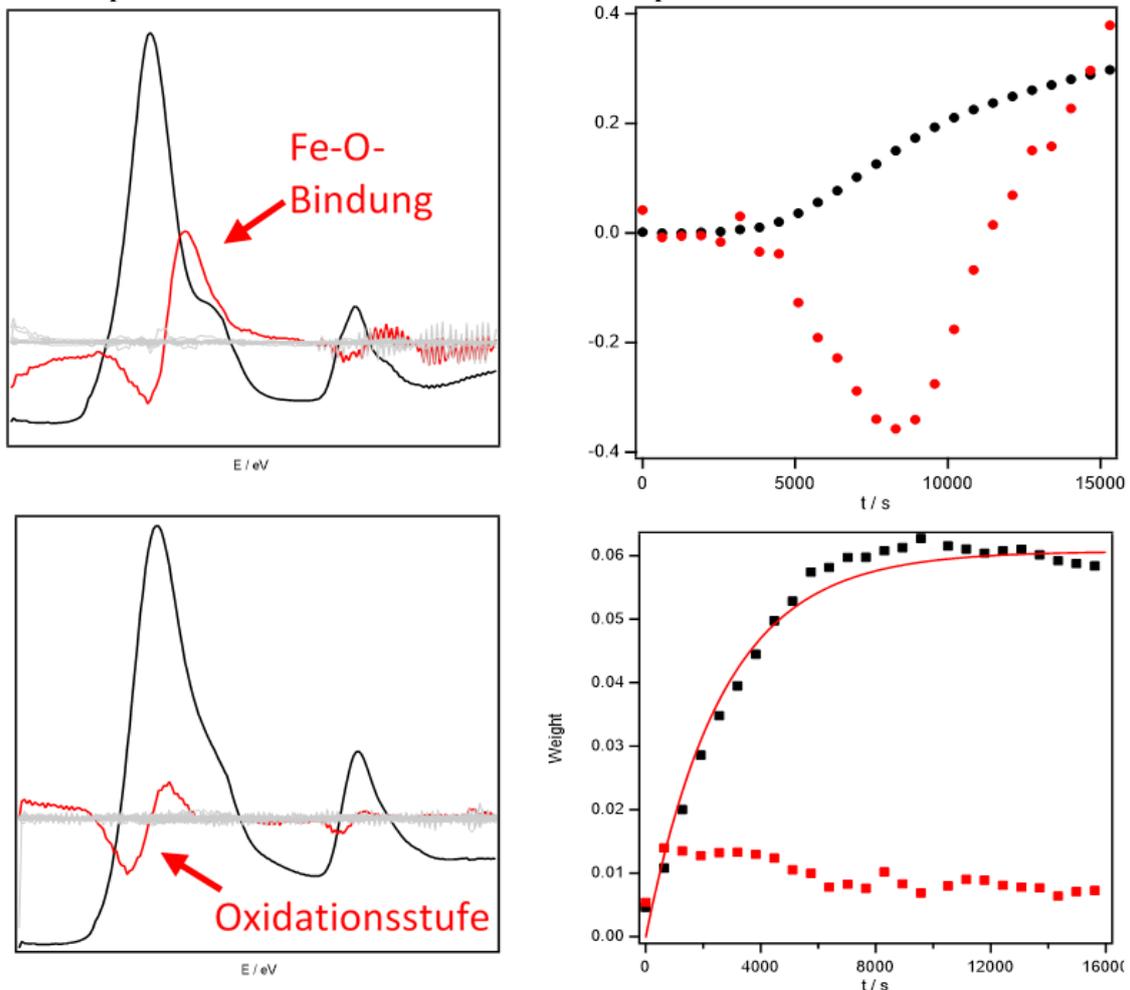


Bild 5: Wachstumskinetik von Eisenoxid, ohne (obere Reihe) und mit Magnetfeldunterstützung (untere Reihe). Links die spektralen Komponenten in der

Röntgenabsorption, rechts deren Beiträge im zeitlichen Verlauf. Die roten spektralen Komponenten zeigen Änderungen im Fe-O-Bindungszustand (Bindungslänge, Koordination) für die Deposition *ohne* Magnetfeld an, bzw. kleine Änderungen in der Oxidationsstufe für die Deposition *mit* Magnetfeld.

3. Projektergebnisse Materialverdichtung und Kornvergrößerung

3.1. Von FAST zu FLASH: Feldunterstütztes Sintern von Oxidkeramiken mit kontrolliertem elektrischem Feld und Stromdichte

Ein wichtiger und energieintensiver Schritt der pulvertechnologischen Prozesskette zur Verarbeitung von keramischen und metallischen Pulvern ist das Sintern. Klassische Sinterprozesse werden in Kammer- oder Durchlauföfen durchgeführt. Der Wärmeübertrag in diesen Öfen basiert in erster Linie auf Wärmestrahlung und Konvektion und ist mit energetischen Verlusten verbunden. Um die Sinterkinetik gegenüber etablierten Sintermethoden zu erhöhen, werden in der Forschung verschiedene Ansätze verfolgt [18]: 1) Hohe Heizraten größer als $400\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ unterdrücken die Sinterhalsbildung im Frühstadium des Sinterns und aktivieren direkt die für die Sinterschwindung verantwortliche Korngrenzen- und Volumendiffusion. Weiterhin zeigen aktuelle Untersuchungen, dass komplex legierte Werkstoffsysteme wie z.B. Hochentropielegierungen in Sekunden synthetisiert werden können, wenn die Erhitzung auf Sintertemperatur mit extrem hohen Heizraten erfolgt [19]. 2) Der Einsatz elektrischer Felder bzw. Ströme kann vorteilhaft für das Sintern genutzt werden, wenn die Formgebungswerkzeuge oder im Falle leitfähiger Pulver das Bauteil selbst über die Widerstandsheizung (sog. Joule'sche Erwärmung) erhitzt werden. 3) Die Überlagerung eines Drucks beim Sintern ist ein bewährter Ansatz um plastische Deformation und Kriechprozesse als zusätzliche Verdichtungsmechanismen zu aktivieren. Im Projekt werden innovative Sinterverfahren entwickelt, die diese Ansätze in geeigneter Form kombinieren und so neue Prozessfenster für die ultraschnelle Verarbeitung keramischer und metallischer Pulver erschließen. Am Institut IEK-1 des Forschungszentrums Jülich wird eine Hybridsinteranlage betrieben, mit der neben dem feld- und druckunterstützten Sintern (Field Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering FAST/SPS) auch das Flash Sintern, das Flash Spark Plasma Sintern (Flash SPS) sowie das Ultraschnelle Hochtemperatursintern (Ultra-fast high temperature sintering UHS) durchgeführt werden können. Die Hybridsinteranlage bietet den Vorteil, dass alle relevanten Prozessparameter über die Anlagensteuerung erfasst werden und so wertvolle Rückschlüsse auf den Ablauf der jeweiligen Sinterprozesse gezogen werden können.

