

Von der Vermessung atomarer Freiräume zu neuen Materialien

From Measuring Open Spaces to Novel Materials

Wolfgang Sprengel, Roland Würschum

Viele Materialien des Alltags sind kristalline Festkörper. In ihnen sind die Atome für gewöhnlich dichtest gepackt. Für viele Eigenschaften neuer Materialien, sowohl funktioneller als auch struktureller Art, ist aber gerade die Abweichung von einer dichtesten Packung, also das Vorhandensein atomarer Freiräume und deren Verteilung im Festkörper entscheidend. Am Institut für Materialphysik der TU Graz werden die komplementären Methoden der Positron-Elektron-Zerstrahlung und der Dilatometrie zur Untersuchung solcher atomarer Freiräume eingesetzt und weiterentwickelt. Beispielhaft werden aktuelle Fragestellungen der Materialforschung beschrieben, die damit bearbeitet werden.

Kathoden von Lithium-Ionen-Batterien – ohne Leerstellen geht nichts

Aktuell ist die Erforschung neuer Materialien für nicht fossile Energieträger von großer Bedeutung. Hier spielen lithiumbasierte Oxide als Kathodenmaterial in modernen Batterien eine wichtige Rolle. Für die Effizienz einer solchen Batterie mitentscheidend ist, wie leicht Li-Ionen beim Betrieb in die Kathode eingebaut werden können. Hier kommen atomare Gitterlücken (sogenannte Leerstellen) ins Spiel, weil Li-Ionen in der Kathode darauf Platz finden und sich zudem über diese Leerstellen in der Kathode auch verteilen können (Abb. 1, links). Um eine Batterie reversibel zu betreiben, darf der Kathode beim Laden der Batterie allerdings nur ein Teil der Li-Ionen entzogen werden. Um die atomistischen Prozesse in der Kathode insbesondere an diesem Limit der Beladung zu untersuchen, wird die defekt-spezifische Methode der Positron-Elektron-Zerstrahlung eingesetzt, die am Institut eine lange Forschungstradition hat¹. Aktuell besteht hierzu auch eine Zusammenarbeit mit Kollegen der TU München, die dort einen Positronenstrahl mit der weltweit höchsten Intensität betreiben. >

Many materials of everyday use are based on crystalline solids, where atoms are mostly closed packed. However, many structural and functional properties of advanced materials rely on specific deviations from close packing, i.e. open space on an atomic scale plays a decisive role in determining material properties. The Institute of Materials Physics at Graz University of Technology employs and develops the complementary techniques of positron-electron annihilation and dilatometry to study such “free volume” on an atomic scale. In the following, examples of current research at the institute tackling the above topics will be given.

Cathodes of lithium-ion batteries – no action without vacancies

Current research and development on novel materials also contribute to the global aim of reducing the use of fossil energy carriers. Here, especially research on lithium-based oxides that serve as cathode material in modern Li-ion batteries are considered as an important contribution. A key aspect of the efficiency of such Li-ion batteries is the understanding of how Li ions are incorporated into the cathode material. This process strongly relies on the role of vacancies, i.e. vacant lattice sites by which the motion of Li ions is enabled, and which are necessary for their homogeneous distribution (Figure 1, left panel). For the reversible operation of a battery, only a certain amount of Li ions can be extracted during the charging process. In order to characterize these atomic processes inside the cathode material, especially on the edge of the charging limits, the defect specific techniques of positron-electron annihilation are applied¹. Expertise in these techniques has been established at the institute for decades. There is currently also a cooperation with colleagues from TU München who operate a mono-energetic positron beam with the worldwide highest intensity available. >



Wolfgang Sprengel arbeitet am Institut für Materialphysik auf dem Gebiet der Physik strukturell komplexer Materialien, zu denen neben nanostrukturierten Materialien auch intermetallische Verbindungen und metallische Gläser zählen.

Wolfgang Sprengel is with the Institute of Materials Physics and is working in the field of physics of structurally complex materials which besides nanostructured materials also comprises intermetallic compounds and bulk metallic glasses.



Roland Würschum ist Leiter des Instituts für Materialphysik. Seine Forschungsschwerpunkte umfassen nanokristalline und nanoporöse Materialien sowie atomare Defekte.

Roland Würschum is head of the Institute of Materials Physics. His main area of research covers nanocrystalline and nanoporous materials as well as atomic defects.

Ultrafeinkörnige Metalle – Grenzflächen bestimmen die Festigkeit

In Zusammenarbeit mit dem Erich Schmid Institut in Leoben, an dem durch starke plastische Verformung ultrafeinkörnige Metalle hergestellt werden können, wurden an diesen Materialien speziell die Eigenschaften sogenannter Korngrenzen, das sind die Übergangsgebiete zweier Bereiche unterschiedlicher Kristallorientierung, untersucht. Diese Korngrenzen, die auch Gebiete geringerer atomarer Packungsdichte darstellen, sind mit ein Grund für eine erhöhte Festigkeit ultrafeinkörniger Metalle. Hier konnte mit der Methode der Differenz-Dilatometrie zum ersten Mal direkt experimentell das Überschussvolumen, eine zentrale charakteristische physikalische Größe einer Korngrenze, bestimmt werden² (Abb. 1, rechts).

