

*Der vorliegende Artikel illustriert die Bedeutung des Hochleistungsrechnens für die Entwicklung neuartiger energieeffizienter Materialien für elektronische Bauelemente sowie für die Energiegewinnung (Thermoelektrika), Energiespeicherung (Wasserspaltung) und Wärmetransport (magnetische Kühlung).*

# Neue Materialien errechnen

HPC in der Vorhersage neuartiger elektronischer und magnetischer Eigenschaften auf der Nanoskala mittels atomistischer quantenmechanischer Simulationen

Von Rossitza Pentcheva & Markus Ernst Gruner

Bei der Suche nach neuen Wegen, die Herausforderungen unserer hochtechnisierten Gesellschaft auf ökonomisch vertretbare Weise zu lösen, sind moderne Höchstleistungs-Computersysteme nicht mehr wegzudenken. Dies umfasst die Wertschöpfungskette in ihrer gesamten Länge, angefangen von der Optimierung von Prozessen und Abläufen auf der makroskopischen Skala bis hin zur Entdeckung und Ergründung neuer physikalischer Phänomene auf der Nanoskala, die komplett neue Lösungsansätze für etablierte Technologien bieten. Ein wichtiger Schwerpunkt liegt hier in der Entwicklung neuartiger Materialsysteme (für einen umfassenden Überblick über die gemeinsamen Aktivitäten der Universitätsallianz Ruhr im Bereich der Materialfor-

schung sei hier auf den kürzlich erschienenen Band 48 der Unikate „Materials Chain Ruhr“ verwiesen).

Der vorliegende Artikel soll nun den Beitrag der theoretischen Materialphysik im Bereich Hochleistungsrechnen zu diesem Aufgabenspektrum anhand konkreter Beispiele illustrieren – mit dem Fokus auf Materialien für elektronische Bauelemente sowie für die Energiegewinnung (Thermoelektrika), Energiespeicherung (Wasserspaltung) und Wärmetransport (magnetische Kühlung).

## Parameterfreie Berechnung von Materialeigenschaften

Die Grundlagen der modernen Verfahren zur theoretischen Bestimmung der physikalischen und che-

mischen Eigenschaften von Festkörpern und Molekülen gehen zurück auf den 1926 von Erwin Schrödinger eingeführten mathematischen Formalismus, der die exakte Beschreibung von atomaren und elektronischen Systemen in Form einer quantenmechanischen Wellengleichung erlaubt. Vorausgesetzt werden hierbei im Prinzip lediglich Informationen über beteiligte Atome und der zugehörigen Elektronen (bekannt aus dem Periodensystem der Elemente) und ihrer geometrischen Anordnung im Kristallgitter beziehungsweise im Molekül.

Die fundamentale Bedeutung dieser Entwicklung wurde bereits früh vorausgesehen, zum Beispiel von Paul Dirac, der zusammen mit Schrödinger 1933 den Nobelpreis für Physik für die Weiterentwicklung



Rossitza Pentcheva. Foto: Vladimir Unkovic

der Quantenmechanik erhielt. Dirac schrieb dazu 1929:

*„Die grundlegenden Physikalischen Gesetze, die für eine mathematische Theorie weiter Teile der Physik und der gesamten Chemie notwendig sind, sind damit vollständig bekannt und die einzige Schwierigkeit ist es daher, dass die exakte Anwendung dieser Gesetze zu Gleichungen führt, die zu kompliziert sind, um lösbar zu sein“.*

Im Hinblick auf die Materialphysik konnte diese Herausforderung erst mit Hilfe der modernen Computertechnologie ernsthaft angenommen werden. Seit Beginn der 1990er Jahre hat sich die kumulierte Rechenleistung der 500 weltweit größten Supercomputer alle vier Jahre beinahe verzehnfacht (Quelle: [www.top500.org](http://www.top500.org)). Demgegenüber steht ein immenser und mit der Genauigkeit der Beschreibung ansteigender numerischer Aufwand. Für den Siegeszug in der Festkörperphysik war deshalb eine Vereinfachung entscheidend, die bereits in den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts von Walter Kohn und seinen Mitstreiter\*innen vorangetrieben und konsequenterweise 1998 ebenfalls mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurde. Im Zuge der Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie wies Kohn nach, dass zur exakten Bestimmung der Grundzustandseigenschaften Schrödingers komplexe Wellenfunktion, die von den Positionen aller Elektronen im System abhängt, durch die viel einfachere Elektronendichte ersetzt werden kann und schlug ebenfalls eine sehr erfolgreiche Näherung für die mathematisch schwer zu fassenden Austausch- und Korrelationseffekte zwischen den Elektronen vor, die immer noch in vielen Arbeiten genutzt wird.

Auch heute sind diese Bemühungen noch lange nicht beendet. Die Notwendigkeit, immer größere Strukturen mit hoher Genauigkeit zu simulieren, erfordert stete Weiterentwicklung, sowohl im Bereich neuer Methoden als auch der Com-

putersysteme. Supercomputer, wie die im letzten Jahr an der UDE installierte „magnitUDE“ (Platz 279 der Top 500 Liste der schnellsten Supercomputer im Juni 2016), bieten Wissenschaftler\*innen die Möglichkeit, an dieser Entwicklung an vorderster Front zu partizipieren.

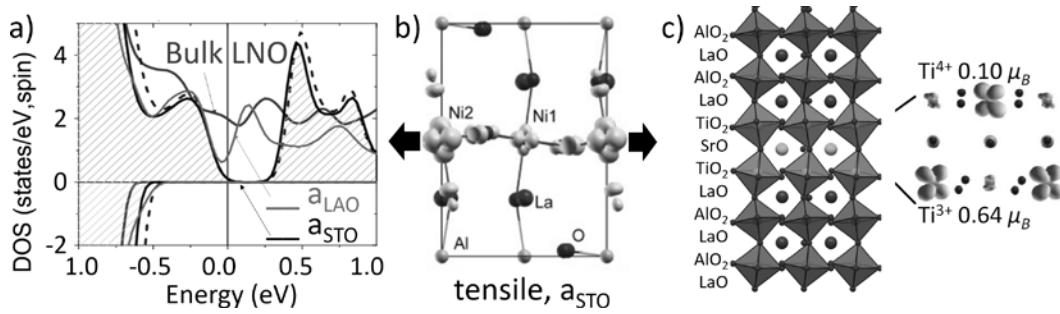
### **Oxidgrenzflächen als neue Materialien**

Die fundamentalen Grenzen der Miniaturisierung elektronischer Bauelemente erfordern die Entwicklung neuartiger Materialien mit maßgeschneiderter Funktionalität, die das Potential haben, konventionelle Halbleiter zu ersetzen. Eine vielversprechende Materialklasse sind die Übergangsmetalloxide. Zum einen sind sie weitverbreitet und damit kostengünstig, zum anderen sind sie umweltfreundlich und chemisch stabil. Des Weiteren zeigen sie selbst im Volumenmaterial eine Reihe spannender Eigenschaften wie Magnetismus, Ferroelektrizität, Supraleitung. Letztere sind das Ergebnis des komplexen Zusammenspiels von Gitter-, Spin-, Orbital- und Ladungs-Freiheitsgraden<sup>1</sup>.