Das Projekt (AG Prof. Bram, Forschungszentrum Jülich GmbH) lieferte wichtige grundlegende Erkenntnisse zum feldunterstützten Sintern (FAST/SPS) sowie Flash Sintern von Oxidkeramiken am Beispiel von Gadolinium dotiertem Ceroxid (GDC) und Yttrium dotiertem Zirkondioxid (YSZ) [20-28]. Beim Flash Sintern

wird ein elektrisches Feld an die Probe angelegt und die Probe mit einem externen Heizelement so lange erhitzt, bis die Probe elektrisch leitfähig wird und eine schlagartige Erhitzung über den Joule Effekt mit anschließender Verdichtung erfolgt. Das Flash Spark Plasma Sintern (Flash SPS) kann in einer konventionellen FAST/SPS-Anlage durchgeführt werden. Hierbei wird eine vorverdichtete Probe durch einen Strompuls definierter Leistung und Länge schlagartig erhitzt und gleichzeitig durch das Aufbringen einer uniaxialen Last endkonturnah verformt. Der Prozess ist ähnlich dem Sinterschmieden, nutzt jedoch die direkte Erhitzung der Probe durch den Joule Effekt. Das Potential des Flash SPS wurde am Beispiel der Herstellung von NdFeB-Magneten mit ausgeprägten anisotropen magnetischen Eigenschaften demonstriert und ist insbesondere für das direkte Recycling von Magnetabfällen aussichtsreich [4,29]. Beim ultraschnellen Hochtemperatursintern (UHS) wird eine vorverdichtete keramische oder metallische Probe zwischen zwei Graphitfilz-Bänder positioniert, die über den Joule Effekt in wenigen Sekunden auf Temperaturen bis über 2000 °C erhitzt werden können. Der wesentliche Parameter, über den der Prozess gesteuert wird, ist der Strom, mit dem der Graphitfilz erhitzt wird. Der Funktionsnachweis der UHS-Methode erfolgte am Beispiel von SrTiO₃ und Fe-dotiertem SrTiO₃, die innerhalb von 10 Sekunden auf Dichten > 95 % gesintert werden konnten. Durch die Dotierung mit Eisen konnte das ausgeprägte Kornwachstum von SrTiO₃ unter UHS-Bedingungen deutlich reduziert werden [30]. Bild 6 zeigt den UHS-Versuchsaufbau im Betrieb sowie die FEM Modellierung der Temperaturverteilung bei einem angelegten Strom von 16 A.

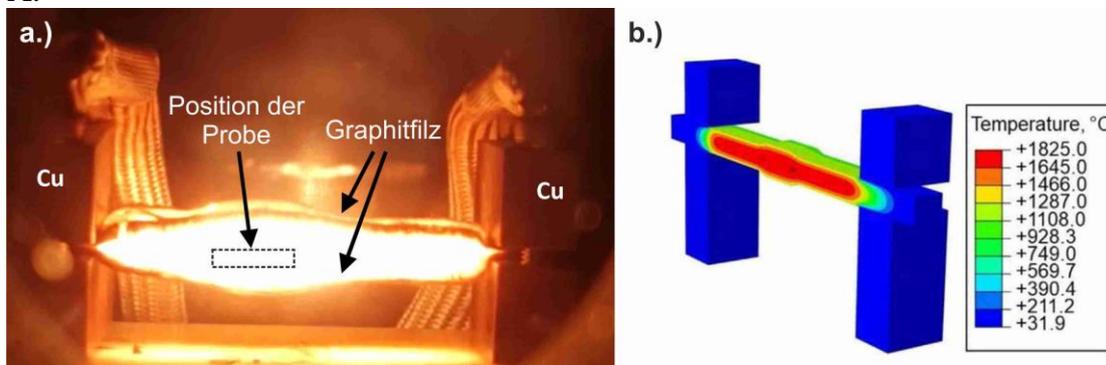


Bild 6: Ultraschnelles Hochtemperatursintern (UHS) im Labormaßstab: a.) Versuchsaufbau im Betrieb, Probengröße 8 mm b.) FEM Modellierung der Temperaturverteilung bei einem Strom von 16 A.

Neben den experimentellen Arbeiten werden im Projekt am Institut IWM der RWTH Aachen University (AG Prof. Broeckmann) umfassende numerische Simulationen auf der Basis von Finite Elemente Methoden (FEM) durchgeführt, die zum einen darauf zielen, die Temperaturverteilung in den verschiedenen experimentellen Aufbauten der oben genannten Sintermethoden zu bestimmen [30]. Die Modellierung der Temperaturverteilung ist wichtig, da die direkte Temperaturmessung über Thermoelemente bzw. Pyrometer insbesondere bei hohen Heizraten und größeren Probenabmessungen an ihre Grenzen stößt. Eine validierte FEM-

Simulation des Temperaturverlaufs und der Temperaturverteilung ermöglicht den Vergleich der Sinterkinetik bei UHS und Flash Sintern sowie konventionellem Sintern, um die Ursache der thermischen Effekte auf die beschleunigte Verdichtung zu ermitteln. [31]. Der andere Schwerpunkt der Modellierung ist die Ermittlung der Kinetik für die Verdichtung und das Kornwachstum in Abhängigkeit der jeweiligen Sinterparameter. Wichtige Erkenntnisse wurden für das feldunterstützte Sintern (FAST/SPS) von Gadolinium-dotiertem Ceroxid (GDC) erzielt [25, 32]. Bei geeigneter Ermittlung der Eingangsparameter ermöglicht die Modellierung eine Aussage zu den bevorzugt ablaufenden Mechanismen der Verdichtung und des Kornwachstums im Falle hoher Heizraten, hoher Sintertemperaturen und angelegter elektrischer Felder. Hierzu wurden umfassende, grundlegende Studien am Beispiel von Yttrium-dotiertem Zirkonoxid (YSZ) durchgeführt [28,31].

3.2. Diffusionskontrollierte Prozesse in polykristallinem Ceroxid: Zusammenspiel von elektrischem Feld und mechanischer Belastung

Feldunterstützte Herstellungsverfahren wie Spark Plasma Sintering und Flash Sintern erweitern den Werkzeugkasten der keramischen Technologien [33]. Je nach Bedingungen können beträchtliche elektrische Ströme durch das Material fließen, was zu schnellen Heizraten aufgrund der Jouleschen Erwärmung führt. Hier (AG Prof. Guillon, Forschungszentrum Jülich GmbH) liegt der Fokus auf nichtthermische Effekte, die durch elektrische Felder bei der Verarbeitung von mit Seltenen Erden dotiertem Ceroxid hervorgerufen werden. Die diskontinuierliche Sinterschmiedetechnik wurde zum ersten Mal angewandt, um Sinterparameter unter elektrischen Wechselfeldern zu messen, die weit unter den Bedingungen des Flash-Sinterns liegen. Durch die Kombination von Probertemperaturmessungen und thermoelektrischen Finite-Elemente-Simulationen wurde sichergestellt, dass der makroskopische Joulesche Effekt ausgeschlossen werden konnte.

Die im Rahmen der kontinuumsmechanischen Beschreibung des Sinterns definierten Sinterparameter werden ebenfalls erheblich verändert, wie in Bild 7 dargestellt [34-36]. Die Sintertrajektorie, d. h. die mittlere Korngröße als Funktion der relativen Dichte, war allerdings bei allen Bedingungen ähnlich. Die Sinterspannung - die thermodynamische Triebkraft für die Verdichtung - steigt quasi linear mit dem angelegten elektrischen Feld an, während die uniaxiale Viskosität, die Volumenviskosität und die Scherviskosität - die die Kinetik bestimmen - abnehmen. Die Symmetrie zwischen Zug- und Druckspannung wird bestätigt, auch unter elektrischem Feld. Darüber hinaus nimmt die viskose Poissonzahl mit der relativen Dichte und den elektrischen Feldern zu. Diese Veränderungen können auf ein leichteres Gleiten der Korngrenzen unter elektrischem Feld zurückgeführt werden. In der Tat hängt die Scherviskosität sowohl vom Korngrenzdifusionskoeffizienten als auch vom Korngrenzengleiten ab. Die beobachtete Erweichung des Sintermaterials unter elektrischem Feld sollte auch für das Sintern von Schichten auf steifen Substraten von Vorteil sein.

