

Ladungsinduzierte Dehnung metallischer Nanostrukturen

J. Weissmüller, D. Kramer, INT

Einleitung

Da die Eigenschaften der kondensierten Materie durch die elektronische Bandstruktur bestimmt werden, sind sie in Raumladungszonen an Oberflächen abhängig von der Ladungsdichte. Es ist denkbar, daß man sich diesen Effekt zu Nutze machen kann, um in metallischen Nanostrukturen durch Aufladen der Oberflächen reversible Änderungen der makroskopischen Eigenschaften zu induzieren [1]. Als erste Realisierung dieses neuen Konzepts wurden am Institut für Nanotechnologie (INT) poröse Metalle hergestellt, die sich als Funktion einer angelegten Spannung reversibel ausdehnen bzw. kontrahieren, wobei erhebliche Amplituden und mechanische Energiedichten erzielt werden [2,3]. Obwohl sich diese Materialien also ganz ähnlich verhalten wie Piezokeramiken, beruht ihre Dehnung auf einem völlig unterschiedlichen Prinzip.

Materialeigenschaften und Ladungsdichte – Feldeffekt in Metallen?

Änderungen der Elektronendichte in Festkörpern um etwa ein Elektron pro Atom wirken sich erheblich auf die Eigenschaften aus. So verliert zum Beispiel Nickel sein magnetisches Moment, wenn durch Legieren mit Kupfer die freien Zustände im d-Band aufgefüllt werden. Gelingt es, die Besetzung der Bänder reversibel zu ändern, zum Beispiel indem man durch eine äußere Spannung Ladungen verschiebt, ändern sich in den geladenen Bereichen auch die Mate-

rialeigenschaften. So können Materialien mit „schaltbaren“ Eigenschaften entstehen. In Form des Feldeffektes, der auf der Variation der Leitfähigkeit mit der Ladungsdichte in Halbleitern beruht, liegt dieses Prinzip der Funktion von Feldeffekttransistoren in mikroelektronischen Schaltkreisen zugrunde.

Da Volumenphasen ladungsneutral sein müssen, sind Änderungen der Ladungsdichte nur in Raumladungszonen an Oberflächen möglich. In Metallen ist deren Ausdehnung praktisch auf die äußerste Atomlage begrenzt, dort ist allerdings lokal die Änderung der Elektronendichte erheblich größer als in Halbleitern, und entsprechend können ausgeprägtere Änderungen der Eigenschaften erwartet werden. Da die oberflächennahen Regionen bei makroskopischen Körpern nur einen verschwindend kleinen Teil des Gesamtvolumens einnehmen, sind Änderungen ihrer Eigenschaften in der Regel unerheblich. Die Eigenschaften von geladenen Metalloberflächen sind daher nur unvollständig erforscht. In nanoskaligen Strukturen ist die Situation jedoch grundlegend anders, da die spezifische Oberfläche, das Verhältnis von Oberflächeninhalt A zu Volumen V , mit abnehmender Abmessung zunimmt. Wegen ihrer enorm hohen Zahl können die Oberflächen daher in solchen Materialien eigenschaftsbestimmend sein. Für Nanomaterialien sollte es demnach möglich sein, das makroskopische Materialverhalten durch Aufladen der Oberflächen gezielt zu beeinflussen [1].

Poröse Metalle mit extrem hoher spezifischer Oberfläche

Am INT werden Materialien mit extrem hoher spezifischer Oberfläche in Form nanoskalig poröser Metalle erzeugt. Dabei kommen bisher zwei Verfahren zur Anwendung:

1. Durch loses Verpressen von Nanoteilchen können Tabletten mit Abmessungen von einigen mm erzeugt werden, wie sie in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme, Abb. 1a, zu sehen sind. Jeder der etwa 10 Nanometer (nm) großen Bausteine des Gefüges ist hier ein individueller Kristallit.
2. Durch Legierungsauflösung, einen Korrosionsprozess in dem von einem statistischen Mischkristall (z.B. Silber-Gold) selektiv die unedlere Komponente (im Beispiel: Ag) herausgelöst wird, können monolithische poröse Körper hergestellt werden, wie im Beispiel, Abb. 1b, gezeigt ist. Das Material kann in beliebiger Form und Größe – von wenigen Mikrometern bis mehreren Zentimetern – hergestellt werden und besteht trotz der nanoskaligen Porenstruktur aus relativ großen (durchlöcherten) Kristallen; die Kristallitgröße liegt typisch im Bereich von 0.1 μm .