In verschiedenen Anwendungen wie die Katalyse oder in elektronischen Bauelementen spielen Grenzflächen und Oberflächen eine zentrale Rolle. Oder, wie Herbert Kroemer in seiner Nobelpreis-Rede 2000 formulierte: „Die Grenzfläche ist das Bauelement“. Hier waren allerdings „nur“ herkömmliche Halbleitergrenzflächen gemeint. Die Grenzflächen von Übergangsmetalloxiden erscheinen noch interessanter, da sie neuartige elektronische und magnetische Eigenschaften aufweisen können, die nicht im Volumenmaterial vorhanden sind. Ein prototypisches Beispiel sind die Grenzflächen zwischen den einfachen nichtmagnetischen Bandisolatoren SrTiO<sub>3</sub> (STO) und LaAlO<sub>3</sub> (LAO), an denen sich ein zweidimensionales Elektrogenas ausbildet sowie magnetische und supraleitende Effekte einstellen. Die intensive Erforschung von

diesem und anderen Systemen hat sich zu einem florierenden Forschungsgebiet entwickelt. In 2007 hat die Zeitschrift „Science“ Oxidgrenzflächen als einen von zehn wissenschaftlichen Durchbrüchen identifiziert. Hierzu tragen zum einen die Entwicklung von Wachstumstechniken wie die Molekularstrahlepitaxie oder gepulste Laserdeposition bei, mit denen es heutzutage möglich ist, Oxidheterostrukturen mit atomarer Präzision aufzuwachsen. Die neue Funktionalität zusammen mit der Fähigkeit, diese Systeme experimentell zu realisieren, eröffnet eine vielversprechende Perspektive im Design funktionaler Materialien. Allerdings erfordern die Anwendungen ein fundamentales Verständnis der Phänomene und Mechanismen. Hierzu leisten Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen einen wesentlichen Beitrag. Die korrelierte Wechselwirkung zwischen den Elektronen der *d* und/oder *f*-Schalen und die komplexe Struktur stellen eine Herausforderung für die theoretische Beschreibung dar. Da die Rechenzeit quadratisch bis kubisch mit der Systemgröße ansteigt, ist für Heterostrukturen mit bis zu Hunderten von Atomen die Nutzung von Hochleistungsrechnern erforderlich. Für die Beschreibung korrelierter Elektronen sind Methoden über die Standard-Näherung für das Austausch-Korrelationsfunktional hinaus notwendig. Einige von diesen erhöhen den numerischen Aufwand um mindestens einer Größenordnung. Hinzu kommen gestiegene Anforderungen an Arbeitsspeicher und Laufzeiten, die auch nur mit Hilfe des High-Performance Computing erfüllt werden können.

Um ein fundamentales Verständnis für die Phänomene an Oxidgrenzflächen zu erzielen, müssen auch die Kontrollparameter für dieses Verhalten identifiziert und systematisch untersucht werden. Damit befasst sich ein von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördertes Projekt im Sonderforschungsbereich TR80 „Von elektro-



(1) a) Die Zustandsdichte (DOS) zeigt die Anzahl der Zustände pro Energieintervall an: Während im Volumenmaterial LNO ein Metall ist (nicht-verschwindende Zustandsdichte an der Fermi-Kante, dargestellt als dunkelgraue Linie, die besetzte von unbesetzten Zuständen trennt), öffnet sich bei dem  $(\text{LNO})_1/(\text{LAO})_1(001)$  Übergitter unter Zugspannung bei der lateralen Gitterkonstante von STO eine Bandlücke (schwarze Linie).  
 b) Die Elektronendichteverteilung der unbesetzten Zustände zeigt, dass dabei zwei inäquivalente Ni-Plätze (Ni1 und Ni2) mit größeren/kleineren magnetischen Momenten und Ni-O Bindungslängen entstehen.  
 c) Heterostruktur aus 4 LAO und 2 STO Schichten mit zwei polaren Grenzflächen von n-Typ. Der Elektronenüberschuss von 0.5 e/Ti Platz resultiert in einem Ladungs- und Orbital-geordneten Zustand mit  $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  Plätzen.

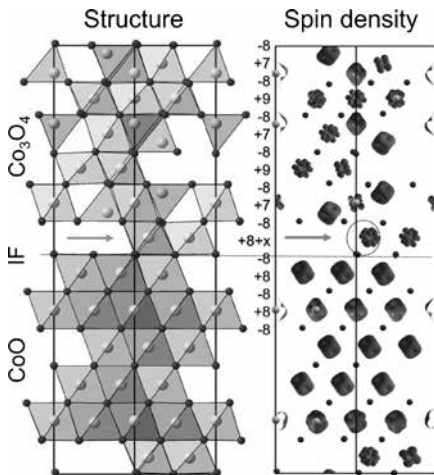
Quelle: a) und b) modifiziert aus A. Blanca-Romero and R. Pentcheva, Confinement induced metal-to-insulator transition in strained  $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$  superlattices, Phys. Rev. B 84, 195450 (2011). © American Physical Society, c) aus D. Doennig and R. Pentcheva, Control of orbital reconstruction in  $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N(001)$  quantum wells by strain and confinement, Sci. Rep. 5, 7909 (2015). © Nature Publishing Group

nischen Korrelationen zur Funktionalität“. Einige der identifizierten und untersuchten Parameter werden im Folgenden dargelegt. Die Ausbildung von Grenzflächen ist mit einer Brechung von Symmetrien verbunden. Diese kann zu einer weiteren Aufspaltung von Energieniveaus führen und damit zur selektiven Besetzung bestimmter Orbitale (Orbitalpolarisation) und folglich zu elektronischen Übergängen zum Beispiel von einem Metall zu einem Isolator (Metall-Isolator-Übergang: MIT). Diese Phänomene koppeln stark auch an die sogenannte epitaktische Verspannung, ausgeübt durch das Substrat, auf dem die Heterostrukturen aufwachsen (s. Abb. 1b und c). Durch die Variation des Substrats und damit des lateralen Gitterparameters lassen sich strukturelle Verzerrungen wie Verdrehungen und Verkipnungen der Oktaeder (s. Abb. 1c) gezielt verändern. Diese wiederum steuern den Orbitalüberlapp und können damit auch zum MIT führen. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Reduktion der Dimensionen (engl: „confinement“, „finite size effects“, „dimensional crossover“). Dabei

wird die Schichtdicke des aktiven Materials auf nur wenige Lagen reduziert. Ein Beispiel für das Zusammenspiel der reduzierten Dimensionen, der Verspannung und der elektronischen Korrelationen sind die Übergitter, die aus je einer Schicht des Bandisolators  $\text{LaAlO}_3$  und des korrelierten Metalls  $\text{LaNiO}_3$  aufgebaut sind. Hier zeigen Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen mit einem zusätzlichen Hubbard-Term (DFT+U), der den hier starken elektronischen Korrelationen Rechnung trägt, dass sich bei Zugspannung eine Bandlücke in der Bandstruktur öffnet und das System isolierend wird, obwohl  $\text{LaNiO}_3$  im Volumen bei allen Temperaturen metallisch ist (s. Abb. 1a). Als Ursache dafür wurde die Entstehung zweier inäquivalenter Ni-Ionen identifiziert (Ni1 und Ni2 in Abb. 1b). Diese unterscheiden sich stark in ihrem magnetischen Moment, sowie in den Bindungslängen zum umgebenden Sauerstoff<sup>2</sup>.

Eine weitere Möglichkeit, neuartiges Verhalten einzustellen, ist die Ausnutzung der Polarität von Grenzflächen. Zum Beispiel wechseln sich in  $\text{Sr}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}^{2-}_3$  in der (001)

Richtung  $\text{SrO}$ - und  $\text{TiO}_2$ -Lagen, die formell neutral sind. Im Gegensatz dazu sind die  $(\text{LaO})^+$  und  $(\text{AlO}_2)^-$  Schichten in  $\text{La}^{3+}\text{Al}^{3+}\text{O}^{2-}_3$  jeweils positiv und negativ geladen. Damit ergibt sich an den Grenzflächen, die entweder aus einer  $\text{LaO}$ - und  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{SrO}$ - und  $\text{AlO}_2$  Abfolge bestehen, eine Elektronen- (*n*-Typ) oder Loch- (*p*-Typ) dotierte Grenzfläche. An der *n*-Typ Grenzfläche zwischen LAO und STO, wie oben bereits erwähnt, führt die elektrostatische Dotierung zu einer Teilbesetzung des ursprünglich leeren *3d*-Bandes von Ti und damit zur Entstehung eines zweidimensionalen Elektrogenes. Dabei hängt das Verhalten stark von der Probengeometrie (Heterostruktur oder dünner Film) ab. Wenn man in einer Heterostruktur mit *n*-Typ Grenzflächen die Schichtdicke bis auf zwei Monolagen reduziert, so lokalisiert die überschüssige Ladung auf jedem zweiten Ti-Ion in der Grenzflächenschicht und es kommt zu Ladungsordnung von  $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  mit einer abwechselnden Besetzung des  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  Orbitals an den  $\text{Ti}^{3+}$  Plätzen (s. dazu die Elektronendichteverteilung um die Fermi-Kante in Abb. 1c)<sup>3</sup>.