Eine erhöhte Plastizität von Ceroxid-Keramik wurde unter schwachem und starkem Wechselstrom in Bezug auf die sekundäre Kriechrate sowohl unter Druck- als

auch unter Zugbelastung nachgewiesen [37]. Der Spannungsexponent blieb bei Kriechexperimenten mit und ohne elektrischen Strom unverändert um 2, was in beiden Fällen auf den Mechanismus des Korngrenzgleitens bei der plastischen Verformung hindeutet.

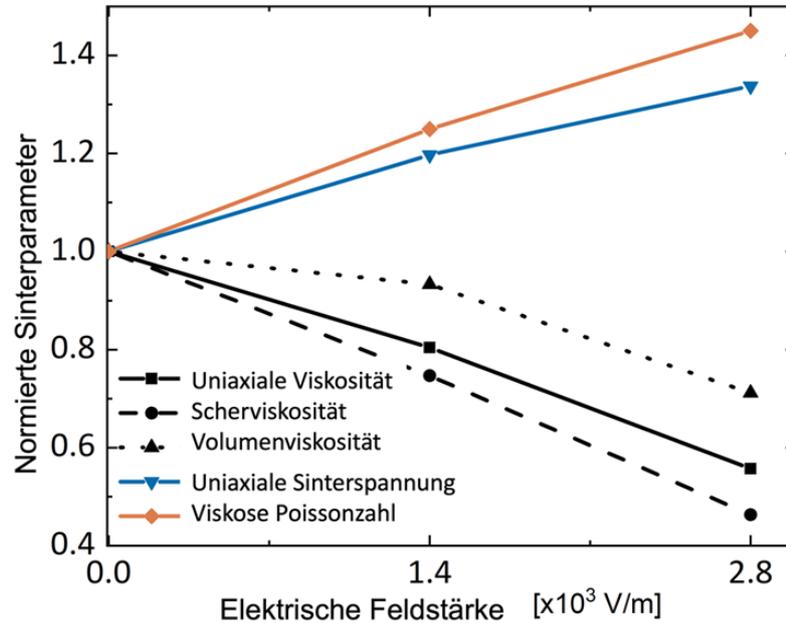


Bild 7: Normierte Sinterparameter für 10 mol% Yttrium-dotiertes Ceroxid in Abhängigkeit des elektrischen Feldes (mit einer relativen Dichte von 80% und konstanter Proben­temperatur von 1210°C). [38]

Im fluorit-strukturierten Ceroxid (CeO_2) erfolgt die Diffusion der Ce-Kationen wesentlich langsamer als die Bewegung der O-Anionen. Dennoch ist dieser Prozess für die Kinetik verschiedener Herstellungs- und Degradationsphänomene im Hochtemperaturbereich von fundamentaler Bedeutung. In diesem Projekt (AG Prof. De Souza, RWTH Aachen University) wurde die Kationendiffusion mit klassischen Computer-Simulationsmethoden untersucht, insbesondere mit Nudged Elastic Band (NEB), Molekulardynamik (MD) und Metadynamik-Simulationen [39]. Ziel war es dabei, den im Material vorherrschenden Kationendiffusionsmechanismus zu klären. Zu diesem Zweck wurden drei verschiedene Migrationsmechanismen untersucht: die Migration unter Beteiligung einer isolierten Ce-Leerstelle, die Migration über ein Defektassoziat aus einer Ce-Leerstelle mit einer angrenzenden O-Leerstelle sowie die Migration über eine Ce-Doppelleerstelle. Für jeden Mechanismus wurden die Defektdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur berechnet und daraus die jeweilige Aktivierungsenthalpie der Defektmigration bestimmt. Durch einen anschließenden Vergleich der absoluten Kationendiffusivitäten sowie der Aktivierungsenthalpien mit experimentellen Kationendiffusionsdaten aus der Literatur konnte gezeigt werden, dass Kationendoppelleerstellen für die Kationendiffusion im Ceroxid eine wesentliche Rolle spielen.

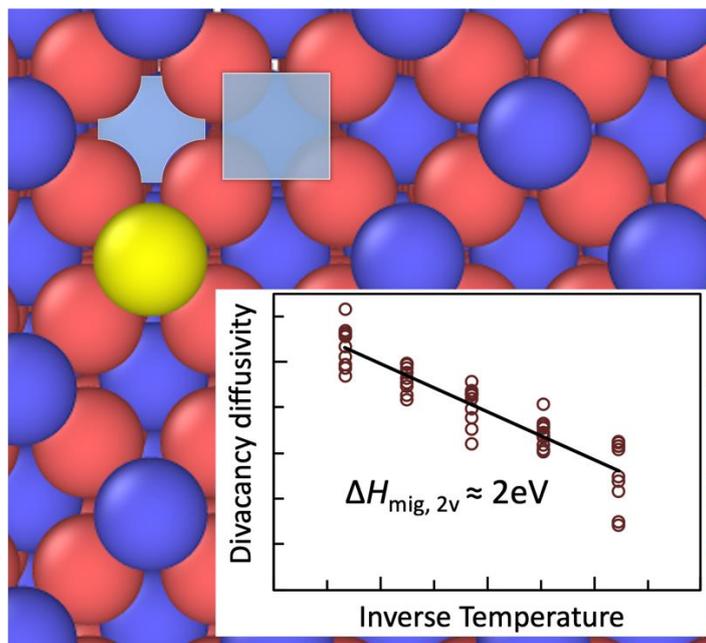


Bild 8: Großes Bild: Schematische Darstellung der Ceroxid-Simulationszelle (Ce-Kationen: blau, O-Anionen: rot) mit einem migrierenden Ce-Kation (gelb) und einer Kationendoppelleerstelle (hellblau). Kleines Bild: Diffusionskoeffizienten der Kationendoppelleerstellen in Abhängigkeit der Temperatur, bestimmt mittels MD-Simulationen.

3.3. Flash-Sintern von Perowskiten

Das Projekt beschäftigt sich mit einer neuartigen Methode der Keramikherstellung. Konventionelle Keramikherstellung ist ein energieintensiver Prozess, welcher sehr hohe Temperaturen erfordert und zumeist auf konventionellen Energieträgern beruht. Beim Flash Sintern wird elektrische Energie direkt dem Keramikgrünkörper zugeführt, um diesen aus dem Inneren zu heizen, was signifikante Energieeinsparungen ermöglicht und erneuerbare Energiequellen für Keramikherstellung zugänglich macht.

Eine signifikante Herausforderung ist dabei die Geometrie der Keramik, die zu ungleichmäßiger Qualität führen kann. Hierzu wurden Wärmebildanalyse im Flash Prozess auf verschiedene Geometrien angewandt, um die Rolle der Wärmeströme besser zu verstehen.

Perowskite Materialien sind Funktionalmaterialien mit zahlreichen Anwendungen. Ein prominentes bleifreies Perowskit – Bariumtitanat – ist dabei Objekt der Forschung zahlreicher Forschungsfelder. Dieser Werkstoff neigt beim Flash Sintern jedoch besonders zur Bildung ungleichmäßiger Strom- und Wärmeflüsse, die die Qualität der hergestellten Keramik ruinieren. Hier konnte der tatsächliche Flash Prozess von einem zweiten, konkurrierenden Prozess, dem elektrischen Durchschlag, der zur ungewollten Beschädigung der Keramik führt, abgrenzt werden (AG Prof. Lupascu, Universität Duisburg-Essen) [40].

