

Einblicke in das komplexe Wechselspiel magnetischer und atomarer Anregungen eröffnen neue Wege im Design innovativer Kühlmaterialien

Understanding the complex interchange of magnetic and lattice excitations opens new routes in the design of innovative cooling materials

Hickel, Tilmann; Körmann, Fritz; Dutta, Biswanath; Grabowski, Blazej; Neugebauer, Jörg

Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf

Korrespondierender Autor

E-Mail: hickel@mpie.de

Zusammenfassung

Die Verwendung des Computers zur systematischen Suche nach neuen Materialien sowie die Entwicklung der dazu notwendigen hochgenauen Simulationsalgorithmen ist eine Hauptausrichtung des MPI für Eisenforschung. Dieses Vorgehen wird hier am Beispiel magnetokalorischer Materialien erläutert, die erforscht werden, um zu neuen energieeffizienten Konzepten in der Kühltechnik zu gelangen. Hierbei wird das komplexe Wechselspiel von zwei thermischen Anregungsmechanismen – die Schwingung der Atome im kristallinen Gitter und die Unordnung der magnetischen Momente – analysiert und gezielt ausgenutzt.

Summary

The systematic search of new materials solely based on computers as well as the development of the required highly accurate simulation tools is a major research topic at the MPI für Eisenforschung. In the present article, the approach is introduced using the example of magnetocaloric materials, which are explored to achieve new and energy efficient cooling strategies. For this purpose the complex interaction of two thermodynamic excitation mechanisms – the vibration of atoms in a crystalline lattice and the disorder of magnetic moments – is analyzed and systematically exploited.

Von der Festkörpertheorie zu innovativen Kühlkonzepten

Wichtige Ansatzpunkte zur Verminderung von CO₂-Emissionen bilden derzeit nicht nur die Gewinnung erneuerbarer Energie, sondern auch Konzepte zur Energieeinsparung. Ein großes Potenzial für derartige Einsparungen bieten substantiell verbesserte Konzepte für Heizungs- und Kühlungssysteme. So wird die Temperatur eines Körpers gesenkt, indem Wärme auf ein anderes Medium, zum Beispiel auf einen Luftstrom oder eine Kühlflüssigkeit, übertragen wird. Neue Materialien, deren innere Struktur stark von der Temperatur abhängt, erlauben es, diesen Übertrag wesentlich effizienter als klassische Kühlmedien zu gestalten. So lässt

sich ein magnetokalorisches Material beispielsweise schlagartig abkühlen, indem man ein zuvor existierendes Magnetfeld abschaltet.

Dieser Effekt ist seit Jahrzehnten bekannt. Für eine gezielte Optimierung fehlten jedoch lange Zeit geeignete Methoden, um ihn für noch unbekannte Materialien am Computer bestimmen zu können. In den letzten Jahren wurden am MPI für Eisenforschung in der Abteilung „Computergestütztes Materialdesign“ sogenannte *ab-initio*-Methoden entwickelt, mit denen sich solche Größen völlig ohne experimentell gemessene Materialparameter und ohne Anpassungen an empirische Modelle berechnen lassen. Durch sie lässt sich bei vorgegebener chemischer Zusammensetzung nicht nur die Stärke des magnetokalorischen Effekts vorhersagen, sondern auch ein tiefgehendes Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse erreichen, um es für eine gezielte Optimierung der Materialeigenschaften zu verwenden.

Für die oben genannte Fragestellung wurden die von der Abteilung Computergestütztes Materialdesign entwickelten Simulationstechniken insbesondere auf sogenannte Heusler-Legierungen angewandt. Es handelt sich dabei um eine Kristallstruktur, die der körperzentrierten Struktur von Eisen ähnelt, sich aber durch eine spezielle Anordnung der mindestens drei metallischen Legierungskomponenten auszeichnet. „Optimierung“ heißt bei diesem Material, die chemische Zusammensetzung genauso einzustellen, dass sich ein perfektes Zusammenspiel zwischen magnetischen Anregungen und den Schwingungen der Atome um ihre Gitterplätze einstellt [1].