(2) Seitenansicht und Spindichte der Heterostruktur bestehend aus den Antiferromagneten Cobalt-Monoxid (CoO) und Cobalt-Spinell ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Insbesondere ergibt sich an der Grenzfläche eine Ladungsdiskontinuität, die zur Reduktion eines oktaedrischen  $\text{Co}^{3+}$  auf der Spinellseite zu  $\text{Co}^{2+}$  mit einem nichtkompensierten magnetischen Moment führt. Quelle: modifiziert aus Zi-An Li, N. Fontañá-Troitiño, A. Kovács, S. Liébana-Viñas, M. Spasova, R. E. Dunin-Borkowski, M. Müller, D. Doennig, R. Pentcheva, M. Farle and V. Salgueiriño, *Electrostatic doping as a source for robust ferromagnetism at the interface between antiferromagnetic cobalt oxides*, *Sci. Rep.* 5, 7997 (2015), © Nature Publishing Group

Polare Diskontinuitäten treten nicht nur in Perowskiten auf, sondern auch in vielen anderen Heterostrukturen, zum Beispiel führen sie an den Grenzflächen zwischen Hematit ( $\alpha\text{-O}_3$ ) und Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ )<sup>4</sup> oder CoO (Kochsalzstruktur) und Spinell ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) zur Entstehung von Ferromagnetismus zwischen antiferromagnetischen Isolatoren (s. Abb. 2). Die theoretische Untersuchung des letzteren Systems hat zur Aufklärung des robusten ferromagnetischen Signals oberhalb der Raumtemperatur in  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  Kern-Hülle-Nanopartikeln in der AG Farle (UDE) beigetragen<sup>5</sup>.

Zurzeit verschiebt sich das Interesse von den viel untersuchten (001)-ausgerichteten Perowskit-Heterostrukturen zu Systemen mit (111)-kristallographischer Orientierung wie in Abbildung (3d) gezeigt. Dabei ändert sich zum einen die Abfolge der Schichten in der  $\text{ABO}_3$

Struktur von  $\text{AO-BO}_2\text{-AO}$  in der (001)-Richtung zu  $\text{AO}_3\text{-B-AO}_3$  in der (111)-Richtung (s. Abb. 3d). Das Besondere daran ist, dass je zwei B-Schichten ein nicht-planares Honigwabengitter ausbilden (s. Draufsicht in Abb. 3d). Dieses Strukturmuster zeigt nicht nur strukturelle Analogien zu Graphen und anderen topologischen Isolatoren, sondern verspricht durch die Präsenz von  $d$ -Elektronen anstelle der sonst üblichen  $s$ - und  $p$ -Bindungen zusätzliche Funktionalität. Des Weiteren hat Haldane – einer der Nobelpreisträger für Physik 2016 – bereits 1988 in Modellrechnungen vorhergesagt, dass auf einem Honigwabengitter ein sogenannter Chern-Isolator stabilisiert werden kann. Die Chern-Isolatoren unterscheiden sich von den topologischen Isolatoren darin, dass bei ihnen die Zeitinversionssymmetrie gebrochen ist (also ferromagnetisch sind) und damit kein externes Magnetfeld notwendig ist für ihre Funktion zum Beispiel in zukünftigen Bauelementen. Die Herausforderung liegt darin, geeignete Materialien zu identifizieren, die dieses Verhalten zeigen und zudem Bandlücken aufweisen mit einer Größe, die Raumtemperatur-Anwendungen erlaubt.

Durch systematische DFT+U-Rechnungen mit einem zusätzlichen Hubbard-Term konnten mehrere Systeme mit unterschiedlicher  $d$ -Bandbesetzung identifiziert werden, die eine Bandstruktur wie bei Graphen aufweisen mit zwei sich linear kreuzenden Bändern am K-Punkt (s. Abb. 3a). Der Kreuzungspunkt – der sogenannte Dirac-Punkt – liegt dabei an der Fermi-Kante als höchst besetztes Niveau. Das Mangan-basierte Honigwabengitter ( $\text{LaMnO}_3$ ) eingebettet in  $\text{LaAlO}_3(111)$  wurde als ein vielversprechender Kandidat identifiziert, da die Spin-Bahn-Kopplung, die typischerweise für  $3d$ -Materialien klein ist, hier einen großen Effekt zeigt (Abb. 3c). Dabei öffnet sich eine Bandlücke von 150 meV, die ausreichend für Raumtemperaturan-

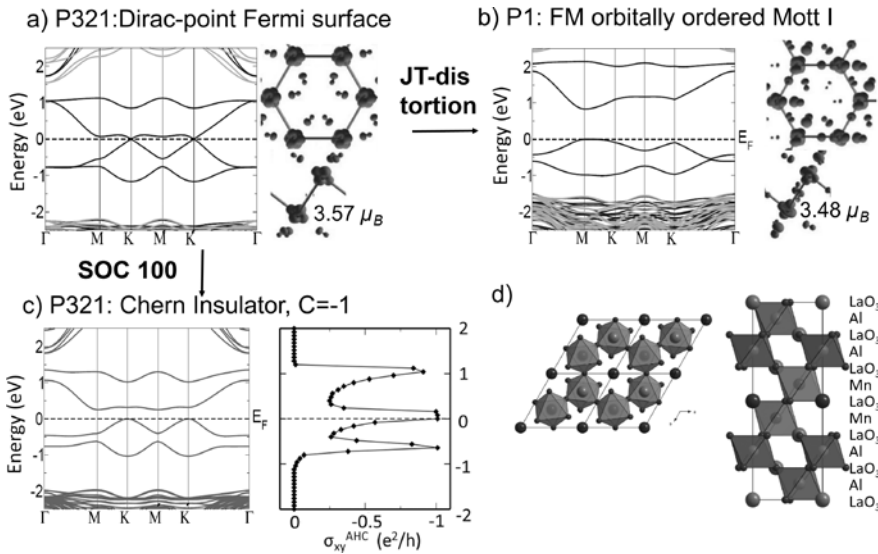
wendungen ist. Die weitere Analyse der anomalen Hall-Leitfähigkeit (Abb. 3c) zeigt, dass dieses System ein Chern-Isolator ist, wenn strukturelle Verzerrungen, die es zu einem Mott-Isolator machen (Abb. 3b), unterdrückt werden<sup>6</sup>. Dieser metastabile Zustand kann zum Beispiel durch gezielte Anregungen erreicht werden. Mit den Erkenntnissen aus dieser Untersuchung, insbesondere was die Rolle der  $d$ -Band-Besetzung betrifft, wurden weitere Kandidaten in der  $4d$ - und  $5d$ -Reihe ermittelt<sup>7</sup>.