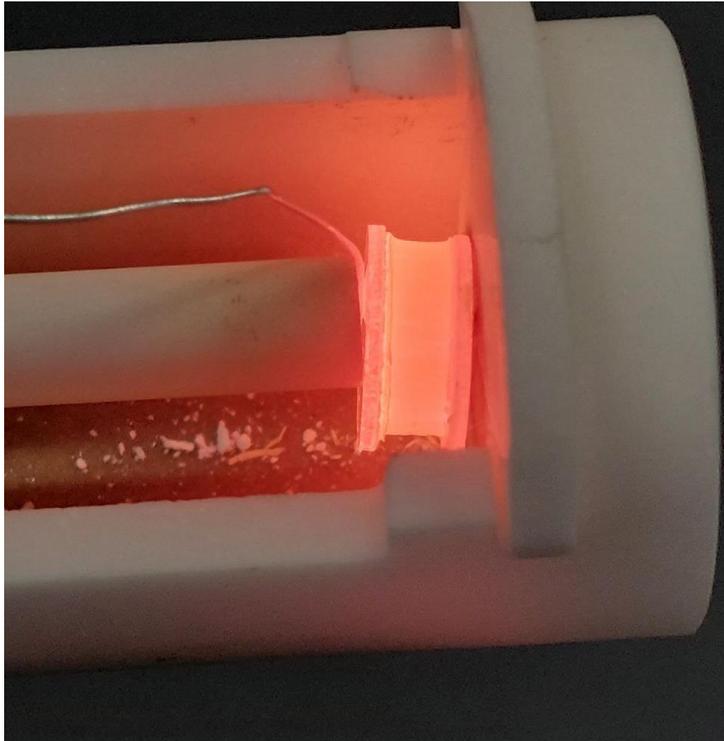


Bild 9: Flash-Event in einer Scheibe aus BaTiO_3 , die zwischen zwei ebenen Platinelektroden in einem Dilatometer gehalten wird. Es ist deutlich die homogene Temperaturverteilung in der Keramikscheibe zu sehen. Der äußere Kontakt aus Platindraht ist im oberen Teil zu sehen, die Gegenelektrode befindet sich nicht sichtbar rechts im Keramikkörper des Dilatometergestänges.

3.4. Einfluss elektrischer Felder auf die Entwicklung der Mikrostruktur in Funktionskeramiken

Die Mikrostruktur ist einer der wichtigsten Parameter für die Materialeigenschaften ionischer Materialien, meistens, weil die Korngrenzen ionische Leitfähigkeit verschlechtern. Dies ist zum Beispiel in Materialien für Festkörperbatterien oder Brennstoffzellen der Fall. Gleichzeitig sind viele Details der Mikrostrukturentstehung noch nicht gut verstanden, insbesondere, wie Dotierungen und deren Segregation an die Korngrenze deren Bewegung beeinflussen. In metallischen Materialien sind solche Effekte gut verstanden („Solute Drag“). In ionischen Materialien bringt Segregation meist auch Ladung mit sich, so dass geladene Korngrenzen mit angrenzenden Doppelschichten („Raumladungszonen“) entstehen.

Dieses Projekt (AG Prof. Hoffmann / Prof. Rheinheimer, Karlsruher Institut für Technologie / Forschungszentrum Jülich GmbH) zielte auf das Verständnis der Mikrostrukturentwicklung mit geladenen Korngrenzen. Grundlage ist der Zusammenhang der Korngrenzladung und Raumladungszonen von der lokalen Defektchemie in Perowskiten wie Strontiumtitanat. Durch externe elektrische Felder können die Sauerstoffleerstellen im Kristall zur Kathode bewegt werden und ein Gradient in der Defektchemie zwischen Anode und Kathode erzeugt werden. Als Folge entsteht bei hoher Temperatur ein Gradient in der Mikrostrukturentwicklung. Diese und ähnliche Beobachtungen wurden genutzt, um den Mechanismus

des Solute Drag auf ionische Materialien und Raumladungszonen zu erweitern [41].

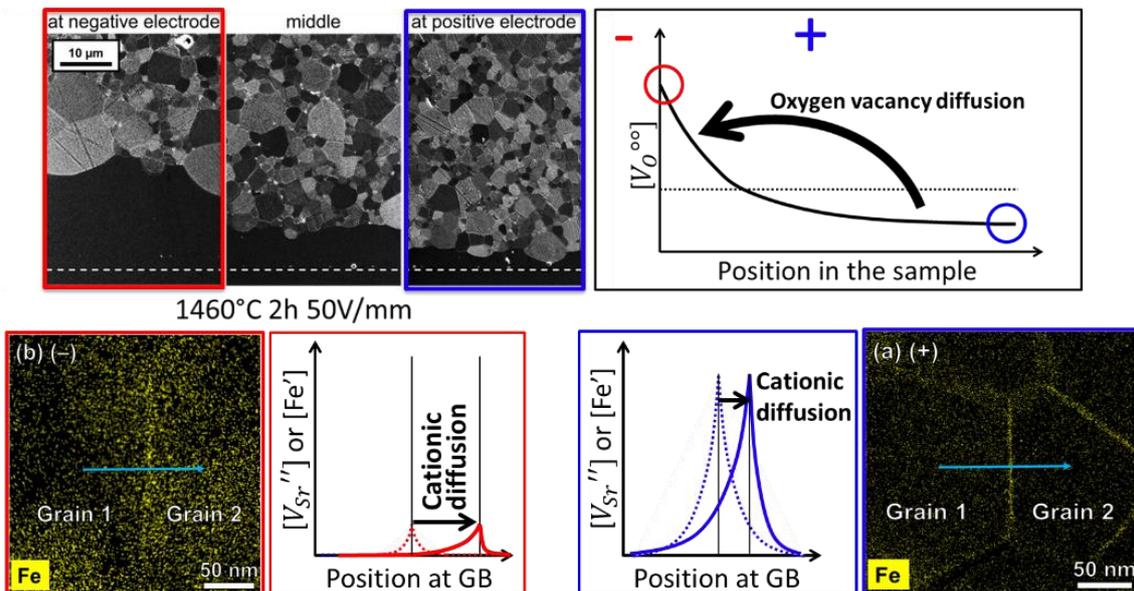


Bild 10: Eine gradierte Mikrostrukturentwicklung zwischen den Elektroden (oben links) ist die Folge einer gradierten Sauerstoffleerstellenkonzentration im elektrischen Feld (oben rechts), wodurch sich unterschiedlich viel Segregation von Dotierung und unterschiedlich schnelle Korngrenzen ergeben (unten).