Ultrafine-grained metals – interfaces determine strength

In cooperation with the Erich Schmid Institut in Leoben where UFG metals can be prepared by techniques of severe plastic deformation, the properties of grain boundaries, which are the contact regions of crystals with different orientations, are investigated in ultrafine-grained (UFG) metals. In grain boundaries the atomic packing density is reduced and this feature is a major cause of the increased mechanical strength of ultrafine-grained metals. For the characterization of a grain boundary the excess volume is a physical key property. The method of difference-dilatometry was successfully applied to UFG metals and for the first time the excess volume of grain boundaries in pure nickel could be directly determined experimentally². (Figure 1, right panel).

Abbildung 1:
Schematische Darstellung unterschiedlicher Verteilung freier Volumen in einem Festkörper. Links: Isolierte Leerstellen (□) und deren Agglomerate in Li:Co-Oxid-Batteriekathode je nach Li-Gehalt (x) (der Ladezustand der Batterie steigt von (a) nach (d)). Rechts: Überschussvolumen einer Korngrenze, das dadurch entsteht, dass dichtest gepackte kristalline Bereiche aneinandergrenzen.

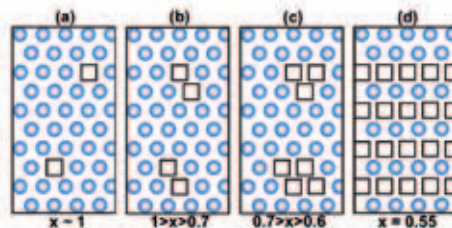


Figure 1:

Sketch of two possible ways for distributing volume in a solid. Left panel: Isolated vacancies (□) and vacancy agglomerates in Li:Co-oxide battery cathode material as function of its Li content (x); the charge state increases from (a) uncharged to (d) fully charged. Right panel: Excess volume of a grain boundary (GB) as formed when two densely packed crystalline regions with different orientations are in contact.

Metallische Gläser – gleichmäßig verteiltes freies Volumen ist schwer zu fassen

Metallische Gläser sind amorphe Metalle, und wie der Begriff „amorph“ schon andeutet, fehlt diesen Materialien jegliche kristalline Ordnung. Sie sind zwar dicht gepackt, beinhalten aber einen hohen Anteil an Freiräumen, sogenanntes freies Volumen, das im Unterschied zu den oben genannten Beispielen nicht lokalisiert in Leerstellen bzw. Korngrenzen vorliegen kann, sondern gleichmäßig im Festkörper verteilt ist. Metallische Gläser sind metastabil und nur bei niedrigen Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur anwendbar. Die für bestimmte Eigenschaften wichtige Kinetik atomarer Prozesse, an denen das freie Volumen nicht unmaßgeblich beteiligt ist, läuft daher auf langen Zeitskalen ab und um diese Prozesse zu untersuchen, bedarf es spezieller experimenteller Methoden. Dazu wird am Institut die spezifische und hochempfindliche Methode der Laser-Dilatometrie weiterentwickelt und das Phänomen des Glasübergangs untersucht³.

Metallic glass – equally distributed volume, difficult to catch

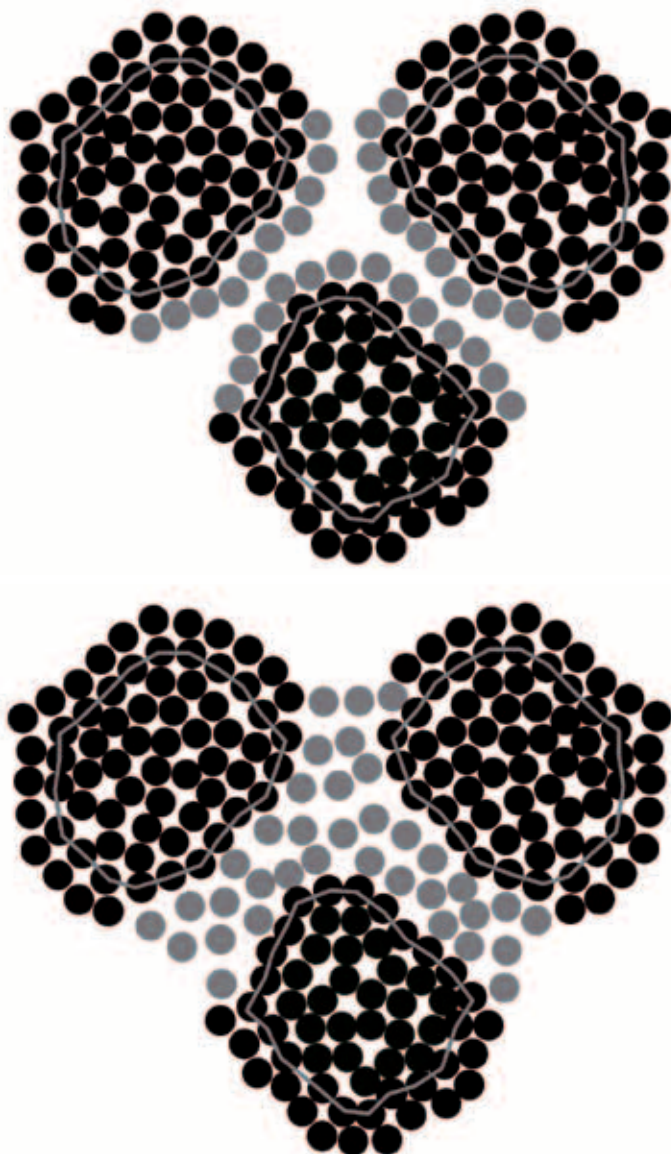
Metallic glasses are amorphous metals and as already indicated by the word “amorphous” they lack any kind of crystalline order. They are more or less dense packed, however, incorporate a high fraction of open space, so-called free volume. In an amorphous solid this free volume cannot be located at vacancies or grain boundaries but is equally distributed. Metallic glasses by their nature are metastable and can only be used below their glass transition temperature. Atomic processes necessary to establish distinct properties are governed by the free volume kinetics. Due to this fact, these processes occur in metallic glasses at low temperatures in long time scales. Special experimental methods are necessary to study them. For this reason the specific and highly sensitive method of laser dilatometry is being developed at the institute especially to study the still unresolved phenomenon of glass transition³.