### Maßgeschneiderte Thermoelektrika mit Oxidischen Multilagensystemen

Neben der Erforschung dieser und ähnlicher exotischer elektronischer Systeme befasst sich ein weiteres Projekt im SFB/TR80 mit der Optimierung von oxidischen Thermoelektrika. Die Rückgewinnung von Energie ist ein wichtiger Schritt zur effizienteren Nutzung unserer Ressourcen. Eine interessante Möglichkeit bieten hier thermoelektrische Generatoren, die Temperaturunterschiede direkt in elektrische Arbeit umsetzen können. Ihr Wirkungsgrad ist durch die verfügbaren Materialien limitiert, die durch einen dimensionslosen Gütefaktor

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_E + \kappa_G}$$

quantifiziert werden. Hierbei ist im Zähler  $T$  die Arbeitstemperatur,  $S$  der Seebeck-Koeffizient, der den Zusammenhang zwischen Temperaturdifferenz und elektrischer Spannung beschreibt,  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit. Im Nenner finden wir die Wärmeleitfähigkeit des Materials, sie setzt sich zusammen aus der durch die Elektronen vermittelten Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_E$ , die eng mit der elektrischen Leitfähigkeit zusammenhängt und der Wärmeleitfähigkeit des Kristallgitters  $\kappa_G$ , die auf den Schwingungen der Atome beruht und damit von  $\kappa_E$  und  $\sigma$  weitgehend unabhängig ist. Die besten derzeit bekannten Thermoelektrika wie zum



(3) Bandstruktur und Elektronendichteverteilung von  $(\text{LaMnO}_3)_2/(\text{LaAlO}_3)_4(111)$  a) mit zwei äquivalenten Mn-Untergittern (P321 Symmetrie); b) nach einer strukturellen Verzerrung (Jahn-Teller-Effekt) und c) ausgehend von a) nach Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung (SOC). Die Bandstruktur in a) zeigt eine lineare Kreuzung der Bänder am K und  $K'$  Punkt exakt am Fermi-Niveau. Durch die SOC öffnet sich eine Bandlücke und die Berechnung der anomalen Hall-Leitfähigkeit ergibt, dass das System ein Chern-Isolator ist. Andererseits führt die Jahn-Teller Verzerrung in b), die dem Grundzustand entspricht, zu einem trivialen Mott-Isolator aufgrund der Orbitalordnung auf den zwei jetzt inäquivalenten Mn-Untergittern. d) Drauf- und Seitenansicht der Simulationzelle. Die Draufsicht zeigt das nichtplanare Honigwabengitter.

Quelle: modifiziert aus D. Doennig, S. Baidya, W.E. Pickett and R. Pentcheva, Design of Chern and Mott insulators in buckled 3d oxide honeycomb lattices, Phys. Rev. B 93, 165145 (2016) © American Physical Society

Beispiel  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  besitzen einen ZT im Bereich von eins. Verbesserungen können beispielsweise durch Nanostrukturierung erzielt werden, die den Beitrag des Gitters zur Wärmeleitung erheblich verringern kann<sup>8,9</sup>.

Zwar erreichen Übergangsmetalloxid-Thermoelektrika zurzeit noch nicht die ZT-Werte von Halbleiter-basierten Thermoelektrika, sind aber durch ihre thermische Stabilität interessant für Hochtemperatur-Anwendungen. Weiteres Potential für Verbesserung bergen die Orbital-Freiheitsgrade, die Reduktion der Dimensionen oder die Rolle der vom Substrat ausgeübten Verspannung. Diese, insbesondere die gezielte Optimierung der elektronischen Eigenschaften, sind Gegenstand der Untersuchungen in einem weiteren Forschungsprojekt im SFB/TR80 gemeinsam mit Wissenschaftler\*innen der Universität Augsburg und des MPI in Stuttgart.

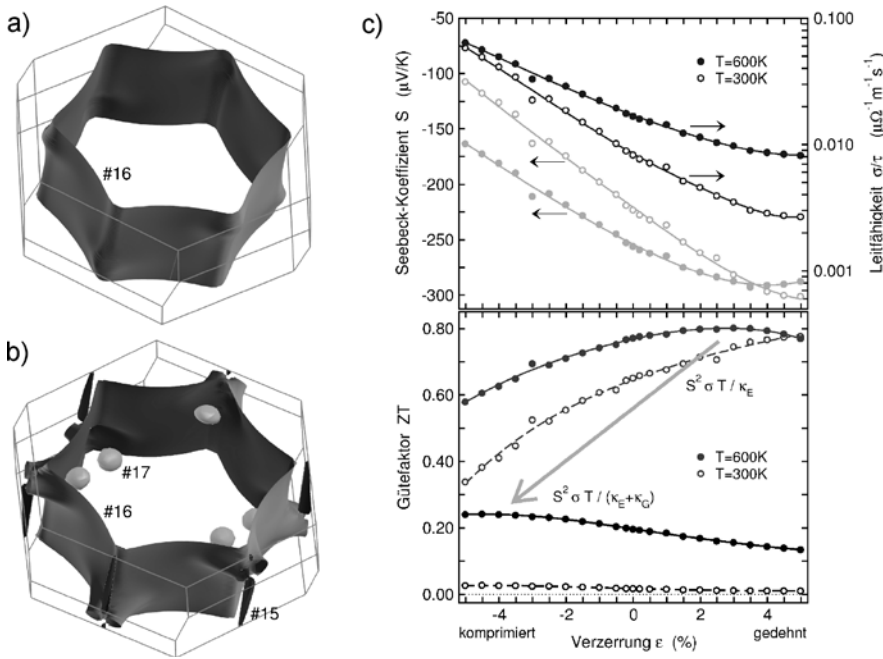
Bis auf  $\kappa_G$  lassen sich alle Größen, die in die Gleichung für ZT eingehen, mit Input aus den DFT-Rechnungen im Rahmen der semiempirischen Boltzmann-Transport-Theorie bestimmen. Diese besitzt als einzigen Parameter eine Zeitkonstante  $\tau$ , die die Relaxation des Systems ins Gleichgewicht beschreibt, während alle anderen relevanten Größen aus Elektronenstrukturrechnungen gewonnen werden können. Relaxationszeit und  $\kappa_G$  erhält man wiederum durch den Vergleich mit dem Experiment oder weiterführenden Berechnungen.

Für ein optimales ZT ist es wichtig, dass die unterschiedlichen Beiträge zur Leitfähigkeit gut ausbalanciert sind. Einen besonders großen Seebeck-Koeffizienten S erhält man in der Regel, wenn die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  sehr klein wird. Dann wird zwar auch  $\kappa_E$  klein, aber  $\kappa_G$  begrenzt weiterhin die Performance. Umgekehrt, wenn  $\sigma$  groß ist, ist auch

$\kappa_E$  groß während S klein wird. Bei Halbleitern stellt man den besten Kompromiss für  $\sigma$  meist durch gezielte Verunreinigungen, das heißt das Dotieren mit Fremdatomen, ein. In Materialien mit stark anisotroper, d.h. richtungsabhängiger Leitfähigkeit lässt sich ein ähnlicher Effekt auch durch mechanische Verspannung erreichen.

Am besten lässt sich der Zusammenhang zwischen elektronischer Struktur, epitaktischer Verspannung und thermoelektrischen Eigenschaften an einem einfachen System wie den „natürlichen Multilagensystemen“  $\text{PdCoO}_2$  und  $\text{PtCoO}_2$  verdeutlichen<sup>10</sup>. Diese bestehen abwechselnd aus einer isolierenden Schicht aus  $\text{CoO}_6$ -Oktaedern und einer metallischen Lage von  $\text{PdO}_2$ - beziehungsweise  $\text{PtO}_2$ -„Hanteln“, die sich jeweils ein Sauerstoffatom teilen. Das führt zu sehr guten Leitfähigkeitseigenschaften in der Ebene, während senkrecht dazu, in Richtung der Stapelfolge, das Material nahezu isolierenden Charakter hat. Für die Transporteigenschaften sind hier wiederum die höchsten besetzten Zustände an der Fermi-Energie  $E_F$  verantwortlich, die sich mit geringem Energieaufwand anregen lassen.