Beiden Strukturtypen ist gemeinsam, daß sowohl die Porenkanäle untereinander als auch die Metallstege miteinander jeweils durchgängig verbunden sind (bikontinuierliche Struktur). Wird der Porenraum mit einem Elektrolyten gefüllt, so entstehen zwei

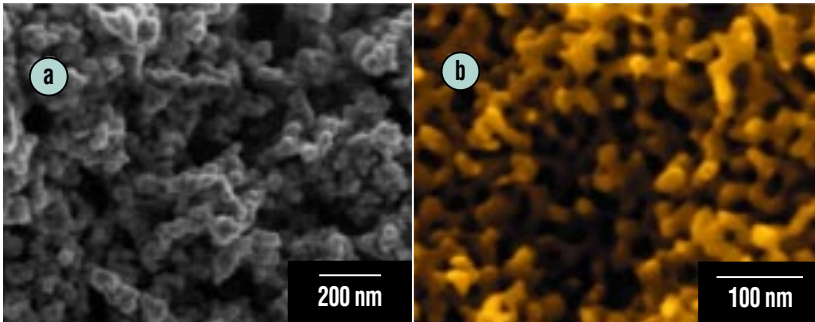


Abb. 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von nanoporösen Metallen: a) granulares Platin, hergestellt durch Verpressen von Nanoteilchen [2]; b) poröses Gold, hergestellt durch Legierungsauflösung [3].

sich durchdringende Leitfähigkeitspfade: das Metallskelett leitet Elektronen, der Elektrolyt Ionen. Überall entlang der Oberfläche berühren sich die beiden Leiter; bei Anlegen einer Spannung bilden sich hier Raumladungszonen aus. Abb. 2 zeigt schematisch diese sogenannte elektrochemische Doppellage.

Ladungsinduzierte Dehnung

Wir haben mit einem Dilatometer die Längenänderung von porösen

Metallproben gemessen, die mit dem Aufladen der Doppellage einhergeht. Dabei wurde das elektrochemische Potential um typisch ca. 1 V variiert. Wie in Abb. 3 gezeigt ist, kontrahieren bzw. expandieren die porösen Proben dabei reversibel. Die maximale Längenänderung entspricht mit 0.15 % derjenigen von kommerziellen Piezokeramiken; vergleichbare ladungsinduzierte Dehnungen waren für Metalle bis dahin nicht beobachtet worden [2].

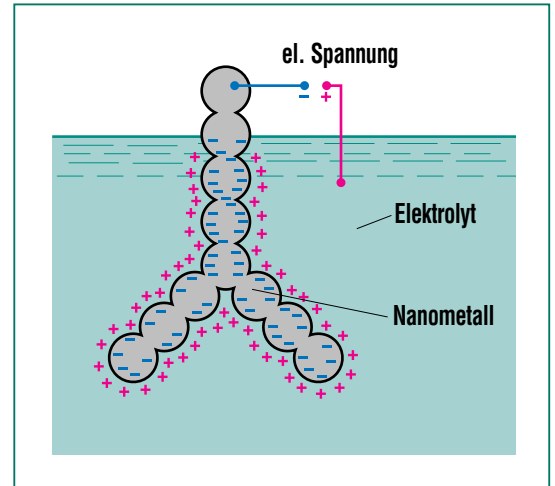


Abb. 2: Schematische Darstellung einer elektrisch leitfähigen Kette aus Nanoteilchen, die von einem Elektrolyten benetzt wird [1]. Durch die angelegte Spannung wird als Teil der elektrochemischen Doppellage eine Raumladungszone an der Metalloberfläche induziert.