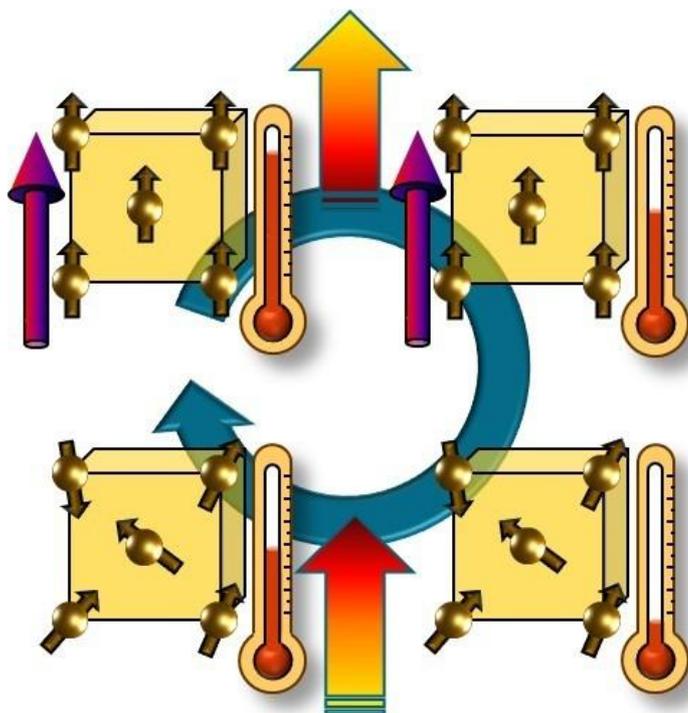


Abb. 1: Schematische Darstellung des magnetokalorischen Effekts. Die an den Atomen lokalisierten magnetischen Momente (goldene Pfeile) werden durch ein magnetisches Feld (violetter Pfeil) ausgerichtet. Dadurch steigt die Temperatur des Systems (Thermometer), was zu einer Wärmeabgabe an die Umgebung führt (rot-oranger Pfeil oben). Umgekehrt führt das Abschalten des magnetischen Feldes zur Absenkung der Temperatur und der Aufnahme von Wärme aus der Umgebung (rot-oranger Pfeil unten). Letzteres ist der erwünschte Kühleffekt.

© Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH

Für viele Heusler-Legierungen lässt sich diese Kopplung wie folgt beschreiben: Die Ausrichtung der magnetischen Momente wird durch ein externes Magnetfeld derart beeinflusst, dass ein Einschalten des Feldes die Anregungen unterdrückt (siehe **Abb. 1** links) und ein Ausschalten sie begünstigt (siehe **Abb. 1** rechts). Da die Gesamtenergie erhalten bleibt, wirkt sich jede Änderung im magnetischen System auf die kinetische Energie und damit auf die Schwingungen der Gitteratome aus. So vermindert eine Reduktion der magnetischen Ordnung die Stärke dieser Gitterschwingungen und umgekehrt. Letztere wiederum bestimmt aber die Temperatur des Materials. Ein auf diese Weise aufgeheiztes Material kann Wärme an die Umgebung abgeben (siehe **Abb. 1** oben), wohingegen ein magnetokalorisch abgekühltes Material Wärme von der Umgebung aufnehmen kann (siehe **Abb. 1** unten).

Kopplung von Gitterschwingungen und magnetischen Anregungen

Am MPI für Eisenforschung wurden kürzlich Methoden entwickelt und angewandt, die diese Kopplung in realen Materialien über den gesamten Temperaturbereich erstmals vollständig *ab initio* beschreiben können (siehe **Abb. 2** und [2-5]). Dabei wird die Frequenz, mit der die Atome schwingen, durch die Kopplung an die magnetischen Anregungen selbst wesentlich von diesen beeinflusst.

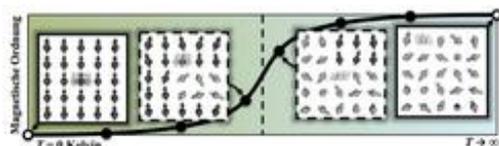


Abb. 2: Illustration eines schwingenden Atoms in verschiedenen Stadien magnetischer Ordnung. Bei tiefer Temperatur sind alle magnetischen Momente gleich ausgerichtet (links). Die magnetische Ordnung nimmt mit zunehmender Temperatur ab, bis alle Spins ungeordnet sind (rechts). Die Stärke der atomaren Schwingung eines Atoms wird entscheidend von der magnetischen Orientierung der umgebenden Nachbarn beeinflusst. [3]

© Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH

In magnetischen Materialien gibt es eine kritische Temperatur, unterhalb derer sich die atomaren magnetischen Momente in eine bevorzugte Richtung ausrichten. Diese Ausrichtung wird als magnetische Ordnung bezeichnet. In den Heusler-Legierungen liegt die kritische Temperatur oft nahe der Raumtemperatur - in reinem Eisen hingegen beträgt sie 771°C. Unterhalb dieser Temperatur ist Eisen ferromagnetisch (siehe **Abb. 2** links). Oberhalb davon ist Eisen paramagnetisch, die weiterhin existierenden atomaren Spins haben also keine bestimmte Vorzugsrichtung mehr (siehe **Abb. 2** rechts). Für die Simulation ergeben sich hierdurch zwei Herausforderungen: die Beschreibung von Schwingungen in einem magnetisch ungeordneten Medium und die Erfassung des Temperaturverlaufs zwischen dem magnetisch geordneten und dem völlig ungeordneten Zustand.