Aufschlussreich ist daher die dreidimensionale, räumliche Auftragung der elektronischen Zustände an der Fermi-Energie, die sogenannte Fermi-Fläche (Abb. 4a). Die Auftragung erfolgt im reziproken Raum, der Fourier-Transformation des Ortsraums. Die Koordinaten entsprechen dann dem Impuls der Elektronen im Kristallgitter. Die Anisotropie in der Leitfähigkeit zeigt sich nun in dem quasi-zweidimensionalen Charakter der Fermi-Fläche, die eine hexagonale Struktur in der Ebene aufweist, sich senkrecht dazu aber fast unverändert fortsetzt. Das bedeutet, dass in senkrechter Richtung die Energie der Elektronen nahezu unabhängig von ihrem Impuls ist, was im Sinne der Newtonschen Mechanik einer unendlichen beziehungsweise sehr großen Masse entspricht, die die Beweglich-



(4) (a) Die Fermi-Fläche von  $\text{PtCoO}_2$  des unverzerrten Kristallgitters ergibt ein quasi-zweidimensionales Sechseck, das nahezu unverändert in der dritten Dimension fortgesetzt wird. Nur das 16. Band trägt zur Leitfähigkeit bei. (b) Bei einer kompressiven Verspannung des Gitters in der Ebene der  $\text{CoO}_6$ - und  $\text{PtO}_2$ -Schichten tragen zwei weitere Elektronenbänder bei und der quasi-zweidimensionale Charakter geht verloren. (c) Thermoelektrische Eigenschaften von  $\text{PtCoO}_2$  senkrecht zu den Schichtebenen aufgetragen als Funktion der epitaktischen Verzerrung aus unseren Rechnungen für zwei verschiedene charakteristische Temperaturen  $T=300\text{K}$  und  $T=600\text{K}$ . Sowohl der Seebeck-Koeffizient  $S$  als auch die elektrische Leitfähigkeit lassen sich durch Verspannung des Gitters stark variieren. Im unteren Teil ist die daraus berechnete Gütezahl  $ZT$  aufgetragen. Vernachlässigt man die Wärmeleitfähigkeit des Gitters erhält man einen sehr guten Wert von 0.8 für eine drei Prozent-Dehnung. Trägt man jedoch auch  $\kappa_G$  Rechnung, verringert sich  $ZT$  auf maximal 0.25, was dann jedoch bei einer kompressiven Verzerrung von vier Prozent erreicht wird. Entlang der Schichtebenen bleiben  $S$  und  $ZT$  hingegen klein.

Quelle: Fermi-Flächen und Simulationsdaten entnommen aus M. E. Gruner, U. Eckern and R. Pentcheva, Impact of strain-induced electronic topological transition on the thermoelectric properties of  $\text{PtCoO}_2$  and  $\text{PdCoO}_2$ , Phys. Rev. B 92, 235140 (2015). © American Physical Society

keit der Ladungsträger in dieser Richtung stark einschränkt.

Die elektronischen Zustände an der Fermi-Energie gehören bislang alle zu einem einzigen Band, das vornehmlich von Pt-Elektronen besetzt wird. Setzt man das Material einer mechanischen Verspannung aus, zum Beispiel indem man das Oxid epitaktisch auf einem Substrat aufwächst, das eine kleinere Gitterkonstante hat, durchstoßen weitere Elektronenbänder die Fermi-Kante und tragen zur Leitfähigkeit bei. In Abbildung (4b) äußert sich das darin, dass weitere Strukturen hinzukommen und die Fermi-Fläche nun auch in senkrechter Richtung räumlich variiert, was die

Leitfähigkeit in dieser Richtung stark verbessert. Solche charakteristischen Änderungen der Fermi-Fläche werden auch als elektronischer topologischer Übergang bezeichnet. Abbildung (4c) zeigt nun für  $\text{PtCoO}_2$  die Auswirkungen einer epitaktischen Verspannung auf die wichtigsten thermoelektrischen Eigenschaften und  $ZT$  für elektronischen Transport senkrecht zu den Schichtebenen. Man erkennt, dass auf diese Weise  $S$  um den Faktor drei und  $\sigma$  sogar um eine Größenordnung variiert werden kann. Das hat deutliche Auswirkungen auf den Gütefaktor  $ZT$ . Vernachlässigt man zunächst die Wärmeleitfähigkeit des

Gitters, so würde bei einer Temperatur von 600K man einen sehr guten Wert von 0.8 bei einem gedehnten System erwarten, bei dem die Fermi-Fläche noch glatter und zweidimensionaler ist als im nicht verspannten System. Rechnet man jedoch  $\kappa_G$  mit hinzu, sinkt  $ZT$  auf einen immer noch passablen Wert von 0.25. Nun wird  $ZT$  jedoch maximal bei einer kompressiven Verspannung, bei der sich der oben beschriebene elektronische topologische Übergang zeigt. Dies muss bei der experimentellen Realisierung berücksichtigt werden und demonstriert, wie wichtig quantenmechanische Simulationen für das konkrete Design thermoelektrischer Systeme sind.

Während die oben gezeigten anisotropen Transporteigenschaften in einem Volumensystem auftreten, beschäftigen sich unsere gegenwärtigen Untersuchungen mit komplexeren Multilagensystemen, die weit mehr Rechenleistung benötigen. Die Kombination verschiedener Oxide in Heterostrukturen kann nicht nur die Leitfähigkeit verbessern sondern auch  $\kappa_G$  minimieren. Ein konkretes Beispiel sind Heterostrukturen, die aus  $\text{LaNiO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$  bestehen<sup>11</sup>, bei denen die Polarität der Grenzflächen ausgenutzt wird, um kompatible  $n$ - und  $p$ -Typ Thermoelektrika zu erzeugen.

In einem weiteren Projekt innerhalb des von der DFG geförderten SPP1613 „Regenerativ erzeugte Brennstoffe durch lichtgetriebene Wasserspaltung: Aufklärung der Elementarprozesse und Umsetzungsperspektiven auf technologische Konzepte“, werden die Eigenschaften oxidischer Anodenmaterialien für die Wasserspaltung optimiert. Zum Beispiel wurde kürzlich eine verbesserte Leistung durch Variation der Zusammensetzung von Kobalt/Nickel Ferrit erzielt.<sup>12</sup>

### Materialien für die Kühlsysteme von morgen

In unserer Gesellschaft macht die Erzeugung von Kälte einen signifi-

kanten Anteil am industriellen und privaten Energiebedarf aus. Heutige Kühlschränke und Klimaanlage arbeiten meist noch nach dem Gas-Kompressor-Prinzip. Insbesondere energieeffiziente Anlagen werden dabei oft noch mit klimaschädlichen Gasen betrieben, wie zum Beispiel den Fluorkohlenwasserstoffen FKW. Alternative Kühlmittel sind oft entweder weniger effizient, giftig (Ammoniak), brennbar (HFO-1234yf) oder können nur bei hohen Drücken eingesetzt werden (Kohlendioxid) – was den Einsatz und die Wartung der Geräte einschränkt. Eine vielversprechende Alternative bieten Festkörper-basierte Kühlsysteme, die magnetische, ferroelektrische oder strukturelle Phasenübergänge für den Wärmetransport nutzen.

Setzt man ein Gas nahe der Kondensationstemperatur einem hydrostatischen Druck aus, verflüssigt es sich und gibt die Umwandlungswärme an die Umgebung ab. Nimmt man den Druck adiabatisch weg, das heißt während kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden kann, kühlt das Medium ab und kann dann beim Verdampfen Wärme aus dem Inneren des Kühlgerätes aufnehmen. Ein magnetisches Kühlsystem funktioniert analog. An Stelle des Kompressors tritt ein hinreichend starkes, variables Magnetfeld das beispielsweise durch rotierende Permanentmagnete erzeugt werden kann. Dieses ordnet ein ferromagnetisches Material nahe der Curie-Temperatur, das sich dabei erwärmt. Nachdem die Wärme an die Umgebung abgegeben worden ist, nimmt man das Feld adiabatisch weg und das Material kühlt wieder ab, während es in den magnetisch ungeordneten (paramagnetischen) Zustand zurückkehrt, und kann somit überschüssige Wärme von der kalten Seite aufnehmen.