Weiter unten werden wir sehen, daß die Dehnung auf die Änderung eines Kapillarparameters der Metall-Elektrolytgrenzfläche, der sogenannten elastischen Flächenspannung, f , zurückgeführt werden kann. Es ist zu erwarten, daß der beobachtete Ef-

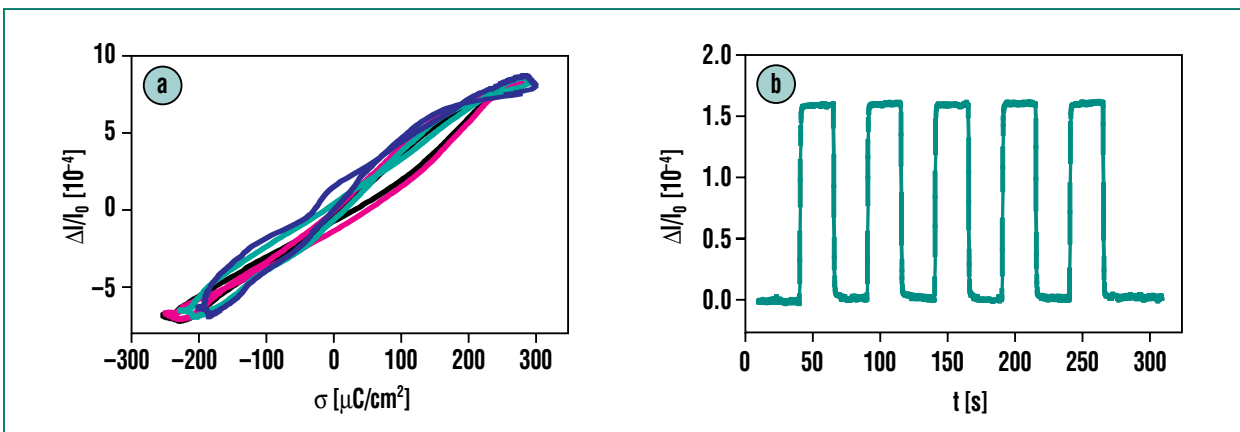


Abb. 3: a) Bei zyklischer Variation der Ladungsdichte σ (pro Fläche) der elektrochemischen Doppellage variiert die Länge des nanoporösen Platins reversibel um 0.15%. Die Farben bezeichnen unterschiedliche Dauern der Zyklen [2]. b) Der Auftrag der Dehnung über der Zeit (hier für nanoporöses Gold) zeigt kurze Schaltzeiten. Sie liegen im Bereich von 20-400 Millisekunden [3].

fekt für alle Metalle auftritt, da f grundsätzlich ladungsabhängig sein sollte. Tatsächlich haben wir ähnliche Längenänderungen auch für nanoporöse Proben aus Iridium und Palladium gefunden. Bei unedlen Metallen kann allerdings das Potential in wässrigen Elektrolyten nur in verhältnismäßig engen Grenzen variiert werden, da sonst unerwünschte Prozesse auftreten wie z.B. die Auflösung des Metalls oder andere Oxidationsprozesse. Daher wurden die bisherigen Experimente vor allem mit Gold und Platin ausgeführt.

Ladungsinduzierte sichtbare Bewegung

Es ist möglich, durch Legierungsauflösung eine Verbundstruktur aus nanoporösem Metall und aus

kompakter Metallfolie herzustellen: werden eine Goldfolie und eine Folie aus einer Silber-Gold-Legierung durch Walzen kaltverschweißt und das Silber dann herausgelöst, so erhält man eine Schicht von nanoporösem Gold auf der Goldfolie. Eingetaucht in einen Elektrolyten biegt sich die Kompositfolie aus kompaktem und porösem Metall, wenn sich die nanoporöse, elektrolytgetränkte Schicht dehnt bzw. kontrahiert. Abb. 4 a) zeigt die resultierende Bewegung an der Spitze eines Streifens, dessen anderes Ende fest eingespannt ist. Ähnlich wie in einem Bimetallthermometer, wo kleine Unterschiede der thermischen Ausdehnung in Bewegung umgesetzt werden, wird hier die Dehnung der porösen Schicht mechanisch verstärkt.