Um diesen zu begegnen, wurden mehrere analytische Zugänge auf der Basis der quantenmechanischen Vielteilchenphysik entwickelt und in numerisch effizienten Simulationstools verwendet. Für die erste Herausforderung machten sich die Forscher den Umstand zunutze, dass die magnetischen Anregungen in diesen Systemen viel schneller sind als die atomaren Schwingungen. So ließ sich zeigen, dass die auf die Atome wirkenden Kräfte einer thermodynamischen Mittelung über die relevanten Spinkonfigurationen entsprechen [4]. Dank dieser Erkenntnis ließ sich nicht nur für Eisen, sondern auch für komplexe magnetische Materialien [5] eine sehr genaue Beschreibung und ein tiefgehendes Verständnis der experimentell

beobachteten Anregungsspektren erzielen.

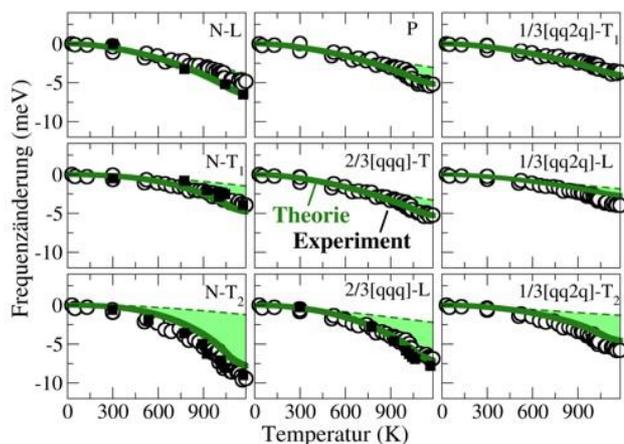


Abb. 3: Änderung der Frequenz der Gitterschwingungen mit zunehmender Temperatur. Die im Text beschriebenen parameterfreien Rechnungen zur Kopplung an den Magnetismus (durchgezogene grüne Linie) werden durch experimentelle Daten bestätigt (Symbole). Ohne eine solche Kopplung würde man die gestrichelte grüne Linie erhalten. [3].

© Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH

Für die Beschreibung des gesamten Temperaturverlaufes war es zudem notwendig, die volle Energetik des magnetischen Systems zu berücksichtigen. Mit der dafür eingesetzten Kombination konzeptioneller und mathematischer Methoden ließen sich die thermodynamischen Änderungen des magnetischen Systems parameterfrei berechnen. Auf diese Weise konnten beispielsweise Wärmekapazitäten vorhergesagt und durch experimentelle Messungen verifiziert werden.

Diese Methodenkombination charakterisiert direkt den Einfluss der Kopplung zwischen atomaren und magnetischen Anregungen. Dabei zeigte bereits die Anwendung auf Eisen, dass diese Kopplungsphänomene unerwartet stark sein können (siehe Abb. 3). Die Genauigkeit dieser Methoden wurde durch Wissenschaftler des Argonne National Laboratory, Caltech, USA, in Röntgenstrahlexperimenten überprüft und bestätigt. Abbildung 3 verdeutlicht, dass mit den neuen *ab initio* Zugängen über den gesamten experimentellen Temperaturbereich thermodynamische Vorhersagen mit hoher Präzision möglich sind und diese damit eine exzellente Grundlage zur Bestimmung von Materialeigenschaften am Computer darstellen.

Berechnung von Phasendiagrammen

In magnetokalorischen Materialien wird der stärkste magnetokalorische Effekt erzielt, wenn sich die magnetischen Eigenschaften beim Anlegen eines Magnetfelds maximal ändern. Das ist insbesondere in der Nähe der besagten magnetischen kritischen Temperatur der Fall. Aber auch strukturelle Phasenübergänge, also plötzliche Änderungen der Gitterstruktur bei einer bestimmten Temperatur, wirken sich auf die Stärke der atomaren Schwingungen und damit den magnetokalorischen Effekt aus. Die Optimierung und Suche nach geeigneten Heusler-Materialien bedeutet daher in der Praxis, computergestützte Methoden zu nutzen, um diese beiden Übergangstemperaturen als Funktion der chemischen Zusammensetzung vorherzusagen.