Die Bildung und das Verhalten von Sauerstoffleerstellen spielen eine zentrale Rolle beim durch elektrische Felder beeinflussten Kornwachstum in technologisch relevanten polykristallinen Perowskit-Verbindungen. Es wird vermutet, dass diesem Effekt eine Umverteilung kationischer und anionischer Punktdefekte zwischen den Korngrenzen und dem Inneren der Körner zugrunde liegt, hervorgerufen durch Unterschiede in den Bildungsenergien der Punktdefekte in diesen strukturell verschiedenen Bereichen. Eine solche Umverteilung von Defekten geht mit der Bildung von Raumladungszonen einher, die den feldverstärkten Kornwachstumseffekt ermöglichen. In dieser Arbeit (AG Prof. Elsässer, Fraunhofer IWM/Uni Freiburg) [42] wurde untersucht, wie sich die atomare Struktur der Korngrenze einerseits und die chemische Zusammensetzung der Perowskit-Verbindung andererseits auf die Bildungsenergien von Sauerstoffleerstellen auswirken. Dazu wurden atomistische Simulationen mit interatomaren Potentialen verwendet. Für die drei Verbindungen $SrTiO_3$, $BaTiO_3$ und $BaZrO_3$ wurden sowohl symmetrische als auch asymmetrische Korngrenzvarianten untersucht. In allen Fällen konnte eine deutliche Absenkung einiger Sauerstoffleerstellenenergien an den Korngrenzen im Vergleich zum Inneren der Körner festgestellt werden, was die Vermutung der Umverteilung der Defekte zur Erklärung der Beobachtungen unterstützt. Aus den Werten der im Vergleich zum Korninneren negativen Sauerstoffleerstellenbildungsenergien wurden gemittelte Profile berechnet, die zum einen den qualitativen Vergleich der Ergebnisse zwischen verschiedenen chemischen Zusammensetzungen und Korngrenzstrukturen ermöglichen, und zum anderen als Eingangsdaten

für Modelle zur Berechnung von Raumladungszonen herangezogen werden können.

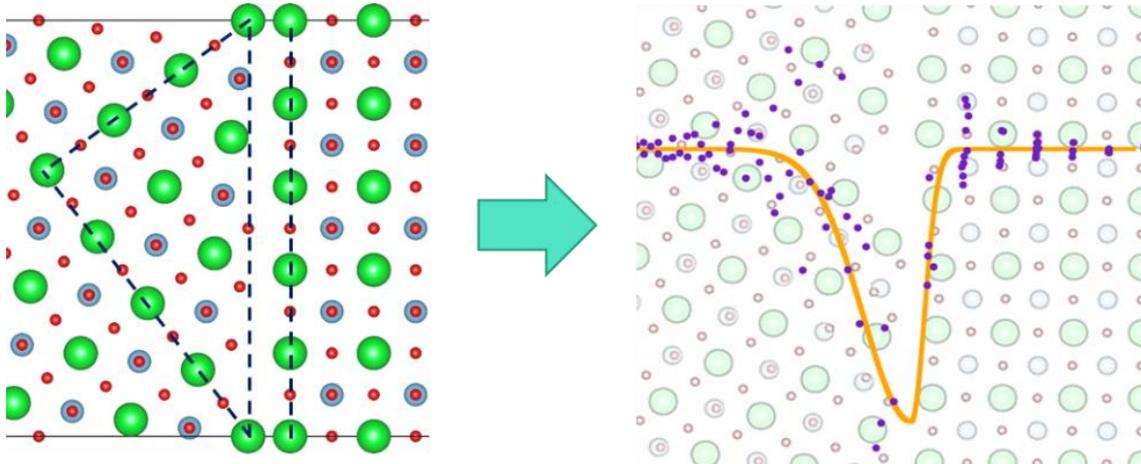


Bild 11: Links: Geometrisch perfekte Struktur einer asymmetrischen Korngrenze in SrTiO₃. Rechts: Strukturelle Optimierung und die Berechnung von Sauerstoffleerstellenenergien (violette Punkte) durch den Korngrenzbereich ergeben ein über die negativen Werte in Bezug auf das Korninnere gemitteltes Profil.

3.5. Der Einfluss elektrischer und magnetischer Felder auf die Mikrostruktur in multiferroischen Verbundwerkstoffen - ein Phasen-Feld-kristall-Ansatz

Die mechanischen und magnetischen Eigenschaften von Werkstücken hängen maßgeblich von ihrer Mikrostruktur ab. Entscheidend sind dabei die sogenannten Korngrenzen, die die Grenzflächen zwischen Kristallen unterschiedlicher Ausrichtung darstellen. Durch verschiedene Herstellungsprozesse können die Anzahl und Position dieser Korngrenzen beeinflusst werden. Im Forschungsprojekt (AG Prof. Voigt, TU Dresden) wird ein mathematisch-physikalisches Modell verwendet, das die Struktur und Dynamik von Korngrenzen auf atomarer Skala beschreiben kann [43], siehe Bild 12. Dieses Modell wurde erweitert, um den Einfluss eines starken externen Magnetfeldes zu berücksichtigen [44,45]. Mithilfe von Computersimulationen wird untersucht, wie Magnetfelder die Struktur und Bewegung von Korngrenzen beeinflussen [43-47]. Die Simulationen können helfen, experimentelle Befunde besser zu verstehen und neue gezielte Experimente zur Beeinflussung der Mikrostruktur von Werkstücken zu planen.

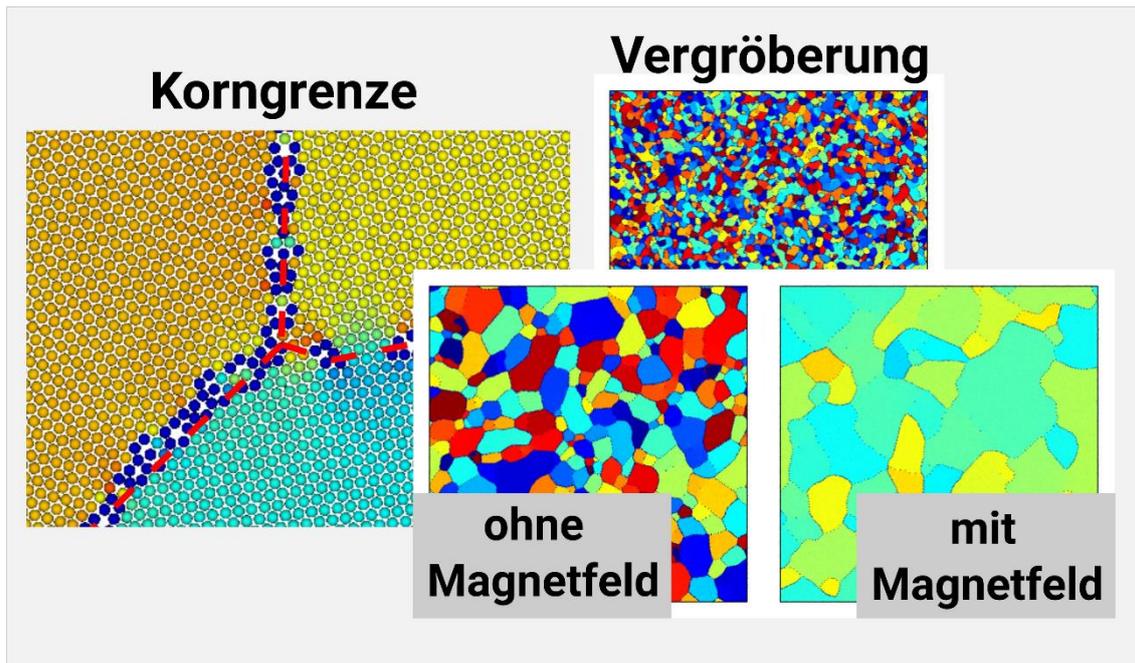


Bild 12: Atomare Beschreibung von Korngrenzen im „Magnetic Phase Field Crystal Model“ und Vergrößerung dünner Filme mit und ohne Magnetfeld. Einzelheiten in [43, 44, 47].