Im Experiment mit einer Demonstrationszelle (Abb. 4 b) bewegte sich die Spitze um drei Millimeter [4]; dies ist mit bloßem Auge leicht zu erkennen. Damit ist es zum ersten Mal gelungen, die Ladungsabhängigkeit der elastischen Flächenspannung durch die makroskopische, sichtbare Bewegung eines Festkörpers nachzuweisen [3]. Dies ist bemerkenswert, insbesondere wenn man bedenkt, dass die ersten Beobachtungen einer durch elektrische Ladung hervorgerufene Bewegung der Oberfläche eines flüssigen Metalls, nämlich eines Quecksilbertropfens, im Jahre 1800 gemacht wurden, also schon vor über zwei Jahrhunderten. In diesem Fall ändert sich die Oberflächenspannung γ [4]. Beim Festkörper hingegen ist neben γ ein weiterer, unabhängiger Parameter, die elastische Flächenspannung f , relevant. Diese Erkenntnis wurde zwar schon vor Jahrzehnten gewonnen; in Bezug auf die Ladungsabhängigkeit ist sie aber immer wieder angezweifelt worden, und konnte sich erst in den letzten Jahren allgemein durchsetzen.

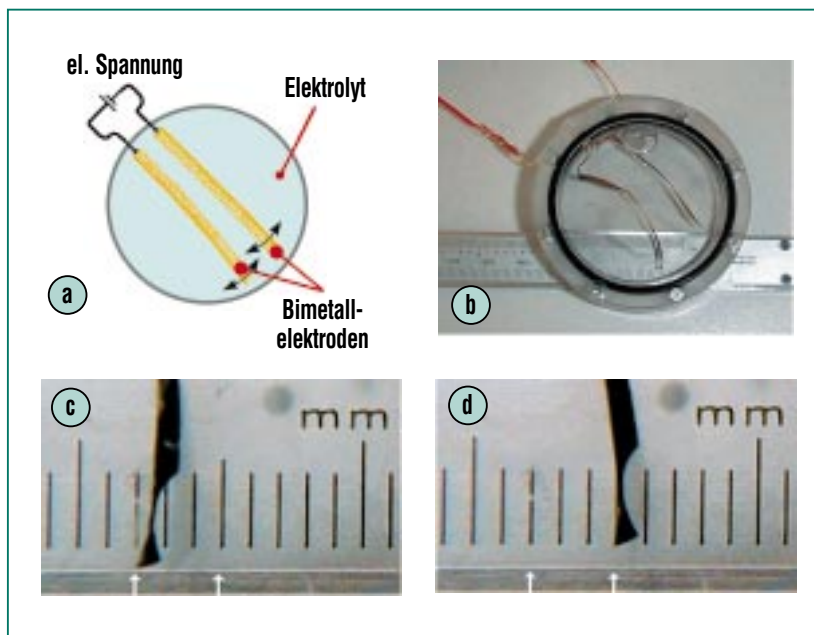


Abb. 4: a) Schema zweier Kompositstreifen aus nanoporösem Gold auf Goldfolie in einer elektrochemischen Zelle. b) Foto der Demonstrationszelle aus Plexiglas. c) und d) – Fotos, welche die Bewegung eines der Biegestreifen zeigen, wenn die Spannung zwischen den beiden Streifen von -1 V auf $+1\text{ V}$ verändert wird.

Von der Seifenblase zum Nanokristall

In Flüssigkeitströpfchen mit Radius R induzieren die Oberflächen einen Druck P gemäß der Young-Laplace-Gleichung [5],

$$P = 2\gamma/R. \quad (1)$$

Aus dem Alltag ist der Druck in Seifenblasen bekannt, der dem gleichen Gesetz gehorcht. Er rührt vom Bestreben der Oberfläche her, ihren Flächeninhalt zu

verkleinern, indem Moleküle aus der Oberfläche herausgelöst und in energetisch günstigere Zustände im Volumen des Tröpfchens oder im Inneren der Seifenhaut überführt werden.

Auch in Festkörpern, wie den Strukturen in Abb. 1, erzeugen die Oberflächen Kräfte, die durch einen Druck im Inneren des Körpers kompensiert werden müssen. Damit dieser Druck aufgebaut werden kann, muß sich das Kristallgitter elastisch dehnen. Da aber das Gitter bis hin zur Oberfläche durchgängig ist, kann die Dehnung nicht einfach durch Wegnehmen oder Hinzufügen von Atomen an der Oberfläche realisiert werden. Statt dessen ist es erforderlich, die tangentialen Bindungen zwischen den Oberflächenatomen gemeinsam mit den Bindungen im Volumen zu strecken oder zu stauchen. Entsprechend ist der relevante Kapillarparameter hier nicht die Oberflächenspannung γ , sondern deren Ableitung nach der tangentialen Dehnung der Oberfläche, der Tensor der elastischen Flächenspannung. Insbesondere ist für den Druck im Inneren des Festkörpers die Spur f des Flächenspannungstensors ausschlaggebend. Das Gleichgewicht zwischen den Kräften an der Oberfläche und der Spannung im Volumen wird durch die Kapillargleichung für Festkörper beschrieben [6],