Abbildung 2:

Schema eines metallischen Nanoglasses: In den Grenzflächen (symbolisiert durch graufarbige Atome) zwischen amorphen Nanopartikeln entsteht durch Relaxation (unten) atomares freies Volumen in Konzentrationen, die das von herkömmlichen kristallinen und amorphen Metallen deutlich übersteigt.

Figure 2:

Sketch of the structure of a nanoglass: By structural relaxation (see grey-coloured atoms), free volume in interfaces between amorphous nanoparticles is formed in abundance and considerably exceeds that found in conventional crystalline or amorphous metals.



© TU Graz/Institut für Materialphysik

Nanogläser – mehr Freiraum passt nicht in einen Festkörper

Das Konzept der Nanogläser treibt nun die Idee, „Freiräume“ in einem Festkörper zu erzeugen, ins Extreme. Kombiniert werden hier zwei Konzepte, nämlich das des freien Volumens in metallischen Gläsern und das des Überschussvolumens von Korngrenzen, und zwar, indem man aus amorphen metallischen Nanopartikeln einen Festkörper aufbaut. Die Grenzflächen, die sich zwischen den Nanopartikeln ausbilden, „relaxieren“ in einen Zustand, der noch weniger dicht gepackt ist als herkömmliche Korngrenzen zwischen kristallinen Körnern (Abb. 2). Erste Untersuchungen zum freien Volumen solcher Nanogläser mit der Methode der Positronenzerstrahlung wurden in Kooperation mit dem Karlsruhe Institut für Technologie durchgeführt⁴. Falls sich Prognosen bestätigen sollten, wonach Nanogläser mit atomarem freiem Volumen im 10%-Bereich hergestellt werden können, würde das den Weg zu neuartigen Materialeigenschaften eröffnen. ■

Nanoglass – towards maximum open space in a solid

Incorporating free volume into a solid is driven to its limits by the concept of a so-called nanoglass where the two phenomena, free volume in a metallic glass and excess volume of grain boundaries, are combined by building up a solid from amorphous nanoparticles. The interfaces formed between the nanoparticles will relax into a state by which they should additionally incorporate their excess volume equally distributed into the solid (Figure 2). First studies on the free volume of such materials have been performed using positron-electron annihilation with the cooperation of colleagues from the Karlsruhe Institute of Technology⁴. If, as forecasted, a nanoglass could accommodate free volume in the 10% range, entirely new material properties can be expected. ■

Literatur/References

- ¹ Charging induced defect formation in Li_xCoO_2 studied by the atomic sensitive method of positron annihilation spectroscopy, P. Parz, B. Fuchsichler, S. Koller, B. Bitschnau, F. A. Mautner, W. Puff, and R. Würschum, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 151901.
- ² Direct experimental determination of grain boundary excess volume in metals, E.-M. Steyskal, B. Oberdorfer, W. Sprengel, M. Zehetbauer, R. Pippan, and R. Würschum, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 055504.
- ³ Specific volume study of a bulk metallic glass far below its calorimetrically determined glass transition temperature, M. Luckabauer, U. Kühn, J. Eckert, and W. Sprengel, Phys. Rev. B (2014), in print.
- ⁴ Atomic structure and structural stability of $\text{Sc}_{75}\text{Fe}_{25}$ nanoglasses, JX Fang U. Vainio, W. Puff, R. Würschum, XL Wang, D. Wang, M. Ghafari, F. Jiang, J. Sun, H. Hahn, H. Gleiter, Nano Letters. 12 (2012) 458.