4. Projektergebnisse Verformung

4.1. Mikrostrukturelle Ursachen der Elektroplastizität von Magnesium-Legierungen

Der Term Elektroplastizität bezeichnet die Verbesserung des plastischen Verhaltens eines Werkstoffes, wenn während der Verformung ein hoher elektrischer Strom durch den Werkstoff fließt. Die Mechanismen, die zu besserer Duktilität führen, sind weiterhin nicht vollständig verstanden und sollten im vorliegenden Projekt an verschiedenen wenig duktilen metallischen Werkstoffen, insbesondere an Magnesium, untersucht werden. Die Stromdichte, bei der üblicherweise elektroplastische Effekte beobachtet werden liegt in den Größenordnungen 100 bis 10.000 A/mm². Solche Ströme führen in Bruchteilen einer Sekunde zur starken Erhitzung und ggf. Verdampfung des Werkstoffes. Daher dürfen die Ströme nur in sehr kurzen Pulsen, gefolgt von längeren Wartezeiten, fließen. Üblich sind Pulszeiten in der Größenordnung von 0.001 s mit Ruhezeiten von ca. 1 s. Bei der Untersuchung des elektroplastischen Verhaltens ist es wichtig, sekundäre Effekte, die durch einen hohen Stromfluss verursacht werden, von primären Effekten zu unterscheiden. Sekundäre Effekte sind zum Beispiel die Joulsche Erwärmung des Werkstoffes oder die durch den Pinch-Effekt verursachte sehr schnelle Formänderung des Werkstoffes. Primäre Effekte sind dagegen z.B. Veränderungen der Bindungsfestigkeit der Atome durch die hohe Stromdichte im Metall [48].

Bei den Untersuchungen an Magnesium (AG Dr. Gerstein, Universität Hannover und AG Dr. Zaefferer, Max-Planck-Institut für Eisenhüttenforschung) wurden vor allem Experimente durchgeführt bei dem derselbe Gefügebereich vor und nach der Verformung mittels Orientierungsmikroskopie abgebildet wurde. Dadurch

konnten primäre und sekundäre Effekte im Mikrogefüge beobachtet und voneinander getrennt werden. Sekundäre Effekte führen zu verstärkter Zwillingsbildung und grundsätzlich zu einer Erweichung des Materials, die nicht mit einer Verbesserung der Duktilität einhergeht. Im Gegensatz dazu wurde als primärer Effekte die Änderung des Gleitverhaltens nachgewiesen. Der höhere Anteil an $\langle c+a \rangle$ -Versetzungen führt zu größerer Verfestigung und damit verbesserter Duktilität. Allerdings ist der Effekt bei Magnesium so gering, dass eine technische Verwertung nicht sinnvoll erscheint [49, 50].

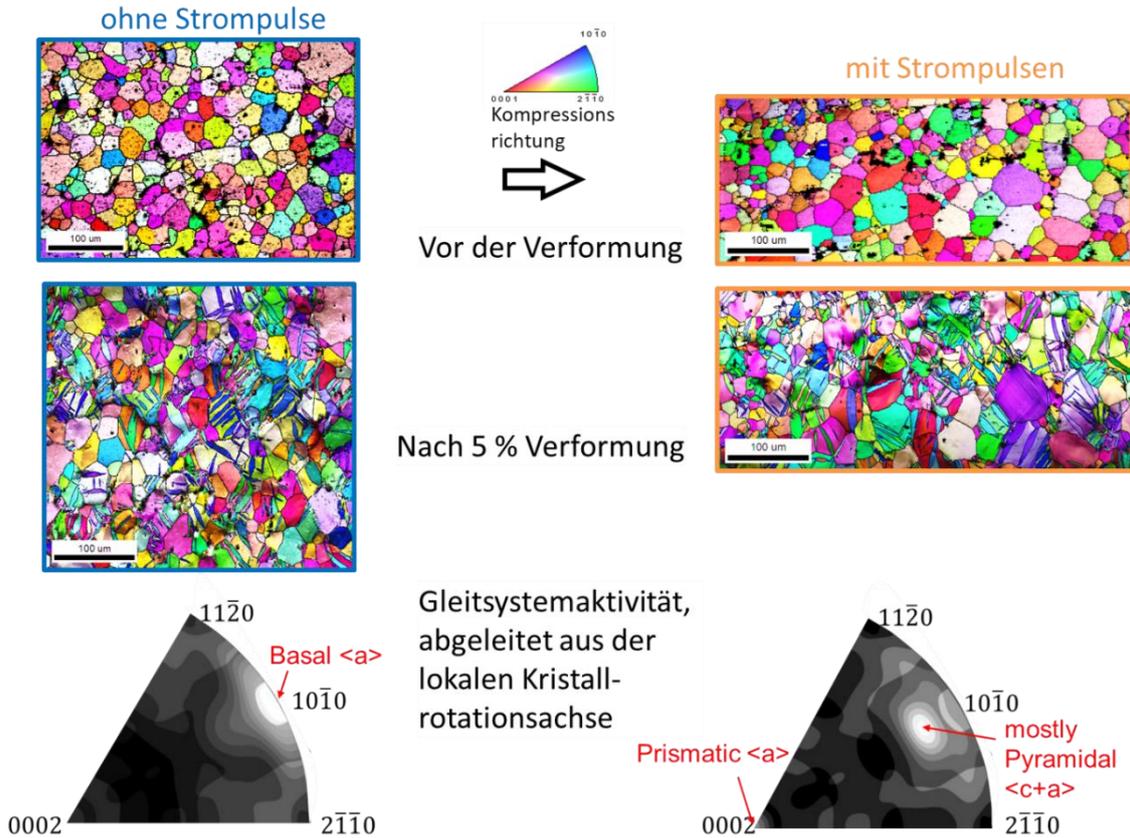


Bild 13: EBSD-basierte Orientierungsabbildungen derselben Probenstellen von Proben vor und nach der Verformung. Die stereographischen Projektionen im unteren Bildbereich stellen die kristallographischen Achsen der lokalen Kristallrotation da, die während der Verformung abliefen. Jede Rotationsachse weist auf die Aktivität bestimmter Gleitsysteme im Material hin.

Die Abbildungen auf der linken Seite zeigen ein Material, das ohne Stromfluss verformt wurde. Die Kristallrotationen weisen lediglich auf Basalgleiten hin, was bei Magnesium zu erwarten ist. Die Abbildungen auf der rechten Seite zeigen das Verformungsverhalten einer Probe, die während der Verformung von Strompulsen in einer Höhe von 500 A mm^{-2} , und einer Dauer von 1 ms durchflossen wurden. Die Dehnrage betrug 0.6 s^{-1} und die Gesamtverformung war 5 %. Diese Probe zeigt mehr Zwillingsbildung (Erweichung) aber auch einen Wechsel der Gleitsystem zu mehr $\langle c+a \rangle$ -Pyramidalgleiten. Dies führt zu höherer Verfestigung und Duktilität.