$$3 V \langle P \rangle = 2 A \langle f \rangle, \quad (2)$$

wobei $\langle \rangle$ Mittelwerte bezeichnet. Gleichung (2) und der allgemeine Ausdruck für die zugehörigen Tensorgrößen sind das Pendant

der 2 Jahrhunderte älteren Young-Laplace-Gleichung (1) für Festkörper. Man sieht, dass hier nicht – wie in Glng. (1) – die mittlere Krümmung der Oberfläche der ausschlaggebende Parameter ist, sondern die integrale Größe, Flächeninhalt pro Volumen. Daher erzeugen auch Oberflächen wie diejenige in Abb. 1b, wo die Hauptkrümmungsradien an weiten Bereichen entgegengesetzten Vorzeichens sind und die mittlere Krümmung daher annähernd verschwindet, einen Druck im Volumen.

An Metall-Elektrolytgrenzflächen variiert f als Funktion der Ladungsdichte. Im Kristallgitter der nanoporösen Proben werden dabei gemäß Glng. (2) außerordentlich hohe Drücke, $P > 1$ GPa, induziert. Wie man anhand von in-situ-Messungen des Gitterparameters mit Röntgendiffraktometrie nachweisen kann, ist die beobachtete makroskopische Dehnung des porösen Metalls die durch den Druck induzierte, im Mittel isotrope elastische Verformung des Metallskeletts. Die Dehnung rührt also nicht – wie in Piezokeramiken – von einer Ladungsverschiebung in jeder Einheitszelle des Kristallgitters her, sondern sie resultiert aus der Änderung der Bindungsverhältnisse allein an der Oberfläche.

Raumladung oder Adsorption?

Mikroskopisch beruht die elastische Flächenspannung f auf dem Bestreben der Oberflächenatome, einen vom Kristallinneren abweichenden Bindungsabstand einzunehmen. Die Variation von f

beim Aufladen der Oberfläche rührt nun entweder daher, dass sich die Bindungsverhältnisse in der Raumladungszone durch das Auffüllen der elektronischen Bänder des Festkörpers durch die zugeführte Ladung ändern, ähnlich wie sich die Atomradien von Element zu Element unterscheiden. Es ist aber auch denkbar, dass die Änderungen der Bindungsverhältnisse an der Metalloberfläche weniger durch den direkten Einfluss der elektrischen Ladung, sondern vielmehr durch chemische Bindungen zwischen Metallatomen und an der Oberfläche adsorbierten Ionen zustande kommt. Da man erwartet, dass die Bedeckung mit solchen spezifisch – das heißt mittels direkter chemischer Bindung – adsorbierten Ionen mit zunehmender Ladung ebenfalls zunimmt, ist noch nicht abschließend geklärt, worauf die beobachtete Änderung von f mit der Ladung letztlich beruht [7]. Die Meinung, daß tatsächlich das Auffüllen der Bänder der entscheidende Prozess ist, wird dadurch gestützt dass, bezogen auf die übertragene Ladungsmenge, die größte Dehnung in Potentialbereichen beobachtet wird, in denen die Adsorption verhältnismäßig schwach ist.