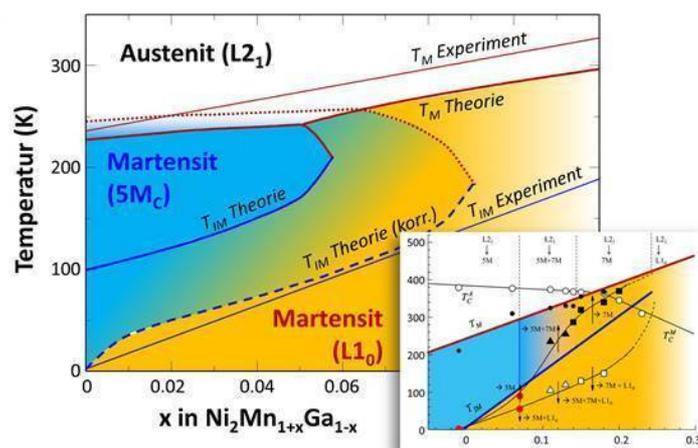


Abb. 4: Durch Computersimulationen berechnetes Phasendiagramm der Heusler-Legierung $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$. Das eingefügte Diagramm zeigt zum Vergleich die experimentellen Messungen für dieses Material. Die rote Linie beschreibt den strukturellen Übergang vom Austenit zum Martensit. Der blaue Bereich verdeutlicht den Stabilitätsbereich einer speziellen martensitischen Phase. Die schwarze Kurve (im eingefügten Diagramm) beschreibt den magnetischen Phasenübergang. [6]

© Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH

Die Qualität der Vorsage dieser Phasenübergänge durch die am MPI für Eisenforschung entwickelten Computersimulationen ist in **Abbildung 4** (Vergleich Theorie versus Experiment) zu erkennen [6]. Der entscheidende strukturelle Übergang in Heusler-Legierungen erfolgt zwischen der Hochtemperaturphase Austenit (weiße Fläche, Struktursymmetrie $L2_1$) und der Tieftemperaturphase Martensit (farbige Fläche). Letztere weist noch verschiedene Unterstrukturen (blaue versus orange Fläche, Struktursymmetrie $5M_C$ versus $L1_0$) auf, die ebenfalls starken Einfluss auf die Materialeigenschaften wie etwa die mechanische Stabilität haben. Es zeigt sich in den Simulationen, dass die korrekte Behandlung der Kopplung von Gitterschwingungen und magnetischen Anregungen auch für die Bestimmung der Übergangstemperaturen entscheidend ist.

Das Wechselspiel magnetischer und atomarer Anregungen wirkt sich bei den Heusler-Legierungen also doppelt aus: Zum einen ist es eine intrinsische Voraussetzung für die Existenz magnetokalorischer Eigenschaften, welche die Veränderung der Materialtemperatur durch ein äußeres Magnetfeld erlauben. Zum anderen ist es entscheidend für die strukturellen Übergangstemperaturen, die die Stärke des magnetokalorischen Effekts bestimmt. Da sich dank der Methodenentwicklung am MPI für Eisenforschung diese Art von Kopplungen nun akkurat erfassen lassen, können die Computersimulationen auch für eine systematische Vorhersage der optimalen Legierungszusammensetzungen dieser innovativen Kühlmaterialien verwendet werden.

Literaturhinweise

[1] **Uijtewaal, M. A.; Hickel, T.; Neugebauer, J.; Gruner, M. E.; Entel, P.**

Understanding the phase transitions of the Ni₂MnGa magnetic shape memory system from first principles

Physical Review Letters **102**, 035702 (2009) DOI:10.1103/PhysRevLett.102.035702

[2] **Körmann, F.; Hickel, T.; Neugebauer, J.**

Influence of magnetic excitations on the phase stability of metals and steels

Current Opinion in Solid State and Materials Science (2016) DOI:10.1016/j.cossms.2015.06.001

[3] **Körmann, F.; Grabowski, B.; Dutta, B.; Hickel, T.; Mauger, L.; Fultz, B.; Neugebauer, J.**

Temperature dependent magnon-phonon coupling in bcc Fe from theory and experiment

Physical Review Letters **113**, 165503 (2014) DOI:10.1103/PhysRevLett.113.165503

[4] **Körmann, F.; Dick, A.; Grabowski, B.; Hickel, T.; Neugebauer, J.**

Atomic forces at finite magnetic temperatures: Phonons in paramagnetic iron

Physical Review B **85**, 125104 (2012) DOI:10.1103/PhysRevB.85.125104

[5] **Zhou, L.; Körmann, F.; Holec, D.; Bartosik, M.; Grabowski, B.; Neugebauer, K.; Mayrhofer, P. H.**

Structural stability and thermodynamics of CrN magnetic phases from *ab initio* calculations and experiment

Physical Review B **90**, 184102 (2014) DOI:10.1103/PhysRevB.90.184102

[6] **Dutta, B.; Çakır, A.; Giacobbe, C.; Al-Zubi, A.; Hickel, T.; Acet, M.; Neugebauer, J.**

***Ab initio* prediction of martensitic and intermartensitic phase boundaries in Ni–Mn–Ga**

Physical Review Letters **116**, 025503 (2016) DOI:10.1103/PhysRevLett.116.025503