Das Prinzip der magnetischen Kühlung ist schon sehr lange bekannt und wurde bereits 1933 von William Giauque genutzt, um für seine im Jahr 1949 mit dem Nobel-

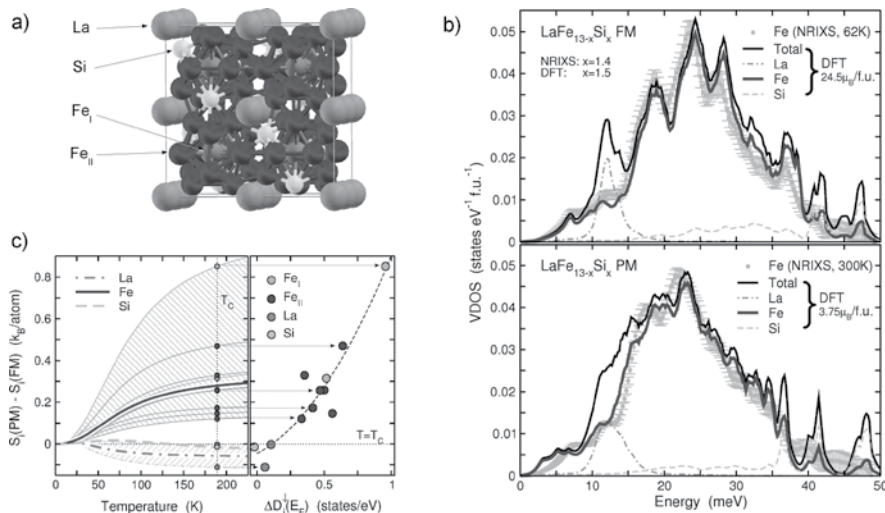
preis für Chemie geehrte Arbeit Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts zu erreichen. Dennoch rückte seine Anwendung bei Raumtemperatur in Kühlschränken und Klimaanlage erst in den 1990er Jahren in den Fokus der Forschung und kommerzielle Prototypen wurden erst in den letzten Jahren vorgestellt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Kühlgeräten, die auf eine über 100-jährige Entwicklungsgeschichte zurückblicken dürfen, müssen alternative magnetokalorische Kühlsysteme aus dem Stand kommerziell erfolgreich sein. Dies erfordert einen hohen Entwicklungsstand von Beginn an, insbesondere auch was die verwendeten Materialien betrifft. Für die Massenanwendung müssen die Materialien umweltfreundlich und ungiftig sein, effizient arbeiten und dürfen natürlich auch keine exorbitant teuren oder potentiell knappen Rohstoffe enthalten. Sie sollten eine hohe adiabatische Temperaturänderung in moderaten Magnetfeldern von 1 bis 2 Tesla zeigen, die von herkömmlichen Permanentmagneten erzeugt werden können, in Verbindung mit einer großen isothermen Entropieänderung am Phasenübergang. Für eine maximale Performance sollte der Phasenübergang erster Ordnung, das heißt diskontinuierlich, sein und darf zudem nur eine minimale Hysterese aufweisen, da diese mit Energiedissipation, das heißt Verlusten verbunden ist. Gleichwohl stehen bereits heute eine Reihe vielversprechender Kandidaten für diese Aufgabe bereit. Die nach obigen Gesichtspunkten interessantesten Materialklassen sind  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ ,  $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ , and Ni-Mn-basierte Heusler-Legierungen<sup>13</sup>.

Im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Schwerpunktprogramms SPP1599 „Kalorische Effekte in ferroischen Materialien: Neue Konzepte der Kühlung“, nehmen an der Universität Duisburg-Essen theoretische und experimentelle Gruppen an der Suche nach verbesserten Materialien teil. Ziel ist es, zunächst

ein grundlegendes Verständnis über die physikalischen Mechanismen zu gewinnen, die zu einer guten Performance oder auch Hysterese führen, um diese dann gezielt zu beeinflussen. Mit Hilfe dieser Information können neue Strategien entwickelt werden, wie die magnetokalorischen Eigenschaften der Materialsysteme gezielt verbessert werden können. Während zum Beispiel der Gesamtbetrag der isothermen Entropieänderung experimentell durch Kalorimetrie gut zu bestimmen ist, bereitet es im Experiment deutlich größere Probleme, die entsprechenden Teilbeiträge der verschiedenen mikroskopischen Freiheitsgrade, repräsentiert durch magnetische Ordnung, Gitterdynamik und elektronische Struktur, zu identifizieren und damit deren Relevanz für die magnetokalorischen Eigenschaften des Materials aufzuklären. Abhilfe können hier moderne, parameterfreie Elektronenstrukturrechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) schaffen. Diese sind in der Lage, ohne empirische Parameter das Zusammenspiel von elektronischen, magnetischen und Gitterfreiheitsgraden auf der elektronischen Skala zu quantifizieren. Durch die Kombination von großskaligen DFT-Rechnungen und inelastischer Röntgenstreuung an resonanten Atomkernen (nuclear resonant inelastic X-ray scattering, NRIXS), die am Argonne National Laboratorium durchgeführt wurden, konnten wir so zusammen mit den experimentellen Arbeitsgruppen von Heiko Wende aus Duisburg-Essen, von Oliver Gutfleisch aus Darmstadt und Beatriz Roldán Cuenya aus Bochum für das technologisch wichtige System  $\text{La}(\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5})_{13}$  demonstrieren, dass die Gitterschwingungen einen wesentlichen Anteil zur isothermen Entropieänderung beitragen<sup>14</sup>.

Die Schwierigkeit für die theoretische Beschreibung liegt vor allem in der Größe des zu berechnenden Systems. Die kubische Einheitszelle von  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  beherbergt 112 Atome (Abb. 5a). Für einen Si-Anteil





(5) (a) Einheitszelle von  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  mit insgesamt 112 Atomen ( $8x\text{La}$ ,  $12x\text{Si}$ ,  $92x\text{Fe}$ ). (b) Vergleich der mit NRIXS gemessenen Phononzustandsdichten (VDOS) für  $^{57}\text{Fe}$  als Funktion der Phononen-Energie (helle Kreise mit Fehlerbalken) mit den mittels DFT berechneten Daten (Linien), sowohl in der ferromagnetischen Phase (oben) als auch in der paramagnetischen (unten). Die dickeren Linien beschreiben die partielle Fe-VDOS, die sehr gut mit dem Experiment übereinstimmt. Die dünnere schwarze Linie markiert die gesamt-VDOS, während die punktierten und gestrichelten Linien den Anteil der anderen beiden Elemente wiedergeben. (c) Linke Seite: Aus der VDOS berechnete Entropiedifferenz zwischen der ferromagnetischen (FM) und der paramagnetischen (PM) Phasen. Die dicken Linien beschreiben den Mittelwert für die jeweilige Atomsorte. Die dünnen Linien die Entropiedifferenz  $\Delta S_i$  für jeden Gitterplatz  $i$ . Rechte Seite: Die lokalen  $\Delta S_i$  (jeweils bestimmt an der Curie-Temperatur  $T_C$ ) aller Gitterplätze korrelieren direkt mit der Änderung der lokalen elektronischen Zustandsdichte an der Fermi-Energie  $\Delta D_i(E_F)$ , was eine enge Kopplung zwischen magnetischer Ordnung, elektronischer Struktur und Gitterentropie beweist.