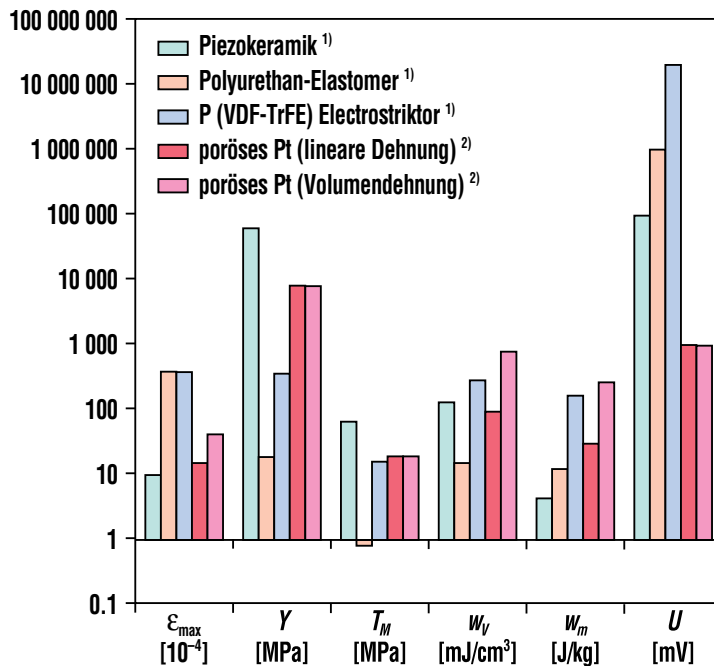
Mögliche Anwendungen

Da das nanoporöse Metall beachtliche elastische Energiedichten speichert sind Anwendungen in der Aktuatorik denkbar. Abb. 5 zeigt einen Vergleich von für Aktormaterialien charakteristischen Parametern, der belegt, dass Aktoren aus nanoporösen Metallen schon jetzt im Hinblick auf manche Eigenschaften, bei-

Zusammenfassung

Metalle mit einer nanoskaligen Porenstruktur und mit extrem großen spezifischen Oberflächen dehnen sich reversibel, wenn sie in einen Elektrolyten eintauchen und die angelegte Spannung variiert wird. Dabei werden erhebliche Amplituden und mechanische Energiedichten erzielt. Obwohl sich diese Materialien ganz ähnlich verhalten wie Piezokeramiken, beruht ihre Dehnung auf einem völlig unterschiedlichen Prinzip, einer Änderung der Bindungsverhältnisse allein an der Oberfläche. Die Untersuchung der mikroskopischen Prozesse, welche diesem Effekt zugrunde liegen, ist ein aktuelles und spannendes Betätigungsfeld in der Elektrochemie und der Oberflächenphysik.

Bemerkenswert ist, daß erstmals erhebliche Änderungen der makroskopischen Eigenschaften von Metallen beim Auffüllen der Bänder an Oberflächen nachgewiesen wurden. Da die Bandstruktur nicht nur die Bindungsverhältnisse, sondern auch optische und magnetische Eigenschaften sowie Phasengleichgewichte bestimmt, werden Nanomaterialien mit gänzlich neuer Funktionalität denkbar.



¹⁾ Zhang et al., Science 280 (1998) 2101

²⁾ Weissmüller et al., Science 300 (2003) 312

Abb. 5: Schematische Darstellung der Eigenschaften verschiedener Aktormaterialien mit Vergleich zu nanoporösem Platin. ϵ_{\max} ist die maximale Dehnung, Y der Elastizitätsmodul, T_M die optimale Last, w_v bzw. w_m die volumen- und massenspezifische mechanische Energiedichte und U die Arbeitsspannung für ein 100 μm dickes Aktorelement.

spielsweise bezüglich der volumenspezifischen mechanischen Energiedichte, die konventionellen Materialien übertreffen [2]. Besonders hervorzuheben sind

die sehr kleinen Arbeitsspannungen von etwa 1 V, im Gegensatz zu den Hunderten bis Tausenden Volt, die für den Betrieb von Piezokeramiken erforderlich sind.

Literatur

[1] H. Gleiter, J. Weissmüller, O. Wollersheim, R. Würschum, *Acta Materialia*, 49 (2001) 737

[2] J. Weissmüller, R.N. Viswanath, D. Kramer, P. Zimmer, R. Würschum, H. Gleiter, *Science* 300 (2003) 312

[3] D. Kramer, R. N. Viswanath, J. Weissmüller, *Nano Letters* 4 (2004) 793

[4] G. Lippmann, *Ann. Chimie Physique* 5 (1875), 494

[5] T. Young, *Phil. Trans. Royal Soc. (London)* 95 (1805), 65. P.S. Laplace, 'Celestial Mechanics', vol. IV (reprinted by Chelsea Publ. Comp., NY 1966), pp. 689 and 711

[6] J. Weissmüller, J.W. Cahn, *Acta mater.* 45 (1997), 1899

[7] W. Haiss, *Rep. Prog. Phys.* 64 (2001), 591