5. Zusammenfassung

Durch den zusätzlichen Parameter der elektrischen/magnetischen Anregung bei der Herstellung/Modifizierung von Hochleistungswerkstoffen können interessante Effekte beobachtet werden und durch die Arbeit des Schwerpunktprogramms erstmals beschrieben werden. Durch die Zusammenarbeit in den interdisziplinären Projekten konnten praktische Versuche direkt durch die entsprechenden Simulationen begleitet werden und somit ein tiefes Verständnis für die Effekte in den untersuchten Werkstoffen geschaffen werden. Es wurden zum Beispiel praktikable Ansätze zur Modifikation magnetischer Werkstoffe durch feld- und stromunterstützte Verarbeitungstechniken auf verschiedenen Längenskalen gezeigt oder dass die Simulation von der Struktur und den Bewegungen von Korngrenzen unter magnetischen Feldern hilft, experimentelle Ergebnisse besser zu verstehen. Durch magnetfeld-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung konnte die Kristallinität erhöht und die Magnetanisotropie in Eisenoxid verbessert werden. Der Mechanismus des Solute Drag konnte auf ionische Materialien erweitert werden. Mittels atomistischer Simulationen wurden die Bindungsenergien von Sauerstoffleerstellen an Korngrenzen in perowskitischen Materialien untersucht. Beim Sintern von mit seltenen Erden dotiertem Ceroxid unter elektrischen Feldern wurde ein erleichtertes Gleiten der Korngrenzen beobachtet, welches auch beim Sintern von Schichten auf steifen Substraten vorteilhaft sein kann. Durch ultraschnelles Hochtemperatursintern konnte SrTiO_3 innerhalb von 10 Sekunden auf relative Dichten von mehr als 95 % gesintert werden. Die Temperaturverteilung in dem entsprechenden experimentellen Aufbau wurde modelliert, da die direkte Temperaturmessung unter diesen extremen Bedingungen an ihre Grenzen stößt. Zwei konkurrierende Prozesse, der Flash Prozess und der elektrische Durchschlag, konnten beim Sintern von Perowskiten voneinander getrennt werden. Superplastizität wurde unter moderaten elektrischen Feldern an Ceroxid charakterisiert. An Magnesium wurden die Ursachen von Elektroplastizität untersucht und die verschiedenen auftretenden Effekte voneinander getrennt, um dieses Phänomen besser zu verstehen.

Zudem haben im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1959 FieldsMatter insgesamt 14 junge WissenschaftlerInnen ihre Promotionen vollendet, weitere 9 Promotionen werden zeitnah abgeschlossen sein. Diese jungen WissenschaftlerInnen fungieren als Keimzelle für weitere Forschung und Entwicklung im Bereich der feldunterstützten Prozesse, die für die industrielle Produktion sehr interessant sein können.

Literaturangaben

- [1] Aubert, A., Garitaonandia, J. S., Maccari, F., Brötz, J., Skokov, K., Gutfleisch, O.: Origin of the uniaxial magnetic anisotropy in cobalt ferrite induced by spark plasma sintering. *Ceramics International*, vol. 49, 2023, 5630-5636
- [2] Maccari, F., Zintler, A., Brede, T., Radulov, I. A., Skokov, K. P., Molina-Luna, L., Gutfleisch, O.: Ferromagnetic Mn–Al–C Formation by Electric Current Assisted Annealing. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 202201805

- [3] Maccari, F., Aubert, A., Ener, S., Bruder, E., Radulov, I. A., Skokov, K. P., Gutfleisch, O.: Formation of pure τ -phase in Mn–Al–C by fast annealing using spark plasma sintering, *Journal of Materials Science*, 57, 2022, 6056–6065
- [4] Maccari, F., Mishra, T. P., Keszler, M., Braun, T., Adabifiroozjaei, E., Radulov, I. A., Jiang, T., Bruder, E., Guillon, O., Molina-Luna, L., Bram, M., Gutfleisch, O.: Nanocrystalline Nd–Fe–B Anisotropic Magnets by Flash Spark Plasma Sintering. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 202300252
- [5] Urban, D. F., Sell, P., Elsässer, C.: Atomic Migration and Ordering of Binary Ferromagnetic Intermetallic L1₀ Phases and Influences of Alloying Elements and Electric Fields. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 202201864
- [6] Ahr, N., Martin, M.: Numerical simulations of the Hebb–Wagner polarization kinetics: (I) weakly acceptor-doped perovskite oxides. *Solid State Ionics*, 386, 2022, 116057
- [7] Ahr, N., Martin, M.: Resistive Switching of Perovskite-Type Oxides Using the Hebb–Wagner Polarization Method. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 2201741
- [8] Raauf, A., Leduc, J., Frank, M., Stadler, D., Graf, D., Wilhelm, M., Grosch, M., Mathur, S.: Magnetic Field-Assisted Chemical Vapor Deposition of UO₂ Thin Films. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60, 1915–1921
- [9] Stadler, D., Mueller, D. N., Brede, T., Duchoň, T., Fischer, T., Giesen, M., Sarkar, A., Giesen, M., Schneider, C. M., Volkert, C. A., Mathur, S.: Magnetic Field-Assisted Chemical Vapor Deposition of Iron Oxide Thin Films: Influence of Field–Matter Interactions on Phase Composition and Morphology. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10, 2019, 6253–6259
- [10] Frank, M., Jürgensen, L., Leduc, J., Stadler, D., Graf, D., Gessner, I., Zajtusch, F., Fischer, T., Rose, M., Mueller, D. N., Mathur, S.: Volatile Rhenium(I) Compounds with Re–N Bonds and Their Conversion into Oriented Rhenium Nitride Films by Magnetic Field-Assisted Vapor Phase Deposition. *Inorganic Chemistry*, 58, 2019, 10408–10416
- [11] Stadler, D., Brede, T., Schwarzbach, D., Maccari, F., Fischer, T., Gutfleisch, O., Volkert, C. A., Mathur, S.: Anisotropy control in magnetic nanostructures through field-assisted chemical vapor deposition. *Nanoscale Advances*, 1, 2019, 4290–4295
- [12] Pyeon, M., Rauch, V., Stadler, D., Gürsoy, M., Deo, M., Gönuöllü, Y., Fischer, T., Hwang, T., Mathur, S.: Magnetic Field-Assisted Control of Phase Composition and Texture in Photocatalytic Hematite Films. *Advanced Engineering Materials*, 21, 2019, 1900195
- [13] Leduc, J., Gönuöllü, Y., Ghamgosar, P., You, S., Mouzon, J., Choi, H., Vomiero, A., Grosch, M., Mathur, S.: Electronically-Coupled Phase Boundaries in α -Fe₂O₃/Fe₃O₄ Nanocomposite Photoanodes for Enhanced Water Oxidation. *ACS Applied Nano Materials*, 2, 2019, 334 - 42
- [14] Straub, M., Leduc, J., Frank, M., Raauf, A., Lohrey, T., Minasian, S., Arnold, J., Mathur, S.: Chemical Vapor Deposition of Phase-Pure Uranium Dioxide Thin

Films from Uranium(IV) Amidate Precursors. *Angewandte Chemie International Edition*, 131, 2019, 5805-5809

[15] *Leduc, J., Frank, M., Jürgensen, L., Graf, D., Raauf, A., Mathur, S.*: Chemistry of Actinide Centers in Heterogeneous Catalytic Transformations of Small Molecules. *ACS Catalysis*, 9, 2019, 4719 – 4741

[16] *Jürgensen, L., Frank, M., Pyeon, M., Czypiel, L., Mathur, S.*: Subvalent Iridium Precursors for Atom-Efficient Chemical Vapor Deposition of Ir and IrO₂ Thin Films. *Organometallics*, 36, 2017, 2331-2337

[17] *Lee H., Aytuna, Z.T., Bhardwaj, A., Wilhelm, M., Lê, K., May, B., Mueller, D.N., Mathur, S.*: Controlling Degree of Inversion in MgFe₂O₄ Spinel Films Grown in External Magnetic Fields. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 202300021

[18] *Guillon, O., Rheinheimer, W., Bram, M.*: A perspective on emerging and future sintering technologies of ceramic materials. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 2201870

[19] *Yoon, B., Avila, V., Lavagnini, I. R., Campos, J. V., Jesus, L. M.*: Reactive flash sintering of ceramics: A review. *Advanced Engineering Materials*, 25, 2023, 2200731

[20] *Mishra, T. P., Avila, V., Ingraci Neto, R. R., Bram, M., Guillon, O., Raj, R.*: On the role of Debye temperature in the onset of flash in three oxides. *Scripta Materialia*, 170, 2019, 81 – 84

[21] *Mishra, T. P., Ingraci Neto, R. R., Speranza, G., Quaranta, A., Sgalvo, V. M., Raj, R., Guillon, O., Bram, M., Biesuz, M.*: Electronic conductivity in Gadolinium doped Ceria under DC bias as a trigger for flash sintering, *Scripta Materialia*, 179, 2020, 55 – 60

[22] *Mishra, T. P., Ingraci Neto, R. R., Raj, R., Guillon, O., Bram*: Current-rate flash sintering of doped ceria: microstructure and defect generation, *Acta Materialia*, 189, 2020, 145 – 153.