Quelle: Grafiken entnommen aus M. E. Gruner, W. Keune, B. Roldan Cuenya, C. Weis, J. Landers, S. I. Makarov, D. Klar, M. Y. Hu, E. E. Alp, J. Zhao, M. Krautz, O. Gutfleisch und H. Wende, Element-Resolved Thermodynamics of Magnetocaloric  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ , Phys. Rev. Lett. 114, 057202 (2015). © American Physical Society

von  $x=1.5$  können wir zwar auf eine vereinfachte primitive Zelle mit 28 Atomen zurückgreifen, die Bestimmung der Vibrationsfreiheitsgrade erfordert jedoch deren Vervielfachung auf 224 Atome. Damit müssen insgesamt 1744 Valenz-Elektronen in unsere Rechnung mit einbezogen werden, was nur auf massiv-parallelen Supercomputersystemen wie der Cray XT/6m oder magnitUDE an der Universität Duisburg-Essen möglich ist.

Um die Schwingungsmoden des Kristallgitters zu bestimmen, werden einzelne Atome aus ihren Gleichgewichtspositionen ausgelenkt und mittels DFT die rücktreibenden Kräfte berechnet, mit denen die deformierten Elektronenwolken die Ionenrümpfe wieder in ihre ursprünglichen Positionen zurück-

ziehen. In einer einfachen Anschauung kann man sich das Kristallgitter als periodisches System von Federn denken, die zwischen den Atomen in der Gleichgewichtslage gespannt sind (Born-von-Kármán-Modell). Die entsprechenden Federkonstanten ergeben sich aus den oben beschriebenen rücktreibenden Kräften, deren Kenntnis die Berechnung der Schwingungsmoden und Eigenfrequenzen in dem jeweiligen Kristallgitter erlaubt. Insgesamt waren für die vollständige Bestimmung der Kraftkonstantenmatrix beider Phasen 112 solcher Rechnungen nötig. Relevant für die thermodynamischen Eigenschaften wie die spezifische Wärmekapazität oder die Gitterentropie ist die Verteilung (Anzahl) der Schwingungsmoden, die mit einer vorgegebenen Energie

angeregt werden können, die sogenannte Phonon-Zustandsdichte (vibrational density of states, VDOS). Diese kann experimentell mit NRIXS bestimmt werden. Dabei werden mit harter Röntgenstrahlung die Atomkerne selbst angeregt – in diesem Fall das Isotop  $^{57}\text{Fe}$  – und die Energie der gleichzeitig angeregten Gitterschwingungen gemessen werden. Im Gegensatz zum theoretischen Ansatz erhält man damit jedoch nur die Beiträge von  $^{57}\text{Fe}$ . Die Abbildungen (2b) und (2c) zeigen, dass die theoretischen Vorhersagen für die Beiträge von Fe nahezu perfekt mit den gemessenen partiellen Phononen-Zustandsdichten übereinstimmen, sowohl in der ferro- als auch in der antiferromagnetischen Phase. Das erlaubt uns, die Rechnungen zu nutzen, um die Entropiedifferenz auch für die anderen Elemente oder sogar gitterplatzabhängig zu bestimmen (Abb. 5c).

Der Vergleich der beiden Teilgrafiken in Abbildung (5b) zeigt aber auch, dass sich die Form der Kurven abhängig vom magnetischen Zustand signifikant unterscheiden, die Verteilung der Gitterschwingungen also stark von der magnetischen Ordnung abhängt. Auch dies lässt sich mit Hilfe der elektronischen Struktur aufklären. Die Zahl der Elektronen im höchsten besetzten Zustand, der Fermi-Energie  $E_F$  spielen dabei eine besondere Rolle, da diese mit dem geringsten Aufwand bei einer Verformung des Kristallgitters umverteilt werden können. Die magnetische Unordnung resultiert in einer starken Erhöhung der Zahl der elektronischen Zustände an der Fermi-Energie  $E_F$ . Dadurch wird das Gitter weicher, was wiederum die Gitterentropie vergrößert. Dieser Zusammenhang gilt lokal für jedes einzelne Atom, was durch die starke Korrelation an jedem Gitterplatz  $i$  zwischen der Änderung der elektronischen Zustandsdichte  $\Delta D_i(E_F)$  und der Entropieänderung  $\Delta S_i$  in Abbildung (5c) aufgezeigt wird. Letztlich konnten wir also zeigen, dass die magnetischen, elektronischen und

Gitterfreiheitsgrade in diesem System eng miteinander verwoben sind und gemeinsam zu den guten magnetokalorischen Eigenschaften dieses Materials beitragen. Das genaue Verständnis dieser Mechanismen ermöglicht uns nun die gezielte Veränderung des Materials, beispielsweise durch Hinzulegen anderer Elemente, um unerwünschte Eigenschaften wie die Umwandlungshysterese zu minimieren, ohne die positiven Eigenschaften nachhaltig einzuschränken.

---

### Summary

State-of-the-art supercomputers have meanwhile become an indispensable tool in the quest for new materials addressing the technological challenges of our society. One important strategy is a knowledge-based search relying on the understanding of materials properties on the electronic scale with parameter-free, material-specific calculations in the framework of density functional theory. This method yields an accurate, quantum-mechanical access to materials properties, which is independent from experiment but in turn also very computationally expensive, in particular, when the size of investigated systems becomes large. Further challenges concern the treatment of electron-electron interactions. Within this contribution, we illustrate how high performance computing contributes to this task using three paradigmatic examples related to interface-induced electronic and magnetic phases, materials for energy harvesting and magnetic refrigeration. Transition metal oxide heterostructures not only allow us to combine functional properties in one composite material, but, most importantly, novel electronic states can be stabilized at their interfaces that are not available in the bulk parent compounds. In this contribution we show how the functionality

at the interface can be tailored exploring systematically a set of parameters such as polar discontinuities that can give rise to 2D conductivity and/or magnetic phases between insulators. Moreover, strain and confinement can tune the electronic behavior between a metal and an insulator. Last but not least, buckled honeycomb patterns in oxide superlattices can lead to exotic topologically nontrivial states that bear analogies to graphene with additional functionality due to the correlated nature of *d* and *f*-electrons. Furthermore, we demonstrate how strain can be used to enhance the thermoelectric performance of highly anisotropic cobalt delafosites. In future, one may thus expect to exploit spin- and orbital degrees of freedom in the design of electronic devices or the development of highly efficient thermoelectric generators. The third example aims at the intimate coupling between magnetic, lattice and electronic degrees of freedom in modern magnetocaloric materials. Their understanding is of primary importance for the development of energy-saving refrigeration and air-conditioning concepts.

---

### Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei W.E.Pickett, U. Eckern, P. Entel, A. Blanca-Romero, D. Doennig, B. Geisler, H. Hajiyani, O. Köksal und zahlreichen weiteren Kollaborationspartnern im In- und Ausland für die gute Zusammenarbeit, wichtige Anregungen und Diskussionen. Bei M. Farle, W. Keune, H. Wende, O. Gutfleisch und den zahlreichen Mitgliedern ihrer Arbeitsgruppen bedanken wir uns insbesondere für die enge experimentelle Zusammenarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt unser Dank für die finanzielle Unterstützung unserer Projekte im Rahmen des SFB/TR80, des SPP1599 und SPP1613.

Ebenso wären die oben vorgestellten Ergebnisse nicht möglich gewesen ohne die Bereitstellung von HPC Ressourcen und den Support durch das Leibniz Rechenzentrum in München, das NIC am Forschungszentrum Jülich und das Center for Computational Sciences and Simulation (CCSS) der Universität Duisburg-Essen.

### Anmerkungen und Literatur

- 1) Y. Tokura, N. Nagaosa, *Orbital Physics in Transition Metal Oxides*, Science 288, 463 (2000)
- 2) A. Blanca-Romero and R. Pentcheva, Confinement induced metal-to-insulator transition in strained  $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$  superlattices, *Phys. Rev. B* 84, 195450 (2011).
- 3) D. Doennig and R. Pentcheva, Control of orbital reconstruction in  $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N(001)$  quantum wells by strain and confinement, *Sci. Rep.* 5, 7909 (2015).
- 4) R. Pentcheva and H. Sadat Nabi, Interface magnetism in  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeTiO}_3$  Heterostructures, *Phys. Rev. B* 77, 172445 (2008).
- 5) Zi-An Li, N. Fontañá-Troitiño, A. Kovács, S. Liébana-Viñas, M. Spasova, R. E. Dunin-Borkowski, M. Müller, D. Doennig, R. Pentcheva, M. Farle and V. Salgueiriño, Electrostatic doping as a source for robust ferromagnetism at the interface between antiferromagnetic cobalt oxides, *Sci. Rep.* 5, 7997 (2015).
- 6) D. Doennig, S. Baidya, W.E. Pickett and R. Pentcheva, Design of Chern and Mott insulators in buckled 3d oxide honeycomb lattices, *Phys. Rev. B* 93, 165145 (2016).
- 7) H. Guo, S. Gangopadhyay, O. Köksal, R. Pentcheva, and W. E. Pickett, Wide gap Chern Mott insulating phases achieved by design, *npj Quantum Materials* 2, 4 (2017).
- 8) für einen weiterführenden Überblick siehe auch den Beitrag von Gabi Schierning, Roland Schmechel und Dietrich Wolf im Unikat-Heft Nr. 43
- 9) S. Hébert und A. Maignan, Thermoelectric Oxides, in: *Functional Oxides*, D. W. Bruce, D. O'Hare und R. I. Walton (Ed.), Wiley (2010), S. 203
- 10) M. E. Gruner, U. Eckern and R. Pentcheva, Impact of strain-induced electronic topological transition on the thermoelectric properties of  $\text{PtCoO}_2$  and  $\text{PdCoO}_2$ , *Phys. Rev. B* 92, 235140 (2015)
- 11) B. Geisler, A. Blanca-Romero and R. Pentcheva, Design of n- and p-type oxide thermoelectrics in  $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  superlattices exploiting interface polarity *Phys. Rev. B.* 95, 125301 (2017).
- 12) K. Chakrapani, G. Bendt, H. Hajiyani, I. Schwarzrock, T. Lunkenbein, S. Salamon, J. Landers, H. Wende, R. Schlögl, R. Pentcheva, M. Behrens, S. Schulz, Role of composition and size of cobalt ferrite nanocrystals in the oxygen evolution reaction, *ChemCatChem* (2017), DOI:10.1002/ctcc.201700376
- 13) für einen Überblick s. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore und O. Gutfleisch, Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions, *Nature Materials* 11, 620 (2012)
- 14) M. E. Gruner, W. Keune, B. Roldan Cuenya, C. Weis, J. Landers, S. I. Makarov, D. Klar, M. Y. Hu, E. E. Alp, J. Zhao, M. Krautz, O. Gutfleisch und H. Wende, Element-Resolved Thermodynamics of Magnetocaloric  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_3$ , *Phys. Rev. Lett.* 114, 057202 (2015)

## Die Autor\*innen

**Markus Gruner** studierte von 1989 bis 1995 Physik an der damaligen Universität-Gesamthochschule Duisburg. Seine Diplomarbeit schrieb er zu dem Thema „Simulation von statistischen Modellen zur Beschreibung von Magnetovolumen-Instabilitäten“. Er promovierte 2003 an der Universität Duisburg-Essen in theoretischer Physik über das Thema „Monte-Carlo-Simulationen von Magnetovolumeneffekten in Festkörpern und Nanopartikeln“. Seine Habilitation in theoretischer Physik folgte 2013 ebenfalls an der Universität Duisburg-Essen mit dem Titel „Understanding the functional properties of nanostructured magnetic materials from first-principles.“ Markus Gruner war von 1996 bis 2013 wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Peter Entel, darunter von 2008 bis 2012 als Projektleiter in einem von ihm selbst eingeworbenen Forschungsprojekt. Er stellte in dieser Zeit ebenfalls mehrere erfolgreiche Anträge auf Rechenzeit an den Großrechnern JUBL, JUROPA und JUQUEEN am Forschungszentrum Jülich. Zwischen Ende 2013 und Anfang 2016 war Markus zunächst am IFW Dresden (Arbeitsgruppe von PD Dr. Sebastian Fähler) und später am Forschungsreaktor Heinz-Meier-Leibnitz FRM-II der TU München beschäftigt und arbeitete im Projekt von Prof. Rossitza Pentcheva an den thermoelektrischen Eigenschaften von oxidischen Heterostrukturen. Seit dem Frühjahr 2016 leitet Markus Gruner wieder ein eigenes Projekt an der Universität Duisburg-Essen in der AG Pentcheva über die Simulation magnetokalorischer Materialien aus ersten Prinzipien. Markus Gruner erhielt den Preis der Universität-Gesamthochschule Duisburg für seine Diplomarbeit und promovierte mit Auszeichnung. Er erhielt dreimal den CENIDE-Best Paper Award. Er ist Mitglied in CENIDE und im Vorstand des CCSS.

**Rossitza Pentcheva** studierte Physik an der Universität Sofia und Köln und schloss ihr Studium mit einer Diplomarbeit am Forschungszentrum Jülich über den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften von ultradünnen Metallschichten. Ihr Abschluss wurde mit einem Preis für ausländische Studierende der DAAD ausgezeichnet. Anschließend promovierte sie am Fritz-Haber-Institut der MPG und der Freien Universität Berlin über die elektronischen und magnetischen Eigenschaften und das Wachstum metallischer Heterostrukturen und Filme. Nach der Promotion in 2000 wechselte sie an die Ludwig Maximilians-Universität, wo sie zunächst ein DFG-Projekt „eigene Stelle“ leitete und später als wissenschaftliche Mitarbeiterin, akademische Rätin auf Zeit und akademische Oberrätin auf Zeit eine eigene Gruppe mit selbst eingeworbenen Drittmitteln aufbaute. Nach einem Auslandsaufenthalt an der University of California, Davis in 2005 habilitierte sie im Jahr 2008 im Fach Materialwissenschaften über die theoretische Beschreibung oxidischer Grenzflächen. Seit 2014 forscht sie als Professorin für Theore-

tische Physik an der Universität Duisburg-Essen. Sie ist Vorstandsmitglied im Center for Computational Science and Simulation (CCSS), Mitglied im Center for Nanointegration (CENIDE) und im wissenschaftlichen Beirat der Universitätsallianz Ruhr. Sie leitete und leitet zahlreiche Projekte finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft sowie European Science Foundation, unter anderem in den Schwerpunktprogrammen 1236 und 1613. Seit 2010 ist sie Gründungsmitglied, Projektleiterin und Mitglied des Vorstands des SFB/TR80 „Von elektronischen Korrelationen zu Funktionalität“ sowie seit 2016 Gründungsmitglied und Projektleiterin im SFB 1242 „Nichtgleichgewichtsphänomene in kondensierter Materie in der Zeitdomäne“. Für die Realisierung dieser Projekte ist die erfolgreiche Beantragung und Nutzung von Ressourcen unter anderem an den Höchstleistungsrechnern am Leibniz Rechenzentrum sowie eine Erweiterung des neuinstallierten Rechners magnitUDE an der UDE maßgeblich. Im Fokus ihrer Forschung steht die theoretische Modellierung von elektronischen und magnetischen Phänomenen an Oxidgrenzflächen mit Anwendungspotential in der Elektronik, Spintronik und der Energiekonversion (Thermoelektrika, Wasserspaltung).



Markus Ernst Gruner. Foto: Vladimir Unkovic

# DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

ub | universitäts  
bibliothek

Dieser Text wird über DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt. Die hier veröffentlichte Version der E-Publikation kann von einer eventuell ebenfalls veröffentlichten Verlagsversion abweichen.

**DOI:** 10.17185/duepublico/70380  
**URN:** urn:nbn:de:hbz:464-20190813-125212-2

Erschienen in: UNIKATE 50 (2017), S. 86-97

Alle Rechte vorbehalten.