[23] *Mishra, T. P., Laptev, A. M., Ziegner, M., Sistla, S., Kaletsch, A., Broeckmann, C., Guillon, O., Bram, M.*: Field-Assisted Sintering/Spark Plasma Sintering of Gadolinium-Doped Ceria with Controlled Re-Oxidation for Crack Prevention. *Materials*, 13, 2020, 3184

[24] *Mishra, T. P., Lenser, C., Raj, R., Guillon, O., Bram, M.*: Development of a processing map for safe flash sintering of gadolinium-doped ceria, *Journal of the American Ceramic Society*, 104, 2021, 4316 – 4328.

[25] *Sistla, S. K., Mishra, T. P., Deng, Y., Kaletsch, A., Bram, M., Broeckmann, C.*: A Predictive Model for Densification of Gadolinium doped Ceria using Field Assisted Sintering Technology. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 11, 2020, 17 – 26

[26] *Bhandari, S., Mishra, T.P., Guillon, O., Yadav, D., Bram, M.*: Accessing the role of Joule heating on densification during flash sintering of YSZ. *Scripta Materialia*, 211, 2022, 114508

- [27] *Bhandari, S., Mishra, T.P., Bram, M., Guillon, O., Yadav, D.*: Flash Sintering behavior of 8YSZ-NiO composites. *Ceramics International*, 48, 2022, 33236 – 33244
- [28] *Wang, S., Mishra, T. P., Deng, Y., Kaletsch, A., Bram, M., Broeckmann, C.*: Experimental and numerical studies of densification and grain growth of 8YSZ during flash sintering; *Advanced Engineering Materials*, 2023, 2201744
- [29] *Mishra, T. P., Leich, L., Krenkel, M., Weber, S., Röttger, A., Bram, M.*: NdFeB magnets with well-pronounced anisotropic magnetic properties made by electric current assisted sintering, *Advanced Engineering Materials*, 25, 2023, 2201027
- [30] *Mishra, T. P., Wang, S., Lenser, C., Jennings, D., Kindelmann, M., Rheinheimer, W., Broeckmann, C., Bram, M., Guillon, O.*: Ultra-fast high temperature sintering of strontium titanate, *Acta Materialia*, 231, 2022, 117918
- [31] *Wang, S., Mishra, T. P., Deng, Y., Kaletsch, A., Bram, M., Broeckmann, C.*: Electric current assisted sintering of 8YSZ- A comparative study by ultrafast high temperature sintering and flash sintering, *Advanced Engineering Materials*, 2023, 2300145
- [32] *Sistla, S. K., Mishra, T. P., Deng, Y., Kaletsch, A., Bram, M., Broeckmann, C.*: Polarity-induced grain growth of gadolinium-doped ceria under field-assisted sintering technology/spark plasma sintering (FAST/SPS) conditions. *Journal of the American Ceramic Society*, 104, 2021, 1978 – 1996
- [33] *Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierring, G., Räthel, J.*: Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments. *Advanced Engineering Materials* 16, 2014, 830-849
- [34] *Cao, C., Mücke, R., Guillon, O.*: Effect of AC field on uniaxial viscosity and sintering stress of ceria. *Acta materialia*, 182, 2020, 77-86
- [35] *Cao, C., Sasaki, Y., Mücke, R., Morita, K., Guillon, O.*: Experimental confirmation of the symmetric sintering behavior under compressive/tensile loading combined with electrical field. *Scripta Materialia*, 187, 2020, 137-141
- [36] *Cao, C., Mücke, R., Wakai, F., Guillon, O.*: Viscous Poisson's ratio, bulk and shear viscosity during electrical field assisted sintering of polycrystalline ceria. *Scripta materialia*, 178, 2020, 240-243
- [37] *Dash, A., Morita, K., Balice, L., Mücke, R., Guillon, O.*: Creep and Superplasticity of Gadolinium-Doped Ceria Ceramics under AC Electric Current. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 202300057
- [38] *Guillon, O., De Souza, R. A., Mishra, T. P., Rheinheimer, W.*: Electric-field-assisted processing of ceramics: Nonthermal effects and related mechanisms. *MRS bulletin*, 46, 2021, 52-58
- [39] *Körfer S, Bonkowski A., Kler J., Hatton P., Uberuaga B. P., De Souza R. A.*: The Sluggish Diffusion of Cations in CeO₂ Probed through Molecular Dynamics and Metadynamics Simulations. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 2201788
- [40] *Lewin, D., Michiels, I., Fathabad, S. M., Kröll, E., Menze, K.-H., Lupascu, D. C.*: Flash and Breakdown: Thermal Runaway and Dielectric Breakdown as

Competing Mechanisms During Flash Sintering of Barium Titanate. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 2300142

[41] *Preusker, J.-H., Hoffmann, M. J., Rheinheimer, W.*: Impact of AC and DC electric fields on the microstructure evolution in strontium titanate. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 202201848

[42] *Mutter, D., Tao, C., Urban, D. F., Elsässer, C.*: Formation Energy Profiles of Oxygen Vacancies at Grain Boundaries in Perovskite-Type Electroceramics. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 202201847

[43] *Backofen, R., Elder, K. R., Voigt, A.*: Controlling Grain Boundaries by Magnetic Fields. *Physical Review Letters*, 122, 2019, 126103

[44] *Backofen, R., Voigt, A.*: Magnetically induced/enhanced coarsening in thin films. *Physical Review Materials* 4, 2020, 023404

[45] *Backofen, R., Salvalaglio, M., Voigt, A.*: Magnetic APFC modeling and the influence of magneto-structural interactions on grain shrinkage. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 30, 2022, 064003

[46] *Backofen, R., Salvalaglio, M., Voigt, A.*: Controlling Magnetic Anisotropy in Amplitude Expansion of Phase Field Crystal Model. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 2201564

[47] *Backofen, R., Voigt, A.*: Magnetically Enhanced Thin-Film Coarsening by a Magnetic XPFC Model Allowing to Decouple Magnetic Anisotropy and Magnetostriction. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 202201926

[48] *Zaefferer, S.*: Interacting with current. *Nature Materials* 20, 2021, 447 – 449

[49] *Demler, E., Diedrich, A., Dalinger, A., Gerstein, G., Herbst, S., Zaefferer, S., Maier, H. J.*: Changes in mechanical and microstructural properties of magnesium alloys resulting from superimposed high current density pulses. *Materials Science Forum* 1016, 2021, 385-391

[50] *Zaefferer, S., Nandy, S., Gerstein, G.*: Electroplasticity of magnesium alloys: microstructural evidence, to be submitted soon to *Acta Materialia*.